

Лоуренс МакКин

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ПЛАСТМАСС И ЭЛАСТОМЕРОВ



HOT

FILM PROPERTIES OF PLASTICS AND ELASTOMERS

Third Edition

Laurence W. McKeen



Amsterdam • Boston • Heidelberg • London • New York • Oxford
Paris • San Diego • San Francisco • Singapore • Sydney • Tokyo
William Andrew is an imprint of Elsevier



Лоуренс МакКин

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ПЛАСТМАСС И ЭЛАСТОМЕРОВ

Перевод с английского

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2014

УДК 543.07
ББК 22.251Англ
М15

М15 **Свойства пленок из пластмасс и эластомеров.** / Пер. с англ.— СПб.: Научные основы и технологии, 2014. — 528 стр., ил.

ISBN 978-5-91703-039-5

ISBN 978-1-4557-2551-9 (англ.)

В третье, значительно переработанное издание, справочника вошли данные по инженерным свойствам коммерческих полимерных пленок. Рассмотрены физические, механические, оптические, электрические свойства и проницаемость в контексте конкретных параметров испытаний. Справочный материал для удобства использования приведен в виде сравнения различных полимеров. Приведены данные о характеристиках более 70 видов полимерных материалов, используемых в упаковке. Также рассмотрены нормативно-правовые аспекты использования пленок в пищевой и медицинской отраслях. Книга предназначена для инженеров, технологов и других технических специалистов компаний производителей и поставщиков полимерных пленок.

УДК 543.07
ББК 22.251Англ

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-91703-039-5
ISBN 978-1-4557-2551-9 (англ.)

© Elsevier B.V., 2012
© Изд-во «Научные основы и технологии», 2014
© Хрол Е., перевод, 2014

Содержание

Предисловие	11
1. Введение в пластмассы и полимеры	13
1.1. Процесс полимеризации.	14
1.1.1. Полиприсоединение (собственно полимеризация).	14
1.1.2. Поликонденсация.	15
1.2. Сополимеры	16
1.3. Линейные, разветвленные и сшитые полимеры	18
1.4. Полярность	18
1.5. Ненасыщенность (непределельность).	20
1.6. Стерические затруднения	21
1.7. Изомеры.	23
1.7.1. Структурные изомеры	23
1.7.2. Геометрические изомеры	23
1.7.3. Стереои́зомеры — синдиотактические, изотактические и атактические изомеры	24
1.8. Внутри- и межмолекулярное взаимодействие в полимерах.	26
1.8.1. Водородные связи.	26
1.8.2. Силы Ван-дер-Ваальса.	27
1.8.3. Переплетение полимерных цепочек	27
1.9. Общие понятия и классификация полимеров	28
1.9.1. Молекулярная масса	28
1.9.2. Термореактивные и термопластичные полимеры	31
1.9.3. Кристаллические и аморфные полимеры	31
1.9.4. Ориентация.	33
1.10. Состав пластмасс	33
1.10.1. Смеси полимеров	33
1.10.2. Эластомеры	35
1.10.3. Добавки	35
1.11. Выводы	47
Литература	47
2. Основные свойства пленок, полученных из пластмасс и эластомеров	48
2.1. Измерение физических характеристик полимерных пленок	48
2.1.1. Относительная и абсолютная плотность	48
2.1.2. Стабильность размеров при нагревании.	50
2.1.3. Гигроскопичность материалов (набухание при поглощении влаги)	51
2.1.4. Остаточная усадка/релаксация деформации.	52
2.1.5. Коэффициент термического расширения	52

2.1.6.	Внешний вид: цвет, матовость и глянец	53
2.1.7.	Коэффициент трения.	58
2.2.	Механические испытания полимерных пленок	63
2.2.1.	Механические свойства при растяжении	64
2.2.2.	Механические свойства при изгибе.	68
2.2.3.	Сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ)	69
2.2.4.	Прочность на прокол.	71
2.2.5.	Прочность на разрыв.	74
2.3.	Измерение теплофизических характеристик полимерных пленок	77
2.3.1.	Показатель текучести расплава	77
2.3.2.	Температура плавления	78
2.3.3.	Температура стеклования	80
2.3.4.	Другие методы тепловых испытаний (термического анализа)	82
2.4.	Диэлектрические характеристики полимерных пленок	83
2.4.1.	Диэлектрическая постоянная (относительная диэлектрическая проницаемость)	83
2.4.2.	Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь).	84
2.4.3.	Диэлектрическая прочность	84
2.4.4.	Поверхностное удельное сопротивление	84
2.4.5.	Объемное удельное сопротивление.	85
2.5.	Проницаемость пленок.	86
2.5.1.	История	87
2.5.2.	Перемещение газообразных веществ через слои твердых материалов	89
2.5.3.	Эффузия	89
2.5.4.	Модели растворения-диффузии и перемещения через поры	91
2.5.5.	Многослойные пленки.	102
2.5.6.	Испытания по определению проницаемости и скорости проникновения паров	104
	Литератур.	112
3.	Производство полимерных пленок	114
3.1.	Экструзия.	114
3.2.	Пленки, получаемые методом экструзии с последующим раздувом (рукавным методом)	117
3.3.	Каландрование.	118
3.4.	Линии для получения пленок из раствора методом полива.	120
3.5.	Дополнительная обработка пленочных материалов после формования	122
3.6.	Нанесение покрытий	123
3.6.1.	Нанесение покрытия с помощью гравированного вала.	123
3.6.2.	Нанесение покрытия реверсивным валком	123
3.6.3.	Нанесение покрытия в системе с ракельным ножом и валком	124
3.6.4.	Нанесение покрытия в системе с дозирующим стержнем	124
3.6.5.	Нанесение покрытия через плоский зазор (плоскощелевая экструзия)	126
3.6.6.	Нанесение покрытия методом погружения (окунания)	127
3.6.7.	Вакуумное осаждение (напыление).	127
3.6.8.	Выводы по процессу нанесения покрытий	128
3.7.	Ламинирование	129
3.7.1.	Ламинирование с использованием нагретых валков и лент.	129
3.7.2.	Пламенное ламинирование	130

3.8. Ориентация	130
3.8.1. Одноосная ориентация	132
3.8.2. Двухосная ориентация	133
3.8.3. Ориентация пленок, получаемых методом экструзии с последующим раздувом (рукавным методом)	134
3.9. Строгание	134
3.10. Нанесение покрытий	136
3.11. Выводы	136
Литература	136
4. Сферы применения барьерных пленок	138
4.1. Использование барьерных пленок при производстве упаковки	138
4.1.1. Водяные пары	139
4.1.2. Атмосферные газы	139
4.1.3. Вкус и запах	140
4.1.4. Рынки потребления барьерных пленок	140
4.1.5. Некоторые проиллюстрированные варианты применения многослойных пленок	150
5. Стирольные пластмассы	156
5.1. Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола	156
5.2. Сополимер акрилонитрила, стирола и акрилатов	159
5.3. Полистирол	161
5.4. Сополимер стирола и акрилонитрила	167
Литература	168
6. Сложные полиэфиры	169
6.1. Жидкокристаллические полимеры	169
6.2. Полибутилентерефталат	174
6.3. Поликарбонат	177
6.4. Полициклогексилдиметилентерефталат	185
6.5. Полиэтиленнафталат	187
6.6. Полиэтилентерефталат	190
6.6.1. Пленки <i>Teijin Films</i> компании <i>DuPont</i>	208
6.6.2. Полиэфирные пленки <i>Hostaphan</i> компании <i>Mitsubishi</i>	209
6.6.3. Материал <i>Lumirror</i> компании <i>Toray Industries</i>	209
6.6.4. Общие сведения	209
Литература	209
7. Полиимиды	211
7.1. Полиамидимид	211
7.2. Полиэфиримид	218
7.3. Полиимид	223
7.3.1. Материал <i>Kapton</i> компании <i>DuPont</i>	224
7.3.2. Полиимидные пленки <i>Upilex</i> компании <i>UBE Industries</i>	243
Литература	251
8. Полиамиды (найлоны)	252
8.1. Полиамид-6 (наylon-6)	254
8.1.1. Материалы компании <i>Honeywell</i>	255
8.1.2. Материалы компании <i>EMS-Grivory</i>	257

8.1.3. Материалы компании <i>UBE</i>	259
8.1.4. Общие сведения о полиамиде-6	260
8.2. Полиамид-12 (наylon-12).	261
8.3. Полиамид-6,6 (наylon-6,6)	264
8.4. Полиамид-6,6/6,10 (наylon-6,6/6,10)	267
8.5. Полиамид-6/12 (наylon-6/12).	269
8.6. Полиамид-6/6,6 (наylon-6/6,6)	274
8.7. Полиамид-6/6,9 (наylon-6/6,9)	276
8.8. Полиамид-10,10 (наylon-10,10)	279
8.9. Полиамиды специального назначения	280
8.9.1. Аморфные полиамиды	280
8.9.2. Полиамид ПАЦМ-12	285
8.9.3. Полиариламид	288
Литература	290
9. Полиолефины	291
9.1. Полиэтилен	292
9.1.1. Неклассифицированный полиэтилен	293
9.1.2. Полиэтилен сверхнизкой плотности (ПЭСНП)	296
9.1.3. Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП)	298
9.1.4. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	299
9.1.5. Полиэтилен средней плотности (ПЭСП)	300
9.1.6. Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)	301
9.2. Полипропилен	308
9.3. Полибутен-1 (полибутилен)	310
9.4. Полиметилпентен	312
9.4.1. Полиметилпентен серии <i>R</i> компании <i>Honeywell</i>	312
9.4.2. Пленки <i>Opulent</i> из полиметилпентена (ПМП) марки <i>TPX</i> компании <i>Mitsui Chemicals</i>	313
9.5. Циклический олефиновый сополимер	314
9.5.1. Материал <i>TOPAS</i> компании <i>Topas Advanced Polymers</i>	316
9.6. Пластомер	319
Литература	323
10. Поливиниловые полимеры и полиакрилаты (акриловые полимеры)	325
10.1. Соплимер этилена и винилацетата	325
10.1.1. Материал <i>Elvax</i> компании <i>DuPont</i>	326
10.1.2. Материал <i>Evatane</i> компании <i>Arkema</i>	328
10.1.3. Соплимеры этилена и винилацетата <i>Ultrathene</i> компании <i>LyondellBasell</i>	328
10.2. Соплимер этилена и винилового спирта	332
10.2.1. Материал <i>EVAL</i> компании <i>Kuraray</i>	334
10.2.2. Материал <i>Soarnol</i> компании <i>Nippon Gohsei</i>	342
10.3. Поливиниловый спирт	346
10.4. Поливинилхлорид	348
10.5. Поливинилиденхлорид	351
10.6. Полиакрилаты (акриловые полимеры)	356
10.7. Соплимер акрилонитрила и метилакрилата	360
10.8. Иономеры	363
10.8.1. Материал <i>Surlyn</i> компании <i>DuPont</i>	364

10.8.2. Пленки иономера марки <i>Iotek</i> компании <i>ExxonMobil Chemical</i>	368
Литература	368
11. Фторполимеры.	370
11.1. Политетрафторэтилен	371
11.2. Фторированный сополимер этилена и пропилена (сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена)	379
11.2.1. Фторированный сополимер этилена и пропилена марки <i>Teflon</i> компании <i>DuPont</i>	380
11.2.2. Фторированный сополимер этилена и пропилена марки <i>Neoflon</i> компании <i>Daikin</i>	391
11.2.3. Общие свойства фторированного сополимера этилена и пропилена	392
11.3. Полиперфтороалкоксиялканы (сополимеры тетрафторэтилена и перфторированных алкилвиниловых эфиров).	393
11.3.1. ППФА (перфтороалкоксиялкан, сополимер тетрафторэтилена и перфторированного пропилвинилового эфира).	395
11.3.2. ПМФА (перфтороалкоксиялкан, сополимер тетрафторэтилена и перфторированного метилвинилового эфира).	398
11.4. Аморфный фторполимер марки <i>Teflon AF</i>	400
11.5. Поливинилфторид	404
11.5.1. Материал <i>Tedlar</i> компании <i>DuPont</i>	405
11.6. Полихлоротрифтороэтилен.	418
11.6.1. Пленки из полихлоротрифтороэтилена марки <i>Aclar</i> компании <i>Honeywell</i>	419
11.6.2. Пленки из полихлоротрифтороэтилена марки <i>Neoflon</i> компании <i>Daikin Industries</i>	420
11.6.3. Пленки из полихлоротрифтороэтилена марки <i>Voltalef</i> компании <i>Arkema</i>	421
11.7. Поливинилиденфторид	421
11.8. Сополимер этилена и тетрафторэтилена	429
11.8.1. Материал марки <i>Tefzel</i> компании <i>DuPont</i>	431
11.8.2. Сополимер этилена и тетрафторэтилена марки <i>Norton</i> компании <i>Saint-Gobain Performance Plastics</i>	434
11.8.3. Материал марки <i>Fluon</i> компании <i>Asahi Glass</i>	434
11.8.4. Общие свойства сополимера этилена и тетрафторэтилена	436
11.9. Сополимер этилена и хлоротрифтороэтилена	437
Литература	444
12. Термостойкие полимеры и полимеры с повышенными эксплуатационными характеристиками.	446
12.1. Полиэфирэфиркетон	446
12.1.1. Пленка из ПЭЭК марки <i>Victrex APTIV</i>	448
12.1.2. Пленки из ПЭЭК марки <i>Ajedium</i>	449
12.1.3. Пленки из ПЭЭК марки <i>VESTAKEEP</i> компании <i>Evonik Degussa GmbH</i>	450
12.2. Полисилоксаны (кремнийорганические полимеры)	451
12.3. Полифениленсульфид	454
12.4. Полисульфон.	459
12.5. Полиэфирсульфон	463
12.6. Полибензимидазол	467
12.7. Парилен (поли-пара-ксилилен)	469
12.8. Полифениленсульфон	472
Литература	475

13. Эластомеры и каучуки	476
13.1. Термопластичные полиуретановые эластомеры	477
13.2. Термопластичные полиолефиновые эластомеры	482
13.3. Термопластичные сополиэфирные эластомеры	483
13.4. Термопластичный эластомер на основе поли(эфир-блок-амида)	487
13.5. Термоэластопласты на основе блок-сополимеров стирола	491
13.6. Синдиотактический 1,2-полибутадиен.	491
Литература	494
 14. Биоразлагаемые полимеры и полимерные материалы из возобновляемых сырьевых ресурсов	495
14.1. Целлофан	500
14.2. Нитроцеллюлоза (нитрат целлюлозы).	503
14.3. Ацетат целлюлозы	505
14.4. Ацетобутират целлюлозы (ацетат бутират целлюлозы)	510
14.5. Этилцеллюлоза	513
14.5. Поликапролактон	517
14.7. Полимолочная кислота	520
14.8. Поли-3-гидроксibuтират	525
Литература	526

Предисловие

Настоящее издание является обновленным и дополненным вариантом второго издания одноименной книги, которое было опубликовано в 2004 г. С того времени широкое применение получили некоторые новые полимерные материалы. Кроме того, среди специалистов повысился интерес к так называемым «зеленым» (биоразлагаемым) материалам, которые либо получают из возобновляемых ресурсов, либо подвергаются относительно быстрому разложению в условиях окружающей среды. Кроме того, за этот период произошёл ряд изменений на рынке: некоторые производители пластмасс сменили своих владельцев, другие компании объединились, в результате чего было прекращено производство некоторых материалов. Таким образом, при подготовке настоящей книги автору пришлось проделать намного более масштабную работу, чем обычный объём работ по подготовке «нового издания».

В результате доработки в некоторой степени изменилась структура книги в части вопросов химического строения и синтеза полимеров. В 10 главах рассматривается специфика пластмасс на основе родственных полимеров. В начале каждой из них кратко описываются и объясняются методы синтеза полимеров, использующихся при производстве полимерных пленок.

В книге насчитывается четыре вводные главы, в которых довольно подробно разбираются многие теоретические вопросы. Так, в частности, в первой главе рассматриваются вопросы химического строения полимерных цепей, состав пластмасс и пленок, полученных из этих пластмасс, а также проанализировано влияние состава материала на свойства получаемых из него пленок. Во второй главе подробно рассматриваются физические, механические, теплофизические, диэлектрические свойства пленок, а также анализируется степень проницаемости полимерных пленок. Помимо множества свойств пленок, в указанной главе описываются методы измерения показателей этих свойств, а также способы представления получаемых результатов. В третьей главе подробно рассматриваются способы получения полимерных пленок. Определенное внимание в этой главе уделяется таким важным процессам, как ориентация и ламинирование. В четвертой главе рассматриваются вопросы применения барьерных пленок.

В главах 5–14 представлены разнообразные данные об эксплуатационных характеристиках пленок, полученных из полимерных материалов. В начале каждой из них дается краткий обзор химической структуры полимеров. В указанных главах приведены сотни рисунков, графиков и таблиц, в которых представлены данные более чем о 70 семействах полимерных материалов, из которых можно изготавливать пленки.

Структура каждой из глав включает разделы, в которых раскрываются вопросы химического строения и способов получения полимеров, представляются торговые марки, под которыми реализуются материалы, описываются способы переработки и получения пленок, а также варианты окончательного применения пленочных материалов. При оформлении нового издания настоящей книги были очень тщательно проанализированы, проверены и переформулированы табличные данные, опубликованные в прежнем варианте книги, поэтому теперь эти данные занимают намного меньше места, но при этом несут намного большую информацию.

В приложении книги представлен перечень коэффициентов пересчета, которыми, в частности, можно пользоваться при определении показателей таких свойств, как коэффициент газопроницаемости и коэффициент переноса паров.

В книге представлено множество ссылок на разнообразные источники. Кроме того, автор перепроверил и обновил список производителей полимеров, а также названия и торговые марки, под которыми выпускаются материалы.

Автор хотел бы высказать особые слова благодарности Зине Эбнесайаду, редактору издательства *Plastics Design Library* и одновременно моему другу за его поддержку и уверенность в успехе настоящей книги. Кроме того, он стал основным корректором рукописи этой книги. Помимо этого, мне бы не удалось выполнить настоящую работу без поддержки Мэтью Динса, старшего редактора издательства *Elsevier*. С его штатом квалифицированных сотрудников в издательстве *Elsevier* было легко работать. Кроме того, я очень благодарен своей семье, которая оказывала мне поддержку на протяжении всего периода работы над книгой в моем домашнем офисе.

Лоуренс МакКин (*Laurence McKeen*)

Март 2012

1. Введение в пластмассы и полимеры

Основным и наиболее важным компонентом пластмасс и эластомеров является полимер (связующее). Слово «полимер» происходит от греческого «много частей». Полимеры представляют собой длинные молекулы (макромолекулы), состоящие из огромного множества повторяющихся звеньев, называемых мономерными или элементарными звеньями (или просто мономерами), которые соединяются между собой химическими связями и образуют длинные цепочки. После Второй мировой войны в химической промышленности было разработано и реализовано огромное множество процессов получения большого числа синтетических полимеров, которые стали использоваться для совершенно разнообразных целей, таких как производство лакокрасочных материалов (и покрытий на их основе), волокон, пленок, эластомеров и конструкционных пластмасс. Фактически тысячи различных материалов можно назвать «пластмассами» или «пластиками», хотя стоит отметить, что в настоящее время такие термины используются обычно по отношению к полимерным материалам (за исключением волокон), из которых могут формоваться и изготавливаться твердые или полутвердые объекты и изделия. На начало 2012 г. в базе данных *IDES The Plastics Web* насчитывалось более 85 000 различных марок пластмасс, которые поставляются и реализуются 800 производителями.

В настоящей книге рассматривается не все многообразие пластмасс, а лишь относительно узкий сегмент этого рынка — пластмассы, из которых могут изготавливаться пленки и гибкие листовые материалы. Обычно пленки используются в качестве барьерных материалов, позволяющих минимизировать вероятность переноса жидкости или газа из среды, находящейся по одну сторону этой пленки, в среду, находящуюся по другую сторону пленки. Барьерные пленки часто используются в качестве упаковочных материалов, а также при получении различного рода покрытий и перчаток. Существуют и другие способы применения полимерных пленок, например, в качестве мембран, однако подобный вариант в настоящей книге не рассматривается. Для потребителей пленок упаковочного назначения зачастую интересно то, какие вещества способны переходить через пленку, то есть интересны свойства проницаемости пленок. Кроме того, для подобных материалов немаловажными являются и прочностные характеристики, в частности такой показатель, как прочность на разрыв или на прокол.

В первых трех главах настоящей книги представлено введение в природу полимерных пленочных материалов. В первой главе приводится обзор химического строения полимеров и компонентов, которые могут входить в состав пластмасс. Вторая глава, которая занимает довольно большую часть книги, посвящена свойствам пленочных материалов. В начале второй главы рассматриваются такие физические свойства пленок, как плотность (удельный вес), стабильность размеров и коэффициент трения. Также рассматриваются механические характеристики пленок, такие как предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости при растяжении, прочность на раздир (на разрыв), а также сопротивление излому. На следующем этапе во второй главе рассматриваются теплофизические

свойства полимеров, из которых изготавливаются пленки, такие как температура плавления, температура стеклования и показатель текучести расплава (ПТР), значительно влияющие на характер использования, производства и переработки пленок. Затем во второй главе рассматриваются свойства проницаемости пленок, являющиеся мерой скорости проникновения через пленку жидкостей, паров или газов. В третьей главе рассматриваются методы производства, которые могут использоваться при получении или модифицировании полимерных пленок. В четвертой главе рассматриваются вопросы возможности коммерческого использования пленочных материалов.

В последующих главах представлены различного рода данные относительно характеристик разнообразных пластмасс. В каждой из них рассматриваются различные пластмассы на основе полимеров с определенным типом структуры. Сначала описывается химическая структура определенного класса полимеров, а затем представляются различные данные в виде таблиц или графических зависимостей.

В настоящей главе основное внимание уделяется химическим процессам, которые осуществляются при полимеризации, описанию различных типов полимеров, а также способам идентификации различных полимеров. Чаще всего пластмассы являются композиционными материалами, а поэтому содержат не только полимеры, но и армирующие добавки, наполнители и другие добавки, которые также рассматриваются в настоящей главе. Представленные в главе основы химического строения полимеров и состава пластмасс впоследствии помогут читателю более глубоко понимать специфические вопросы, такие как свойства пленок, полученных из определенного класса полимеров. Кроме того, подобные данные облегчают понимание свойств различных семейств полимеров, которые будут описываться в последующих главах. Информация, представленная в настоящей главе, позаимствована из книг «Влияние температуры и других факторов на свойства пластмасс» (*The Effect of Temperature and Other Factors on Plastics*) [1] и «Свойства проницаемости пластмасс и эластомеров» (*Permeability Properties of Plastics and Elastomers*) [2]; тем не менее следует отметить, что заимствованный материал был в значительной степени обновлен, пересмотрен и расширен, при этом автор постарался представить информацию таким образом, чтобы сконцентрировать основное внимание на полимерах, из которых изготавливаются пленки.

1.1. Процесс полимеризации

Полимеризация — это процесс образования химических связей между мономерными звеньями с образованием молекул большого размера (макромолекул). Молекулы полимеров, производимых в промышленных масштабах и реально применяемых для различных целей, обычно состоят из тысяч повторяющихся элементарных мономерных звеньев. Процесс полимеризации может осуществляться несколькими способами. Двумя основными методами получения макромолекул являются процессы полиприсоединения (собственно полимеризации) и поликонденсации.

1.1.1. Полиприсоединение (собственно полимеризация)

При полиприсоединении или собственно полимеризации (зачастую подобный процесс называется также цепной полимеризацией) в результате осуществления химической реакции новые мономерные звенья присоединяются к растущей макромолекуле за счет разрыва двойных или тройных связей в молекулах мономера. В подобном процессе полимеризации выделяют три отдельные стадии:

При более глубоком понимании особенностей процессов полимеризации и поликонденсации, использующихся при производстве конкретных полимеров, можно более глубоко понять природу пластмасс и полимерных материалов. Так, например, следует помнить, что полимеры, полученные по реакции поликонденсации, при которой происходит выделение такого низкомолекулярного продукта как вода, под действием высокой температуры и повышенной влажности могут относительно легко деструктировать (разлагаться). Сложные полиэферы (полиэстеры), такие как полиэтилентерефталат (ПЭТ), могут разлагаться в результате процесса гидролиза, который может осуществляться в кислой, щелочной, а иногда и нейтральной средах. В результате осуществления подобного процесса происходит уменьшение длины полимерных цепочек. Кроме того, при деструкции полимеров в значительной степени ухудшаются и их свойства.

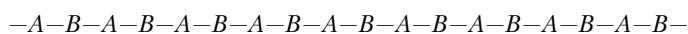
1.2. Сополимеры

Сополимер — это высокомолекулярное соединение (полимер), образованное из остатков мономеров двух (или большего количества) различных типов, которые соединяются в одну полимерную цепочку. Гомополимеры отличаются от сополимеров тем, что они состоят из звеньев одного мономера. Если при получении высокомолекулярного соединения использовались мономеры трех типов, то такое высокомолекулярное соединение будет называться тройным сополимером (тримером).

Молекулы мономеров лишь в очень редких случаях имеют симметричное строение; при образовании гомополимера не имеет значения, каким образом (каким из концов) молекулы мономера будут соединяться друг с другом. При образовании сополимеров молекулы различных мономеров могут соединяться друг с другом по различному принципу: голова к хвосту, голова к голове, хвост к хвосту. Поскольку молекулы сополимеров состоят из звеньев как минимум двух различных мономеров, то сополимеры можно классифицировать по такому признаку, как характер соединения и расположения в полимерной цепи различных мономерных звеньев. По указанному признаку можно выделить следующие типы сополимеров:

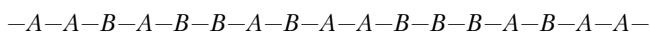
- альтернатные (чередующиеся) сополимеры;
- статистические (случайные) сополимеры или рандом-сополимеры;
- блок-сополимеры;
- привитые сополимеры.

В том случае, если звенья двух различных мономеров располагаются вдоль основной полимерной цепи чередующимся образом, то такой сополимер называется альтернатным или чередующимся сополимером:



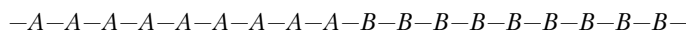
альтернатный (чередующийся) сополимер

Во всех представленных примерах A и B — звенья двух различных мономеров. Следует также понимать, что мономеры A и B могут присутствовать в системе в различном (в том числе и в неэквимолярном) соотношении. В статистических (случайных) сополимерах или рандом-сополимерах могут присутствовать последовательности, состоящие из двух или нескольких звеньев одного и того же мономера:



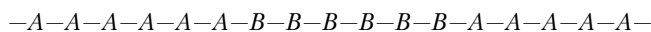
статистический (случайный) сополимер или рандом-сополимер

В блок-сополимерах все звенья мономера одного типа группируются в единую последовательность, составляя тем самым единый блок. Таким образом, молекулу блок-сополимера можно представить себе как две гомополимерные цепочки, построенные из звеньев различных мономеров, соединенные друг с другом по своим концам:



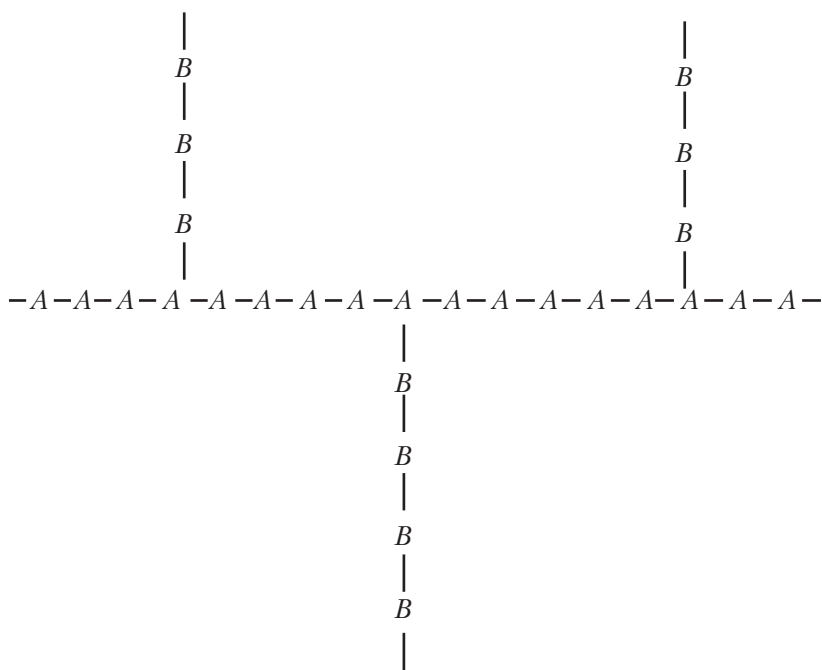
блок-сополимер

Полимеры, состоящие из различных крупных блоков, построенных из звеньев одного и того же мономера, также называются блок-сополимерами:



блок-сополимер

Если полимерные цепочки, построенные из звеньев одного мономера (B), присоединяются к полимерной цепочке, построенной из звеньев другого мономера (A), при этом соединение происходит в средней части молекул, то подобный сополимер будет называться привитым сополимером.



привитый (разветвленный) сополимер

Примером привитого сополимера является ударопрочный полистирол (УПС). В подобной структуре к основной полимерной цепочке, состоящей из звеньев стирола (полистирольная цепочка), прививаются цепочки бутадиена. В подобной структуре полистирольные цепочки придают материалу повышенную прочность, а эластические, упругие полибутадиеновые цепочки повышают гибкость и упругость материала, то есть снижают его жесткость и хрупкость.

1.3. Линейные, разветвленные и сшитые полимеры

Некоторые полимеры представляют собой линейные длинные цепочки, построенные из мономерных звеньев. Типичными примерами линейных полимеров, которые, в частности, описываются и в настоящей книге, производимых в коммерческом масштабе, являются полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ), полиамид-6,6 (ПА-6,6) и полиметилметакрилат (ПММА). Разветвленные полимеры могут быть представлены как линейные полимерные цепочки, вдоль длины которых располагаются боковые ответвления, то есть у основной полимерной цепи имеются относительно короткие боковые ответвления. Подобные ответвления могут также иметь свои ответвления, однако следует понимать, что в разветвленных полимерах боковые ответвления не могут соединяться с другими полимерными цепочками. Концы основных цепочек и ответвлений в этом случае свободно располагаются в пространстве. Разветвленные полимеры могут иметь различную структуру макромолекул. Так, в частности, ученые выделяют такие разновидности разветвленных полимеров, как звездообразные полимеры, гребневидные полимеры, дендритные полимеры [3], лестничные полимеры и дендримеры. Сшитые полимеры, которые иногда называются также сетчатыми полимерами, представляют собой высокомолекулярные соединения, в которых различные цепочки соединяются друг с другом. Фактически в таких полимерах ответвления одних цепочек на концах соединяются уже с другими полимерными цепочками. На рис. 1.3 представлены все три типа указанных полимерных структур.

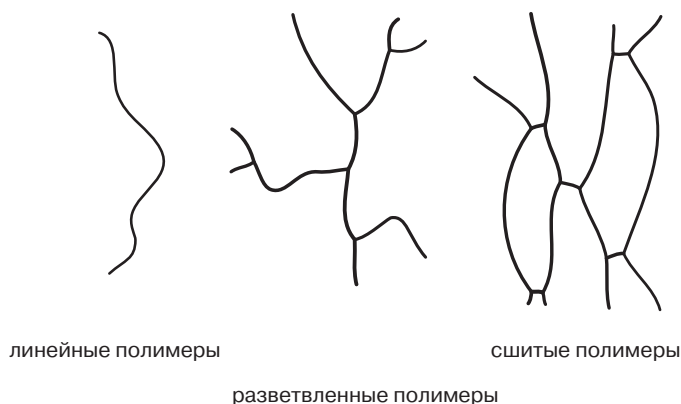


Рис. 1.3. Линейные, разветвленные и сшитые полимеры

1.4. Полярность

Молекулы обычно состоят из двух или большего числа атомов, соединенных друг с другом ковалентными связями. Атомы, из которых построены молекулы, состоят из положительно заряженного ядра, вокруг которого вращаются отрицательно заряженные электроны. При образовании связей происходит взаимодействие неспаренных электронов, принадлежащих различным атомам, в результате чего образуется одна общая пара электронов, принадлежащая одновременно обоим атомам, между которыми и образуется связь. Однако в том случае, если атомы будут различаться по природе, то общая электронная пара будет разделяться между атомами неэквивалентно (неравномерно). В этом случае электроны будут смещаться в сторону одного из атомов. В результате этого один из атомов будет приобретать частичный отрицательный заряд, а второй атом — частичный положительный заряд, то есть на двух концах связи будет создаваться положительный и отрицательный полюс, и будет формироваться диполь. Подобная

связь является полярной. В этом случае и сама молекула является полярной, а следовательно, обладает дипольным моментом. Различные атомы в различной степени смещают пару электронов в свою сторону. Мерой способности атома притягивать к себе электронную пару является электроотрицательность. Наиболее часто встречающиеся в молекулах полимеров атомы по электроотрицательности можно расположить в следующий ряд:



Полярность молекул полимеров оказывает влияние на степень межмолекулярного взаимодействия между молекулярными цепочками, которая влияет на структуру полимерных макромолекул и степень притяжения к ним других цепочек. Таким образом, можно предположить, что полярность макромолекул будет влиять на их растворимость в различных средах, а также на величину проницаемости материала по отношению к различным средам.

Однако каким образом можно спрогнозировать величину полярности молекул полимера? В том случае, если в составе макромолекул не будет содержаться полярных связей (то есть молекула будет состоять из атомов с одинаковой или приблизительно одинаковой электроотрицательностью), то все участки этой молекулы будут иметь приблизительно одинаковые заряды, а следовательно, и вся молекула в целом будет неполярной. Так, например, в молекуле газообразного хлора (Cl_2) отсутствуют полярные связи, поскольку общая электронная пара не смещается ни к одному из атомов. Таким образом, молекула хлора является неполярной. Связи C–C и C–H в молекулах углеводородов, таких как этан (C_2H_6), неполярные и слабополярные, а следовательно, сами углеводороды — соединения с неполярными молекулами. Полимеры, полученные на основе углеводородов, например, полиэтилен или полипропилен, также являются неполярными.

Обычно полярные полимеры более проницаемы по отношению к воде и влаге по сравнению с неполярными полимерами. На рис. 1.4 представлена качественная оценка величины полярности различных полимеров.

Тем не менее, следует понимать, что молекула может содержать в своем составе полярные связи, но при этом быть неполярной. Если полярные связи в молекуле будут располагаться равномерно, то есть симметрично, то дипольные моменты будут уравнивать друг друга, и молекула в целом будет неполярной (не будет образовываться диполь). Так, например, все четыре связи в молекуле четыреххлористого углерода (CCl_4) являются сильнополярными, однако связи располагаются в молекуле симметрично относительно центрального атома углерода. Ни один из полюсов молекулы не обладает более отрицательным или более положительным зарядом по сравнению с остальной частью молекулы, а поэтому молекула в целом является неполярной. В табл. 1.1 представлены значения дипольных моментов, характерные для молекул некоторых низкомолекулярных соединений.

Таблица 1.1. Значения дипольных моментов, характерные для молекул некоторых низкомолекулярных соединений

Молекула	Значение дипольного момента	Молекула	Значение дипольного момента	Молекула	Значение дипольного момента
H_2	0	HF	1,75	CH_4	0
O_2	0	H_2O	1,84	CH_3Cl	1,86
N_2	0	NH_3	1,46	CCl_4	0
Cl_2	0	NF_3	0,24	CO_2	0
Br_2	0	BF_3	0		



Рис. 1.4. Качественная оценка величины полярности некоторых полимеров

1.5. Ненасыщенность (непределельность)

Вплоть до этого раздела в настоящей книге при описании химического строения полимеров пока не обсуждались вопросы структуры и характера соединения атомов в полимерную цепочку. Между атомами в полимерной цепочке могут образовываться одинарные, двойные или тройные ковалентные химические связи, а в некоторых случаях атомы и вовсе могут образовывать циклы. В случае наличия в составе молекул кратных связей в некоторой степени изменяются свойства полимеров, в частности уменьшается вероятность вращения атомов вокруг своей оси (вокруг связи), таким образом, уменьшается подвижность полимерных молекул. Для более наглядного представления указанных эффектов в книге сначала рассматриваются молекулы низкомолекулярных соединений, а затем — молекулы полимеров. В структуре

насыщенных (предельных) молекул имеются только одинарные ковалентные связи, то есть отсутствуют кратные связи и циклы.

Зачастую при обсуждении вопросов ненасыщенности или неопределенности молекул используют понятие степени ненасыщенности. Для расчета значения степени ненасыщенности (CH), характерного для определенной молекулы, чаще всего используют уравнение (1):

$$CH = \frac{2C + 2 + N - X - H}{2}, \quad (1)$$

где C — количество атомов углерода в молекуле; N — количество атомов азота в молекуле; X — количество атомов галогенов (F, Cl, Br, I) в молекуле; H — количество атомов водорода в молекуле.

В указанной формуле не учитывается количество атомов кислорода и серы в молекуле, поскольку наличие атомов этих элементов в молекуле не оказывает влияния на значение степени ненасыщенности.

В уравнениях (2) и (3) представлены примеры расчетов значений степени ненасыщенности для молекул двух низкомолекулярных углеводов.

Этилен: C_2H_4

$$CH = \frac{2C + 2 + N - X - H}{2} = \frac{2 \cdot 2 + 2 + 0 - 0 - 4}{2} = 1. \quad (2)$$

Бензол: C_6H_6

$$CH = \frac{2C + 2 + N - X - H}{2} = \frac{2 \cdot 6 + 2 + 0 - 0 - 6}{2} = 4. \quad (3)$$

Что же касается полимеров, то молекулы этих высокомолекулярных соединений чаще всего представляют собой повторяющуюся последовательность отдельных элементарных звеньев. Молекулы мономеров, из которых впоследствии образуются указанные элементарные мономерные звенья, чаще всего содержат в своем составе двойные связи, а атомы у этой двойной связи впоследствии присоединяются к аналогичным атомам других молекул мономеров, образуя тем самым основную полимерную цепочку. Формулу для расчета степени ненасыщенности можно использовать и для повторяющихся элементарных звеньев, однако в этом случае (по причине отсутствия кратной связи) из выражения необходимо исключить составляющую «+ 2».

В уравнениях (4) и (5) представлены примеры расчетов значений степени ненасыщенности для молекул двух полимеров.

Полиэтилен (ПЭ): $-(CH_2-CH_2)_n-$

$$CH = \frac{2C + N - X - H}{2} = \frac{2 \cdot 2 + 0 - 0 - 4}{2} = 0. \quad (4)$$

Полифениленсульфон (ПФС): $-(C_6H_4-S)_n-$

$$CH = \frac{2C + N - X - H}{2} = \frac{2 \cdot 6 + 0 - 0 - 4}{2} = 4. \quad (5)$$

1.6. Стерические затруднения

Как было описано чуть ранее в настоящей главе, полимеры представляют собой длинные цепочки атомов, соединенных между собой в определенном порядке. Подобные цепочки могут быть довольно гибкими, то есть могут относительно легко изгибаться. Для объяснения подобного

явления можно воспользоваться так называемой шаростержневой моделью. В химии шаростержневая модель представляет собой модель химической структуры молекулы какого-либо вещества, с помощью которой можно наглядно продемонстрировать пространственное расположение атомов и связей между ними. В подобной модели чаще всего атомы представляются в виде сфер, а связи между атомами — в виде стержней. Двойные и тройные (кратные) связи обычно представляются в виде двух или трех искривленных стержней, соответственно. Атомы различных химических элементов в подобных моделях чаще всего изображаются в виде сфер различного цвета. На рис. 1.5 представлен пример шаростержневой модели, с помощью которой представлена структура молекулы. Кроме того, на рис. 1.5 показана возможность свободного вращения атомов вокруг одинарных связей, соединяющих эти атомы. Если в структуре молекул будут присутствовать двойные или тройные (кратные) связи, то вокруг этих связей атомы не смогут вращаться друг относительно друга. Такое же явление наблюдается также в случае наличия в структуре молекул циклических структур, которые хоть и могут частично изгибаться, но вращения атомов в таких структурах происходить не может. В некоторых случаях (нижняя часть рис. 1.5) в молекулах соединений могут присутствовать либо крупные атомы, либо громоздкие боковые заместители, которые при вращении соседних атомов вокруг соединяющей их связи могут пересекаться друг с другом. В этом случае возникают пространственные или стерические затруднения, которые препятствуют вращению атомов в молекуле. При затруднении вращения атомов в цепочках молекулы полимеров становятся более жесткими, в результате чего значительно изменяются физические свойства подобного полимера.

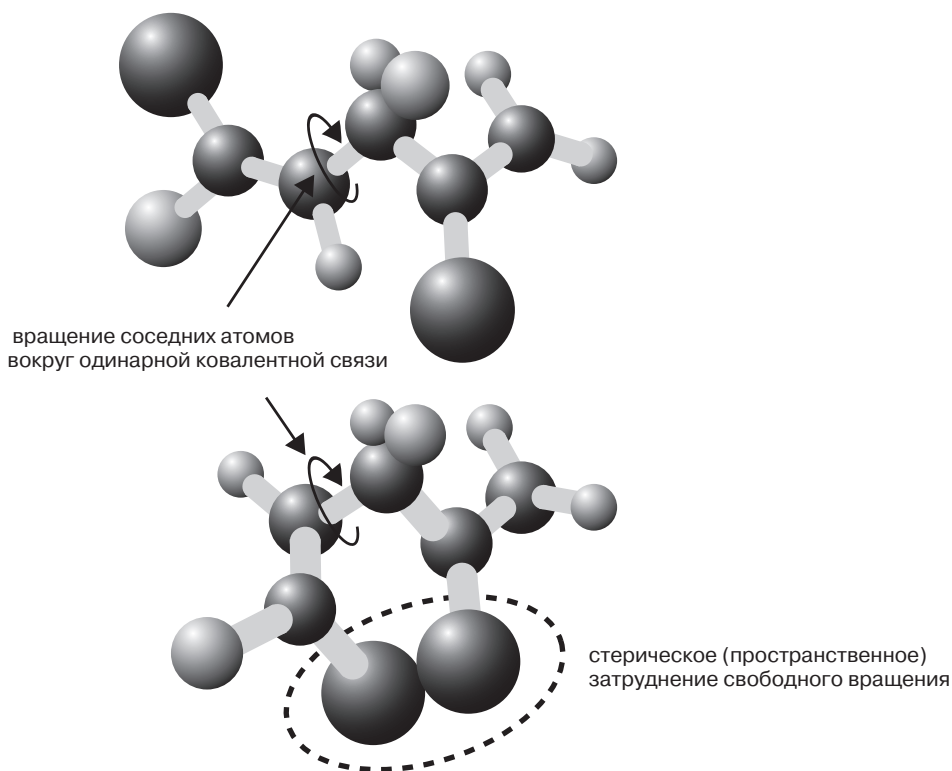


Рис. 1.5. Стерическое или пространственное затруднение свободного вращения атомов в молекуле, представленное на примере шаростержневой модели

1.7. Изомеры

Изомеры (от греческого «*isomerès*», *isos* — «равный», *meros* — «части») — это соединения с одинаковой химической формулой, но отличающиеся по химическому строению, то есть по характеру расположения атомов в пространстве. Существует огромное множество изомеров, при этом следует отметить, что свойства изомеров могут отличаться очень значительно, а могут практически совсем не отличаться.

1.7.1. Структурные изомеры

В случае структурных изомеров атомы в молекулярных цепочках располагаются совершенно иным образом, как показано на рис. 1.6. В представленном случае повторяющиеся мономерные звенья полимерной цепочки характеризуются одинаковой химической формулой, однако отличаются по характеру расположения атомов. Свойства структурных изомеров могут в некоторой степени отличаться.

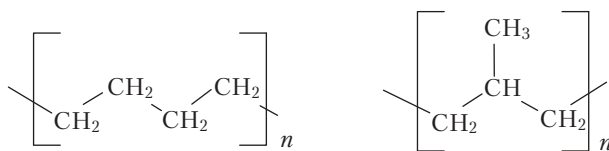


Рис. 1.6. Структурные изомеры

Очень часто повторяющиеся звенья полимерной цепи имеют одинаковую формулу и строение, однако соединяются в полимерную цепь различным образом, как это показано на рис. 1.7. Если представить два атома в молекуле мономера, соединенных кратной связью, как голову и хвост элементарного звена, то соединить эти атомы в полимерную цепочку можно различным образом — по принципам «голова к хвосту», «голова к голове», «хвост к хвосту».

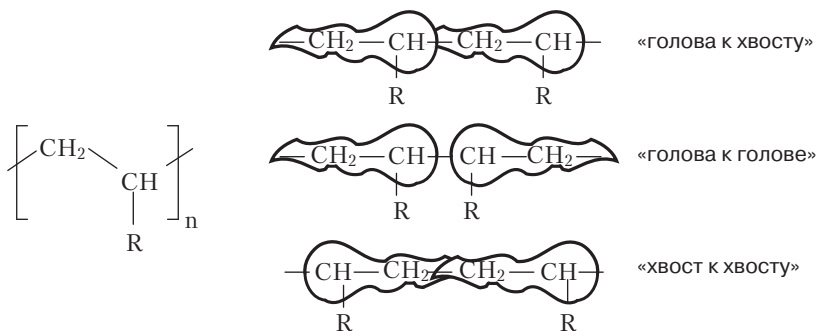


Рис. 1.7. Изомеры, различающиеся характером соединения звеньев в полимерную цепочку [12]

1.7.2. Геометрические изомеры

В том случае, если в структуре какой-либо молекулы будет присутствовать двойная связь между двумя атомами углерода, то заместители у этих атомов можно также расположить по-разному относительно этой двойной связи. Подобный вариант изомерии (характер расположения заместителей относительно двойной связи) продемонстрирован на рис. 1.8.

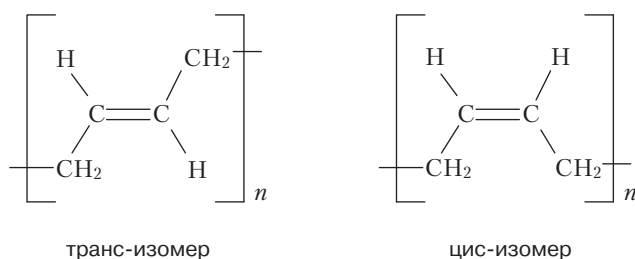


Рис. 1.8. Цис- и транс-изомеры

Подобные изомеры называются геометрическими, что говорит о том, что в подобных веществах атомы или группы атомов не могут вращаться относительно двойных связей. В том случае, если заместители, расположенные у атомов, соединенных кратной связью, располагаются по одну сторону относительно этой двойной связи, то такие изомеры называются цис-изомерами (от латинского «с одной стороны»). Если же заместители будут размещаться с разных сторон относительно двойной связи, то такие изомеры будут называться транс-изомерами (от латинского «с разных сторон»).

1.7.3. Стереοизомеры — синдиотактические, изотактические и атактические изомеры

Явление стереοизомерии или пространственной изомерии может наблюдаться даже в том случае, если две (или большее количество) молекулы будут иметь абсолютно одинаковую химическую формулу и одинаковое строение, то есть химическую структуру (абсолютно одинаковый порядок расположения атомов). Тем не менее, даже в этом случае связи в подобных молекулах могут различным образом размещаться в двумерном или трехмерном пространстве, то есть некоторые атомы могут размещаться в пространстве различным образом, даже в том случае, если порядок расположения атомов в молекуле будет полностью одинаковым. Можно пояснить подобное явление на конкретном примере.

Любые изомеры полипропилена (полипропена) характеризуются одинаковой химической формулой. На рис. 1.9 представлен упрощенный вид структуры полимерной цепочки полипропилена.

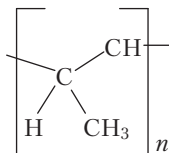


Рис. 1.9. Структура полипропилена

Тем не менее, при более детализированном отображении структуры полипропилена нарисовать полимерную цепочку можно по-разному. Так, например, на рис. 1.10 представлен довольно длинный участок цепочки полипропилена, на котором можно заметить различия в расположении заместителей в пространстве, то есть оценить пространственную структуру макромолекулы. В подобной структуре представлено, каким образом некоторые связи (пунктирные и жирные линии) могут располагаться относительно плоскости, в которой размещается основная полимерная цепочка — пунктирные линии указывают на то, что связи, а следовательно, и атомы, размещаются ниже указанной плоскости, а жирные клиновидные линии указывают на то, что аналогичные элементы располагаются выше этой плоскости. В представленной структуре

некоторые метильные (CH_3) заместители располагаются ниже плоскости, а некоторые — выше плоскости, при этом невозможно выделить какой-либо зависимости (например, чередования) расположения этих групп в пространстве. Подобная структура называется атактической, а сам полимер — атактическим полипропиленом.

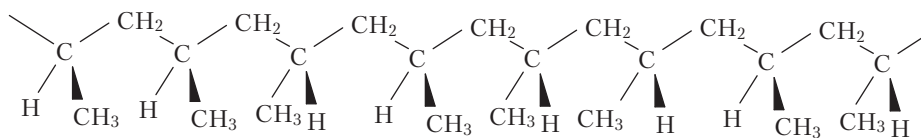


Рис. 1.10. Пространственная структура атактического полипропилена

Метильные заместители и атомы водорода располагаются в атактическом полипропилене относительно плоскости, в которой размещается полимерная цепочка $\text{C}-\text{C}-\text{C}$, случайным образом, то есть вероятность размещения указанных атомов или групп атомов выше и ниже плоскости составляет 50%. Подобная форма полипропилена является аморфной (некристаллической; этот вопрос будет более подробно рассмотрен в разделе 1.9.3), а также характеризуется нерегулярным строением вследствие случайного, неупорядоченного расположения метильных групп относительно плоскости, в которой располагаются атомы углерода основной полимерной цепочки. Подобный материал характеризуется меньшей твердостью и жесткостью, а также большей гибкостью по сравнению с другими формами полипропилена, которые будут описаны чуть ниже. Атактический полипропилен используется при производстве кровельных материалов, а также различных герметиков и других атмосфероустойчивых покрытий.

В изотактическом полипропилене все метильные заместители располагаются по одну сторону (например, выше) относительно плоскости, в которой располагается полимерная цепочка, а все атомы водорода у того же атома углерода — по другую сторону (в этом случае ниже) относительно указанной плоскости, как это показано на рис. 1.11. Подобное регулярное (упорядоченное) расположение атомов в пространстве позволяет повысить вероятность контакта между различными полимерными цепочками, а также повышает величину сил межмолекулярного взаимодействия в изотактическом полипропилене по сравнению с атактической формой этого полимера. Упорядоченная структура характеризуется намного более высокой прочностью по сравнению с атактической формой, которая была описана выше. Изотактический полипропилен широко используется при производстве различных листов и пленок, которые применяются при производстве упаковки и при производстве волокон для изготовления ковров и ковровых покрытий.

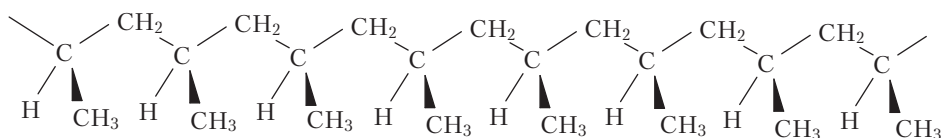


Рис. 1.11. Пространственная структура изотактического полипропилена

В структуре синдиотактического полипропилена наблюдается упорядоченное чередование расположения метильных групп и атомов водорода в соседних мономерных звеньях относительно плоскости, в которой располагается полимерная цепочка, как это показано на рис. 1.12. Свойства синдиотактического полипропилена напоминают в большей степени свойства изотактического полимера, чем свойства атактической формы, то есть в упорядоченной структуре

наблюдается более сильное межмолекулярное взаимодействие, а также проявляется более высокая степень кристалличности по сравнению с атактической формой полипропилена.

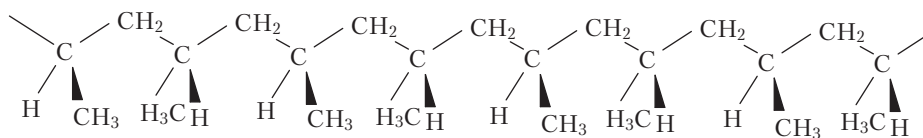


Рис. 1.12. Пространственная структура синдиотактического полипропилена

1.8. Внутри- и межмолекулярное взаимодействие в полимерах

Силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия, которые возникают между различными полимерными цепочками или различными участками одних и тех же макромолекул, оказывают значительное влияние на свойства полимерных материалов. Как было упомянуто в разделе 1.4, связи между атомами могут быть полярными, в результате чего вдоль полимерных цепочек могут возникать дипольные моменты. Из курса общей физики и химии известно, что заряженные частицы притягиваются к противоположно заряженным и отталкиваются от одноименно заряженных частиц. Так, например, отрицательно заряженные частицы притягиваются к положительно заряженным и отталкиваются от отрицательно заряженных частиц. В результате этого между частицами возникают силы взаимодействия, под действием которых и формируются определенные структуры.

1.8.1. Водородные связи

Одним из наиболее сильных видов дипольного взаимодействия является взаимодействие атомов кислорода и водорода, соединенными ковалентными связями с другими атомами. Подобный тип взаимодействия называется водородными связями. На рис. 1.13 схематично представлен подобный тип взаимодействия. Наличие в структуре молекулы связи N–H приводит к образованию диполя, в результате чего атом водорода приобретает частично положительный заряд, а атом азота — частично отрицательный заряд. Карбонильная группа (C=O) также представляет собой диполь, вследствие чего атом кислорода приобретает частично отрицательный заряд, а атом углерода — частично положительный заряд. Водородные связи образуются при распрямлении полимерной цепочки (связи показаны на рисунке в виде широких серых полосок). Следует отметить, что водородные связи хоть и являются более слабыми по сравнению с ковалентными химическими связями, но все равно характеризуются достаточно большой прочностью.

Наличие в полимерных цепочках различных боковых групп и ответвлений может приводить к тому, что водородные связи будут возникать между различными участками одной и той же полимерной цепи. Возникновение подобных достаточно прочных связей в полимерах приводит к увеличению предела прочности при растяжении материала и увеличению значения температуры плавления кристаллитов. Следует отметить, что в молекулах сложных полиэфиров между атомами кислорода групп C=O и атомами водорода, расположенными вдоль основной полимерной цепи (H–C), могут возникать силы диполь-дипольного взаимодействия, однако подобное взаимодействие намного более слабое по сравнению с прочностью водородных связей.

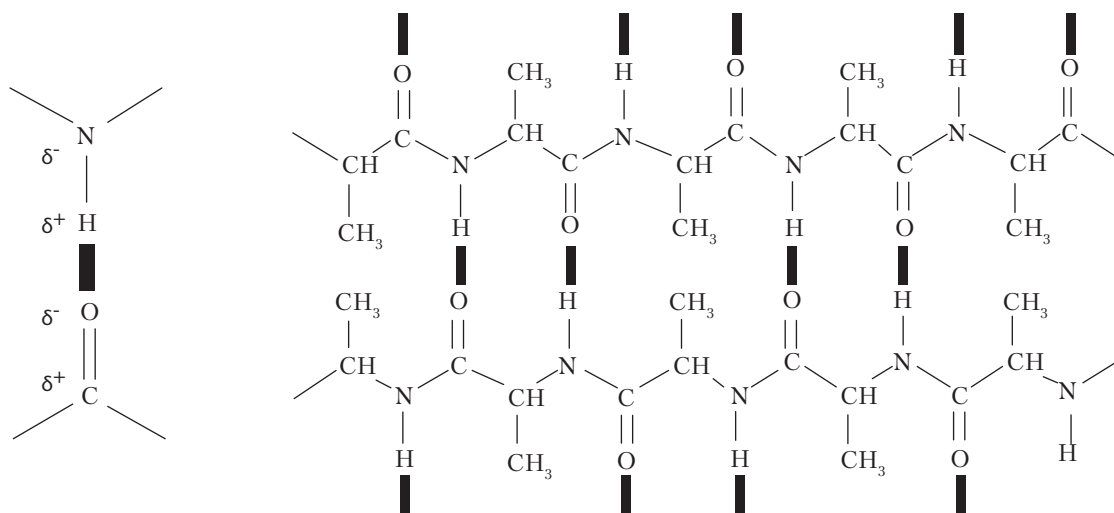


Рис. 1.13. Схематическое изображение водородных связей, возникающих между двумя полимерными цепочками

1.8.2. Силы Ван-дер-Ваальса

В молекулах многих полимеров, таких как полиэтилен, вообще не образуется диполей и дипольных моментов. Тем не менее, даже в таких относительно инертных материалах, как полиэтилен, между макромолекулами все равно возникают довольно слабые силы межмолекулярного взаимодействия (притяжения), которые называются силами Ван-дер-Ваальса. Силы Ван-дер-Ваальса являются намного более слабым типом взаимодействия по сравнению с химическими (ковалентными) связями. Во многих случаях величина этих сил не позволяет исключить возможность случайного термического перемещения взаимодействующих частиц (полимерных цепочек) даже при комнатной температуре.

Можно представить, что молекулы со всех сторон окружаются облаком отрицательно заряженных электронов. Однако электроны являются чрезвычайно подвижными, а поэтому вполне вероятно, что в какой-нибудь момент времени электронное облако может сместиться к одному из концов молекулы, в результате чего этот участок приобретает частично отрицательный заряд (δ^-). Соответственно, на другом конце молекулы образуется недостаток электронов, и он приобретает частично положительный заряд (δ^+). Обычно в любых молекулах могут возникать временные наведенные и мгновенные диполи, а поэтому под действием подобных диполей в материале могут возникать также и силы межмолекулярного взаимодействия, то есть силы Ван-дер-Ваальса. Однако следует помнить, что силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса являются довольно слабыми, а поэтому, например, полиэтилен имеет более низкое значение температуры плавления по сравнению с другими полимерами, между цепочками которых могут возникать водородные связи.

1.8.3. Переплетение полимерных цепочек

Молекулы полимеров представляют собой длинные цепочки, которые могут переплетаться между собой, как, например, спагетти в какой-либо емкости. Помимо сил межмолекулярного взаимодействия, очень значительное влияние на физические свойства полимеров оказывает также возможность переплетения молекулярных цепочек. Подобные переплетения довольно сложно распутать, что придает полимерам, а также пластмассам на основе полимеров, повышенную прочность и эластичность (упругость).

1.9. Общие понятия и классификация полимеров

Полимеры, входящие в состав пластмасс, могут отличаться не только по химическому строению. Существует несколько вариантов классификации полимеров по различным признакам, наиболее важными из которых являются величина средней молекулярной массы, характер изменений, происходящих при нагревании материала (термопластичные и термореактивные материалы), а также степень кристалличности.

1.9.1. Молекулярная масса

Молекулярная масса полимерных цепочек представляет собой сумму значений атомных весов всех атомов, из которых построена эта молекула. Величина молекулярной массы полимера указывает на среднюю длину молекулярных цепочек. Однако не все полимерные молекулы определенного материала имеют именно такое значение молекулярной массы. Зачастую значения молекулярной массы различных макромолекул, входящих в состав полимерного материала, лежат в определенном диапазоне. Выделяют две наиболее значимые формы выражения и расчета молекулярной массы полимера. Первой и наиболее важной формой выражения является среднечисловая молекулярная масса полимера M_n . Предположим, что в образце материала имеется некоторое количество (i) молекул различной длины (то есть с различной молекулярной массой). Тогда значение среднечисловой молекулярной массы полимера будет определяться по следующей формуле:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \quad (6)$$

где i — количество полимерных цепочек в образце материала; N_i — количество полимерных цепочек с молекулярной массой M_i в общей массе материала.

Вторая форма выражения — среднемассовая молекулярная масса, которая определяется по следующему выражению:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}. \quad (7)$$

На рис. 1.14 представлена графическая зависимость, характеризующая молекулярно-массовое распределение какого-то гипотетического полимера. На зависимости отмечены также точки, соответствующие среднечисловой и среднемассовой молекулярной массе полимера. Отношение двух этих параметров (M_w/M_n) называется коэффициентом полидисперсности (или коэффициентом молярно-массовой полидисперсности) [4]. Если в полимере будут держаться цепочки только одной длины (то есть макромолекулы с одинаковой молекулярной массой), то значения среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы будут также одинаковыми, а следовательно, величина коэффициента полидисперсности будет равна 1. При увеличении значения коэффициента полидисперсности молекулярно-массовое распределение материала становится более широким. Диапазон значений молекулярной массы полимерных материалов может оказывать существенное влияние на физические свойства пластмасс, содержащих эти полимеры.

Длину полимерных цепочек можно также выразить и другим показателем — степенью полимеризации. Степень полимеризации определяет среднее количество мономерных звеньев, входящих в состав одной полимерной цепочки. Средняя величина молекулярной массы может определять различными способами, однако в настоящей книге этот вопрос не рассматривается.

Цепочки низкомолекулярного полиэтилена могут содержать всего около тысячи атомов углерода. Основные цепочки сверх высокомолекулярного полиэтилена могут содержать в своем составе до 500 000 атомов углерода. Многие пластмассы содержат полимеры с различной длиной основных цепочек, то есть полимерные цепочки с различной молекулярной массой. В этом случае о величине молекулярной массы полимерных материалов можно косвенным образом судить по величине вязкости полимеров. Для всех семейств полимеров (например, поликарбонатов) наблюдается одинаковая тенденция — при увеличении молекулярной массы полимерных цепочек наблюдается также и повышение величины вязкости расплава материала (при одинаковой температуре). Так, например, при исследовании реологических характеристик (вязкости) поликарбоната, можно заметить, что величина показателя текучести расплава (ПТР, индекс расплава, ИР) этого полимера может составлять примерно от 4 г/10 мин (стандартные марки поликарбоната с наибольшим значением молекулярной массы) до более чем 60 г/10 мин (высокотекучие специализированные марки полимера с наименьшим значением молекулярной массы).

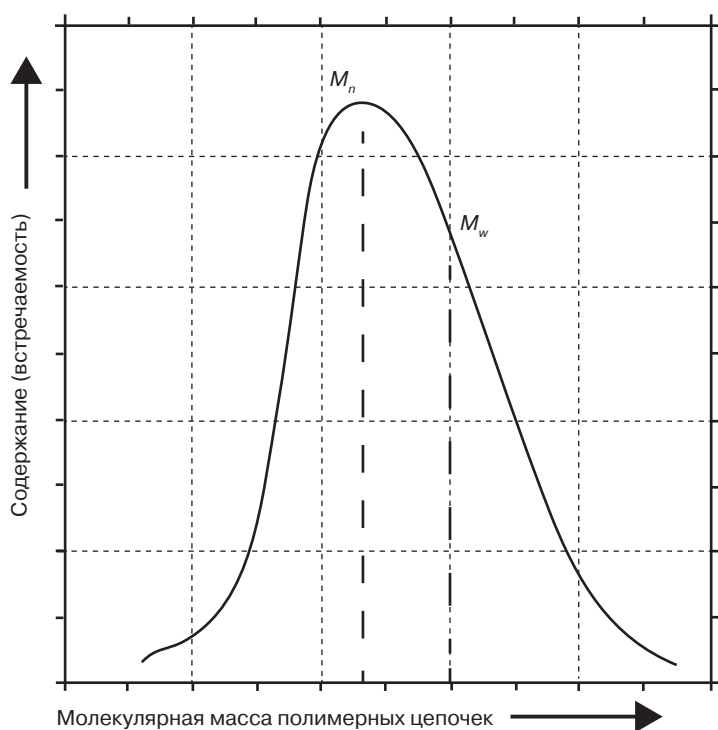


Рис. 1.14. Гипотетическая кривая молекулярно-массового распределения полимера, на которой обозначены точки, соответствующие среднечисловой и среднемассовой молекулярной массе этого полимера

При подборе величины молекулярной массы полимера, который будет перерабатываться в изделия методом литья под давлением, обычно необходимо обеспечить, с одной стороны, легкость заполнения формирующей полости расплавом полимера, а с другой стороны — высокие эксплуатационные характеристики полимера в изделии. При получении этим методом тонкостенных изделий рекомендуется использовать более низкомолекулярные марки материалов, которые характеризуются более низкой вязкостью расплава, то есть более высокой текучестью. При изготовлении из подобных материалов изделий с нормальной толщиной стенки также можно добиться определенных преимуществ, например, сократить продолжительность

цикла формования и получать изделия с меньшим количеством остаточных внутренних напряжений. С другой стороны, более высокомолекулярные марки полимеров характеризуются более низкой текучестью, но изделия, получаемые из таких полимеров, обладают более высокими эксплуатационными характеристиками, более высокой прочностью, более высокой стойкостью к действию агрессивных химических сред, а также повышенной атмосферостойкостью. Пленки, получаемые из высокомолекулярных полимеров, намного легче ориентируются по сравнению с пленками, получаемыми из низкомолекулярных полимеров (см. раздел 3.8, в котором более подробно рассматривается явление ориентации). С другой стороны, пленки, получаемые из более низкомолекулярных марок полимеров, обычно обладают более высокими оптическими свойствами (прозрачностью).

Молекулярная масса полимеров, входящих в состав конструкционных пластмасс, оказывает значительное влияние на многие эксплуатационные характеристики этих материалов. Не всегда точно известно истинная величина молекулярной массы полимерных цепочек, но всегда необходимо помнить вышеупомянутое правило — в пределах одного и того же семейства материалов пластмассы, обладающие более высокой текучестью (в расплавленном состоянии) содержат в своем составе полимеры с более низким значением молекулярной массы. Величина молекулярной массы полимера может существенным образом влиять на свойства проницаемости пластмасс и получаемых из них пленок, как это показано на рис. 1.15.

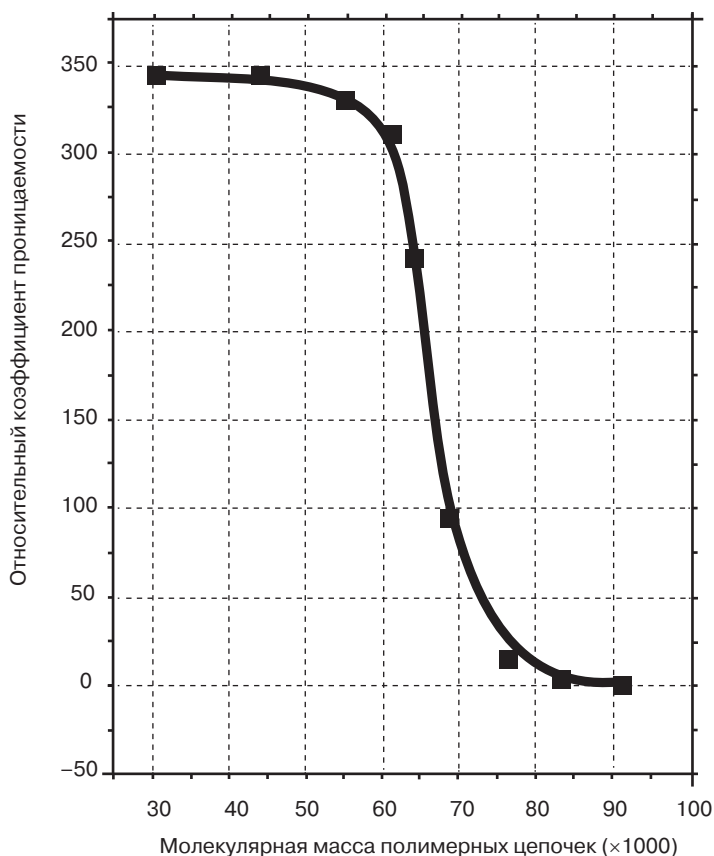


Рис. 1.15. Зависимость проницаемости сополимера этилена и винил ацетата (СЭВА) по отношению к парам воды от величины молекулярной массы сополимера

Величина коэффициента полидисперсности также может оказывать определенное влияние на значение коэффициента проницаемости. Так, например, в полимерах, характеризующихся большой величиной коэффициента полидисперсности (широким молекулярно-массовым распределением) содержится достаточно большое количество низкомолекулярной фракции. Низкомолекулярные фракции, содержащиеся в полимере, могут выступать в качестве своеобразных пластификаторов, которые увеличивают скорость прохождения различных веществ через массу материала, то есть увеличивают коэффициент проницаемости (см. раздел 1.10.3.10, посвященный пластификаторам).

1.9.2. Термореактивные и термопластичные полимеры

В зависимости от того, каким образом пластмассы ведут себя при нагревании, их можно разделить на две большие группы — термопластичные (термопласты) и термореактивные (реактопласты) материалы. При нагревании термопласты постепенно размягчаются и переходят в вязкотекучее (расплавленное) состояние, а при последующем охлаждении снова становятся твердыми и жесткими. Вследствие подобного поведения термопластичные материалы довольно легко подвергаются переработке в изделия такими методами, как литье под давлением, экструзия или многие другие методы формования. Кроме того, возможность многократного осуществления циклов нагревания и охлаждения позволяет также использовать образующиеся при производстве отходы — литниковые системы, облой и т. д. Подобные отходы измельчают и повторно используют в производственном цикле. Очень часто термопластичные материалы могут подвергаться рециклингу.

В отличие от термопластичных материалов, реактопласты при нагревании вступают в химические реакции отверждения, в результате чего между отдельными макромолекулами образуются поперечные связи, как это было описано выше, что существенно снижает подвижность отдельных полимерных цепочек. При последующем или повторном нагревании подобная сетка полимерных цепочек скорее будет деструктировать, чем переходить в вязкотекучее, расплавленное состояние. Вплоть до недавнего времени отвержденные термореактивные материалы не могли повторно расплавляться и вновь переводиться в вязкотекучее состояние. Однако совсем недавно в сфере рециклинга были предложены новые, современные технологии, которые позволяют переводить термореактивные материалы в вязкотекучее состояние несколько раз, то есть позволяют найти вариант вторичного использования реактопластов.

1.9.3. Кристаллические и аморфные полимеры

Термопластичные материалы дополнительно можно разделить на группы по степени их кристалличности, то есть по степени упорядоченности общей структуры полимера. При охлаждении кристаллического материала, первоначально находящегося в расплавленном, вязкотекучем состоянии, полимерные цепочки располагаются в массе материала таким образом, что образуют высокоупорядоченную кристаллическую структуру (рис. 1.16).

Совсем незначительное количество пластмасс являются полностью аморфными или полностью кристаллическими. Очень часто в характеристиках пластмасс указывается такой параметр, как степень кристалличности, то есть доля (в процентах) кристаллической фазы в общей массе материала. Так, например, степень кристалличности какого-либо полимера может составлять 73%. Обычно полимерные цепочки с громоздкими боковыми заместителями не могут образовывать кристаллические, высокоупорядоченные области. Степень кристалличности полимера в каком-либо конкретном изделии зависит не только от самого полимера, но и от метода и технологических параметров получения этого изделия. Некоторые полимеры, такие как полиэтилен, способны довольно быстро кристаллизоваться, а поэтому такие полимеры могут

иметь достаточно высокую степень кристалличности. Другие же полимеры, такие как один из представителей семейства сложных полиэфиров — полиэтилентерефталат (ПЭТ) — при охлаждении кристаллизуется достаточно медленно. При очень быстром охлаждении в массе ПЭТ не успевают образовываться кристаллические области, а поэтому материал в окончательном состоянии (в готовом изделии) остается полностью аморфным.

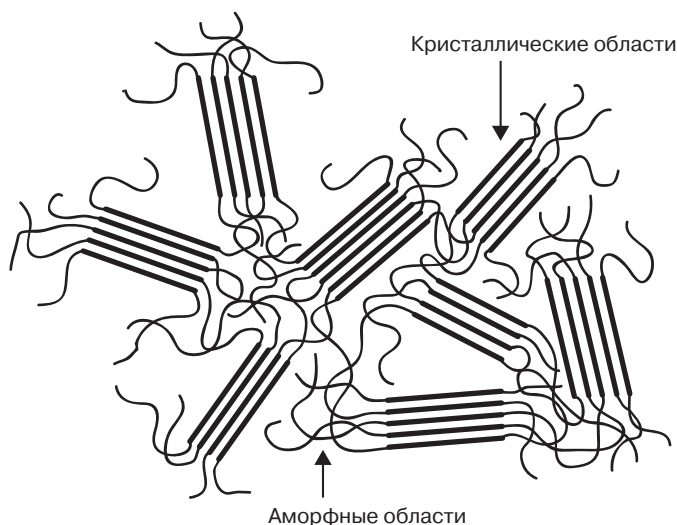


Рис. 1.16. Во многих пластмассах имеются кристаллические и аморфные области

Кристаллические и аморфные пластмассы обладают различными эксплуатационными характеристиками. Аморфные полимеры не имеют какого-либо одного значения температуры плавления. Переход в вязкотекучее состояние в таких материалах осуществляется не резко, а планомерно. С другой стороны, для таких материалов выделяют такое понятие, как температура стеклования ($T_{ст}$). Температура стеклования — это температура, при которой полимер переходит из твердого и хрупкого состояния в мягкое и гибкое. При увеличении температуры аморфного материала выше $T_{ст}$ постепенно и довольно медленно уменьшается величина усилия, которым необходимо воздействовать на материал для обеспечения его течения. При увеличении температуры кристаллического материала выше температуры плавления величина аналогичного усилия снижается намного стремительнее. Поскольку кристаллические полимеры обладают более выгодными реологическими характеристиками, расплавы подобных материалов намного легче заполняют формующие полости оснастки при изготовлении тонкостенных изделий. Кристаллические полимеры обычно обладают более высокой стойкостью к действию химических реагентов (химической стойкостью), более высокой стойкостью к действию повышенных температур (термостойкостью), а также повышенной стойкостью к ползучести. Аморфные пластмассы по сравнению с кристаллическими обычно характеризуются более высокой ударной вязкостью, меньшей величиной усадки (в форме). Кроме того, изделия, полученные из аморфных полимеров по сравнению с изделиями, полученными из кристаллических полимеров, коробятся в намного меньшей степени. При увеличении степени кристалличности полимера обычно снижается величина коэффициента проницаемости материала. При подборе полимерного материала (аморфного или кристаллического), который будет использоваться при изготовлении определенного изделия, необходимо руководствоваться теми требованиями, которые предъявляются к этому изделию.

1.9.4. Ориентация

При получении пленок из пластмасс, то есть из полимерных материалов, полимерные молекулы в общей массе материала могут в значительной степени переплетаться, то есть представлять собой своеобразную массу «спагетти». В этом случае полимер находится в аморфном состоянии. Полимерные молекулы образуют своеобразные клубки и располагаются в массе материала неупорядоченным образом вплоть до тех пор, пока материал не начинает кристаллизоваться. Последний процесс может протекать при охлаждении или старении материала. Однако если пленка при получении будет растягиваться или ориентироваться, то аморфные области полимерных цепочек будут распрямляться и располагаться более упорядоченно в направлении, в котором осуществляется ориентация этой пленки. Подобные процедуры более подробно рассматриваются в разделе 3.8. Ориентированные пленки обычно характеризуются более низким значением коэффициента проницаемости по отношению к кислороду и парам воды.

1.10. Состав пластмасс

Чаще всего пластмассы являются композиционными материалами. Это означает, что в большинстве случаев в состав пластмасс входят не только полимерные материалы (связующие), но и какие-либо другие добавки. Пластмассы могут представлять собой также смеси полимеров. Помимо этого, в состав пластмасс обычно входят различные добавки, с помощью которых технологи корректируют эксплуатационные характеристики материалов.

1.10.1. Смеси полимеров

Полимеры часто смешиваются с другими полимерами. Иногда смеси полимеров обладают более высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению со свойствами исходных полимеров. Так, например, смеси поликарбоната (ПК) и сложного полиэфира ПЭТ первоначально создавались с целью повышения химической стойкости смесового материала, поскольку ПК обладает высокой стойкостью к действию химических реагентов. Однако при испытании полученных смесевых материалов оказалось, что новый смесевой материал по сравнению с исходными полимерами обладает более высокой усталостной прочностью и более высокой ударной вязкостью в условиях пониженных температур.

Очень часто при получении изделий необходимо использовать материал, который обладает некоторыми характеристиками одного материала и некоторыми характеристиками другого материала. Разработка в условиях лаборатории способа получения нового класса полимеров с необходимым сочетанием свойств является очень сложным и трудоемким процессом и не всегда целесообразна с экономической точки зрения. Именно поэтому ученые и технологи очень часто осуществляют смешение двух (или большего количества) полимеров в расплаве, получая тем самым смесь, которая обладает сочетанием свойств входящих в состав нее полимеров.

Примером пары полимеров, которые способны хорошо перемешиваться друг с другом, является смесь полистирола (ПС) и полифениленоксида (ПФО). Другими примерами пар полимеров, которые хорошо перемешиваются друг с другом, являются смеси:

- ПЭТ и полибутилентерефталата (ПБТФ);
- Полиметилметакрилата (ПММА) и поливинилиденфторида (ПВДФ).

При смешении большинства полимеров невозможно получать однородные однофазные системы, то есть получаются смеси с разделенными фазами. Однако следует отметить удивительный факт — даже многофазные полимерные системы (системы с разделенными фазами) находят широкое применение в промышленности. Подобные системы называются несовместимыми или несмешивающимися смесями.

Полистирол и полибутадиен не способны смешиваться друг с другом и образовывать однофазную систему (то есть являются несовместимыми). При смешении ПС с небольшим количеством полибутадиена невозможно получить однородную, гомогенную однофазную смесь. Полибутадиеновая фаза отделяется от полистирольной фазы, образуя тем самым небольшие сферические капли. При исследовании подобной системы с помощью мощного микроскопа можно увидеть картину, которая схематично показана на рис. 1.17.

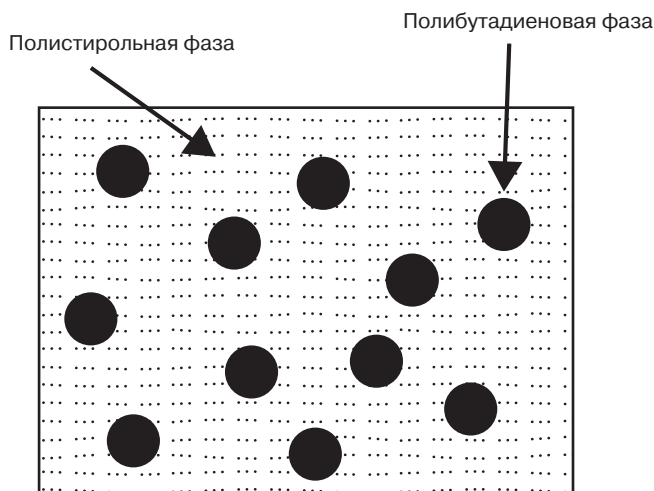


Рис. 1.17. Несовместимость компонентов смеси ПС и полибутадиена (несовместимая смесь)

Многофазные полимерные смеси имеют огромное экономическое значение, в частности, для предприятий, занятых в индустрии пластмасс. Один из типичных вариантов коммерческого использования несовместимых смесей — это получение ударопрочных марок термопластичных пластмасс за счет введения мелкодисперсных частиц каучуков в хрупкую полимерную матрицу. Большая часть коммерческих смесей полимеров состоит из двух полимеров. Кроме того, необходимо отметить, что в подобные смеси очень часто вводится небольшое количество третьего полимера (обычно привитого сополимера или блок-сополимера), который в указанной системе выступает в качестве компатибилизатора, то есть добавки, повышающей совместимость компонентов смеси.

Многофазные полимерные смеси могут намного легче перерабатываться по сравнению с отдельными полимерами, обладающими аналогичными характеристиками. Потенциально возможные смеси определенных полимеров очень часто обладают намного более широким диапазоном физических свойств по сравнению с отдельными полимерами, на основе которых получаются эти смеси. Подобный подход позволяет успешно получать различные полимерные смеси с широким диапазоном характеристик, однако при этом следует помнить, что если в композицию будут добавляться какие-либо другие дополнительные компоненты, то подобный подход существенно усложняется.

За счет смешения двух или большего количества полимеров на практике можно корректировать характеристики материалов в соответствии с требованиями конкретного потребителя. Поскольку смеси представляют собой лишь физические смеси, то в результате смешения полимеров получается материал, физические и механические характеристики которого обычно представляют собой нечто среднее между физическими и механическими характеристиками компонентов, входящих в состав этого смеси. Так, например, бампер автомобиля, изготовленный из смеси ПК и термопластичного полиуретанового эластомера, обладает

достаточно высокой жесткостью (за счет наличия в смеси ПК), но при этом сохраняет в достаточной степени такие свойства, как упругость, податливость и окрашиваемость, которые присущи полиуретановому эластомеру. Часто корпусные детали офисной техники и другого оборудования изготавливаются из смеси ПК и АБС-пластика (сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола). Подобная смесь по сравнению с исходным АБС-пластиком обладает более низкой горючестью (более высокой огнестойкостью), повышенной стойкостью к действию УФ-излучения, и при этом имеет достаточно невысокую стоимость.

При необходимости более подробную информацию о смесях полимеров можно получить и в других источниках [5, 6, 7].

1.10.2. Эластомеры

Эластомеры представляют собой класс полимерных материалов, образцы которых могут неоднократно подвергаться растяжению даже на очень значительную величину (даже в два раза по сравнению с первоначальной длиной образца), при этом после снятия растягивающей нагрузки в образце не остается остаточной деформации. Эластомеры могут быть как термопластичными, так и термореактивными материалами. Методы испытания и исследования эластомеров обычно отличаются от методов испытания и исследования жестких материалов. Обычно эластомерные материалы выбираются по твердости и такой характеристике, как способность поглощать энергию, при этом следует отметить, что при выборе жестких материалов указанные характеристики практически никогда не рассматриваются. Эластомерные материалы используются при производстве достаточно большого количества изделий, например, автомобильных бамперов и промышленных шлангов.

1.10.3. Добавки

Чаше всего исходные полимеры обладают недостаточно высокими эксплуатационными характеристиками, а поэтому чистые полимеры находят лишь ограниченное применение в промышленности. В случае необходимости для улучшения эксплуатационных характеристик полимерных материалов в них вводятся различного рода добавки. Добавки могут использоваться не только для улучшения эксплуатационных характеристик пластмасс, но и для улучшения их перерабатываемости. Однако необходимо помнить, что любая добавка, вводимая в полимерный материал, может влиять не только на целевые, но и на некоторые другие свойства пластмассы, например, на свойства проницаемости, растворимости и диффузионные свойства.

В качестве добавок может использоваться огромное множество всевозможных веществ, которые могут как облегчать процесс переработки пластмассы, так и придавать окончательному изделию какие-то уникальные свойства, то есть повышать его ценность [8, 9]. Добавки используются практически во всех пластмассах, при этом большинство добавок вводится в пластмассы еще производителями полимеров в виде целого набора веществ. Природа вводимых в пластмассу добавок определяется характером полимерной матрицы. Так, например, на практике можно использовать стандартные марки поликарбоната, в которые были введены разнообразные добавки для улучшения режима течения расплава по формообразующим поверхностям (внутренняя смазка формы), повышения стойкости к действию УФ-излучения, а также огнестойкости; в некоторые марки полиамида различные добавки вводятся для улучшения ударной вязкости материала.

Зачастую наличие в материале добавок определяет, можно ли будет использовать этот материал при производстве конкретного изделия. Многие наиболее типичные добавки будут описываться в последующих главах. В большинстве случаев добавки вводятся в полимерный материал в очень малом количестве. Исключение составляют разве что армирующие волокна.

1.10.3.1. Наполнители, армирующие волокна, композиты

Армирующие добавки могут вводиться в полимерные материалы в достаточно большом количестве. В некоторых пластмассах может содержаться до 60% армирующих добавок. Для обеспечения армирующего эффекта в полимерные материалы чаще всего вводятся разнообразные волокнистые материалы, например, стеклянные или углеродные волокна. Так, например, за счет введения в полиамид 30 %масс. коротких (рубленых) стеклянных волокон можно повысить стойкость к ползучести и увеличить жесткость полимерного материала на 300%. Тем не менее, следует отметить, что подобные пластмассы, армированные стеклянными волокнами, обычно обладают чуть более низкой ударной вязкостью и чуть более низким значением относительного удлинения при разрыве. Кроме того, изделия, получаемые из таких пластмасс, при формовании коробятся в большей степени. Это объясняется тем, что величина усадки материала в форме в направлении течения расплава материала значительно отличается от величины усадки в перпендикулярном направлении.

Пластмассы, в которых содержатся неволокнистые (дисперсные) наполнители, такие как стеклянный или минеральный порошок, по сравнению с исходными полимерами обычно обладают более высокой жесткостью, но при этом не такой высокой, как армированные марки полимеров. Полимеры с дисперсными наполнителями характеризуются меньшей склонностью к короблению. Кроме того, подобные материалы проявляют намного меньшую усадку в форме. При введении в полимер дисперсных наполнителей обычно происходит уменьшение величины усадки материала, при этом чаще всего величина усадки уменьшается пропорционально объемному содержанию дисперсного наполнителя в пластмассе. Эта особенность очень помогает технологам в тех случаях, когда на практике необходимо организовать процесс производства изделий с очень точными размерами.

Очень часто армированные пластмассы называют на практике композитами. Полимерный материал, составляющий основу армированной пластмассы, называется полимерной матрицей. Армирующие добавки и дисперсные наполнители могут располагаться в общей массе композита различным образом. Некоторые из подобных вариантов расположения частиц наполнителя представлены на рис. 1.18.

При производстве барьерных пленок и мембран в качестве наполнителей полимерного материала очень часто используются армирующие волокна, поэтому широкое распространение в промышленности приобрели композиты со слоистыми (пластинчатыми) и дисперсными наполнителями. Кроме того, ламинированные или слоистые композиты также очень часто применяются на практике.

В полимерные материалы для придания им окраски могут вводиться такие дисперсные добавки, как пигменты. Иногда в полимеры вводятся также дисперсные неактивные (инертные) наполнители, с помощью которых можно снизить расход более дорогого полимера, а следовательно, и снизить общую стоимость материала.

При введении в полимер слоистых наполнителей может изменяться окраска и глянец поверхности материала. В некоторых случаях такие наполнители придают полимеру металлический блеск или обеспечивают эффект перламутровости. В то же время подобные добавки могут значительно влиять на свойства проницаемости полимерного материала. Большинство таких добавок характеризуются низким значением коэффициента проницаемости, то есть через такие материалы различные компоненты перемещаются очень медленно или вообще не диффундируют. Если пленка будет изготовлена из полимера, содержащего такие наполнители, то диффундирующие через полимерный материал молекулы будут вынуждены огибать все частицы наполнителя, располагающиеся в массе материала на пути движения этих молекул (рис. 1.19). Такой эффект зачастую называется искривлением траектории перемещения.

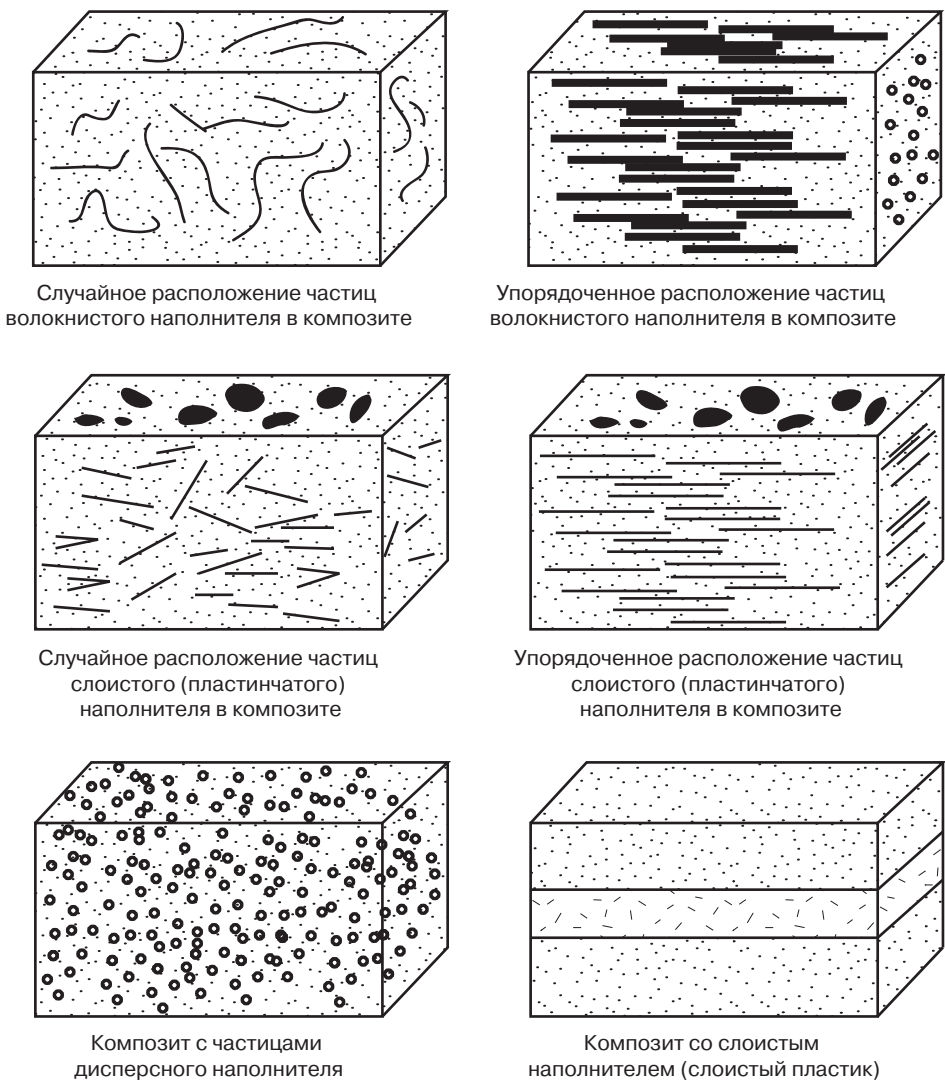


Рис. 1.18. Некоторые типы композиционных материалов

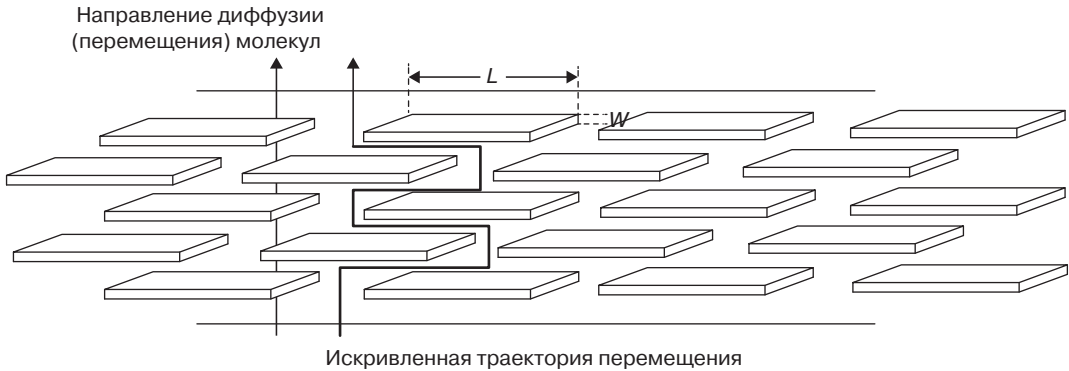


Рис. 1.19. Искривленная траектория перемещения молекул через пленку, в массе которой находятся частицы наполнителя

Улучшение барьерных свойств пленочных материалов, содержащих частицы наполнителей, за счет искривления траектории перемещения молекул математически можно описать уравнением (8) [10]

$$P_c = P_0 \cdot \frac{V_{\text{пол}}}{1 + (V_{\text{нап}} \cdot A_{\text{нап}})/2}, \quad (8)$$

где P_0 — коэффициент проницаемости исходного (чистого) полимера;

$V_{\text{пол}}$ — объемная доля полимера в композиционном материале;

$V_{\text{нап}}$ — объемная доля слоистого наполнителя в композиционном материале;

$A_{\text{нап}}$ — характеристическое отношение, то есть отношение геометрических размеров частиц наполнителя (отношение длины частицы к ее толщине, L/W , см. рис. 1.19).

В представленном выражении предполагается, что частицы наполнителя не контактируют друг с другом, то есть находятся в полностью разделенном (эксфолиированном) состоянии, и располагаются в плоскостях, параллельных плоскости пленки. Такого результата можно достаточно легко добиться при получении пленок методом полива (из раствора) или плоскощелевым методом, чуть сложнее — при получении пленок рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом), и намного сложнее — при получении пленочных или листовых материалов (тонкостенных изделий) методом литья под давлением. На рис. 1.20 представлены кривые, которые графически показывают характер изменения свойств проницаемости полимерных материалов при изменении характеристического отношения и содержания частиц слоистого наполнителя в материале.

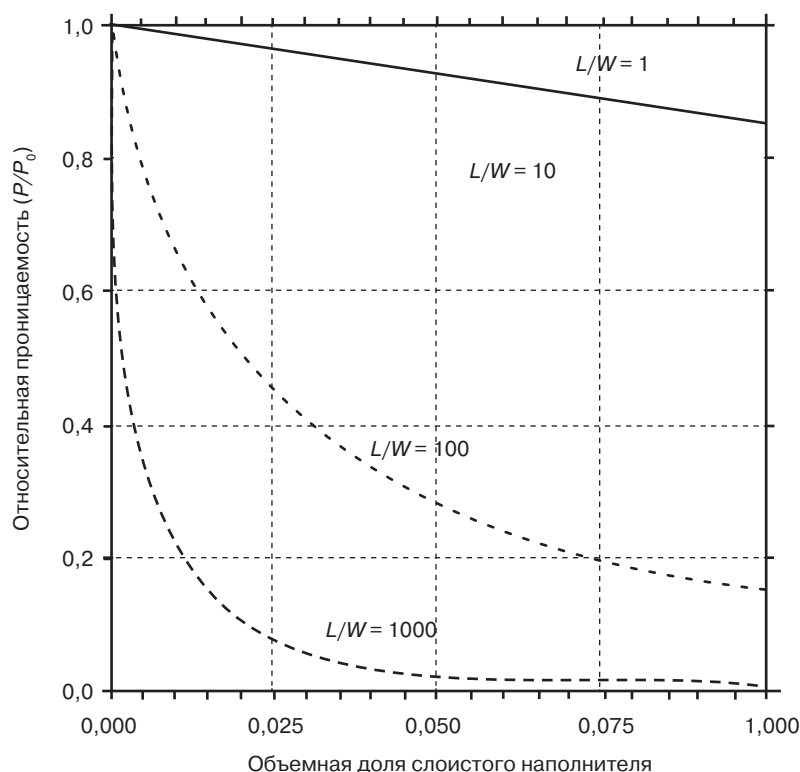


Рис. 1.20. Зависимость относительной проницаемости полимера от объемной доли частиц слоистого наполнителя с различными значениями характеристического отношения

Учеными были получены аналогичные зависимости для материалов, которые содержат наполнители с другой формой частиц, в частности цилиндрические (игольчатые) и сферические частицы наполнителя [11]. На рис. 1.21 представлены зависимости, характеризующие изменение коэффициента проницаемости материалов при изменении объемного содержания наполнителей с различной формой частиц, то есть характеризующие степень влияния частиц определенной формы на значение этого показателя.

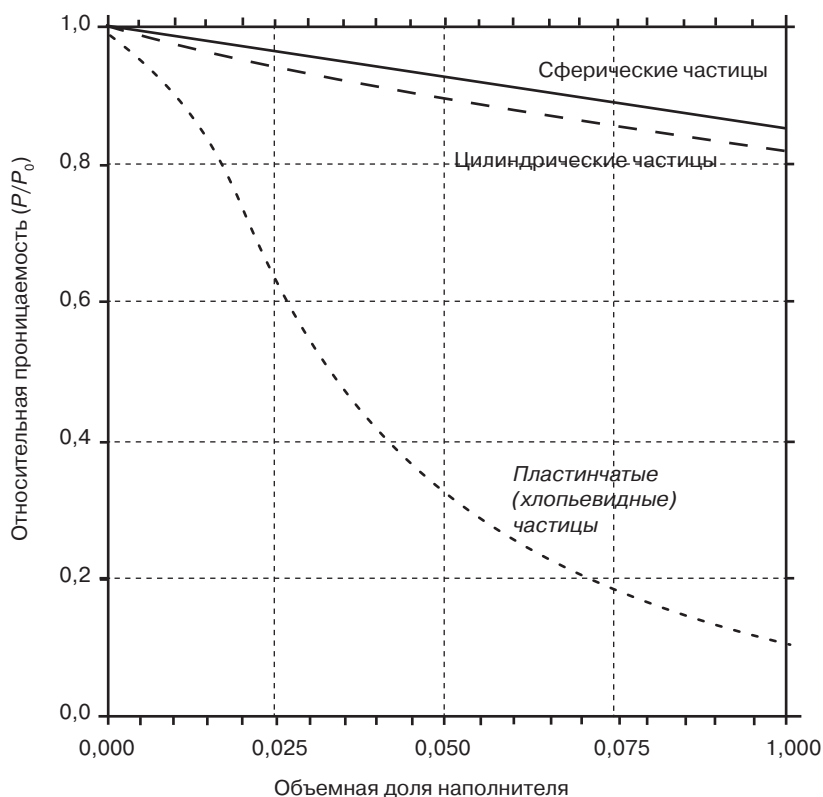


Рис. 1.21. Рассчитанные изменения значений коэффициента проницаемости пленок, содержащих наполнители с различной формой частиц, при изменении содержания частиц наполнителя в полимерной пленке

1.10.3.2. Добавки, изменяющие горючесть материала, антипирены и добавки, снижающие дымность (противодымные добавки)

Добавки, изменяющие горючесть полимеров, вводятся в материалы для того, чтобы повысить огнестойкость получаемого из этого полимерного материала изделия. Очень часто такие добавки вводятся в полимеры, из которых впоследствии получают корпусные детали различных электрических приборов и устройств медицинского назначения. Природа и количество вводимого в полимерный материал антипирена (добавки, снижающей горючесть) определяется первоначальной горючестью полимерной матрицы. Полимеры, используемые для таких целей, очень часто классифицируются путем использования систем и методов, разработанных специалистами Лаборатории по технике безопасности США (*Underwriters Laboratories*). Подобные системы и методы чаще всего используются лишь для целей сравнения, поскольку в таких стандартизированных методах невозможно учесть все факторы, которые будут действовать на полимерные материалы при горении в реальных условиях эксплуатации.

1.10.3.3. Смазки для форм (антиадгезивы)

Внешние смазки для форм (антиадгезивы) представляют собой смазывающие вещества, находящиеся в жидком или порошкообразном состоянии, которые наносятся на формообразующие поверхности оснастки и существенно облегчают извлечение отформованного изделия из формующей полости. Внутренние смазочные добавки также могут использоваться для таких же целей. Очень часто производители предпочитают не раскрывать состав подобных смазывающих добавок, однако в большинстве случаев в качестве антиадгезивов используются тонкоизмельченные порошкообразные фторполимеры (микропорошки), силиконовые полимеры (кремнийорганические соединения) или различного рода воски.

1.10.3.4. Скользящие добавки/внутренние смазки

В том случае, если две пленки будут перемещаться друг по другу, то между ними будут возникать силы сопротивления, которые количественно определяются значениями коэффициента трения, характерными для поверхностей этих пленочных материалов. Пленки с высокими значениями коэффициента трения обычно прилипают друг к другу, а следовательно, не могут перемещаться друг по другу. Если пленки действительно слипаются друг с другом, то это значительно затрудняет работу с ними. На практике такие пленки намного сложнее использовать и каким-либо образом перерабатывать. Для решения подобных проблем в полимерные материалы могут вводиться скользящие добавки.

Скользящие добавки можно разделить на две большие группы — мигрирующие и немигрирующие скользящие добавки. Группа мигрирующих скользящих добавок является одним из наиболее распространенных классов подобных модификаторов. Подобные добавки обычно вводятся в полимеры в количестве, превышающем предел растворимости этих соединений в полимерной матрице. Молекулы подобных добавок чаще всего можно изобразить в виде сочетания двух отдельных частей, которые называются головой и хвостом (см. рис. 1.7). Одна часть молекулы подобных соединений (обычно голова) может растворяться в полимерной матрице (в частности, в расплавленном состоянии при переработке полимерного материала), которая составляет основу пластмассы. Другая же часть — хвост — не может растворяться в полимере. При охлаждении и затвердевании полимера молекулы подобных добавок начинают медленно мигрировать к поверхности полимерного материала. Таким образом, нерастворимые части молекул «выдавливаются» из массы полимерного материала, уменьшая тем самым значение коэффициента трения поверхности полимерного образца. Последовательность стадий подобного процесса представлена на рис. 1.22. Типичными представителями скользящих добавок подобного типа являются амиды жирных кислот.

Однако следует отметить, что существуют и другие мигрирующие скользящие добавки, в структуре молекул которых невозможно выделить две части — растворимую и нерастворимую. Одним из примеров подобных скользящих добавок является перфторополиэфир (ПФПЭ), который представляет собой синтетическое масло. Подобная скользящая добавка реализуется компанией *DuPont* под торговой маркой *Fluoroguard*. При введении подобной внутренней смазывающей добавки в полимер в некоторой степени улучшается износостойкость полимера, а также снижаются его фрикционные свойства (то есть уменьшается значение коэффициента трения). В качестве граничных смазок могут использоваться также и силиконовые масла, которые, в частности, производятся компанией *Dow Corning*. Указанные смазки с течением времени могут мигрировать на поверхность пластмассы.

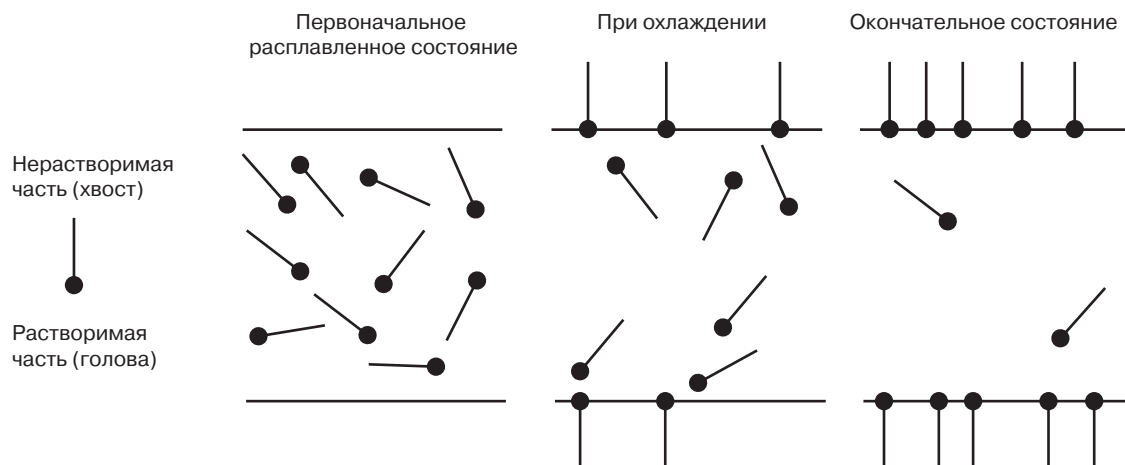


Рис. 1.22. Принцип действия типичной мигрирующей скользящей добавки

Что же касается немигрирующих скользящих добавок, то типичными примерами таких соединений являются:

- ПТФЭ (политетрафторэтилен). Эта добавка вводится в полимеры в виде микропорошков, и позволяет добиваться наиболее низких значений коэффициента трения полимерных материалов (по сравнению с другими внутренними смазывающими добавками). Подобные материалы производятся и реализуются многими фирмами, в частности компаниями *DuPont* (материал *Zonyl*) и *3M* (материал *Dyneon*).
- Дисульфид молибдена, который часто называют «моли». Указанное соединение представляет собой твердую смазку, которая очень часто используется в различного рода подшипниках.
- Графитовая смазка — это твердая смазка, способы применения которой аналогичны способам применения дисульфида молибдена.

1.10.3.5. Антиблоки

Блокирование — это разнообразные поверхностные эффекты, которые могут возникать между двумя контактирующими пленками. В результате блокирования пленки также могут слипаться друг с другом. Эффект блокирования количественно оценивается по силе, которую при определенных условиях необходимо приложить к двум пленкам для их полного разделения. Проблемы, вызванные явлением блокирования, могут, в частности, возникать при разделении отдельных полотен пленки, полученной рукавным методом, а также при отделении слоев пленки упаковочного назначения после некоторого времени хранения. Антиблоки или антиблокирующие добавки используются для предотвращения возможности возникновения подобных проблем.

Антиблоки можно разделить на два типа: неорганические и органические. Инертные с химической точки зрения неорганические антиблоки чаще всего мигрируют на поверхности пленки, и частично выдавливаются из массы материала, в результате чего поверхность пленки приобретает микрошероховатость. На рис. 1.23 представлены частички подобных неорганических антиблоков.

Следует отметить, что пока ученые до конца не объяснили механизм действия органических антиблоков. Предполагается, что в присутствии частичек подобных добавок на поверхности пленки формируется барьерный слой, который и предотвращает слипание (адгезию) двух рядом расположенных полимерных пленок. Подобные добавки приобрели очень ограниченное применение. Органические антиблоки уже частично обсуждались в настоящей главе чуть выше, и впоследствии этим добавкам в книге не будет уделяться внимание.

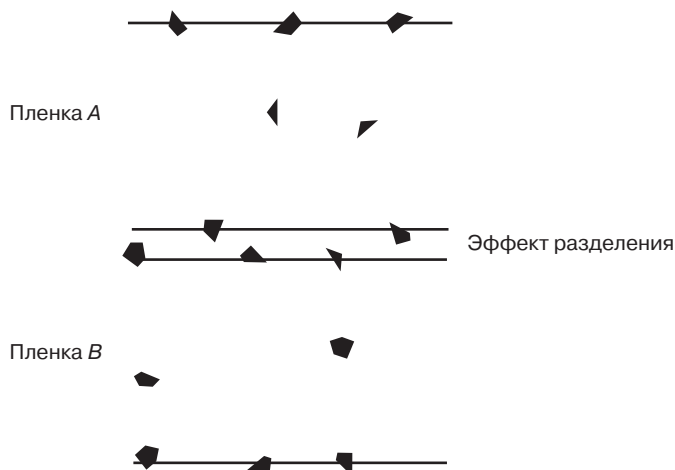


Рис. 1.23. Частицы антиблока, которые не позволяют слипнуться двум пленкам

1.10.3.6. Катализаторы

Катализаторы — это соединения, которые инициируют или изменяют скорость различных химических реакций. В результате протекания химических реакций катализаторы не подвергаются необратимым изменениям, а также не входят в состав молекул, образующихся в результате реакции продукта. Иногда термин катализатор используется применительно к ускорителям, отвердителям, сшивающим агентам, активаторам (промоторам) и т. д. Подобные вещества и соединения обычно вводятся в материалы в очень малых количествах (менее 1%).

1.10.3.7. Модификаторы ударной вязкости и добавки, повышающие прочность материала

Многие пластмассы зачастую обладают недостаточно высокими механическими характеристиками, а поэтому не могут использоваться в определенных сферах, хотя применение их в этих областях могло бы быть достаточно перспективным. Вместо того чтобы подбирать пластмассы на основе полимеров другой природы, на практике специалисты очень часто вводят в материалы модификаторы ударной вязкости, что позволяет повысить эксплуатационные характеристики пластмассы и, как следствие, расширить сферы ее применения. За счет введения модификаторов, которые на практике называются модификаторами ударной вязкости или добавками, повышающими прочность материала, специалисты значительно повышают значения ударной вязкости полимерных композиций. Такие добавки являются одними из наиболее важных промышленных модификаторов. Подобные модификаторы реализуются различными поставщиками и могут иметь совершенно различную химическую природу.

Модификаторы ударной вязкости общего назначения — это одни из наиболее простых модификаторов подобного рода. С помощью этих модификаторов можно повысить значения ударной вязкости материала при комнатной температуре, однако невозможно изменить значения этого показателя в условиях испытания при пониженных температурах (ниже 0 °C). В большинстве случаев модификаторы ударной вязкости вводятся в полимерные композиции в достаточно малом количестве (менее 10%).

Значения низкотемпературной ударной вязкости материала необходимо изменять в том случае, если изделия, которые будут изготавливаться из этого материала, должны будут

эксплуатироваться при отрицательных температурах, и при этом даже при пониженных температурах они должны будут хотя бы в некоторой степени сохранять свои упругие свойства, то есть должны будут сопротивляться разрушению. Такая ситуация наблюдается, например, в случае изготовления элементов различных приборов и устройств. В таких случаях в полимерные материалы обычно вводится 5–15% реакционноспособных модификаторов. Последние могут химически взаимодействовать с исходным полимером, образуя при этом единую молекулярную структуру.

Сверхэффективные модификаторы ударной вязкости обычно вводятся в материалы, из которых изготавливаются изделия, эксплуатирующиеся в условиях крайне низких температур (от -30 до -40 °C) и в условиях высокой скорости перемещения. Обеспечение повышенных эксплуатационных характеристик в этом случае возможно только при условии, что в материал будет введено намного большее количество (20–25%) реакционноспособных модификаторов ударной вязкости, которые должны обладать достаточно низким значением температуры стеклования (см. раздел 2.3.3).

1.10.3.8. УФ-стабилизаторы

Пластмассы могут также разрушаться под действием ультрафиолетового (УФ) излучения. УФ-излучение может инициировать процесс окислительной деструкции полимеров. Пластмассы, из которых изготавливаются изделия, эксплуатирующиеся в условиях прямого воздействия солнечного излучения или испытывающие на себе воздействие УФ-излучения, испускаемого соответствующими источниками света (лампами), в процессе эксплуатации могут подвергаться фотоокислительной деструкции. Для минимизации вероятности протекания подобных процессов фотоокислительной деструкции в полимерные материалы могут вводиться различные УФ-стабилизаторы или светостабилизаторы. В том случае, если пластмассовое изделие может быть непрозрачным, то для целей защиты этого изделия от действия излучения в полимерный материал могут вводиться пигменты и красители. Процесс фотоокислительной деструкции чаще всего инициируется на той поверхности полимерного материала, которая непосредственно испытывает воздействие излучения, однако затем процесс начинается происходить и в глубине материала.

1.10.3.9. Оптические отбеливатели

Многие полимеры обладают характерным желтоватым оттенком. Цвет таких материалов может быть изменен на более белый и яркий за счет увеличения интенсивности рассеяния этим материалом излучения, соответствующего диапазону синего спектра солнечного излучения (диапазон длин волн от 400 до 600 нм). Одним из вариантов решения этой проблемы является введение в материал добавки, которая будет поглощать УФ-излучение, падающее на материал (изделие), и параллельно будет испускать излучение с большей длиной волны (то есть с меньшей величиной энергии). Подобное явление называется флуоресценцией, а сами добавки, которые обеспечивают подобный эффект, — оптическими отбеливателями или флуоресцентными оптическими отбеливателями.

1.10.3.10. Пластификаторы

Пластификаторы вводятся в пластмассы для обеспечения и поддержания высокой упругости и гибкости материала. Для этих целей на практике чаще всего используются различного рода фталаты (эфиры фталевой кислоты). Молекулы этих соединений имеют достаточно малые размеры, а поэтому с течением времени эти молекулы могут «выпотевать», то есть мигрировать или экстрагироваться из пластмасс, в результате чего с течением времени пластмассы все же теряют в некоторой степени свою гибкость и упругость. С другой стороны, небольшие по

размеру молекулы могут не только удаляться из материала, но и могут поглощаться из окружающей среды. Поглощенные пластмассой молекулы могут также выступать в качестве пластификаторов. Примером такой ситуации является поглощение влаги полиамидами (нейлонами).

Молекулы пластификаторов увеличивают расстояние между отдельными макромолекулами полимера, а следовательно, можно ожидать, что в результате введения в материал пластификаторов значение коэффициента его проницаемости будет в некоторой степени повышаться. На рис. 1.24 представлена зависимость, характеризующая изменение значений коэффициента проницаемости пленки, полученной из ацетата целлюлозы, при увеличении содержания в ней пластификатора.

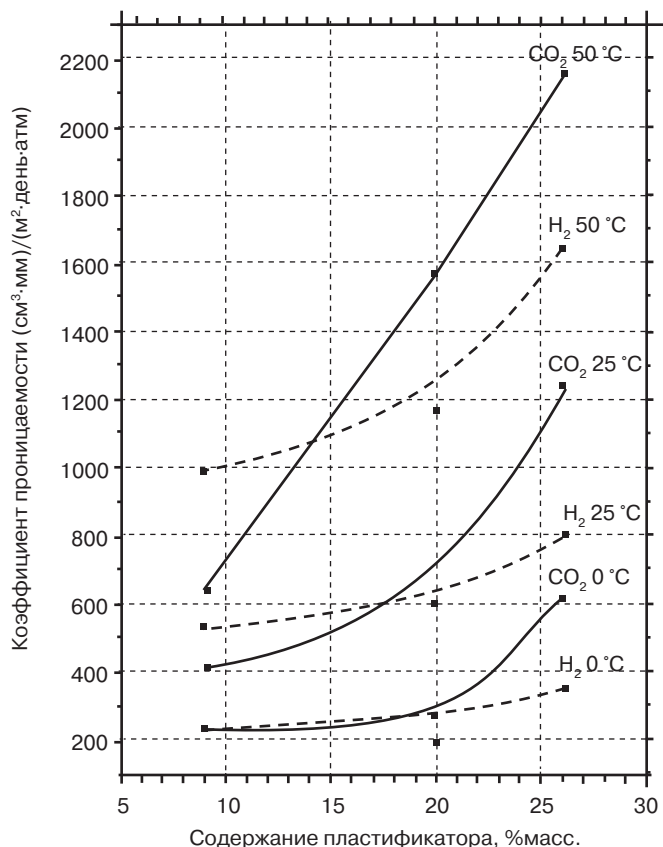


Рис. 1.24. Влияние содержания пластификатора на значение коэффициента проницаемости газообразного водорода и диоксида углерода через пленку, полученную из ацетата целлюлозы, при различных значениях температуры [14]

1.10.3.11. Пигменты, инертные наполнители, красители, слюда

Пигменты вводятся в пластмассы для придания им окраски, однако во многих случаях пигменты влияют и на физические характеристики материалов. Инертные наполнители чаще всего представляют собой довольно дешевые материалы, а следовательно, за счет введения подобных материалов в полимеры можно значительно снизить стоимость пластмассы. Красители представляют собой окрашивающие добавки, которые по своей химической природе значительно отличаются от пигментов. Слюда — это особая разновидность пигмента, за счет введения которого полимерному материалу можно придавать металлический блеск и глянец.

1.10.3.12. Связующие агенты

Наполнители вводятся в полимерные материалы для различных целей — снижение стоимости материала, упрочнение полимера или придание ему большей жесткости, а также придание ему огнестойкости (материал теряет возможность гореть даже после его целенаправленного поджога). Очень часто после введения в материал наполнителя в некоторой степени снижается величина относительного удлинения при разрыве полимерного материала, уменьшается гибкость и упругость полимера, а в некоторых случаях — еще и прочность материала (то есть способность материала сопротивляться разрушению). Это объясняется тем, что наполнители очень часто вводятся в полимеры в достаточно большом количестве. Одна из причин того, что при введении в материал наполнителей в некоторой степени могут ухудшаться его свойства, состоит в том, что в большинстве случаев полимеры и наполнители являются несовместимыми компонентами. Совместимость наполнителей и полимеров может быть улучшена за счет введения в материал дополнительных добавок — связующих агентов. В результате введения таких агентов повышается степень сродства полимера и наполнителя, частица наполнителя намного легче внедряется в полимерную матрицу, что, в конечном итоге, приводит к улучшению свойств окончательной смеси полимера и наполнителя, то есть к увеличению значения относительного удлинения при разрыве, повышению гибкости и упругости материала и т. д.

1.10.3.13. Термостабилизаторы

Один из факторов, который ограничивает возможность применения пластмасс (и пластмассовых изделий) в условиях воздействия повышенных температур состоит в том, что в таких условиях полимерные материалы не только размягчаются, но и подвергаются термической деструкции. Возможность протекания процессов термической деструкции может существенно ограничивать верхний предел температурного диапазона эксплуатации пластмассовых изделий. Термическая деструкция полимера может происходить и при значительно более низких температурах по сравнению с температурой, при которой происходит механическое разрушение образца полимерного материала. Возможность протекания процессов термической деструкции полимеров значительно снижается за счет введения в материалы термостабилизаторов. Учеными было предложено множество механизмов действия термостабилизаторов, однако в настоящей книге эти механизмы не рассматриваются.

1.10.3.14. Антистатические добавки (антистатики)

При введении в пластмассы антистатиков изменяются свойства материалов. В этом случае материал приобретает антистатические свойства, становится проводящим, а в некоторых случаях материал становится экранированным, то есть не испытывает негативного воздействия электромагнитного излучения. Для подобных целей на практике чаще всего используются углеродные волокна, мелкодисперсные электропроводные углеродные порошки, а также другие электропроводные материалы.

При трении двух поверхностей изделий, полученных, в частности, из органических веществ, указанные поверхности могут приобретать электрический заряд. Подобное явление называется трибоэлектризацией. Заряды статического электричества могут существенно изменять характер поведения пластмассовых изделий. Так, одним из примеров негативного влияния электростатического заряда является то, что заряженные таким образом поверхности могут более интенсивно притягивать к себе частички пыли. Одним из способов минимизации степени проявления подобного эффекта является использование антистатиков или антистатических добавок. По сути, указанное явление наблюдается, в основном, на поверхностях материалов,

однако при введении в материал, например, частиц электропроводного наполнителя, явление может наблюдаться во всей массе материала.

Уменьшить скорость накопления заряда статического электричества и увеличить электропроводность органических материалов можно различными способами. Чаще всего указанные цели достигаются за счет введения в материал:

- внешних антистатиков (поверхностный эффект);
- электропроводных наполнителей (поверхностный и объемный эффект);
- внутренних антистатиков (поверхностный эффект).

Внешние антистатиканы наносятся на поверхности пластмассовых изделий за счет использования каких-либо промежуточных сред. По своему поведению такие добавки напоминают немигрирующие скользящие добавки, а поэтому все особенности поведения (в том числе и ограничения применимости), которые характерны для немигрирующих скользящих добавок, присущи также и внешним антистатикам. Электропроводные наполнители при введении в органические материалы создают в массе материала на молекулярном уровне электропроводную сетку. Оба этих подхода можно реализовать в различных органических материалах, однако следует отметить, что подобные типы антистатиков на практике не приобрели широкого распространения.

Внутренние антистатиканы вводятся в массу органического материала, и с течением времени постепенно мигрируют на поверхность пластмассового изделия. Подобные материалы по своему поведению напоминают мигрирующие скользящие добавки (см. рис. 1.22).

Необходимость защиты элементов довольно чувствительной электроники и компьютерной техники от действия зарядов статического электричества при производстве, сборке, транспортировке и реализации заставляет производителей заниматься разработкой и усовершенствованием антистатических упаковочных материалов. Чаще всего такие материалы являются многослойными и включают довольно тонкую металлизированную пленку.

1.10.3.15. Антиоксиданты

Многие пластмассы в среде кислорода могут подвергаться деструкции. Подобные процессы деструкции или старения напоминают процессы коррозии (или окисления) необработанных металлических деталей (в частности, железа), поскольку в результате таких процессов пластмассы также приобретают желто-коричневую окраску и начинают постепенно расслаиваться, то есть постепенно теряют свою ценность. В результате деструкции полипропилена и полиэтилена в присутствии кислорода наблюдается процесс разрыва макромолекул полимеров, то есть полимерные цепочки разрываются на более короткие отрезки. В результате таких процессов ухудшаются физические свойства полимеров, а также снижается среднее значение молекулярной массы (длина макромолекул) материала, постепенно увеличивается значение показателя текучести расплава полимера. В конечном итоге поверхность деструктированного материала становится очень шероховатой, и может довольно интенсивно изнашиваться.

Процесс деструкции полимеров является естественным явлением, а поэтому полностью исключить протекание таких процессов на практике невозможно. Для минимизации воздействия кислорода на полимерные материалы ученые вводят в материалы стабилизаторы, которые позволяют сохранять окраску и физические свойства полимеров в течение более продолжительного периода времени. Такие стабилизаторы называются антиоксидантами. С помощью таких добавок на практике можно значительно увеличить сроки эксплуатации пластмассовых изделий (в соответствии с требованиями, предъявляемыми к этим изделиям).

Технологи на практике пользуются и многими другими добавками, которые также изменяют свойства пластмасс, однако упомянутые выше компоненты являются наиболее распространенными в промышленности.

1.11. Выводы

Основу большинства пленочных материалов составляют полимерные материалы. Как было упомянуто в главе, полимеры обладают целым комплексом уникальных свойств, многие из которых существенно влияют на проницаемость, величину коэффициента диффузии и растворимость, которую проявляют пленочные материалы. В настоящей главе не уделялось очень пристального внимания химической структуре всех полимеров, которые могут использоваться при получении пленок, емкостей (контейнеров) и мембран. Более подробная информация относительно химического строения полимеров будет представлена читателю в более поздних главах (начиная с главы 5), а в разделах указанных глав будут более подробно описываться свойства определенных полимеров.

Литература

1. McKeen L.W. The Effect of Temperature and Other Factors on Plastics. 2nd ed. William Andrew; 2008.
2. McKeen L.W. Permeability Properties of Plastics and Elastomers. 3rd ed. Elsevier; 2011.
3. http://en.wikipedia.org/wiki/Dendronized_polymers.
4. Stepto R.F.T. Dispersity in polymer science (IUPAC Recommendations 2009). Pure and Applied Chemistry 2009; 81:351–3.
5. Utracki L.A. Polymer Blends Handbook, vols. 1–2. Springer-Verlag.
6. Utracki L.A. Commercial Polymer Blends. Springer-Verlag.
7. Utracki L.A. Encyclopaedic dictionary of commercial polymer blends. Chem Tec Publishing. 1994.
8. Flick E.W. Plastics Additives – An industrial guide. 2nd ed. William Andrew Publishing/Noyes.
9. Pritchard G. Plastics Additives – An A-Z Reference. Springer-Verlag.
10. Choudalakis G. a. Gotsis, Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. European Polymer Journal 2009; 45:967–84.
11. Moggridge G. Barrier films using fakes and reactive additives. Progress. Organic Coatings 2003; 46:231–40.
12. This is a file from the Wikimedia Commons which is a freely licensed media file repository.
13. Matsumoto T., Horie S., Ochiuni T. Effect of molecular weight of ethylenes-vinyl alcohol copolymer on membrane properties. Journal Of Membrane Science 1981; 9:109–19.
14. Brubaker D.W. Kammermeyer K. Flow of Gases through Plastic Membranes. Industrial & Engineering Chemistry 1953; 45:1148–52.

2. Основные свойства пленок, полученных из пластмасс и эластомеров

В настоящей главе представлено краткое описание свойств полимерных пленок, полученных из материалов, характеристики которых будут представлены в последующих главах. Так, в частности, в настоящей главе описываются такие основные свойства материалов, как физические, механические, теплофизические, диэлектрические характеристики, а также свойство проницаемости пленок. При описании указанных свойств пленочных материалов автор предлагает читателю кратко ознакомиться с теоретическими сведениями, которые позволяют более детально понять природу и специфику свойств полимеров, а также ознакомиться с методами определения показателей указанных свойств. Во многих случаях автор поясняет влияние структуры различных полимеров на свойства пленочных материалов.

2.1. Измерение физических характеристик полимерных пленок

Измерение показателей многих физических свойств пленочных материалов очень часто проводится на таком же оборудовании и с помощью таких же методов, как и измерение показателей свойств образцов материалов, полученных литьем под давлением. Результаты измерения показателей физических свойств образцов пластмасс, полученных литьем под давлением, должны полностью повторять результаты измерений тех же параметров, проведенных с использованием пленочных образцов, однако в некоторых случаях эти результаты могут все же в некоторой степени отличаться, поскольку при производстве полимерных пленок материал может приобретать уникальную молекулярную структуру (а следовательно, и свойства), как это описывается в главе 1. Кроме того, имеется ряд физических факторов и параметров, которые существенно влияют на результаты измерений показателей физических свойств, в частности величина отношения площади внешней поверхности образца к его объему [1].

2.1.1. Относительная и абсолютная плотность

Плотность (абсолютная) материала — это масса единицы объема этого материала. Относительная плотность — это отношение массы единицы объема анализируемого материала, измеренной при температуре 23 °С, к такому же объему деионизированной воды. Очень часто производители пленочных материалов пользуются понятием «поверхностной плотности материалов» при определении характеристик своей продукции. Поверхностная плотность пленочных материалов — это отношение площади внешней поверхности отрезка пленки определенной толщины к массе этого отрезка. В метрических единицах измерения (система СИ) поверхностная

плотность выражается в $\text{м}^2/\text{кг}$, в британской системе измерения — в дюйм²/фунт. Для расчета значений указанного параметра можно использовать величину плотности материала, использованного при производстве пленки.

Один из возможных методов измерения плотности описывается в стандарте ASTM D792-08 «Стандартный метод измерения плотности и относительной плотности (удельного веса) пластмасс путем вытеснения жидкости» (*Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*). В стандарте ISO 1183–1:2004 «Пластмассы — Методы измерения плотности непористых пластмасс — Часть 1: Иммерсионный метод, измерение с помощью жидкого пикнометра и метод титрования» (*Plastics — Methods for determining the density of non-cellular plastics — Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method*) описываются аналогичные, но не полностью идентичные способы измерения плотности. В стандарте ASTM D792 определяется два возможных метода, которые могут использоваться для измерения плотности материалов — Метод А и Метод В. В Методе А в качестве среды, в которой производится измерение плотности, используется вода, а в Методе В — какая-либо другая жидкость. В Методе А при определении плотности образцы для испытаний сначала взвешиваются на воздухе, а затем погружаются в дистиллированную воду, температура которой составляет 23 °С. Для обеспечения полного погружения образца в воду в испытательных устройствах, при необходимости, могут использоваться грузики и проволока. На рис. 2.1 представлен общий вид типичного прибора, использующегося для измерения относительной плотности (удельного объема).



Рис. 2.1. Общий вид прибора, использующегося для измерения значений относительной плотности (удельного веса) (фотография представлена компанией *Testing Machines Inc.*)

Значения относительной и абсолютной плотности рассчитываются по уравнениям (1) и (2):

$$\text{Относительная плотность} = \frac{a}{((a + w) - b)}, \quad (1)$$

где a — масса образца материала, измеренная на воздухе; b — масса образца и груза (в том случае, если он используется) в воде; w — масса полностью погруженного в воду груза (в том случае, если он используется) и частично погруженной в воду проволоки.

$$\text{Абсолютная плотность} = \text{Относительная плотность} \cdot 0,9976. \quad (2)$$

Иногда образцы пластмасс могут каким-либо образом взаимодействовать с водой. В этом случае для измерения плотности материалов используется Метод В, определенный в стандарте *ASTM D792*. В Методе В измерение плотности материалов проводится не в воде, а в какой-либо другой жидкости. В этом случае при определении плотности материала учитывается также и плотность жидкости (d), в которой проводятся измерения, а значение плотности рассчитывается по уравнению:

$$\text{Относительная плотность} = \frac{a \cdot d}{((a + w) - b)}. \quad (3)$$

2.1.2. Стабильность размеров при нагревании

Стабильность размеров полимерных пленок при изменении внешних условий, в частности, очень важна для производителей, использующих упаковочные материалы, особенно если упаковочные материалы могут эксплуатироваться в условиях постоянного изменения внешней температуры. Для определения стабильности размеров пленочных материалов чаще всего используются следующие стандартные методы:

- Метод, описанный в стандарте *ASTM D1204-08* «Стандартный метод определения изменения линейных размеров нежестких (гибких) листовых и пленочных образцов термопластов при повышенной температуре» (*Standard Test Method for Linear Dimensional Changes of Nonrigid Thermoplastic Sheet or Film at Elevated Temperature*);
- Метод, описанный в стандарте *ISO 11501* «Пластмассы — Пленки и листовые материалы — Определение изменения размеров образцов при нагревании» (*Plastics — Film and sheeting — Determination of dimensional change on heating*).

В указанных стандартах описываются аналогичные методики. Пленочный материал разрезается на мерные отрезки (образцы) стандартного размера — 25 × 25 см. Обычно образцы для испытаний вырезаются из различных участков пленочного полотна (или листа) — часть образцов вырезаются из средней части полотна, а часть — вблизи кромок исходной пленки (рис. 2.2). Каждый полученный образец помечается маркером, при этом необходимо обязательно отметить направление основного потока полимера при получении этого пленочного полотна, то есть направление каландрования или экструзии (этот вопрос будет более подробно обсуждаться в главе 3). Кроме того, на образце необходимо отметить середину каждой из кромок (с помощью перманентного маркера). Полученные таким образом метки в дальнейшем будут использоваться для окончательного определения степени изменения размеров образцов после воздействия на них повышенных температур.

Следует отметить, что перед проведением непосредственных испытаний пленочные образцы должны обязательно кондиционироваться, т. е. выдерживаться при определенных условиях. Чаще всего для кондиционирования образцов их необходимо выдержать в течение минимум 40 ч при температуре 23 °C (73,4 F) и относительной влажности 50%.

Образцы помещаются на листы плотной бумаги, размер которых превышает размеры пленочных образцов, при этом на сами листы бумаги предварительно наносится небольшое количество порошкового талька. После этого образцы накрываются еще одним листом бумаги, на которую предварительно также наносится порошок талька. Листы бумаги скрепляются между собой канцелярскими скрепками, в результате чего формируется многослойная структура бумага/образец для испытания/бумага. Образцы располагаются горизонтально в печи, нагретой до заданной температуры. Продолжительность пребывания образцов в печи определяется природой анализируемого полимерного материала. При подобном методе не допускается располагать несколько испытательных образцов друг на друге. После окончания нагревания образцов в печи последние в течение 1 часа повторно кондиционируются при тех же условиях,

при которых они выдерживались перед испытанием. По прошествии указанного времени измеряются расстояния между нанесенными на образец метками, после чего определяется степень изменения линейных размеров образца по уравнению (4):

$$\text{Изменение линейных размеров (\%)} = \frac{(L_k - L_0)}{L_0} \cdot 100, \quad (4)$$

где L_k — окончательная длина (или ширина) образца в мм (дюймах), после испытания; L_0 — первоначальная длина (или ширина) образца в мм (дюймах).

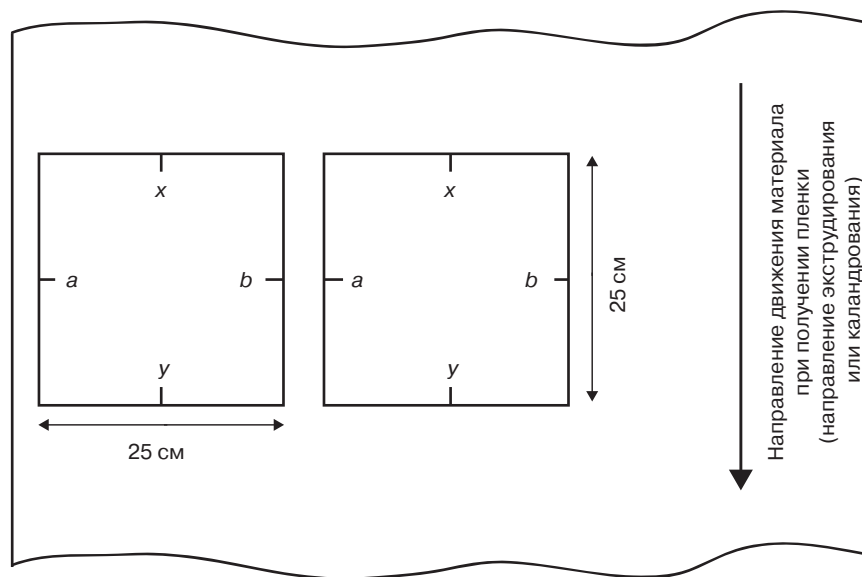


Рис. 2.2. Форма и размеры образцов для испытаний, использующихся при определении стабильности размеров пленок

Если рассчитанный таким образом показатель будет иметь отрицательное значение, то это означает, что под действием температуры пленочный образец подвергается усадке; если же показатель будет положительным, то это будет означать, что при нагревании пленка расширяется. Величина усадки материала в двух направлениях (направление экструдирования и поперечное направление) может в некоторой степени отличаться. Пленка, проявляющая одинаковые свойства в обоих направлениях — в направлении экструдирования (продольное направление, НЭ) и поперечном направлении (ПН), — является изотропной пленкой. Если же величина усадки (или расширения) пленки в двух указанных направлениях отличается, то такая пленка называется анизотропной.

2.1.3. Гигроскопичность материалов (набухание при поглощении влаги)

При поглощении (адсорбции) низкомолекулярных веществ, например, влаги, полимерные пленки могут изменять свою форму и размеры. Так, например, полиамиды (нейлоны) могут поглощать достаточно большое количество влаги. Метод, описанный в стандарте *ASTM F 1087-02(2009)* «Стандартный метод испытания прокладочных материалов на изменение их линейных размеров при поглощении влаги» (*Standard Test Method for Linear Dimensional Stability of a Gasket Material to Moisture*), используется для определения

способности прокладочных материалов поглощать влагу, однако этот же метод на практике очень часто применяется и для анализа пленочных материалов. В указанном методе, разработанном Американским обществом по испытаниям и материалам (*ASTM, American Society for Testing and Materials*), в качестве испытательных образцов используются полоски пленок шириной 2,53 см и длиной 20–30 см. Поскольку свойства пленочных материалов в различных направлениях могут в некоторой степени различаться, то в большинстве случаев полоски вырезаются из пленочных полотен в двух направлениях — в направлении экструдирования, и в поперечном направлении. Перед испытанием образцы обычно кондиционируются при относительной влажности 50%, после чего измеряется исходная длина образцов. Для определения способности пленок поглощать воду в условиях повышенной влажности испытательные образцы, т. е. кондиционированные полоски пленок, предварительно помещают в деионизированную воду и выдерживают в ней в течение 22 ч. Для определения способности пленок поглощать воду в условиях относительно невысокой влажности полоски пленок предварительно высушиваются в печи (термошкафу) горячим воздухом, нагретым до температуры 100 °С. Для расчета степени изменения линейных размеров образцов при поглощении влаги пользуются уравнением (4).

2.1.4. Остаточная усадка/релаксация деформации

Величина остаточной усадки (также называется степенью релаксации деформации или термической усадкой) определяется при нагревании пленок до относительно высоких значений температуры. В результате нагревания пленка в некоторой степени подвергается усадке, что объясняется протеканием процессов релаксации деформации и внутренних напряжений, возникающих при производстве пленки или при ее последующей обработке. После снятия внутренних напряжений при определенной повышенной температуре, образец пленки перестает изменять свои размеры (т. е. больше не усаживается) даже при дальнейшем нагревании, поскольку в массе материала произошли процессы релаксации напряжений и деформации. Для определения величины остаточной усадки пленочных материалов на практике используется метод, описанный в стандарте *ASTM D2305-10* «Стандартные методы испытания полимерных пленок, используемых для целей электроизоляции» (*Standard Test Methods for Polymeric Films Used for Electrical Insulation*).

2.1.5. Коэффициент термического расширения

Метод определения величины коэффициента термического расширения описывается в стандарте *ASTM D696-08* «Стандартный метод измерения коэффициента линейного термического расширения образцов пластмасс в диапазоне температур от –30 до 30 °С с помощью дилатометра с кварцевым стеклом» (*Standard Test Method for Coefficient of Linear Thermal Expansion of Plastics Between –30 and 30 °C with a Vitreous Silica Dilatometer*). Величина коэффициента линейного термического расширения (α) образца с первоначальной длиной L_0 при нагревании его от температуры T_1 до температуры T_2 определяется по уравнению:

$$\alpha = \frac{(L_2 - L_1)}{L_0 \cdot (T_2 - T_1)} = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T}, \quad (5)$$

где L_1 и L_2 — значения длины образца при температурах T_1 и T_2 соответственно; значение коэффициента α определяется за счет деления величины линейного расширения определенного участка образца (относительное удлинение при нагревании) на величину изменения температуры.

2.1.6. Внешний вид: цвет, матовость и глянец

2.1.6.1. Цвет

Методы оценки цвета и окраски материалов являются достаточно сложными и, порой, довольно субъективными. Ниже представлено краткое описание только некоторых методов. Для получения более подробной информации о других способах оценки окраски можно воспользоваться дополнительной литературой [2, 3]. Для анализа окраски образца необходимо наличие трех элементов: источник света, непосредственно объект наблюдения, а также наблюдатель (или соответствующий прибор).

В качестве источника света используются реальные физические источники света, такие как солнце или различного рода лампы. Различные источники света отличаются по длине волны испускаемого ими излучения, т. е. по величине энергии этого излучения. При оценке цвета различных пленочных образцов и образцов других материалов используют следующие наиболее типичные источники света:

A	Лампа накаливания
C	Усредненный дневной солнечный свет
D65	Полуденный солнечный свет
F2	Холодное белое флуоресцентное излучение
U30	Ультралюминесценция

Для обеспечения воспроизводимости результатов испытаний все источники света, используемые в соответствующих методах, подвергаются классификации, то есть на практике используются стандартные источники с определенными количественными параметрами испускаемого излучения.

Объект, на который падает свет, взаимодействует с этим излучением. Любое тело может либо поглощать, либо отражать свет или его отдельные спектры. Свет может отражаться от тела как от зеркала, а может рассеиваться в различных направлениях. Диффузное или рассеянное отражение наблюдается в том случае, если отдельные пучки света отражаются от поверхности объекта в различных направлениях. Некоторая часть света может проходить через исследуемый образец. Таким образом, при оценке цвета пленочного материала необходимо количественно измерить интенсивность отраженного и проходящего через образец света.

В качестве наблюдателя может, в частности, выступать сам человек, который воспринимает цвет исследуемых объектов своими глазами. В глазах человека содержатся светочувствительные структуры, называемые колбочками, которые позволяют человеку различать красные, зеленые и голубые оттенки анализируемых объектов. Глаза человека могут по-разному воспринимать излучение с различной длиной волны. Наблюдатель должен иметь способность производить количественную оценку цвета исследуемого объекта. За счет проведения ряда экспериментов учеными был разработан и предложен стандартный наблюдатель, который представляет собой устройство, воспринимающее красные, зеленые и голубые оттенки цвета как среднестатистический человек. Стандартный наблюдатель был назван учеными *CIE 1931 2°* (МКО 1931 2°), поскольку он был разработан специалистами Международной Комиссией по освещению (МКО, *CIE, International Commission on Illumination*) в 1931 г. с использованием зоны обзора шириной в 2°. Впоследствии в 1964 г. ученые провели еще ряд экспериментов и использовали в своей работе стандартный наблюдатель с зоной обзора шириной в 10°. Таким образом был разработан стандартный наблюдатель *CIE 1964 10°* (МКО 1964 10°).

На рис. 2.3 представлены математические зависимости, которые определяют степень восприятия света с различной длиной волны человеческим глазом: кривая z соответствует восприятию голубого цвета (то есть активности соответствующих колбочек), x — красного цвета, а y — зеленого цвета.

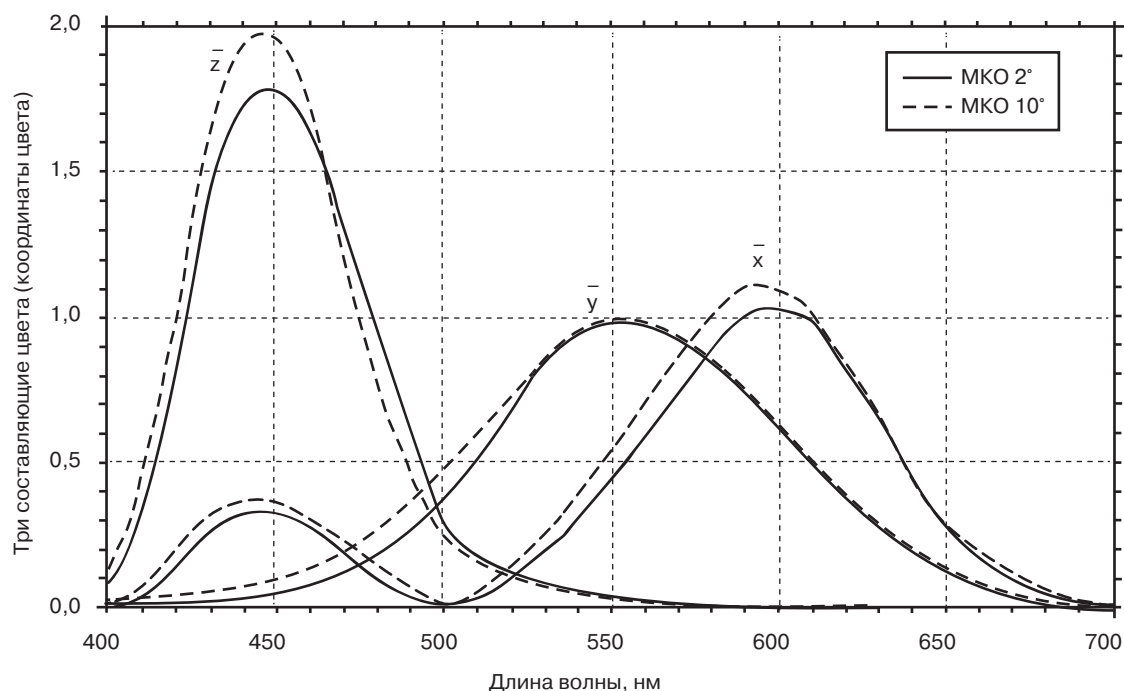


Рис. 2.3. Кривые, характеризующие стандартные наблюдатели с зоной обзора шириной в 2° и 10°

Если использовать эти понятия применительно к конкретному прибору, то по соответствующей шкале можно получить координаты цвета МКО (*CIE Tristimulus XYZ*). Значения отдельных координат рассчитываются по следующим выражениям:

$$X = \int (R \text{ или } T) \times \text{показатель источника света} \times x\text{-фактор стандартного наблюдателя},$$

$$Y = \int (R \text{ или } T) \times \text{показатель источника света} \times y\text{-фактор стандартного наблюдателя},$$

$$Z = \int (R \text{ или } T) \times \text{показатель источника света} \times z\text{-фактор стандартного наблюдателя},$$

где R — коэффициент отражения света, %; T — коэффициент пропускания света, %.

Сумма значений определяется по всему оптическому спектру, в котором соответствующий прибор может воспринимать излучение.

Существуют и другие шкалы, с помощью которых можно определять координаты соответствующих цветов, например, шкала Хантера (*Hunter*) L, a, b , а также шкала (цветовое пространство) МКО (*CIE*) $L^*a^*b^*$, однако все они являются производными, поскольку координаты на этих шкалах могут быть вычислены по координатам, полученным по шкале цвета XYZ. Преимуществами двух указанных шкал является то, что с помощью них можно более наглядно и более понятно представить соответствующую информацию, как это показано на рис. 2.4.

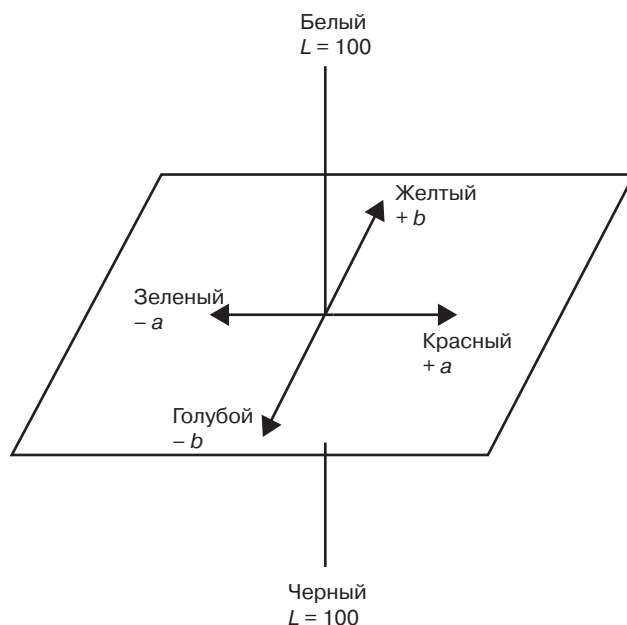


Рис. 2.4. Наглядное представление координаты оттенка с использованием цветовой шкалы Хантера L , a , b

При использовании равномерной цветовой шкалы различные точки, располагающиеся в пространстве и характеризующиеся различными координатами, соответствуют различным цветам и оттенкам. При использовании шкалы Хантера L , a , b цветовое пространство, представленное на рис. 2.4, имеет форму куба. В этой системе координат ось L располагается снизу вверх, то есть вертикально. Максимальное значение по этой шкале L составляет 100. Эта точка соответствует белому цвету. Минимальное значение по шкале L составляет 0. Точка с такой координатой соответствует черному цвету. Значения же, откладываемые по осям a и b , не имеют каких-либо пределов и ограничений. Положительные значения, откладываемые по оси a , соответствуют красному цвету, а отрицательные значения — зеленому цвету. Положительные значения, откладываемые по оси b , соответствуют желтому цвету, а отрицательные значения — голубому цвету.

Очень часто на практике важным показателем материалов является изменение их окраски (цвета), например, при старении. Подобные изменения можно количественно описать изменением координаты точки на цветовой шкале, т. е. параметрами ΔL , Δa и Δb .

Цветовая шкала Хантера L , a , b и соответствующее цветовое пространство было разработано учеными в 1950–60-х гг. [4]. Шкала $CIE L^*a^*b^*$, аналогичная шкале Хантера L , a , b , была разработана в 1964 г. В последнее время шкала $CIE L^*a^*b^*$ приобрела особую популярность среди специалистов. Как было упомянуто выше, координаты цветов в двух последних системах координат можно выразить через координаты, определенные в пространстве XYZ , однако следует понимать, что формулы перевода координат для двух последних шкал в некоторой степени различаются.

Формулы перевода координат цветов, определяемых по трехцветной шкале $CIE XYZ$, в координаты, соответствующие шкале Хантера L , a , b , представлены в уравнениях (6–8).

$$L = 100 \sqrt{\frac{Y}{Y_n}}, \quad (6)$$

$$a = K_a \left(\frac{X/X_n - Y/Y_n}{\sqrt{Y/Y_n}} \right), \quad (7)$$

$$b = K_b \left(\frac{Y/Y_n - Z/Z_n}{\sqrt{Y/Y_n}} \right), \quad (8)$$

где X , Y и Z — координаты оттенка (цвета) в трехцветной системе координат CIE ; X_n , Y_n и Z_n — координаты источника цвета в трехцветной системе координат; Y_n равняется 100,00; X_n и Z_n — представляются в соответствующих таблицах; K_a и K_b — коэффициенты цветности источника света, значения которых представлены в табл. 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1. Параметры перевода координат цвета из системы Хантера L , a , b в систему $CIE XYZ$ (стандартный наблюдатель $CIE 2^\circ$ (МКО 2°))

Источник света	X_n	Z_n	K_a	K_b
<i>A</i>	109,83	35,55	185,20	38,40
<i>C</i>	98,04	118,11	175,00	70,00
<i>D65</i>	95,02	108,82	172,30	67,20
<i>F2</i>	98,09	67,53	175,00	52,90
<i>TL4</i>	101,40	65,90	178,00	52,30
<i>UL3000</i>	107,99	33,91	183,70	37,50
<i>D50</i>	96,38	82,45	173,51	58,48
<i>D60</i>	95,23	100,86	172,47	64,72
<i>D75</i>	94,96	122,53	172,22	71,30

Таблица 2.2. Параметры перевода координат цвета из системы Хантера L , a , b в систему $CIE XYZ$ (стандартный наблюдатель $CIE 10^\circ$ (МКО 10°))

Источник света	X_n	Z_n	K_a	K_b
<i>A</i>	111,16	35,19	186,30	38,20
<i>C</i>	97,30	116,14	174,30	69,40
<i>D65</i>	94,83	107,38	172,10	66,70
<i>F2</i>	102,13	69,37	178,60	53,60
<i>TL4</i>	103,82	66,90	180,10	52,70
<i>UL3000</i>	111,12	35,21	186,30	38,20
<i>D50</i>	96,72	81,45	173,82	58,13
<i>D60</i>	95,21	99,60	172,45	64,28
<i>D75</i>	94,45	120,70	171,76	70,76

Аналогичные формулы применяются также и для перевода значений координат по трехцветной шкале в координаты по шкале $CIE L^*a^*b^*$ [5].

2.1.6.2. Оценка глянца

Глянец — это мера относительного блеска поверхности пленочных материалов. От чего же зависит степень глянца поверхности пленочных материалов? Степень глянца поверхности прежде

всего определяется природой полимерного материала, а также гладкостью (шероховатостью) ровностью этой поверхности. Гладкость же поверхности зависит не только от состава материала, из которого получается пленка, но и от способа производства этой пленки. Прозрачные пленки обладают двумя отражающими поверхностями.

Измеритель блеска (блескомер, глянцемер) используется для оценки степени зеркального отражения излучения от поверхности пленочного материала. Неполяризованный белый свет концентрируется и направляется с помощью конденсорной линзы через отверстие, расположенное в фокальной плоскости линзы, расположенной у источника света. Отраженный от поверхности исследуемого материала луч впоследствии собирается приемной линзой. Интенсивность излучения (собранного луча света) измеряется при помощи фотодетектора. При оценке степени глянца излучение обычно направляется под определенным углом по отношению к поверхности исследуемого образца. Так, обычно угол падения излучения на поверхность пленочного материала составляет 20°, 60° или 85°. Поверхности, характеризующиеся низкой степенью глянца, рекомендуется анализировать при более высоком значении угла падения излучения, то есть 85°.

Типичные методы оценки степени глянца описываются в следующих стандартах:

- Стандарт *ASTM D2457-08e1* «Стандартный метод оценки зеркальности и степени глянца образцов полимерных пленок и жестких пластмасс» (*Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics*);
- Стандарт *ISO 2813:1994* «Лаки и краски. Оценка зеркальности и степени глянца неметаллических лакокрасочных пленок (покрытий) при падении излучения под углом 20°, 60° и 85° по отношению к поверхности пленки» (*Paints and varnishes. Determination of specular gloss of non-metallic paint films at 20°, 60° and 85°*);
- Стандарт *DIN 67530* «Использование рефлектометра в качестве инструмента для оценки степени глянца плоских поверхностей лакокрасочных покрытий и образцов пластмасс» (*Reflectometer as a means for gloss assessment of plane surfaces of paint coatings and plastics*).

Для достижения высокой степени глянца поверхности последняя должна быть очень ровной и гладкой. Поверхностные дефекты пленочных материалов могут обуславливаться нарушениями технологических параметров, используемых при производстве пленок. Кроме того, следует отметить также и то, что при чрезмерной вытяжке пленки (ориентации) с целью ее упрочнения обычно происходит снижение степени глянца ее поверхности. Пленки, полученные рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом), обычно характеризуются более низкой степенью глянца. Это объясняется тем, что на линии кристаллизации при получении пленочного рукава полимерный материал начинает кристаллизоваться, в результате чего повышается степень шероховатости поверхности пленки. В результате быстрой кристаллизации пленки, которая происходит при нагнетании охлажденного воздуха на поверхность пленочного рукава, наблюдается уменьшение размеров отдельных кристаллов полимеров и, как следствие, улучшение глянца поверхности пленочного материала. Пленки, получаемые методом плоскощелевой экструзии, после выхода из экструдера проходят через охлаждаемые валки каландра. Степень кристаллизации материала минимизируется за счет обеспечения достаточно быстрого охлаждения пленочного полотна на отполированных поверхностях охлаждаемых валков, в результате чего достигается высокая степень глянца поверхности пленки. Пленки, получаемые плоскощелевым методом, характеризуются более высокой степенью глянца, однако пленки, получаемые рукавным методом, имеют несколько более низкую стоимость. На качество поверхности пленочного материала, помимо прочего, влияют также и реологические характеристики полимера, из которого изготавливается эта пленка.

2.1.6.3. Оценка матовости пленок

Матовость — это способность пленки рассеивать свет при прохождении его через всю толщину этой пленки. Таким образом, матовость — это свойство, присущее всей массе пленочного

материала. Матовость пленки увеличивается при увеличении степени кристалличности полимерного материала, в случае наличия в пленке оптических дефектов, раковин («рыбьих глаз»), частичек примесей (загрязнителей), распределенных частичек пигментов, гель-фракций, а также в случае наличия в массе материала нескольких фаз (например, при использовании смесей полимеров в качестве сырья для производства пленок). В том случае, если пленка будет обладать высокой матовостью, то через нее нельзя будет четко рассмотреть любой объект. Это объясняется тем, что падающий на матовую пленку свет не только проходит, но и частично рассеивается ею в различных направлениях, т. е. наблюдатель может видеть только часть падающего на пленку света. Матовость пленок может быть уменьшена за счет введения в полимерный материал нуклеирующих агентов, которые уменьшают размеры образующихся в полимерах кристаллов.

Методы оценки матовости пленок описываются в стандартах:

- Стандарт *ASTM D1003-11* «Стандартный метод оценки матовости и измерения коэффициента пропускания прозрачных пластмасс» (*Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics*);
- Стандарт *ISO 14782* «Пластмассы. Оценка матовости прозрачных материалов» (*Plastics — Determination of haze of transparent materials*).

2.1.7. Коэффициент трения

Действие сил трения не всегда является таким уж очевидным. Наглядно продемонстрировать действие сил трения можно, например, за счет рассмотрения случая перемещения двух блоков, расположенных на какой-либо плоской поверхности (2.5).

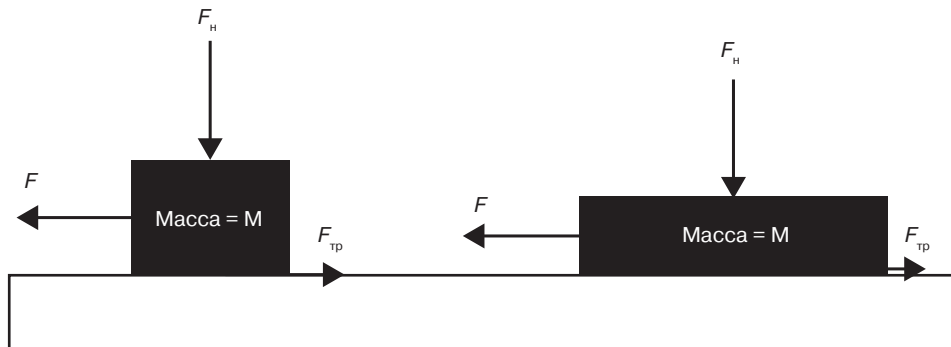


Рис. 2.5. Наглядное изображение сил трения

Оба представленных на рисунке блока (тела) имеют одинаковую массу и одинаковую шероховатость поверхности. Площадь поверхности соприкосновения правого тела с плоскостью вдвое превышает значение площади соприкосновения левого тела. К каждому блоку прилагается одинаковая вертикальная (нормальная) сила F_n . Оба тела приводятся в движение (скольжение) за счет приложения к ним одинаковой по величине силы F , действующей в горизонтальном направлении. Возникающая в этом случае сила трения $F_{тр}$ препятствует перемещению тела по поверхности. Для многих удивительным покажется тот факт, что $F_{тр}$ в случае обоих указанных тел имеет одинаковую величину, даже несмотря на то, что значения площади соприкосновения этих тел с горизонтальной поверхностью различаются. Значение $F_{тр}$ зависит лишь от величины приложенной к телу нормальной силы F_n , действующей в вертикальном направлении. Величину силы трения можно рассчитать по уравнению (9):

$$F_{\text{тр}} = \mu \cdot F_{\text{н}}, \quad (9)$$

где μ — коэффициент трения.

Коэффициент трения — это параметр, который определяется природой материалов, из которых изготовлено тело и поверхность, на которой располагается это тело. Для большинства комбинаций материалов значение μ составляет приблизительно 0,5, однако всегда следует помнить, что, к сожалению, не для всех пар материалов μ имеет именно такое значение. Кроме того, следует отметить, что μ имеет постоянное значение только при определенных, заданных внешних условиях. При изменении скорости перемещения тела или температуры окружающей среды значение μ может также изменяться. Фактически, для каждой пары материалов можно выделить по два различных μ . Коэффициент трения покоя (статический коэффициент трения) ($\mu_{\text{ст}}$) определяется величиной силы, которую необходимо приложить к первоначально неподвижному телу для начала его перемещения. Для уже перемещающегося тела выделяют понятие динамического коэффициента трения ($\mu_{\text{д}}$) — это сила, которую необходимо прикладывать к телу для поддержания его перемещения. Динамический коэффициент трения в литературе иногда называется кинетическим коэффициентом трения.

Перемещающиеся друг относительно друга тела контактируют не по всей поверхности, по которой они соприкасаются друг с другом. Даже самые гладкие поверхности характеризуются некой степенью шероховатости на микроскопическом уровне, (рис. 2.6). В месте соприкосновения двух тел последние контактируют между собой только по относительно небольшим выступам шероховатости поверхностей этих тел. Подобные выступы позволяют грузам находиться на каких-либо поверхностях и не скатываться с них. При воздействии на поверхность тела (в частности пластмассового) каким-либо грузом подобные выступы начинают деформироваться (упругая (обратимая) и пластическая (необратимая) составляющая деформации). При определении или измерении площади контакта двух тел на практике получается величина, которая не соответствует реальной площади контакта этих тел с трибологической точки зрения. Подобная «кажущаяся» площадь контакта существенно превосходит реальную площадь контакта тел.



Рис. 2.6. Схема контакта между телом (блоком) и плоской поверхностью на микроскопическом уровне

При перемещении тела по плоской поверхности выступы, находящиеся на поверхностях двух контактирующих тел, начинают тереться друг о друга, в результате чего и обеспечивается сопротивление перемещению, поскольку они скользят друг по другу и тем самым деформируют друг друга. Подобное сопротивление перемещению и обуславливается возникающей $F_{\text{тр}}$, величина которой определяется по уравнению (9).

Фрикционные свойства пластмасс значительно отличаются от фрикционных свойств металлов. Величина μ зависит от величины приложенной к телу нагрузки, от скорости его перемещения по плоской поверхности, а также от температуры окружающей среды (и контактирующих тел). На рис. 2.7 представлен пример зависимости значения μ , характерного для полиимида марки *Vespel SP21*, от величины температуры.

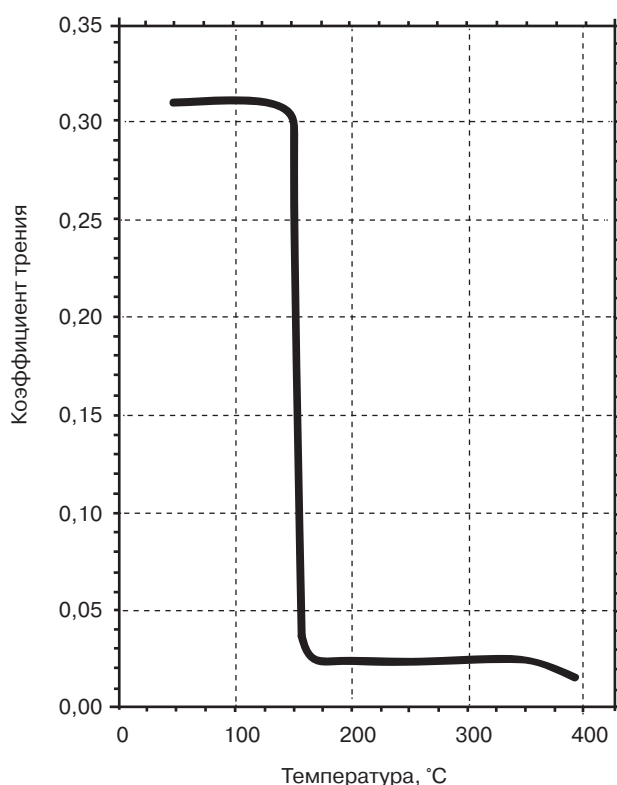


Рис. 2.7. Зависимость значения μ , характерного для полиимида *Vespel SP21*, от температуры (при перемещении полимерного образца по поверхности, изготовленной из стали со средним содержанием углерода)

Даже высокоармированные полимерные материалы характеризуются намного меньшей жесткостью по сравнению с металлами. Таким образом, поведение пластмасс, контактирующих с какими-либо поверхностями, некоторым образом отличается от поведения металлов, а следовательно, не описывается классическими законами, определяющими величину сил трения. При трении пластмассового тела о металлическую поверхность между контактирующими телами возникают адгезионные силы, а поверхность пластмассы в некоторой степени деформируется. В этом случае величина возникающих сил трения в большей степени определяется скоростью перемещения поверхностей относительно друг друга, а не величиной приложенной нагрузки. В случае анализа сил трения, возникающих в результате контакта образца термопластичного материала с металлической поверхностью, можно заметить, что при повышении величины нагрузки, приложенной к телу, величина фрикционных сил уменьшается. На рис. 2.8 представлена зависимость значения μ , характерного для политетрафторэтилена (ПТФЭ) (*Teflon*) от скорости перемещения контактирующих поверхностей друг относительно друга (скорость скольжения) и величины приложенной к телу нагрузки (давление).

Уникальной характеристикой большинства термопластичных материалов является то, что μ покоя, характерный для этих материалов, фактически имеет более низкое значение, чем μ_d . Это объясняется тем, что при перемещении большинства пластмассовых объектов по металлическим или пластмассовым поверхностям эти тела периодически приклеиваются, а периодически проскальзывают по поверхности, с которой они контактируют.

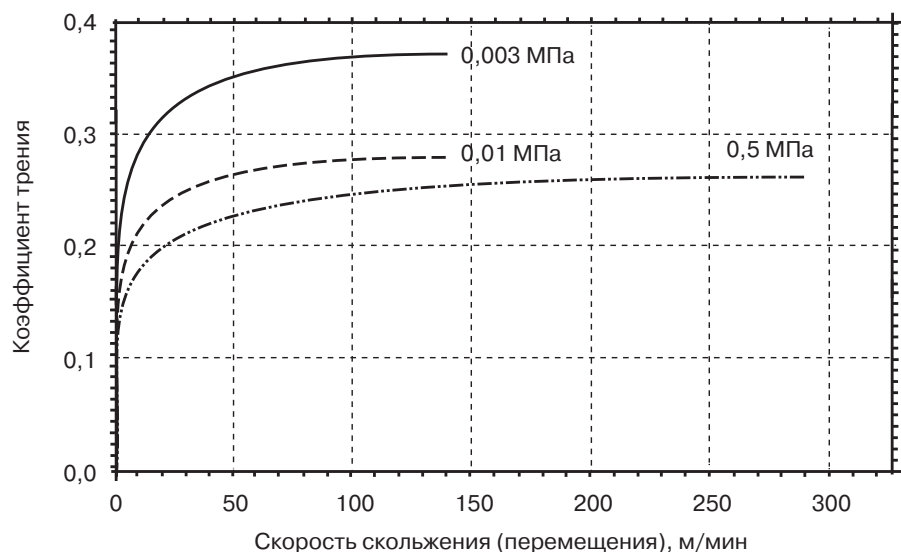


Рис. 2.8. Изменение значения μ , характерного для ПТФЭ, от скорости перемещения контактирующих поверхностей друг относительно друга и величины давления (при перемещении полимерного образца по поверхности, изготовленной из стали со средним содержанием углерода)

Большинство устройств, использующихся при испытаниях на износ (приборы для трибологических испытаний, трибомеры), могут использоваться и в качестве оборудования при проведении испытаний на трение, то есть при определении μ . Однако имеется ряд методов (и соответствующих приборов), которые применимы только для измерения значений μ . Как было упомянуто ранее, с помощью подобных приборов можно измерять значения статического (коэффициент трения покоя) и динамического μ .

При одном из наиболее простых методов измерения значений $\mu_{\text{ст}}$ стальной груз (блок) помещается на поверхность исследуемого материала. Пластина исследуемого материала размещается в такой установке под углом к горизонту. При проведении испытаний угол наклона исследуемой пластины постоянно повышается до тех пор, пока стальной груз не начинает соскальзывать по ней (рис. 2.9). Угол наклона, при котором фиксируется начало перемещения груза, используется впоследствии для расчета величины $\mu_{\text{ст}}$, которая вычисляется по уравнению (10). На рис. 2.10 представлен общий вид прибора, который используется на практике для определения значений $\mu_{\text{ст}}$.

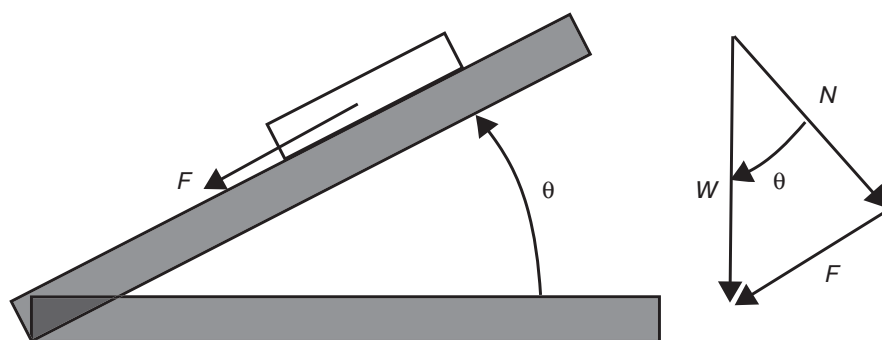


Рис. 2.9. Для определения величины $\mu_{\text{ст}}$ может использоваться установка с наклонной плоскостью

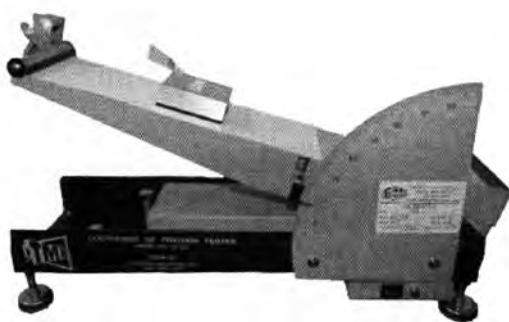


Рис. 2.10. Прибор с наклонной плоскостью, который на практике используется для определения величины $\mu_{\text{ст}}$ (фотография предоставлена компанией *Testing Machines Inc.*)

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{F}{N} = \mu_{\text{ст}}. \quad (10)$$

В случае полимерных пленок и листов при измерении значений $\mu_{\text{ст}}$ и $\mu_{\text{д}}$ чаще всего пользуются методом, описанным в стандарте *ASTM D1894-08* «Стандартный метод испытания, использующийся для определения значений статического и кинетического (динамического) коэффициента трения полимерных пленок и листов» (*Standard Test Method for Static and Kinetic Coefficients of Friction of Plastic Film and Sheet*). Подобный метод реализуется на испытательном оборудовании, оснащенном силовой рамой (см. раздел 2.2.1). На рис. 2.11 схематично представлено размещение образцов испытуемого материала при проведении подобного испытания.

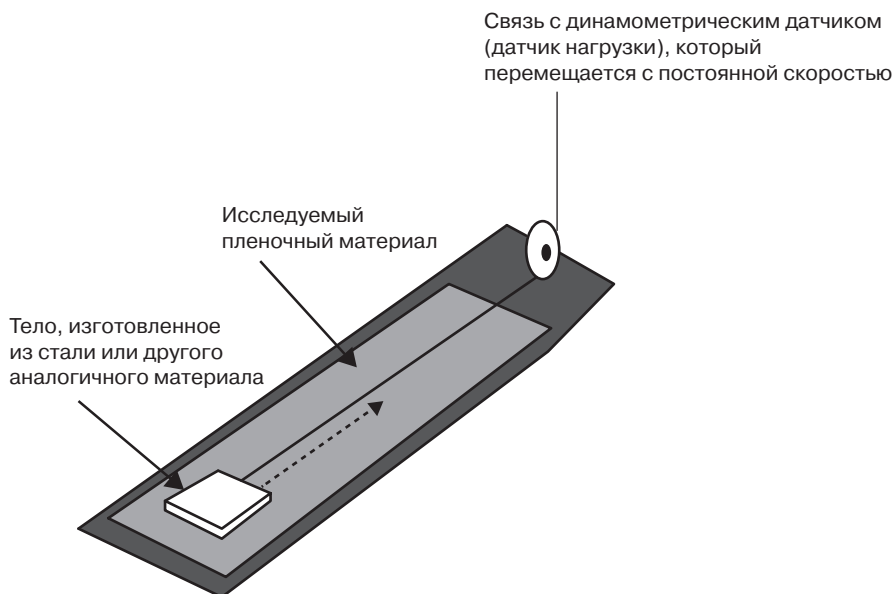


Рис. 2.11. Схема испытаний, проводимых на оборудовании, оснащенном силовой рамой (например, испытательная машина компании *Instron*), с помощью которой можно определить значения $\mu_{\text{ст}}$ и $\mu_{\text{д}}$ для полимерных пленок и листов

В лаборатории испытания на трение и износ зачастую осуществляются с использованием механизированных трибометров, при этом ученым удалось разработать огромное множество стандартизированных и нестандартизированных методов, с помощью которых можно определить трибологические характеристики материалов.

В реальных условиях эксплуатации прогнозировать поведение материалов при трении достаточно сложно по ряду причин:

1. Широкий диапазон комбинаций материалов, перемещающихся друг по другу, и шероховатости поверхности тел, изготовленных из этих материалов.
2. Возможность использования разнообразных смазок, которые влияют на интенсивность трения между телами.
3. Нелинейность зависимости между нагрузкой (контактным давлением), скоростью перемещения и μ .
4. Влияние температуры на значение μ и выделение тепла при трении двух тел друг о друга.

2.2. Механические испытания полимерных пленок

В последующих главах настоящей книги будут представлены таблицы и графические зависимости, в которых будут представлены свойства проницаемости и значения различных механических характеристик пленок, полученных из различных полимерных материалов. Значения многих, но не всех, показателей свойств зависят от температуры, величины относительной деформации, относительной влажности и других факторов. В настоящем разделе представлены некоторые стандартные методы, которые используются при определении показателей механических свойств. Более подробная информация относительно методов, которые используются для определения значений механических характеристик, представлена в настоящей главе.

Стандартные методы испытания обычно разрабатываются и публикуются специалистами двух организаций. Первой из этих организаций является *ASTM International*, которое называется также Американским обществом по испытаниям и материалам (*American Society for Testing and Materials*). Указанная организация публикует стандартизированные методы испытаний в виде стандартов *ASTM*. Второй является Международная организация по стандартизации (*International Organization for Standardization* или сокращенно *ISO*), которая также активно занимается подобной деятельностью. Указанные организации специализируются не только на разработке методов испытания пластмасс, но и занимаются разработкой технических стандартов для любых других сфер и отраслей промышленности. Стандарты обеих этих организаций используются специалистами повсеместно, однако следует отметить, что не всегда методы, описываемые в стандартах разных организаций, точно повторяют друг друга. Тем не менее, иногда стандарты *ASTM* и *ISO* точь-в-точь повторяют друг друга, но иногда в стандартах могут предусматриваться различные процедуры или различные условия испытаний, а следовательно, результаты, полученные с использованием методов, описанных в стандартах разных организаций, не всегда можно непосредственно сравнивать друг с другом. Очень часто показатели свойств, измеренные при использовании разных стандартов, могут иметь примерно одинаковые значения, однако чаще всего хотя бы в минимальной степени, но отличаются друг от друга.

Пластмассы, из которых изготавливаются пленки, могут использоваться и при производстве литевых изделий. Очень часто показатели свойств, которые указываются производителями пленок, фактически измеряются за счет испытания образцов, полученных методом литья под давлением из такого же материала, из которого изготавливается и пленочная продукция. Тем не менее, следует понимать, что при определении показателей свойств пленок и полимерных

материалов, из которых получают эти изделия, целесообразнее все-таки испытывать пленочные образцы, поскольку особенности методов получения пленок могут приводить к тому, что полимер будет образовывать в таких изделиях определенную молекулярную структуру, которая будет обладать какими-то особыми, уникальными свойствами. Более подробно методы получения пленок и влияние параметров процесса производства на свойства пленочной продукции представлены в главе 3. Однако иногда на практике не получается измерять значения определенных характеристик за счет испытания пленочных образцов. В этом случае результаты испытаний образцов, полученных из такой же марки полимера литьем под давлением, — это «лучше, чем вообще ничего».

2.2.1. Механические свойства при растяжении

Определение значений механических характеристик при растяжении производится за счет постепенного растяжения образца исследуемого материала и измерения максимальной нагрузки, которую может выдерживать исследуемый образец. Подобные испытания проводятся на специализированном оборудовании, в частности на универсальной машине для испытания материалов компании *Instron* (*Instron Universal Materials Testing Machine*). Перед проведением испытаний на растяжение необходимо обязательно измерить исходные размеры исследуемых образцов. Зная эту информацию, получаемые в результате испытаний значения нагрузки и деформации можно преобразовать, построив тем самым деформационную кривую, то есть кривую зависимости деформации от напряжения. По деформационной кривой можно получить большое количество очень важной информации. Методы испытания пластмасс на растяжение описываются в стандартах:

- Стандарт *ASTM D882-10* «Стандартный метод механических испытаний на растяжение тонких полимерных пленок и листов» (*Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheet*).
- Стандарт *ISO 527-3* «Пластмассы. Определение механических характеристик при растяжении. Часть 3: Условия испытаний пленок и листов» (*Plastics. Determination of tensile properties — Part 3: Test conditions for films and sheets*).
- Стандарт *JIS K 7127:1999* «Пластмассы. Определение механических характеристик при растяжении. Часть 3: Условия испытаний пленок и листов» (*Plastics. Determination of tensile properties. Part 3: Test conditions for films and sheets*).

На рис. 2.12 представлен общий вид универсальной машины для испытания материалов компании *Instron* (*Instron Universal Materials Testing Machine*), схема испытания образцов, полученных методом литья под давлением, и пленочных образцов, а также форма образцов для испытания. Зажимы, которые используются для удержания пленочных образцов, в некоторой степени отличаются от зажимов, изображенных на рис. 2.12. Кроме того, поверхности зажимов, соприкасающиеся с пленочными образцами, чаще всего прорезиниваются, что позволяет достаточно надежно удерживать в зажимах даже довольно тонкие пленки и не повреждать при этом образец для испытания. Отношение ширины образцов для испытаний к их толщине должно составлять, как минимум, 8:1. Если испытаниям подвергаются анизотропные материалы, то образцы вырезаются из первоначального полотна в двух направлениях — параллельно направлению экструдирования (НЭ, продольное направление), то есть в направлении ориентации материала, а также в перпендикулярном направлении (поперечное направление, ПН). С помощью указанной машины при испытании можно непосредственно получать деформационные кривые (кривые зависимости деформации от напряжения), подобные тем, которые были представлены на рис. 2.13. За счет анализа подобных деформационных кривых специалисты могут получить достаточно много полезной и очень важной информации о механических характеристиках полимерных материалов.

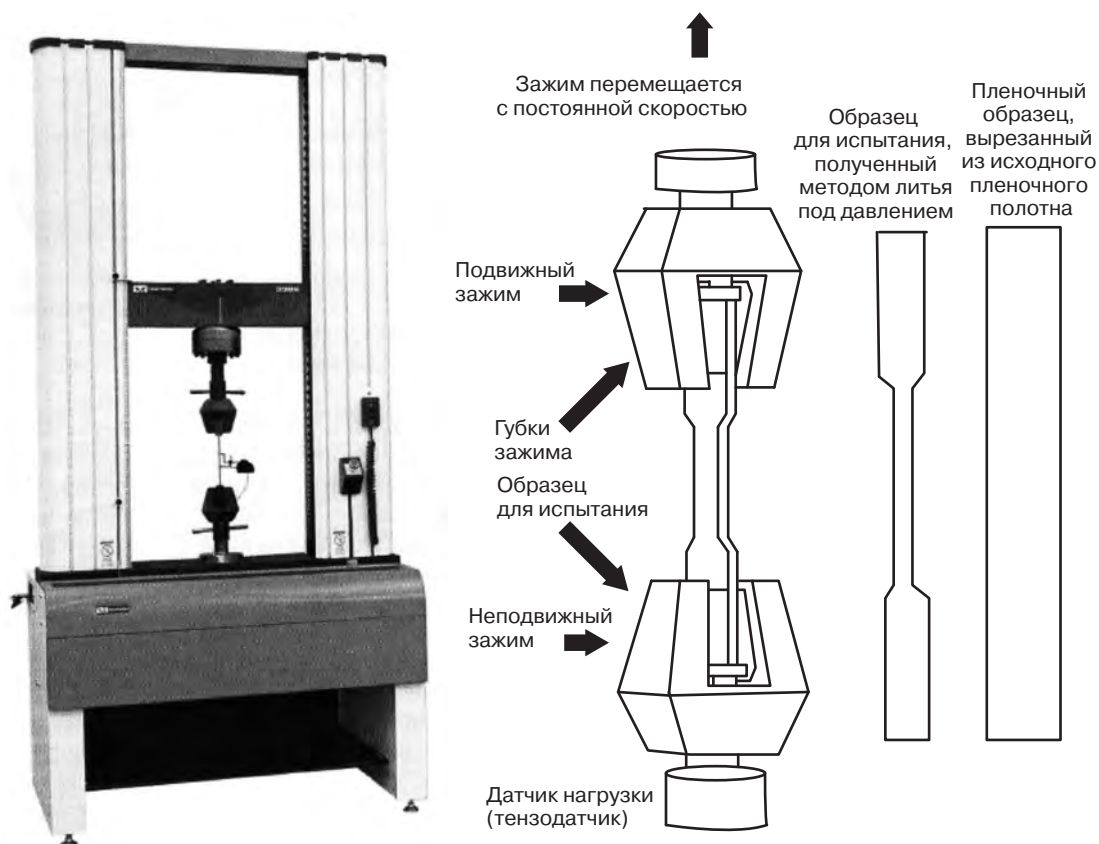


Рис. 2.12. Универсальная машина *Instron* для испытания материалов (фотография предоставлена компанией *Instron Corporation*)

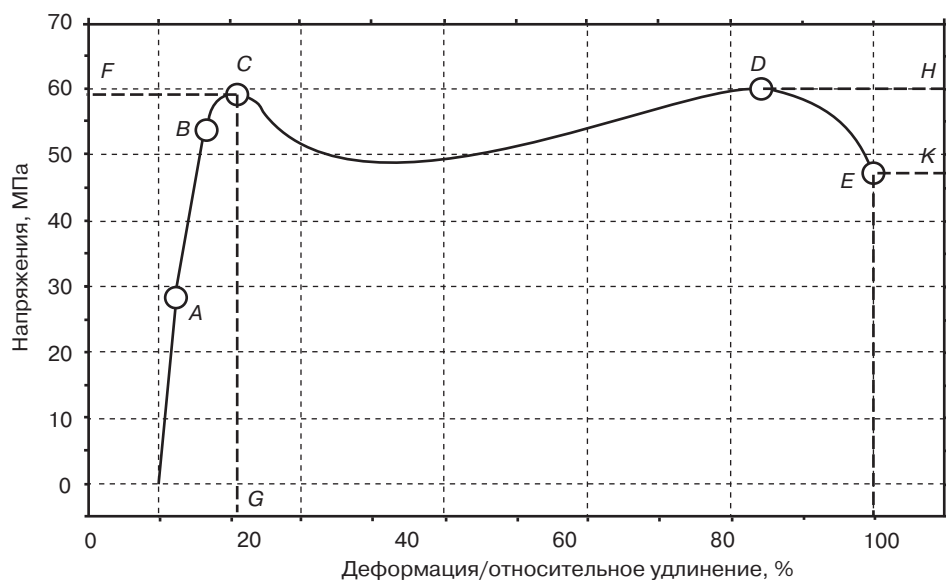


Рис. 2.13. Типичный вид деформационной кривой (кривая зависимости деформации от напряжения), на которой можно выделить ряд важных точек

На рис. 2.13 можно выделить ряд очень важных точек:

- Точка *A* называется пределом пропорциональности. Вплоть до точки *A* наблюдается линейная зависимости величины напряжений от величины относительной деформации.
- Точка *B* называется пределом упругости. До этой точки в образце проявляется только упругая, обратимая составляющая деформации, а после точки *B* образец начинает деформироваться необратимо.
- Точка *C* называется пределом текучести. После точки *C* материал начинает деформироваться без дополнительного приложения нагрузки.
- Точка *D* называется пределом прочности. В этой точке достигается максимальная величина напряжений на деформационной кривой.
- Точка *E* называется точкой разрыва.

В табл. 2.3 представлена информация относительно того, какие параметры можно определить по деформационной кривой, представленной на рис. 2.13.

Таблица 2.3. Механические свойства при растяжении, определяемые по деформационной кривой согласно стандарту *ASTM D882*

Характеристика	Определение
Относительное удлинение при разрыве	Соответствует величине относительного удлинения, при котором образец разрывается, точка <i>J</i> на рис. 2.13
Относительное удлинение при пределе текучести	Соответствует величине относительного удлинения, при котором образец начинает течь, точка <i>G</i> на рис. 2.13
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	Соответствует величине напряжений, при которой образец разрывается, точка <i>K</i> на рис. 2.13
Предел текучести	Соответствует величине напряжений, при которой образец начинает течь (образец продолжает удлиняться и деформироваться при постоянной величине напряжений), точка <i>F</i> на рис. 2.13
Прочность при растяжении	Величина растягивающих напряжений при заданной величине относительной деформации
Предельное значение растягивающих напряжений	Максимальное значение растягивающих напряжений, которые могут возникнуть в материале перед его разрушением, точка <i>H</i> на рис. 2.13
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	Отношение величины растягивающих напряжений к величине относительного удлинения образца материала в области упругой деформации (от нулевой точки до точки <i>B</i> на рис. 2.13) на деформационной кривой. «Тангенциальный» («касательный») модуль упругости определяется по углу наклона деформационной кривой в области упругой деформации. Очень часто этот параметр называется также модулем Юнга или просто модулем упругости
Момент сопротивления сечения (секундный модуль)	Показатель определяется по углу наклона линии, соединяющей нулевую точку и точку на деформационной кривой, соответствующую определенной величине относительного удлинения
Сопротивление разрыву	Величина энергии, которую необходимо передать единице объема образца для его разрушения при испытании на растяжение. Показатель определяется площадью поверхности под деформационной кривой

Большинство пластмасс при растяжении проявляют один из четырех возможных вариантов поведения. Таким образом, для всех пластмасс характерен один из четырех видов

деформационных кривых, представленных на рис. 2.14. Значения углов наклона деформационных кривых при реальных испытаниях и определении зависимости напряжений от деформации могут в некоторой степени отличаться, однако в любой главе настоящей книги читатель сможет увидеть, что все кривые, характерные для пластмасс, в большей или меньшей степени соответствуют одной из этих четырех форм.

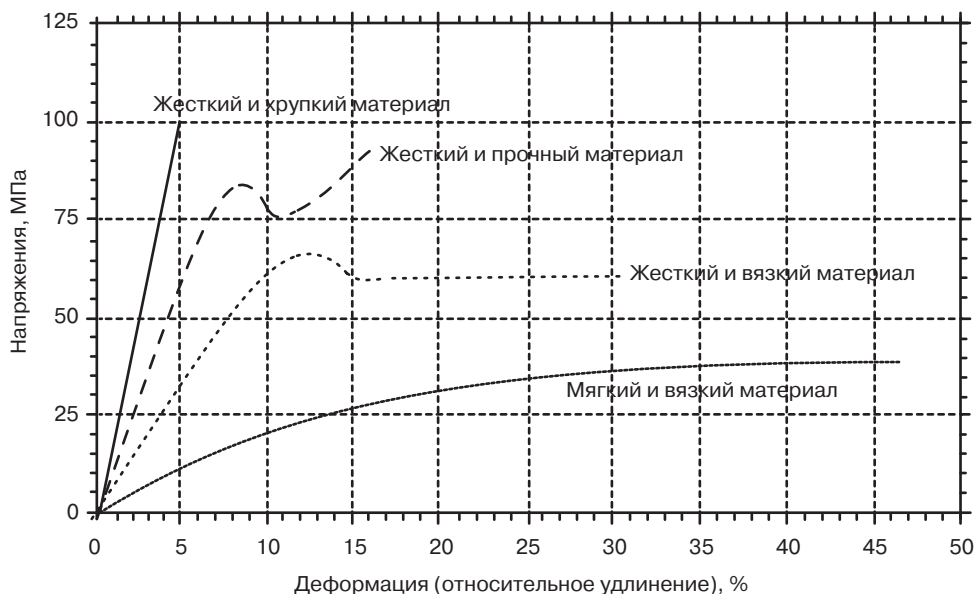


Рис. 2.14. Различные виды деформационных кривых, характерных для пластмасс

Жесткость пластмасс определяется усилием, которое необходимо приложить к исследуемому образцу для обеспечения его деформирования. Модуль упругости как раз и является мерой жесткости пластмасс. В случае образцов аморфных пластмасс, охлажденных до намного более низкой температуры по сравнению с $T_{ст}$, энергия нагружения расходуется на изгибание и растяжение (деформацию) связей в цепочке полимера, являющегося основой пластмассы. При нагревании до температуры стеклования $T_{ст}$ жесткость образцов аморфных пластмасс изменяется очень существенно. Значение модуля упругости в этом случае может снизиться даже на три порядка. При дальнейшем нагревании образцов полимерных материалов, между цепочками которых имеется небольшое количество поперечных связей, выше $T_{ст}$ значение модуля упругости и вовсе может уменьшиться до нуля. Однако в случае более высокомолекулярных полимеров, таких как полиметилметакрилат, макромолекулы могут сильно переплетаться между собой, что позволяет материалу сохранять на достаточно высоком уровне значение модуля упругости даже при нагревании его вплоть до температуры разложения. Такое же явление наблюдается также в случае сшитых полимеров, которые при нагревании также способны сохранять свою упругость. При этом следует помнить, что чем выше степень сшивки материала, т. е. чем большее количество поперечных связей образуется между полимерными цепочками, тем большим значением модуля упругости будет обладать материал.

В том случае, если материал является хотя бы частично кристаллизующимся, то это также может ограничивать подвижность молекулярных цепочек даже при температурах, превышающих $T_{ст}$, в результате чего увеличивается также и значение модуля упругости материала. При увеличении степени кристалличности материала, повышается и его жесткость. Некоторые

полимеры переходят в расплавленное (вязкотекучее) состояние в достаточно широком диапазоне температур. В этом случае значение модуля упругости может постепенно снижаться на всем этом температурном диапазоне вплоть до значения температуры плавления ($T_{пл}$). Упомянутые явления представлены на рис. 2.15, на котором:

- кривая *A* характерна для аморфного полимера со средним значением молекулярной массы;
- кривая *B* характерна для аморфного полимера с высоким значением молекулярной массы, а следовательно, макромолекулы такого полимера могут переплетаться между собой;
- кривая *C* характерна для сшитого материала с невысокой степенью сшивки;
- кривая *D* характерна для сшитого материала с высокой степенью сшивки;
- кривая *E* характерна для полимера с невысокой степенью кристалличности (частично кристаллизующийся полимер);
- кривая *F* характерна для полимера с высокой степенью кристалличности (кристаллический полимер).

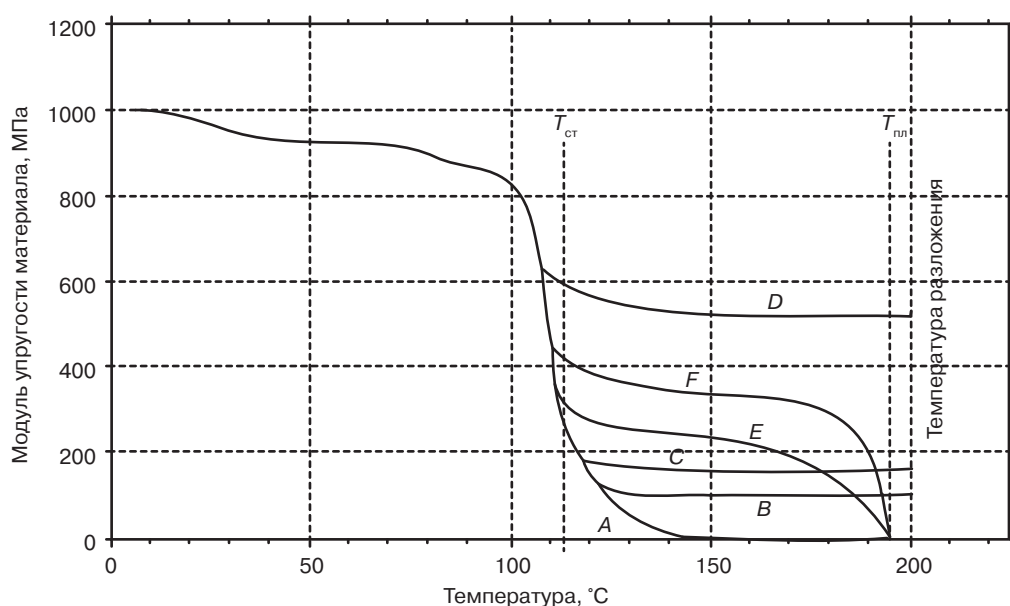


Рис. 2.15. Схематическое изображение кривых зависимости модуля упругости полимера от различных факторов

2.2.2. Механические свойства при изгибе

Для полимерных пленок ученые иногда определяют и механические свойства при изгибе, однако в большинстве случаев такие характеристики анализируются за счет испытания образцов, получаемых из этих полимеров методом литья под давлением. Условия испытаний при определении механических характеристик материалов при изгибе описываются в следующих стандартах:

- Стандарт *ASTM D790-03* «Стандартные методы определения механических характеристик материалов при изгибе, применяемые для неармированных и армированных пластмасс, а также материалов, использующихся в качестве электрической изоляции» (*Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*);

- Стандарт *ISO 178:2001* «Пластмассы. Определение механических характеристик при изгибе» (*Plastics. Determination of flexural properties*).

При определении механических характеристик при изгибе образец для испытания размещается на двух опорах (балка, закрепленная на двух концах), после чего к центру образца прилагается нагрузка, в результате чего образец начинает изгибаться (рис. 2.16). Обычно для проведения подобных испытаний используется универсальная испытательная машина *Instron*. Максимальные напряжения и деформация возникают на противоположной стороне образца, т. е. непосредственно под точкой приложения нагрузки. При подобных испытаниях рекомендуется использовать образцы длиной 80 мм, шириной 10 мм и толщиной 4 мм. Кроме того, при испытании на изгиб можно использовать и другие образцы, однако размеры их необходимо подбирать таким образом, чтобы отношение длины образца к его толщине составляло 20.

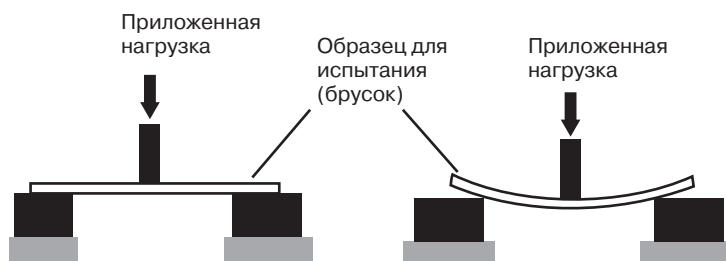


Рис. 2.16. Принцип проведения испытания на изгиб образцов полимерных материалов

2.2.3. Сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ)

Разработанный работниками Массачусетского Технологического Института (МТИ) метод испытания для определения сопротивления излому (*MIT Flex Test*) позволяет специалистам оценивать сопротивление материала усталостному разрушению (излому), которое может произойти под воздействием изгибающей нагрузки. Процесс усталостного разрушения пластмасс значительно более подробно рассматривается в другой книге этой же серии «Усталость и трибологические свойства пластмасс и эластомеров» [6]. Подобный метод испытания описывается в стандарте *ASTM D2176-69*. Указанный метод является стандартным методом испытания бумаги на износостойчивость (выносливость). Осуществляются подобные испытания на специальном испытательном оборудовании, разработанном специалистами МТИ. На рис. 2.17 представлена схема проведения испытания на указанном оборудовании. На рис. 2.18 представлена фотография оборудования, которое используется при проведении подобных испытаний. Один конец анализируемого образца полимерной пленки закрепляется в специальном зажимном приспособлении, которое очень быстро поворачивается относительно оси на угол 270° и возвращается в исходное положение. Второй конец пленочного образца подвергается действию постоянной по величине растягивающей нагрузки (т. е. находится в напряженном состоянии). Несмотря на то что стандартный метод, описанный *ASTM*, был разработан специально для испытания образцов бумаги, этот же метод может применяться и для испытания любых полимерных пленок. Очень часто этот метод используется для оценки полимерных материалов, используемых в качестве изоляции проводов и кабелей. Подобный метод может использоваться и для анализа влияния растягивающей нагрузки на долговечность пленочных материалов. Для моделирования реальных условий эксплуатации пленок перед проведением испытаний образцы могут подвергаться воздействию повышенной температуры

и/или химических реагентов, что позволяет более точно спрогнозировать сопротивление пленок разрушению при эксплуатации в реальных условиях. Срок службы при циклическом воздействии изгибающей нагрузки представляет собой количество циклов воздействия нагрузки, после которого происходит разрушение пленочного образца.

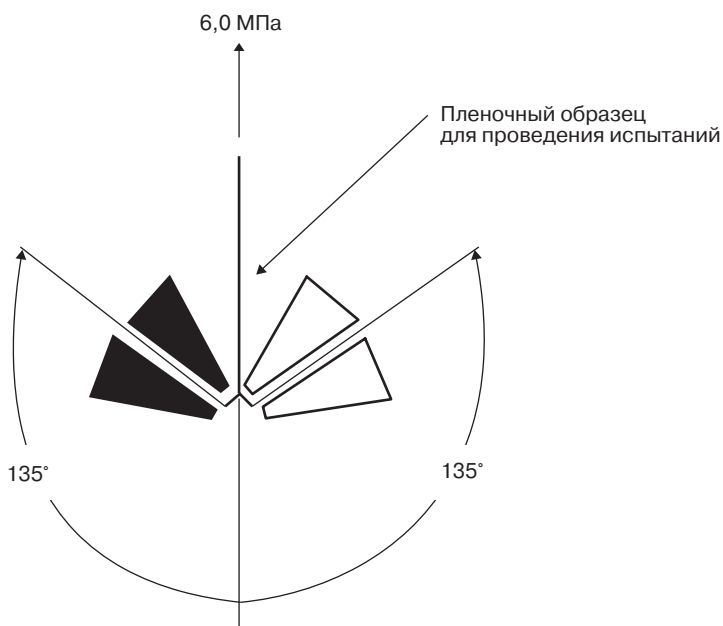


Рис. 2.17. Схема определения сопротивления излому при проведении испытаний на машине МТИ для определения срока службы при изгибе



Рис. 2.18. Машина МТИ для определения срока службы при изгибе (фотография предоставлена компанией *Testing Machines Inc.*)

2.2.4. Прочность на прокол

Сопротивление прокалыванию, характерное для пленок упаковочного назначения, очень часто вызывает особый интерес у потребителей пленочной продукции. Существует несколько стандартных методов, которые используются для оценки прочности пленок на прокол (на пробой).

2.2.4.1. Высокоскоростное испытание на прокол

Высокоскоростное испытание на прокол проводится согласно методу, описанному в стандарте *ASTM D7192-08* «Высокоскоростное испытание полимерных пленок на прокол с использованием датчиков нагрузки и перемещения» (*High Speed Puncture Properties of Plastic Film Using Load and Displacement Sensors*). На рис. 2.19 представлено схематическое изображение приспособления, которое используется при проведении подобного испытания на универсальной испытательной машине *Instron*. При проведении высокоскоростных испытаний на прокол обычно используются такие элементы, как гидравлический привод (приводные элементы), элемент воздействия (или щуп), кольцевое зажимное приспособление, устройство, фиксирующее нагрузку (датчик нагрузки), набор регуляторов, плата сбора данных, а также компьютер, с помощью которого производится управление испытательной системой, измерение соответствующих параметров, а также подготовка отчета об испытаниях.

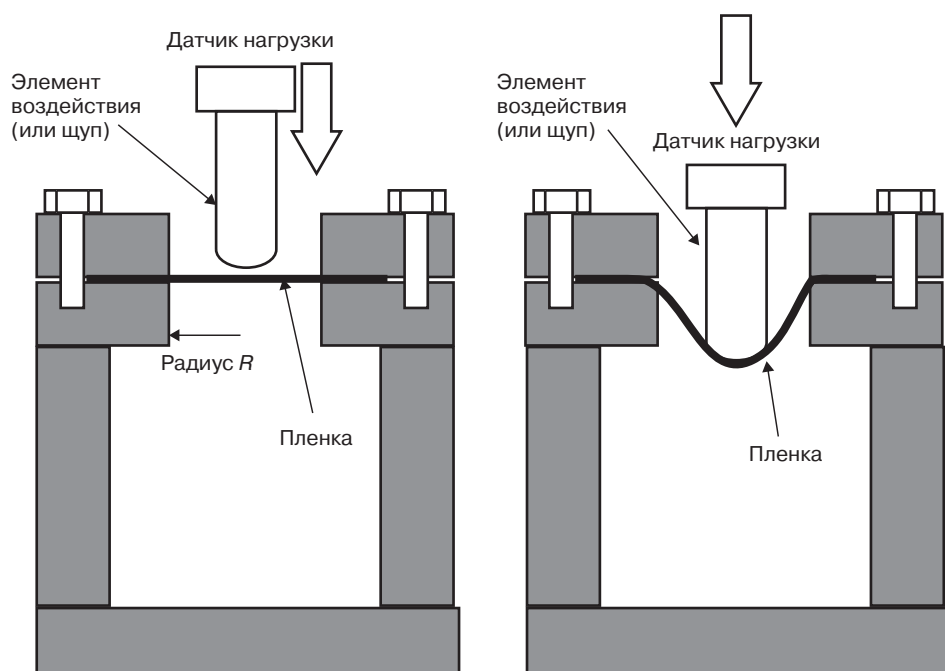


Рис. 2.19. Схематическое изображение приспособления для проведения высокоскоростных испытаний на прокол

На рис. 2.20 представлена типичная графическая зависимость, с помощью которой более наглядно отображаются результаты подобных испытаний, то есть зависимость величины нагрузки от величины перемещения [7]. Подобные испытания очень часто проводятся при различных скоростях воздействия нагрузки на пленочный образец. В стандарте регламентируются также рекомендуемые значения скорости, которые целесообразно применять при испытаниях — 2,5, 25, 125, 200 и 250 м/мин (0,137, 1,367, 6,835, 10,936 и 13,670 фут/с соответственно).

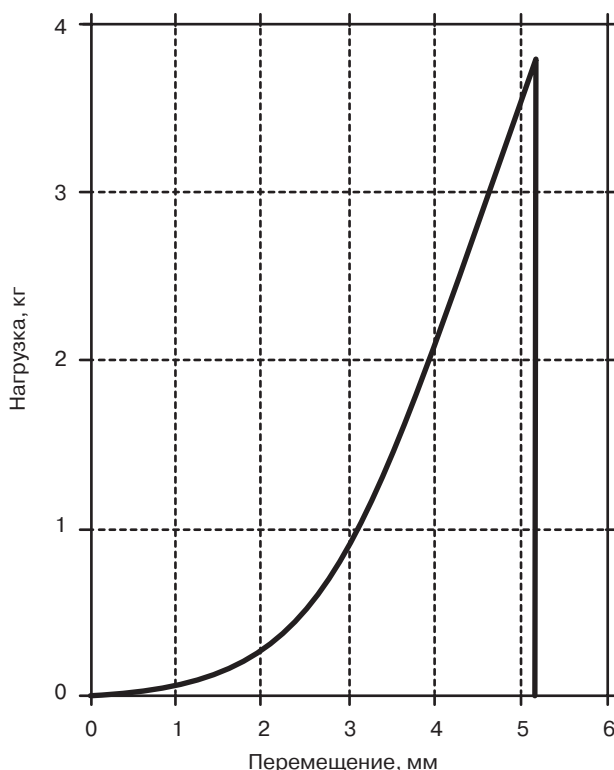


Рис. 2.20. Типичная зависимость величины нагрузки от величины прогиба, получаемая в результате высокоскоростных испытаний на прокол

Основными параметрами, которые вызывают наибольший интерес у специалистов, являются степень перемещения элемента воздействия от момента начала контакта с образцом до момента прокола пленки, площадь под кривой прогиба (деформации), а также величина пиковой нагрузки, которой пленка еще может противостоять. Располагая этими данными, можно рассчитать значения и других параметров, таких как величина относительного удлинения при прокалывании, прочность на прокол, а также энергия (работа), которая расходуется на прокалывание пленки. Величина относительного удлинения при прокалывании ($\epsilon_{\text{пр}}$) рассчитывается по уравнению:

$$\epsilon_{\text{пр}}(\%) = \frac{\sqrt{(R^2 + D^2)} - R}{R} \cdot 100, \quad (11)$$

где R — радиус пленки, размещенной в цилиндрическом отверстии зажимного приспособления; D — величина перемещения элемента воздействия с момента контакта с полимерной пленкой до момента прокола пленки.

Прочность на прокол рассчитывается по формуле:

$$\text{Прочность на прокол (дин/см}^2\text{)} = \frac{F}{A_{\text{сеч}}}, \quad (12)$$

где F — сила, которую необходимо приложить к пленке для ее прокола; $A_{\text{сеч}}$ — площадь поперечного сечения кромки пленочного образца, расположенной на краю цилиндрического отверстия, в котором закрепляется эта пленка ($2\pi R \times \text{толщина пленки}$).

Поскольку при расчетах деление производится на $A_{\text{сеч}}$, то в результате расчетов удается минимизировать ошибки вычислений, обусловленные колебанием значений толщины различных пленочных образцов.

Величина энергии (работы), которую необходимо передать пленке для ее прокола ($\Delta E_{\text{пр}}$), рассчитывается по уравнению:

$$\Delta E_{\text{пр}} \text{ (эрг/см}^3\text{)} = \frac{A_{\text{кр}}}{V_{\text{отв}}}, \quad (13)$$

где $A_{\text{кр}}$ — площадь под кривой на графической зависимости величины перемещения от величины прикладываемой нагрузки; $V_{\text{отв}}$ — объем пленочного образца, находящегося внутри отверстия.

Аналогичный метод испытаний описывается в стандарте *ASTM F1306 «Сопротивление прокалыванию гибких барьерных пленок и ламинатов при медленном нагружении образцов» (Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates)*.

2.2.4.2. Определение ударной прочности полимерных пленок падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар)

Прибор для определения ударной прочности полимерных пленок падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар) является достаточно простым отдельно стоящим, независимым устройством, для эксплуатации которого не требуется никаких дополнительных инструментов и приборов. Подобный прибор можно использовать для определения ударной прочности пленок, листов и ламинированных материалов. Метод определения этого показателя описывается в стандарте *ASTM D1709-09 «Стандартный метод испытания полимерных пленок для определения ударной прочности при падении на них заостренного груза» (Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method)* (метод *A* и *B*). На рис. 2.21 представлено схематическое изображение, а также общий вид установки, используемой для проведения такого испытания. Испытуемый пленочный образец надежно закрепляется в кольце в основании колонки, в которой производится испытание на ударную прочность при падении заостренного груза. Кронштейн, к которому первоначально прикрепляется груз, устанавливается на необходимую высоту, после чего к кронштейну прикрепляется выбранный груз. Вес груза может также регулироваться за счет прикрепления к нему дополнительных грузиков. Устройство и пленку размещают таким образом, чтобы при испытаниях груз падал прямо в центр образца. При осуществлении этого метода необходимо фиксировать массу падающего груза и результаты проведения испытания. В результате испытания пленочный образец может разрушаться или оставаться невредимым. Для анализа результатов испытаний используется метод разложения на ряды Брюстона (*Bruceton Staircase*). Для получения достоверных результатов необходимо провести ряд последовательных независимых испытаний. Если при проведении испытания после падения груза образец не разрушается, то масса груза увеличивается (количество грузиков увеличивается на один), и испытание повторяется снова. Если при проведении испытания после падения груза образец разрушается, то масса груза уменьшается (количество грузиков уменьшается на один), и испытание повторяется снова. Результаты опытов используются для расчета массы падающего груза, под действием которого происходит разрушение пленочных образцов — это масса падающего груза, который разрушает 50% испытуемых образцов.

В зависимости от того, какой груз будет использоваться при проведении испытаний на ударную прочность, в стандарте предусматривается два метода — Метод *A* и Метод *B*. При реализации Метода *A* на пленочный образец заостренный груз диаметром 38 мм (1,5 дюйма) падает с высоты 0,66 м (26 дюймов), при реализации Метода *B* — заостренный груз диаметром 51 мм (2 дюйма) падает с высоты 1,5 м (60 дюймов)

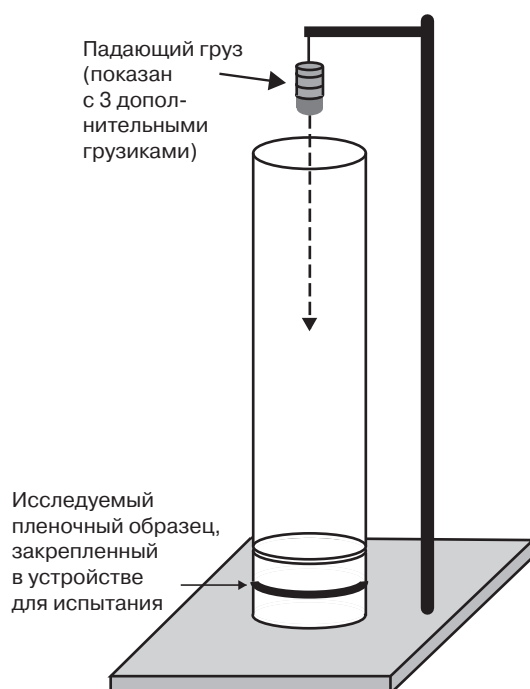


Рис. 2.21. Схематическое изображение, а также общий вид устройства для испытания пленочных образцов на ударную прочность под действием падающего заостренного груза (фотография предоставлена компанией *Testing Machines Inc.*)

2.2.5. Прочность на разрыв

При рассмотрении пленочных материалов для специалистов очень важно знать, насколько легко можно разорвать исследуемую пленку, изготовленную из заданного полимерного материала. На практике чаще всего используется два метода определения прочности пленочных материалов на разрыв: измерение прочности на разрыв по Элмендорфу (высокоскоростные испытания) и измерение прочности на разрыв при раздвоенном разрыве (низкоскоростные испытания).

2.2.5.1. Измерение прочности на разрыв по Элмендорфу

Измерение прочности на разрыв по Элмендорфу проводится на специальном приборе, который позволяет определять работу, затрачиваемую на разрыв исследуемого пленочного образца заданной длины. Прибор для измерения этого показателя представляет собой секторальный маятник, который вращается относительно оси, закрепленной в антифрикционных шариковых подшипниках. Вращение маятника осуществляется относительно вертикального зажимного приспособления, которое устанавливается в жестком металлическом основании. При проведении подобных испытаний реализуется достаточно простой принцип. Маятник поднимается до определенной, заранее заданной высоты. Таким образом, маятник приобретает дополнительную потенциальную энергию. После этого маятник освобождается из фиксирующего устройства и стремительно перемещается в направлении основания установки, где и происходит разрушение (разрыв) исследуемого образца. Дополнительная потенциальная энергия маятника при движении превращается в кинетическую энергию, а впоследствии передается образцу и расходуется на его разрушение (разрыв). На рис. 2.22 представлен общий

вид и схема установки, которая используется при измерении прочности пленочных образцов на разрыв. При проведении подобных испытаний пользуются методами, описанными в следующих стандартах:

- Стандарт *ASTM D1922-09* «Стандартный метод испытания полимерных пленок и тонких листов на прочность на разрыв (сопротивление распространению трещин) с помощью маятника» (*Standard Test Method for Propagation Tear Resistance of Plastic Film and Thin Sheeting by Pendulum Method*);
- Стандарт *ISO 6383-2:1983* «Пластмассы. Пленки и листовые материалы. Определение прочности на разрыв (сопротивления разрыву). Часть 2: Метод Элмендорфа» (*Plastics. Film and sheeting. Determination of tear resistance. Part 2: Elmendorf method*).

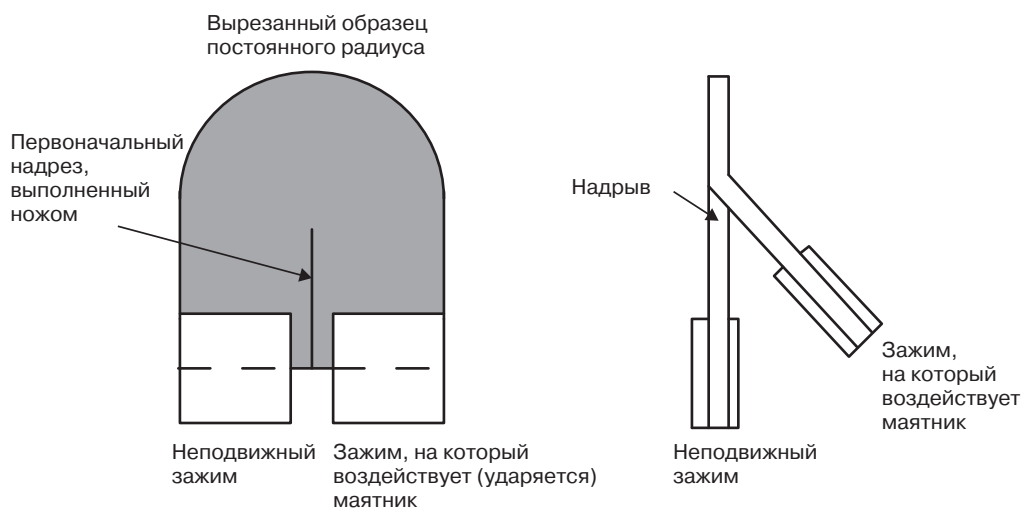


Рис. 2.22. Метод измерения прочности на разрыв по Элмендорфу: схематическое изображение (сверху) и общий вид промышленно используемой установки (снизу) для проведения этого анализа (фотография представлена компанией *Testing Machines Inc.*)

При стандартной процедуре испытания используется обычно 10 образцов. Каждый образец для испытания вырезается из общего полотна полимерной пленки как в направлении экструдирования пленки (продольное направление, так и в перпендикулярном направлении (поперечное направление). Пленочный образец размещается в указанном устройстве и очень надежно закрепляется. В устройстве имеется специализированный нож, который используется для первоначального надреза исследуемого образца — образец предварительно надрезается с нижней кромки пленки на расстояние 43 мм. После закрепления и надреза пленки, производится воздействие на нее маятником, и измеряется величина энергии, которую необходимо передать образцу для разрыва оставшихся 43 мм рабочей части образца. Уменьшение энергии маятника замеряется установкой. Впоследствии указанная величина энергии используется для расчета силы, которую необходимо приложить к пленочному образцу для его разрыва, а, следовательно, и значения такого показателя, как прочность на разрыв.

На практике при реализации метода измерения прочности на разрыв по Элмендорфу используется три стандартных типа пленочных образцов. При исследовании полимерных пленок рекомендуется использовать образцы с постоянным радиусом скругления. При использовании подобных образцов обеспечивается постоянство расстояния от точки начала испытания (точка начала надреза) до края исследуемого образца — это особенно важно для тех материалов, образцы которых могут разрываться в различных направлениях, а не только строго вертикально. Кроме того, при испытаниях можно использовать также и прямоугольные образцы размером 63 мм×76 мм. В случае же испытания образцов тканей применяются не прямоугольные, а несколько видоизмененные образцы, которые ближе к краям несколько расширяются, что позволяет минимизировать эффекты, связанные с уменьшением плотности переплетения отдельных нитей (в области вблизи кромок образца) при разрезании общего полотна на отдельные образцы, поскольку в результате таких эффектов может наблюдаться уменьшение прочности ткани.

2.2.5.2. Измерение прочности на разрыв при раздвоенном разрыве

При помощи метода измерения прочности на разрыв при раздвоенном разрыве можно определить среднюю величину силы, которую необходимо приложить к исследуемому образцу для обеспечения распространения трещины (надреза) при постоянной скорости нагружения образца, отнесенную к толщине исследуемого пленочного образца. Подобные испытания проводятся на оборудовании, оснащенном силовой рамой, или на универсальных машинах для испытания материалов (например, испытательная машина компании *Instron*). На рис. 2.23 представлен общий вид образцов, которые используются при проведении испытаний на раздвоенный разрыв, а также общая схема проведения подобных испытаний. Образец для испытания вырезается из общего пленочного полотна, а также предварительно надрезается, как это показано на рисунке. Образец, применяемый при таком методе, по своей форме напоминает пару брюк (*trousers*), а поэтому и метод приобрел соответствующее название. После закрепления образца, зажимы разрывной машины начинают перемещаться со скоростью 200 или 250 мм/мин. При проведении подобных испытаний пользуются методами, описанными в следующих стандартах:

- Стандарт *ASTM D1938-08* «Стандартный метод испытания полимерных пленок и тонких листов с целью определения прочности на разрыв (сопротивление разрыву) при проведении раздвоенного разрыва» (*Standard Test Method for Tear-Propagation Resistance (Trouser Tear) of Plastic Film and Thin Sheeting by a Single-Tear Method*);
- Стандарт *ISO 6383-1* «Пленки и листовые материалы — Определение прочности на разрыв (сопротивления разрыву) — Часть 1: Метод раздвоенного разрыва» (*Film and sheeting — Determination of tear resistance — Part 1: Trouser tear method*).

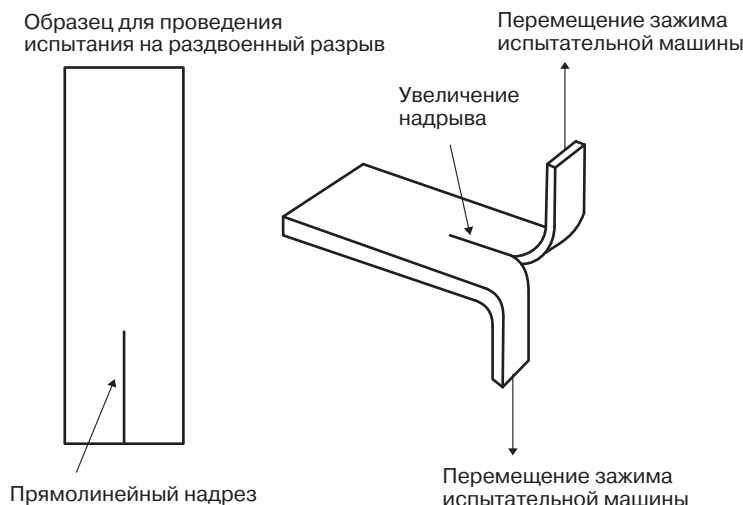


Рис. 2.23. Общий вид образца и принцип проведения испытаний на раздвоенный разрыв

2.3. Измерение теплофизических характеристик полимерных пленок

Свойства полимерных пленок в значительной степени зависят от температуры. Кроме того, по своей природе полимеры также обладают специфическими теплофизическими свойствами, которые существенно влияют на эксплуатационные характеристики пленочных материалов. В настоящей главе будут более подробно описаны эти теплофизические характеристики, а также будут представлены методы, которые можно использовать для измерения показателей теплофизических свойств полимерных пленок.

2.3.1. Показатель текучести расплава

Показатель текучести расплава (ПТР) является мерой текучести расплавов термопластичных полимеров. Значение ПТР определяется как масса полимерного материала в граммах, которая за 10 минут выдавливается через отверстие капилляра заданного диаметра и длины под действием груза определенной массы и при заданной рабочей температуре. Метод определения значения показателя текучести расплава термопласта описывается в стандартах *ASTM D1238* и *ISO 1133*. На рис. 2.24 представлена схема прибора, который используется для определения значений ПТР полимерных материалов.

Условия проведения испытаний по определению значений ПТР зависят от типа полимера. В табл. 2.4 представлены параметры измерения ПТР для некоторых полимерных материалов. При проведении испытаний нельзя задавать слишком высокую температуру, поскольку при перегреве полимерные материалы (в частности пластмассы) могут подвергаться разложению (деструкции). Значение показателя текучести расплава термопласта является косвенным показателем величины молекулярной массы полимера. Так, более низкомолекулярные полимеры обладают более высоким значением ПТР, то есть характеризуются более высокой текучестью. Иногда в литературе показатель текучести расплава называется также индексом расплава (ИР). В том случае, если при проведении испытаний измеряется не масса, а объем продавленного расплава, то можно определить величину объемного показателя текучести расплава (ОПТР) термопластичного материала.

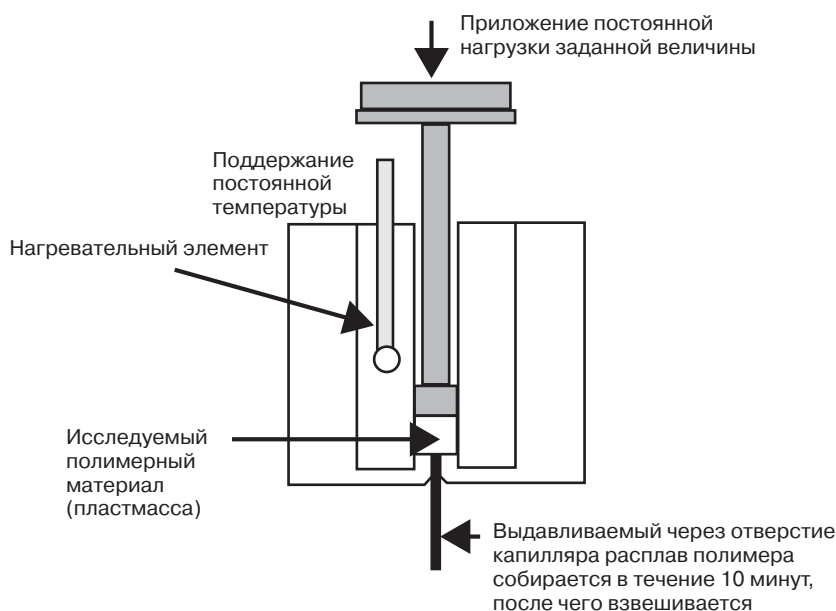


Рис. 2.24. Прибор для измерения значений ПТР термопластов

2.3.2. Температура плавления

На рис. 2.25 представлена кривая, которая описывает процесс плавления ПЭТ, который подвергается медленному нагреву и проходит через три фазовых превращения (три пика на кривой).

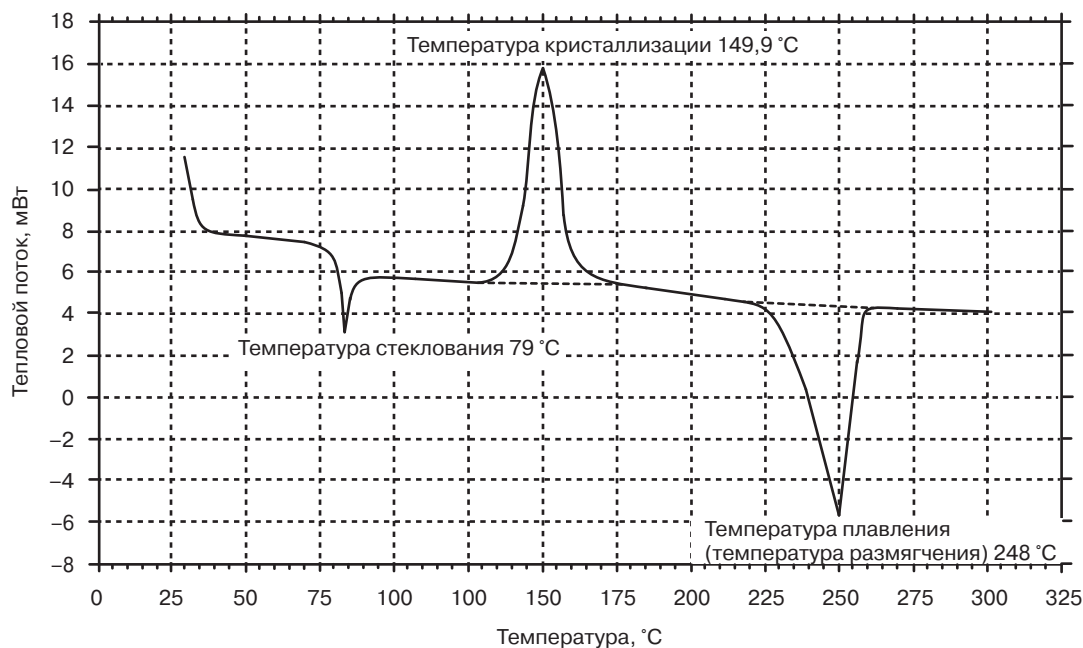


Рис. 2.25. Определение температуры плавления ПЭТ по кривой, полученной методом (дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК))

Таблица 2.4. Рекомендуемые параметры проведения испытаний по определению значений ПТР и ОПТР для наиболее распространенных полимерных материалов согласно стандартам *ISO* и *ASTM* (аббревиатура 190/2,16 означает, что испытание проводится при температуре 190 °С и при массе груза 2,16 кг)

Пластмасса/Полимерный материал	Условия проведения испытания согласно стандарту <i>ASTM</i> (°С/кг)	Условия проведения испытания согласно стандарту <i>ISO</i> (°С/кг)
Полиацетали (сополимеры и гомополимеры)	190/2,16, 2,16, 1,05	190/2,16
Полиакрилаты	230/1,2, 230/3,8	230/3,8
Акрилонитрил/бутадиен/стирол (сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола) (АБС)	200/5,0, 230/3,8, 220/10,0	220/10,0
Смесь сополимера акрилонитрила-бутадиена-стирола и поликарбоната (АБС/ПК)	230/3,8, 250/1,2, 265/3,8, 265/5,0	—
Сложные эфиры целлюлозы	190/0,325, 190/2,16, 190/21,60, 210/2,16	—
Сополимер этилена и хлоротрифтороэтилена (СЭХТФЭ)	271,5/2,16	—
Сополимер этилена и тетрафтороэтилена (СЭТФЭ)	297/5,0	—
Полиамид (наилон)	275/0,325, 235/1,0, 235/2,16, 235/5,0, 275/5,0	—
Перфторированный сополимер этилена и пропилена (фторопласты) (ФЭП)	372/2,16	—
Перфтороалкоксилан (ПФА)	372/5,0	—
Поликапролактон	125/2,16, 80/2,16	—
Полихлоротрифтороэтилен (ПХТФЭ)	265/12,5	—
Полиэфирсульфон (ПЭСУ)	380/2,16, 360/10,0, 343/2,16	—
Полиэтилен (ПЭ)	125/0,325, 125/2,16, 250/1,2, 190/0,325, 190/2,16, 190/21,60, 190/10,0, 310/12,5	190/2,16, 190/21,6, 190/0,325, 190/5,0
Поликарбонат (ПК)	300/1,2	300/1,2
Полипропилен (ПП)	230/2,16	230/2,16
Полифенилсульфон (ПФСУ)	365/5,0, 380/2,16	—
Полистирол (ПС)	200/5,0, 230/1,2, 230/3,8, 190/5,0	200/5,0
Полисульфон (ПСУ)	343/2,16, 360/10,0	—
Политерефталат	250/2,16, 210/2,16, 285/2,16	—
Поливинилацетат (ПВА)	150/21,6	—
Поливинилиденфторид (ПВДФ)	230/21,6, 230/5,0	—
Полифенилсульфид (ПФС)	315/5,0	—
Сополимер стирола и акрилонитрила (САН)	220/10,0, 230/10,0, 230/3,8	220/10,0
Стирольный термоэластопласт	190/2,16, 200/5,0	—
Термоэластопласты на основе простых и сложных полиэфиров	190/2,16, 220/2,16, 230/2,16, 240/2,16, 250/2,16	—
Олефиновые термоэластопласты	230/2,16	—
Сополимеры винилиденфторида	230/21,6, 230/5,0	—

При достижении температуры плавления в течение нагревания полимерного материала на кривой ДСК проявляется эндотермический пик, то есть образец поглощает большое количество энергии. Такое поведение образца объясняется тем, что для осуществления фазового перехода (плавления) необходима энергия, которая передается полимеру из внешней среды. Процесс плавления полимера осуществляется при относительно постоянном значении температуры. Ширина эндотермического пика плавления на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определяется размером и степенью идеальности кристаллов в полимерном материале. С помощью метода ДСК можно определить не только значение $T_{пл}$, но и некоторых других параметров, в частности значение $T_{ст}$ и $T_{кр}$.

Следует также отметить, что процессы фазовых переходов в полимерных материалах являются обратимыми, а поэтому при охлаждении расплава полимера можно получить аналогичную кривую, однако пики на ней, соответствующие значениям $T_{пл}$ и $T_{ст}$, будут развернутыми. Таким образом, при охлаждении в образце будут происходить экзотермические процессы.

2.3.3. Температура стеклования

Температура стеклования — очень важная характеристика полимеров. Значения этого параметра влияют на то, каким образом полимер можно будет использовать на практике. Температура стеклования — это температура, ниже которой физические свойства полимера напоминают свойства стеклообразного или кристаллического материала, а выше которой физические свойства полимеров напоминают свойства каучуков (эластомеров). Для пластмасс $T_{ст}$ определяется как температура, ниже которой макромолекулы обладают очень малой подвижностью. Понятие $T_{ст}$ обычно применяется только для полностью или частично аморфных пластмасс. Свойства пластмасс, находящихся при температуре ниже и выше $T_{ст}$, могут существенно отличаться. В настоящем разделе рассматриваются методы, которые можно применять для измерения значений $T_{ст}$. С помощью этих методов можно продемонстрировать, каким образом изменяются свойства полимера при нагреве его и при переходе через $T_{ст}$. Значения $T_{ст}$ зависят от наличия в полимерном материале внутренних напряжений, а также от скорости охлаждения и нагрева полимерного образца, а поэтому невозможно определить конкретное значение $T_{ст}$ для определенного полимера, а можно выделить лишь диапазон значений этого параметра.

Термические методы определения значений $T_{ст}$ основываются на использовании кривых ДСК, при которой производится сравнение термических (теплофизических) свойств образца исследуемого материала со свойствами стандартного базового материала, обычно какого-либо неорганического вещества, в котором в исследуемом диапазоне температур не наблюдается никаких фазовых переходов. Чаще всего в качестве стандартного материала (внутренний стандарт) используется порошкообразный оксид алюминия. Исследуемый образец и стандартный материал размещаются в небольших емкостях, в которых поддерживается адиабатический режим нагревания материалов за счет наличия внешнего кожуха и изоляционного слоя. Схема установки для проведения анализа методом ДСК представлена на рис. 2.26.

Температура каждого из тиглей, в которых находятся исследуемый материал и материал сравнения, измеряется при помощи термопар. Для поддержания температуры обоих материалов на одинаковом уровне оба тигля при необходимости могут независимо нагреваться с помощью электрических нагревательных элементов. С помощью указанного прибора измеряется разница между количеством теплоты, которое необходимо передать материалу сравнения, и количеством теплоты, которое необходимо передать исследуемому материалу, при условии,

что оба материала должны иметь одинаковую температуру. При проведении испытания оба материала подвергаются постепенному нагреванию, а результатом испытания является кривая, описывающая зависимость разницы переданной двум материалам энергии от среднего значения температуры материалов. Поскольку при испытании температура материалов постепенно повышается, то все фазовые (тепловые) переходы, происходящие в исследуемом материале, будут проявляться на кривой в виде относительно резких пиков (скачков).

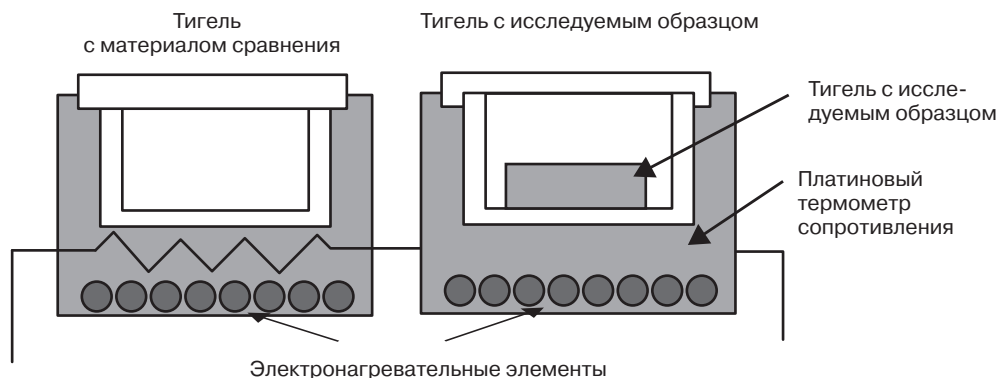


Рис. 2.26. Схема расположения исследуемого образца и материала сравнения при проведении дифференциальной сканирующей калориметрии

На рис. 2.27 проиллюстрирована кривая, на которой четко просматривается процесс стеклования, происходящий в стеклообразном полимерном материале, который не подвергается кристаллизации, а при испытаниях подвергается медленному нагреванию с переходом через $T_{ст}$.

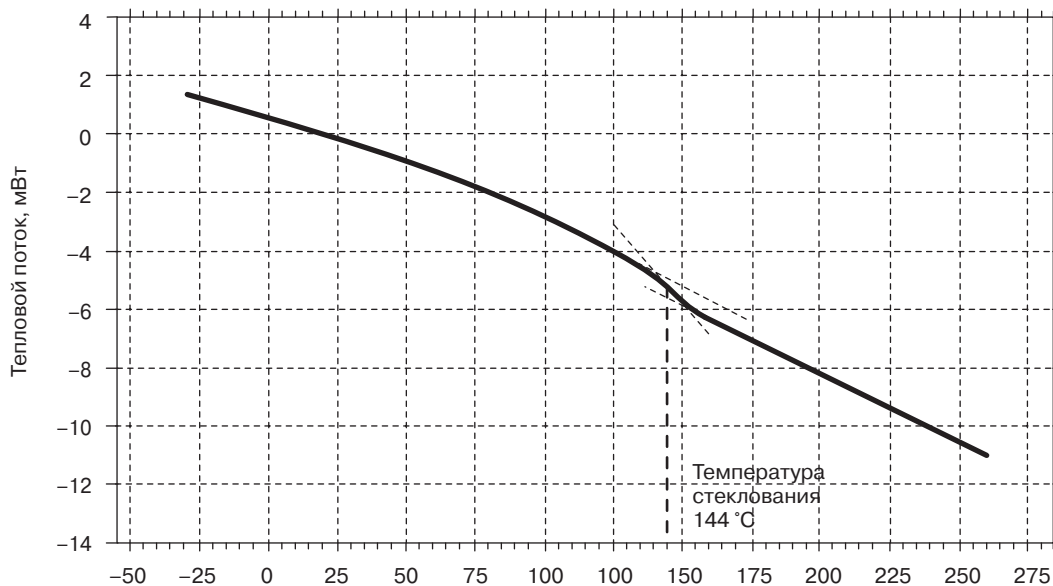


Рис. 2.27. Схематическое изображение кривой ДСК, на которой можно четко определить $T_{ст}$ полимера

2.3.4. Другие методы тепловых испытаний (термического анализа)

Метод определения предельного кислородного индекса (ПКИ) очень часто используется исследователями, а также специалистами, отвечающими за контроль качества полимерных материалов. Указанный параметр характеризует относительную горючесть полимерных материалов. Метод определения ПКИ описывается в стандартах *ASTM D2863-10* «Стандартный метод определения минимальной концентрации кислорода, необходимой для поддержания свечеподобного горения пластмасс (метод определения кислородного индекса)» (*Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)*) и *ISO 4589-2:1996* «Пластмассы. Определение горючести материалов по кислородному индексу. Часть 2: Испытания, проводимые при температуре окружающей среды» (*Plastics — Determination of burning behavior by oxygen index — Part 2: Ambient-temperature test*). Схематическое изображение установки, использующейся при определении ОКИ, представлено на рис. 2.28. При проведении подобных испытаний исследуемый образец размещается вертикально в полom стеклянном цилиндре. При определении кислородного индекса для пленок образцы могут закрепляться в специальных приспособлениях. В полный стеклянный цилиндр начинает подаваться смесь кислорода и азота, при этом состав смеси может регулироваться за счет использования набора регулирующих клапанов, расположенных в основании цилиндра. Верхний край исследуемого образца поджигается, после чего постепенно уменьшается концентрация кислорода в подаваемой смеси до тех пор, пока образец не перестанет гореть. Значением ПКИ считается процентное содержание кислорода в смеси газов, подаваемых в цилиндр, при которой прекращается горения исследуемого образца. Если материал характеризуется более высоким значением ПКИ, то это означает, что образец обладает более низкой горючестью (или более высокой огнестойкостью).

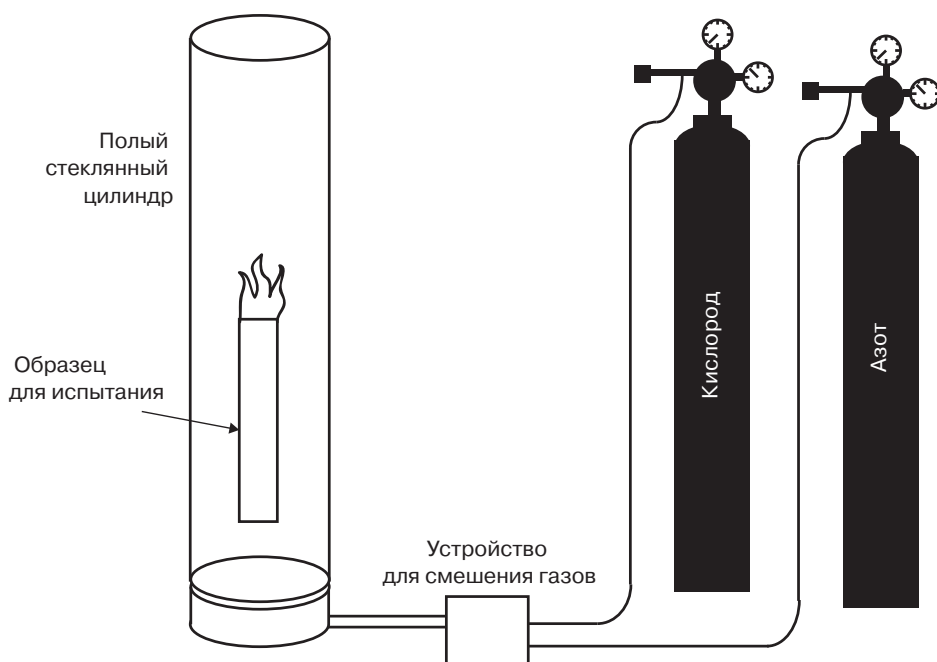


Рис. 2.28. Схематическое изображение установки, используемой для определения ПКИ

При определении характеристик пленочных материалов на практике специалисты используют и другие методы термического анализа. Некоторые из таких стандартных методов перечислены в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Другие стандартные методы тепловых испытаний (термического анализа)

Теплофизическая характеристика	Стандарт <i>ASTM</i>	Стандарт <i>ISO</i>
Температура хрупкости	<i>ASTM D746</i>	<i>ISO 812</i> и <i>ISO 974</i>
Деформационная теплостойкость при 8,0 МПа	—	<i>ISO 75</i> , Метод <i>C</i>
Деформационная теплостойкость при 1,0 МПа	<i>ASTM D648</i>	<i>ISO 75</i> , Метод <i>A</i>
Деформационная теплостойкость при 0,45 МПа	<i>ASTM D648</i>	<i>ISO 75</i> , Метод <i>B</i>
Температура перехода в хрупкое состояние	—	<i>ISO 6603-2 Ductile Brittle</i> (переход в хрупкое состояние)
Коэффициент теплопроводности	<i>ASTM C177</i>	<i>ISO 8302</i>
Температура размягчения по Вика	<i>ASTM D1525</i>	<i>ISO 306</i>

2.4. Диэлектрические характеристики полимерных пленок

Диэлектрические свойства полимерных пленок являются очень важными, поскольку при использовании пленок в различных сферах эти характеристики следует учитывать. При стандартных испытаниях по определению диэлектрических характеристик полимерных пленок обычно определяются такие параметры, как электрическое сопротивление, коэффициент электропроводности, а также степень накопления электрического заряда, при этом параметры определяются как для поверхности, так и для всего объема пленочных материалов:

- диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость)/коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь): стандарты *ASTM D150*, *IEC 60250*;
- диэлектрическая прочность: стандарты *ASTM D149*, *IEC 243-1*, *IEC 60243*;
- объемное удельное сопротивление: стандарты *ASTM D257*, *IEC 60093*;
- поверхностное удельное сопротивление: стандарты *ASTM D257*, *IEC 60093*.

2.4.1. Диэлектрическая постоянная (относительная диэлектрическая проницаемость)

Значение диэлектрической постоянной (или относительной диэлектрической проницаемости) предоставляет специалистам довольно важную информацию, в частности, если специалисты занимаются проектированием конденсаторов, состоящих из тонких пленок. Кроме того, этот показатель очень важен и для других сфер применения полимерных пленок, когда они могут выступать в различных электрических контурах и цепях в качестве конденсаторов. Для определения этого показателя из исследуемых полимерных пленок предварительно изготавливается пленочный конденсатор. Диэлектрическая постоянная представляет собой отношение емкости конденсатора, в котором в качестве диэлектрика используется исследуемый материал, к емкости конденсатора, в котором в качестве диэлектрического слоя используется вакуум (или воздух). Для пленок, которые должны использоваться в качестве электрической изоляции, диэлектрическая постоянная должна иметь как можно более низкое значение. Для пленок, которые должны использоваться в качестве диэлектрических слоев в конденсаторах,

диэлектрическая постоянная должна иметь как можно более высокое значение, что позволяет минимизировать размеры этого конденсатора. Значение диэлектрической постоянной зависит от температуры и частоты электрического тока.

2.4.2. Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь)

Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь) представляет собой меру количества тепла, которое выделяется в диэлектрическом материале в том случае, если он используется для сохранения электрического заряда (например, в качестве конденсатора). Большинство пластмасс характеризуется низким значением коэффициента рассеяния, что является несомненным преимуществом этих материалов, поскольку электрическая энергия в таких материалах переходит в тепловую энергию (которая рассеивается в окружающей среде) в минимальной степени. Чем ниже значение коэффициента рассеяния, тем выше качество изоляционного материала. Значение коэффициента рассеяния зависит от температуры и частоты электрического тока.

2.4.3. Диэлектрическая прочность

Диэлектрическая прочность представляет собой меру электрической прочности материала, используемого для изоляции. Диэлектрическая прочность определяется как максимальное напряжение, которое необходимо приложить к образцу исследуемого диэлектрического материала, чтобы произошел пробой диэлектрика. Величина диэлектрической прочности выражается в вольтах (В), отнесенных к единице толщины образца. Чем выше значение диэлектрической прочности, тем выше качество изоляционного материала.

Метод определения значений мгновенной (краткосрочной) диэлектрической прочности описывается в стандарте *ASTM D149*. Указанный метод чаще всего используется для оценки диэлектрических свойств пленочных материалов, поскольку значения диэлектрической прочности в значительной степени зависят от наличия в образце загрязнителей (примесей), а также различных поверхностных и объемных дефектов.

2.4.4. Поверхностное удельное сопротивление

Полимерные пленки могут использоваться в качестве электроизоляционных материалов, в частности, для изоляции компонентов электрических систем друг от друга, а также от контура заземления. В таком случае желательно, чтобы полимерная пленка обладала как можно более высоким значением поверхностного удельного сопротивления. Возможность регулирования величины поверхностного удельного сопротивления полимеров является очень важным фактором, который позволяет использовать полимерные материалы в очень широком диапазоне промышленных сфер, в частности, при производстве упаковки, проводников, датчиков, а также активных электродов.

Широко распространенный метод измерения величины поверхностного удельного сопротивления описывается в стандарте *ASTM D257*. В нем описывается методика измерения сопротивления (при помощи омметра или электрометра) между двумя электродами, которые с определенным усилием прижимаются к поверхности исследуемого образца, как это показано на рис. 2.29. При подобном методе используются именно электроды, а не точечные датчики, поскольку компаундированные термопластичные материалы зачастую обладают некоторой степенью гетерогенности, то есть свойства материала в разных точках поверхностного слоя могут в некоторой степени отличаться. Для расчета величины удельного поверхностного

сопротивления используется уравнение (14), при этом для расчета величины этого параметра необходимо знать значения таких параметров, как измеренная величина сопротивления ($R_{\text{пов}}$), периметр поверхности электрода, соприкасающейся с исследуемым образцом (P), а также расстояние (или зазор) между электродами (G). Указанный параметр выражается в Ом:

$$\rho_{\text{пов}} = R_{\text{пов}} \cdot \frac{P}{G} \quad (14)$$

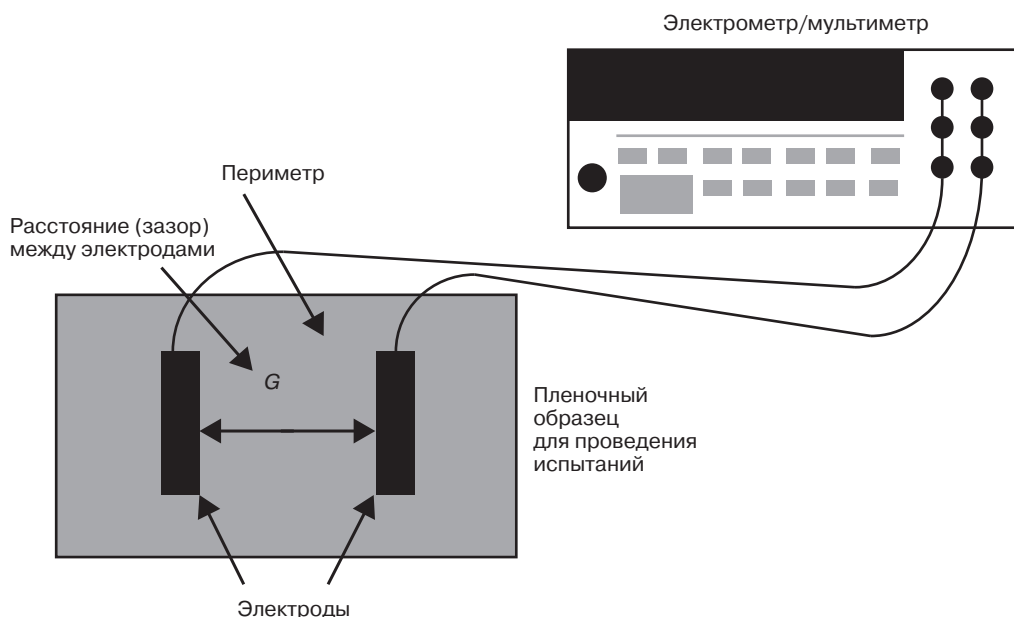


Рис. 2.29. Измерения величины поверхностного удельного сопротивления

В качестве электрометра в подобных системах используется цифровой мультиметр с высокой степенью разрешения. Электрометры могут использоваться для разнообразных целей, т. е. для измерения различных параметров (определяется возможностями мультиметра) — при использовании их в качестве вольтметров они обладают очень большим по величине входным сопротивлением, а при использовании их в качестве амперметров они могут регистрировать даже самые малые величины силы тока даже при очень низком напряжении. Электрометры имеют некоторые преимущества по сравнению с цифровыми мультиметрами, поскольку они позволяют получать величины с большим количеством порядков (на 3–8), что очень важно при анализе высоко изоляционных материалов.

2.4.5. Объемное удельное сопротивление

Величина объемного удельного сопротивления используется для оценки степени относительного рассеяния токопроводящей добавки, распределенной по объему пленочного материала. Приблизительно величина объемного удельного сопротивления может оцениваться по степени эффективности экранирования электромагнитных и радиочастотных помех (*EMI/RFI shielding*) определенных токопроводящих наполнителей.

Величина объемного удельного сопротивления определяется аналогично величине поверхностного удельного сопротивления за исключением того, что при определении первого

параметра электроды размещаются на противоположных поверхностях исследуемого образца, как это показано на рис. 2.30. Метод определения объемного удельного сопротивления также описывается в стандарте *ASTM D257*. Для расчета величины удельного объемного сопротивления используется уравнение (15), при этом для расчета величины этого параметра необходимо знать значения таких параметров, как измеренная величина сопротивления ($R_{об}$), площадь поверхности электрода, соприкасающейся с исследуемым образцом (A), а также толщина пленочного образца (T). Указанный параметр выражается в Ом·см.

$$\rho_{об} = R_{об} \cdot \frac{A}{T} . \quad (15)$$

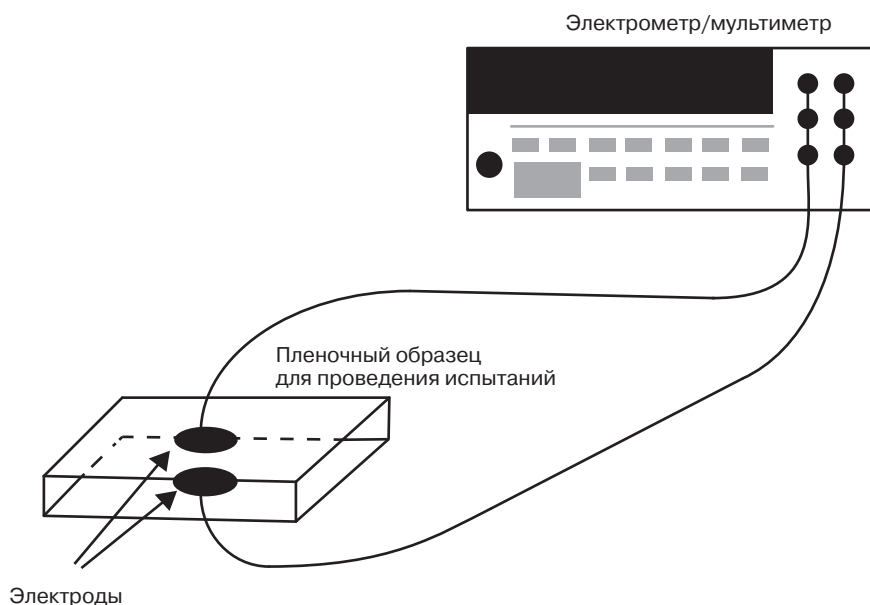


Рис. 2.30. Измерения величины объемного удельного сопротивления

2.5. Проницаемость пленок

В настоящем разделе обсуждаются вопросы прохождения жидкостей, паров или газообразных веществ через пленки, изготовленные из пластмасс или других полимерных материалов. Перенос небольших по размеру молекул через слой твердого материала называется проницаемостью. Свойства проницаемости имеют очень большое значение для пленочных материалов, которые используются в нашей повседневной жизни для разнообразных целей. Маленькая по размерам молекула вещества, переносимая через слой твердого материала, называется проникающим веществом или агентом. Проницаемость упаковочных материалов (термоусаживающихся пленок, контейнеров и емкостей, уплотнительных и герметизирующих элементов, крышек и т. д.) должна корректироваться в соответствии с теми требованиями, которые предъявляются к условиям хранения упакованного в такие материалы пищевого продукта, т. е. должна исключать возможность попадания к пищевому продукту веществ, которые могут ухудшать его свойства. За счет подобного регулирования на практике можно существенно

повысить срок годности (срок хранения) пищевого продукта. Некоторые изделия упаковочного назначения могут включать в себя уплотнительные элементы, которые позволяют почти герметизировать упакованный пищевой продукт, в то время как другие упаковочные материалы иногда могут (а иногда и должны) иметь селективную проницаемость, т. е. обеспечивать возможность попадания внутрь упаковки только некоторых веществ. Таким образом, для технологов и специалистов очень важно знать точную скорость проникновения различных компонентов внутрь упаковочного материала. Существует множество примеров важности свойств проницаемости пленочных упаковочных материалов. Ниже представлены лишь некоторые из подобных примеров:

- Давление воздуха в автомобильных покрышках должно уменьшаться как можно с меньшей скоростью, а поэтому важно знать, какой из газов с наименьшей скоростью перемещается через слой каучука, а также непосредственную скорость подобного перемещения.
- Упакованные мясные продукты должны в течение длительного времени сохранять влагу, иначе они высохнут и потеряют свои вкусовые качества; с другой стороны, необходимо также минимизировать вероятность попадания кислорода внутрь упаковки с мясным продуктом, иначе пищевые продукты могут испортиться.
- Исключение возможности проникновения паров воды через слой изоляционного материала необходимо для защиты поверхности, на которую нанесен этот слой, от коррозии.
- Для удовлетворения всем требованиям некоторых нормативно-правовых актов, например стандартам CARB (Требования к воздушным судам в штате Калифорния, *California Air Resource Board*), необходимо производить транспортные средства, которые выбрасывают в атмосферу минимальное количество вредных и опасных веществ (*Low Emission Vehicles*), что вынуждает производителей использовать барьерные материалы при производстве топливных шлангов и баков.

2.5.1. История

Впервые научный термин «водопроницаемость» был упомянут физиком Аббе Жан-Антуаном Нолле (*Abbe Jean-Antoine Nollet*) (1700–1770) [8]. Нолле поместил бутылки с вином в мочевой пузырь свиньи, и выдержал их в течение некоторого времени в воде. Впоследствии ученый отметил, что по истечении определенного промежутка времени пузырь раздулся, то есть увеличился в объеме. Из научного любопытства ученый решил провести аналогичный эксперимент, но другим образом: Нолле заполнил бутылку водой, и поместил ее в сосуд с вином. В результате эксперимента пузырь, наоборот, вогнулся внутрь. Стало очевидно, что вода проникает через стенку мочевого пузыря свиньи из области с высокой концентрацией в область, в которой ее содержится намного меньшее количество.

Первые исследования явления проницаемости газов через стенку полимерного материала были проведены Томасом Грэмом (*Thomas Graham*) в 1826 г. [9]. Грэм отметил и описал постепенное уменьшение объема влажного раздутого мочевого пузыря свиньи, заполненного углекислым газом (диоксидом углерода). В 1831 г. Джон Киршли Митчелл (*John Kearsley Mitchell*), профессор и ученый в области медицины и философии в Медицинском Институте Филадельфии (*Philadelphia Medical Institute*), отметил в своей работе, что воздушные шары в течение времени способны уменьшаться в объеме, при этом скорость уменьшения объема шаров в значительной степени зависит от того, какими газами заполнены эти шары.

В 1856 г. Анри Филибер Гаспар Дарси (*Henry Gaspard Philibert Darcy*) сформулировал свой однородный линейный закон фильтрации воды через слой пористой среды (в частности, через слой песка и гравия). Закон Дарси является фундаментальным законом в гидрогеологии. Примером применимости такого закона является случай течения потока воды через водоносный пласт почвы, а также перемещение потока нефти, воды и газов через слой горных пород

в месторождениях нефти. Закон Дарси связывает между собой величину скорости перемещения потока через слой пористой среды, величину вязкости перемещающейся жидкости, а также величину перепада значений давления на заданном расстоянии в системе, в которой и происходит перемещение этой жидкости. Закон Дарси математически выражается в виде уравнения (16):

$$Q = \frac{-\kappa A(P_b - P_a)}{\mu L}, \quad (16)$$

где (обозначения соответствуют параметрам, представленным на рис. 2.31) Q — общая объемная скорость перемещения жидкости (выражается в единицах измерения объема, перемещающихся за единицу времени, например $\text{м}^3/\text{с}$); κ — проницаемость среды (выражается в единицах измерения площади поверхности, например м^2); A — площадь поперечного сечения канала, по которому перемещается жидкость (выражается в единицах измерения площади поверхности, например м^2); $(P_b - P_a)$ — величина перепада значений давления в системе (градиент давления) (выражается в единицах измерения давления, например Па; μ — динамическая вязкость жидкости (выражается, например, в Па·с); L — длина участка системы, на котором наблюдается подобное падение величины давления (выражается в единицах измерения длины, например, в м).

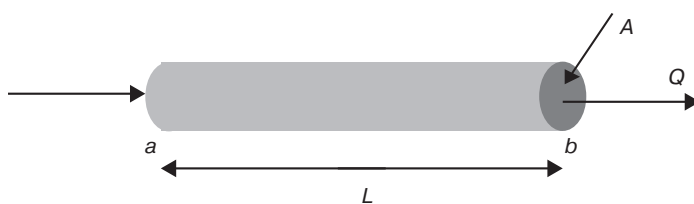


Рис. 2.31. Параметры, учитываемые в законе Дарси

Проницаемость κ в уравнении, описывающем закон Дарси, не следует путать с таким параметром, как коэффициент проницаемости P , который описывался в настоящей главе чуть ранее, использующимся для описания проницаемости пластмасс и других полимерных материалов по отношению к различным другим компонентам.

Теория проницаемости полимерных материалов по отношению к различным газообразным компонентам не изучалась вплоть до 1866 г. Впоследствии Томас Грэм предложил теорию процесса растворения-диффузии, в которой он предположил, что процесс переноса низкомолекулярных веществ через слой полимерных материалов (проницаемость) включает стадию растворения этого вещества в массе полимера и последующую стадию перемещения растворенных частиц через полимерную мембрану. Кроме того, Грэм отметил также еще целый ряд не менее важных фактов, среди которых:

1. Степень проницаемости полимерного материала оказалась независимой от величины давления газообразных веществ.
2. Увеличение температуры привело к уменьшению растворимости проникающего вещества в полимере, однако одновременно и к увеличению проницаемости самой мембраны.
3. При длительном воздействии повышенных температур на мембрану в некоторой степени изменилась ее способность к растворению газообразных веществ.
4. Различие в степени проницаемости различных полимерных материалов по отношению к различным газам можно использовать для разделения смеси газообразных продуктов.
5. За счет изменения толщины мембраны можно регулировать скорость проницаемости различных компонентов, однако невозможно изменять сам характер разделения газообразных продуктов конкретными полимерами.

2.5.2. Перемещение газообразных веществ через слои твердых материалов

Существует два варианта перемещения молекул низкомолекулярных соединений через слой твердого материала. Одним из вариантов является перемещение через микроскопические отверстия или трещинки. Второй вариант перемещения молекул низкомолекулярных веществ через слой твердого материала заключается в перемещении непосредственно через слой материала, т. е. по свободному пространству между молекулами (в случае полимеров или пластмасс) или атомами, которые формируют кристаллическую структуру неорганических веществ или металлов.

2.5.3. Эффузия

Молекулы газообразного вещества или жидкости могут перемещаться через дефектные участки, которые могут присутствовать в слое твердого материала, например, через поры или микроотверстия, которые могут присутствовать в полимерных пленках. Несмотря на то что результатом подобного процесса также является перемещение газообразного вещества или жидкости через слой твердого материала, указанный процесс нельзя рассматривать как явление проницаемости низкомолекулярных веществ через слой твердого материала. Подобный способ перемещения низкомолекулярных веществ через пленочные материалы называется эффузией. Процесс эффузии описывается законом Грэма (*Graham's law*), который иначе называется законом эффузии Грэма. В результате проведения целого ряда экспериментов Грэм доказал, что скорость эффузии газа обратно пропорциональна корню квадратному от величины молекулярной массы этого газообразного вещества. Таким образом, закон Грэма записывается в виде уравнения:

$$\frac{V_1}{V_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}, \quad (17)$$

где V_1 — скорость эффузии газа 1 (объем или количество вещества (в моль) в единицу времени); V_2 — скорость эффузии газа 2; M_1 — молярная масса газа 1; M_2 — молярная масса газа 2.

Если изобразить кривую, которая описывает зависимость времени, необходимого для того, чтобы 25 мл газообразного вещества переместилось через слой твердого материала, а именно через микроотверстия, присутствующие в этом слое, при условии что с другой стороны слоя создается вакуум от величины молекулярной массы газа, то эта кривая будет иметь линейный характер (рис. 2.32).

Более детальное теоретическое объяснение закона Грэма было представлено несколько лет спустя в результате формулировки постулатов кинетической теории газов. Закон Грэма позволяет получать наиболее точные результаты для молекулярной эффузии, при которой через микроотверстие (пору) одновременно перемещается только одно газообразное вещество. Однако указанный закон только приближенно описывает процесс диффузии одного газа в другое газообразное вещество.

Примером ситуации, при которой происходит процесс эффузии, может служить, например, случай, когда молекулы кислорода и азота перемещаются через относительно толстую стенку автомобильной покрышки, т. е. происходит постепенная утечка воздуха из автомобильного колеса. Закон «эффузии» Грэма применяется только в том случае, если микроотверстие или пора, через которую проходят молекулы газа, имеет относительно большие размеры по сравнению с размерами самой молекулы, в результате чего рядом расположенные молекулы не ограничивают перемещение друг друга.

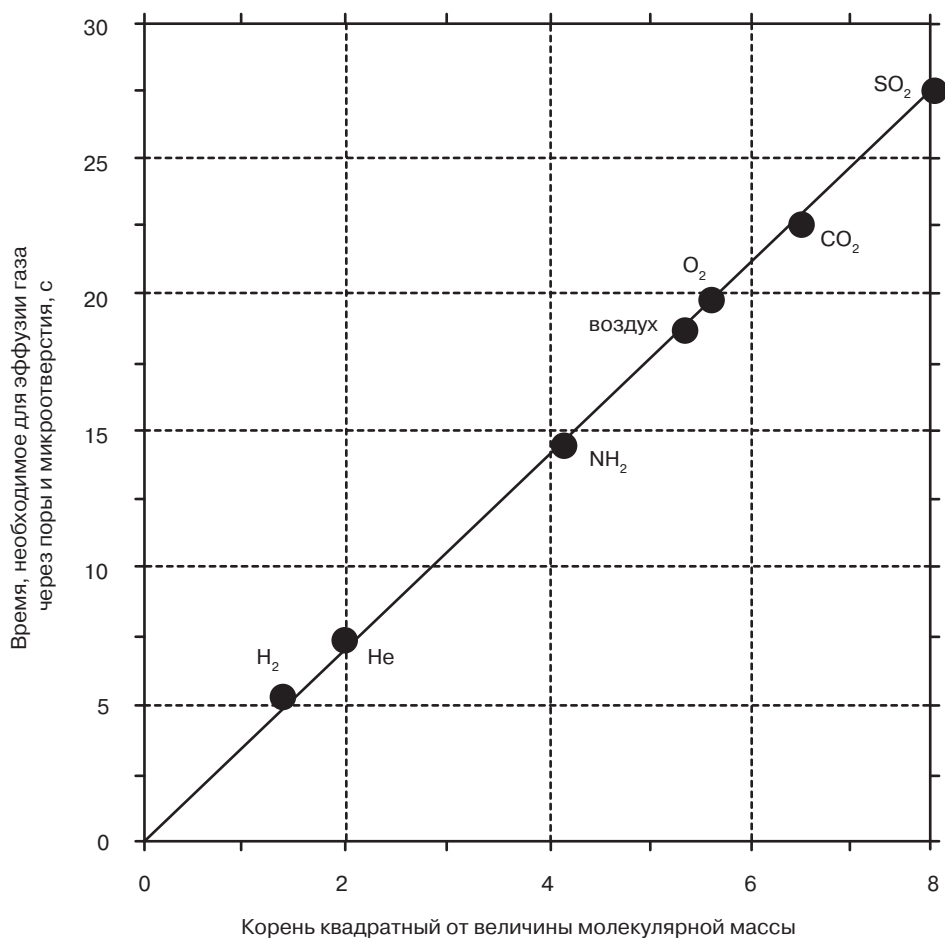


Рис. 2.32. Время, необходимое для перемещения 25 мл различных газов через поры и микроотверстия, присутствующие в слое твердого материала, при условии создания вакуума с другой стороны слоя материала

Если же в материале не имеется микроотверстий или пор, то для перемещения через слой материала молекулы необходимо перемещаться непосредственно между переплетенными молекулярными цепочками полимеров. Вследствие того что при температуре выше абсолютного нуля небольшие молекулы любого вещества находятся в непрерывном хаотическом движении, молекулы газообразных веществ могут перемещаться между переплетенными цепочками полимеров, поскольку последние могут в некоторой степени изгибаться, образуя тем самым небольшие поры и пустоты в материале, через которые и осуществляется перемещение мелких молекул газов. Небольшие пустоты и микропоры могут постоянно исчезать и появляться снова уже в других областях, что позволяет молекулам малого размера перемещаться через слой материала. Можно предположить, что более мелкие молекулы смогут переместиться через переплетения макромолекул быстрее, т. е. за меньший промежуток времени.

Кинетический диаметр является мерой наименьшего эффективного размера определенной молекулы. Кинетический диаметр можно охарактеризовать и другим образом: это диаметр молекулы, если предположить, что молекула является сферической. В табл. 2.6 представлены значения кинетического диаметра, характерные для различных веществ, способных проникать через массу полимеров.

Таблица 2.6. Значения кинетического диаметра, характерные для различных проникающих веществ [10]

Молекула	Диаметр, нм
Гелий (He)	0,26
Водород (H ₂)	0,289
Оксид азота (окись азота) (NO)	0,317
Диоксид углерода (CO ₂)	0,33
Аргон (Ar)	0,34
Кислород (O ₂)	0,346
Азот (N ₂)	0,364
Монооксид углерода (CO)	0,376
Метан (CH ₄)	0,38
Этилен (C ₂ H ₄)	0,39
Ксенон (Xe)	0,396
Пропан (C ₃ H ₈)	0,43
Н-бутан (C ₄ H ₁₀)	0,43
Дифтородихлорометан (CF ₂ Cl ₂)	0,44
Пропен (пропилен) (C ₃ H ₆)	0,45
Тетрафторметан (CF ₄)	0,47
Изо-бутан (C ₄ H ₁₀)	0,50

2.5.4. Модели растворения-диффузии и перемещения через поры

Выражение, с помощью которого описывается процесс проникания молекул через слой материала, основывается на законе диффузии Фика и законе растворимости Генри. Закон диффузии Фика впервые был сформулирован Адольфом Фиком (*Adolf Fick*) в 1855 г. С помощью указанного закона описываются особенности процесса диффузии. Закон Фика может использоваться для определения значений коэффициента диффузии различных материалов (*D*). Закон Генри является одним из фундаментальных законов, описывающих поведение газов. Указанный закон был сформулирован Уильямом Генри (*William Henry*) в 1803 г. Закон Генри можно сформулировать следующим образом: «При постоянном значении температуры объем заданного газа, растворенного в определенном объеме выбранной жидкости, прямо пропорционален величине парциального давления этого газа, находящегося в равновесии с указанной жидкостью». В указанных законах учитываются относительные размеры молекул, а также соотношение размеров молекул и размеров областей, по которым эти молекулы перемещаются через слой твердого материала (например, через слой каучука), т. е. «проникают» через слой материала. Иногда некоторые ошибочно предполагают, что «размер молекул» находится в прямой зависимости с «молекулярной массой» газов. Так, например, газообразный кислород имеет большую молекулярную массу (32 г/моль) по сравнению с азотом (28 г/моль), однако молекула кислорода в действительности имеет меньшие размеры по сравнению с молекулой азота.

За счет объединения законов Фика и Генри можно получить более общее уравнение, с помощью которого можно более точно описывать процесс проникания маленьких молекул, например, молекул газообразных веществ, через слой твердого материала, такого как каучук или какие-либо пластмассы.

Модели перемещения молекул газообразных веществ по механизму растворения-диффузии и механизму движения через поры и микропустоты обычно используются для более полного понимания и прогнозирования характера перемещения газообразных компонентов через пленочные материалы. Обе модели имеют очень похожий вид. В обеих этих моделях предполагается, что проникающее вещество перемещается через полимерные пленки или мембраны, проходя при этом через пять областей (участков) которые представлены на рис. 2.33.

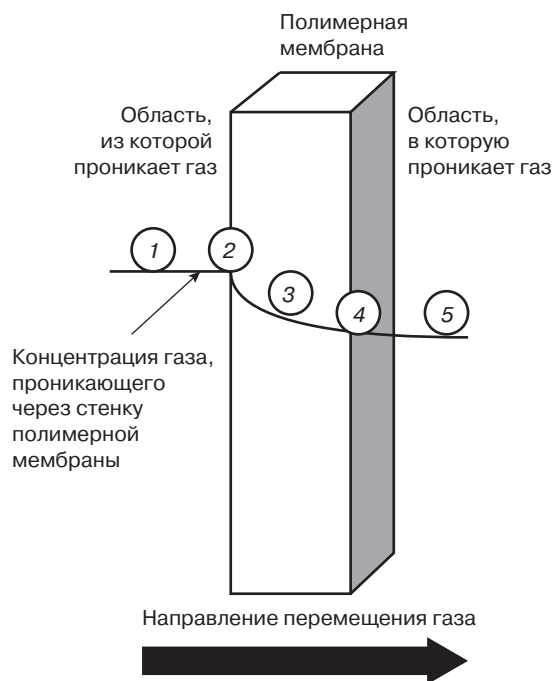


Рис. 2.33. Модель растворения-диффузии, с помощью которой описывается характер перемещения молекул газообразных веществ через полимерные пленки или мембраны

1. Диффузия проникающего газообразного компонента из окружающей (внешней) среды к стенке полимерной пленки.
2. Адсорбция проникающего компонента полимерной пленкой на границе раздела между полимерной пленкой и окружающей средой.
3. Диффузия молекул проникающего вещества внутрь полимерной пленки и перемещение их через слой твердого полимера. Стадия диффузии является наиболее медленной (лимитирующей), а поэтому общая скорость проникновения газообразных веществ через слой полимера определяется скоростью именно этой стадии.
4. Десорбция проникающего компонента на границе раздела полимерной пленки и внешней среды с другой стороны мембраны.
5. Диффузия проникающего вещества в области, удаленные от поверхности полимерной пленки.

Основным отличием модели растворения-диффузии от модели перемещения через пустоты и поры состоит в том, что в моделях выдвигаются различные предположения о характере градиента (разницы) давлений с двух сторон стенки полимерной мембраны [11]. В модели растворения-диффузии выдвигается предположение о том, что давление газа вдоль всей

толщины стенки мембраны остается постоянным и равным давлению этого компонента в области, из которой он и проникает через рассматриваемую систему. В модели перемещения через поры и микропустоты предполагается, что давление проникающего компонента равномерно снижается вдоль толщины стенки мембраны. Подобные различия влияют на способ вычисления скорости перемещения газообразных веществ в двух этих моделях, а следовательно, и различным образом характеризуют те процессы, которые основываются на явлении переноса веществ через полимерную мембрану, такие как диализ, разделение смеси газов, обратный осмос и перфузия (диффузионное испарение).

Вследствие того что чаще всего разница величины давления газа с двух сторон полимерной мембраны составляет относительно небольшую величину, то процесс проникновения газообразного вещества через непористую плотную полимерную мембрану обычно описывается с помощью модели растворения-диффузии, основу которой составляет относительно простое выражение, представленное в уравнении:

$$P = DS, \quad (18)$$

где P — коэффициент проницаемости; D — коэффициент диффузии; S — коэффициент растворения (растворимость).

Единица измерения коэффициента проницаемости определяется следующим образом: (количество проникающего газообразного вещества \times толщина полимерной мембраны)/(площадь поверхности мембраны \times время \times давление).

В настоящей книге используется два стандартных типа единиц измерения коэффициента проницаемости — объемный коэффициент ((см³·мм)/(м²·день·атм)) и массовый коэффициент ((г·мм)/(м²·день·атм)). При использовании значений объемного коэффициента предполагается, что величины этого параметра были определены для газообразного вещества при нормальных условиях, т. е. при стандартной температуре и давлении. Согласно действующим стандартам ИЮПАК (*IUPAC*) нормальными считаются условия, при которых температура окружающей среды составляет 0 °C (273,15 K, 32 °F), а величина абсолютного давления — 100 кПа (14,504 фунт/дюйм², 0,986 атм). С другой стороны, согласно нормативным актам Национального института стандартов и технологии (*NIST*), нормальными считаются условия, при которых температура окружающей среды составляет 20 °C (293,15 K, 68 °F), а величина абсолютного давления — 101,325 кПа (14,696 фунт/дюйм², 1 атм). Согласно международной метрической системе (*International Standard Metric Conditions*) нормальными считаются условия, при которых температура окружающей среды составляет 288,15 K, а величина абсолютного давления — 101,325 кПа. В Приложении А представлены и другие варианты единиц измерения параметров, а также коэффициенты, которые следует использовать при переводе значений из одной системы единиц измерения (которая используется по умолчанию в настоящей книге) в другую.

Единица измерения коэффициента диффузии определяется следующим образом: (площадь поверхности мембраны)/(время).

Единица измерения коэффициента растворения (растворимости) определяется следующим образом: (количество проникающего газообразного вещества)/(объем полимера (т. е. мембраны) \times давление).

Значения всех трех параметров могут быть экспериментально измерены за счет проведения опыта с запаздыванием, предполагая при этом, что полимерная мембрана не содержит в своем составе проникающего компонента, а коэффициент диффузии вещества на протяжении опыта остается постоянным. Метод испытания с запаздыванием по времени первоначально был предложен Дейнсом (*Daynes*) в 1920 г. [12]. При стандартном эксперименте проводится измерение количества паров проницаемого компонента, которое

может проникнуть через стенку исследуемого пленочного материала за единицу времени, как это показано на рис. 2.34. Еще до начала реального эксперимента клапан *A* перекрывается. За счет открытия клапанов *B* и *C* в соответствующих областях обеспечивается вакуум. Эксперимент начинается с того ($t = 0$), что закрывается клапан *B*, а клапан *A* открывается. В течение эксперимента измеряют количество газа, перемещенное через полимерную мембрану.

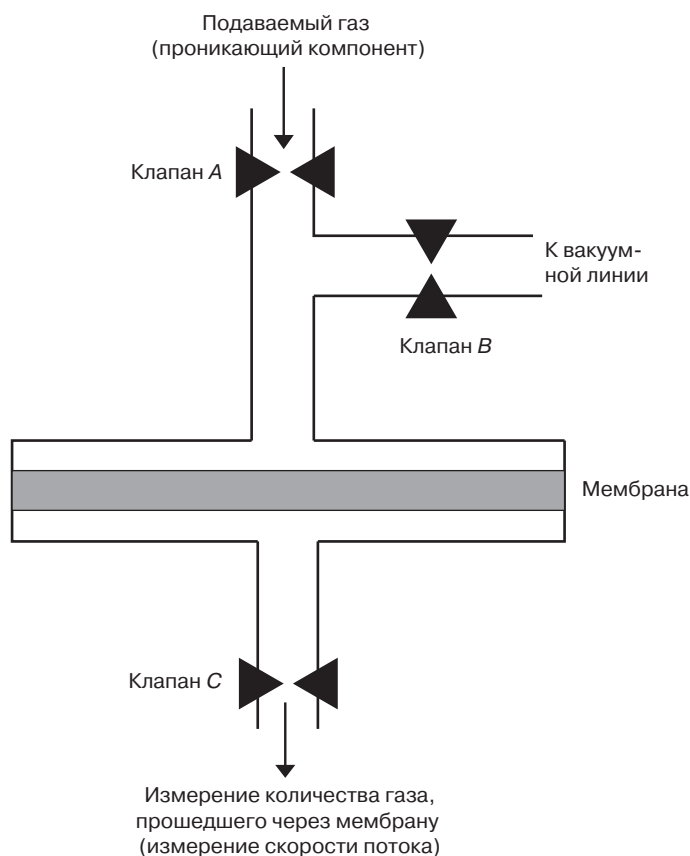


Рис. 2.34. Схематическое изображение установки, с помощью которой измеряются значения, используемые для построения зависимости, описывающей процесс проникания компонента с запаздыванием по времени

На основании полученных данных можно построить зависимость, которая бы описывала скорость перемещения паров исследуемого вещества через пленку толщиной l , площадью поверхности a , при условии создания разницы давления Δp в двух областях, находящихся с двух сторон от полимерной пленки, то есть зависимость количества перемещенного через пленку компонента от времени (рис. 2.35).

Из представленного рисунка можно заметить, что на указанной зависимости можно выделить линейный, пропорциональный участок, который изображается на графике в виде прямой линии. Точка пересечения этой прямой с осью x и называется временем запаздывания (L). Значение времени запаздывания используется для определения величины коэффициента диффузии D , который рассчитывается по формуле, представленной в уравнении (19) (подробный вывод указанной формулы представлен в дополнительной литературе [13]):

$$D = \frac{l^2}{6L}, \quad (19)$$

где l — толщина пленки; L — значение времени запаздывания, определенное по представленной графической зависимости.

В рассматриваемом примере толщина пленки l составляет 0,0177 см, а время запаздывания — 6264 с. Учитывая эти данные, можно определить, что значение коэффициента диффузии составляет $8,62 \cdot 10^{-9}$ см/с. Отметим, что указанная формула может использоваться при определении величины времени запаздывания только в том случае, если значение коэффициента диффузии остается постоянной и не зависит от концентрации проникающего компонента. В то же время следует понимать, что концентрация газообразного вещества может в некоторой степени влиять на величину коэффициента диффузии, в частности в том случае, если пленка под действием этого компонента может в некоторой степени набухать.

В этом примере разница давления Δp с двух сторон полимерной пленки составляет 1. Угол наклона прямой на том участке графика, на котором наблюдается линейная зависимость рассматриваемых параметров, является мерой коэффициента проницаемости P . В рассматриваемом примере величина P составляет $1,4 \cdot 10^{-9}$ (г·см)/(см²·с·атм) (или упрощенно г/(см·с·атм)).

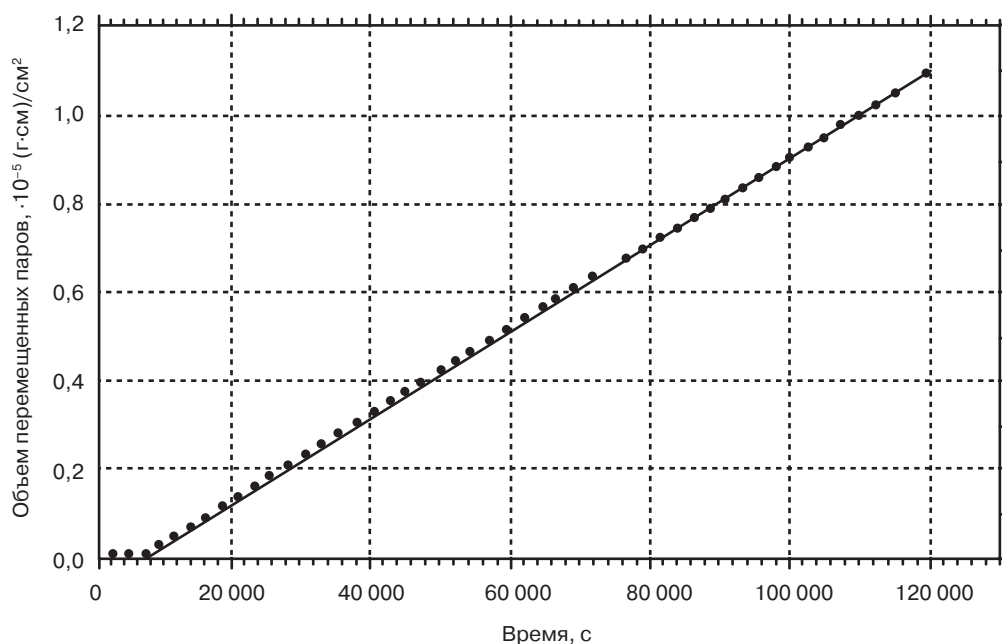


Рис. 2.35. Типичная зависимость, описывающая процесс проникновения компонента через полимерную мембрану (зависимость с запаздыванием по времени) для однослойной полимерной пленки

За счет перестройки выражения можно получить уравнение, по которому можно рассчитать величину коэффициента растворения (растворимости):

$$S = \frac{P}{D} = \frac{1,4 \cdot 10^{-9} \text{ (г·см) / (см}^2 \cdot \text{с·атм)}}{8,62 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}} = 0,16 \text{ г / (см}^3 \cdot \text{атм)}. \quad (20)$$

Значение коэффициента растворения можно определить также непосредственно за счет достижения микробаланса путем определения степени увеличения массы определенного пластмассового/полимерного материала перед и после воздействия на него заданного газообразного компонента, находящегося при заданном давлении [14].

2.5.4.1. Зависимость значений коэффициентов проницаемости, диффузии и растворения от величины давления

Значение P зависит от величины давления. Такой фактор, как величина давления, играет одну из наиболее важных ролей в случае использования полимерных мембран для разделения смеси на отдельные компоненты. Кроме того, значение этого коэффициента зависит также и от степени сжимаемости газа, а также от характера и степени взаимодействия между полимером и проникающим через него газообразным компонентом. В наиболее простом случае, т. е. при выполнении закона Генри (закона сорбции), величина P прямо пропорциональна величине давления (рис. 2.36).

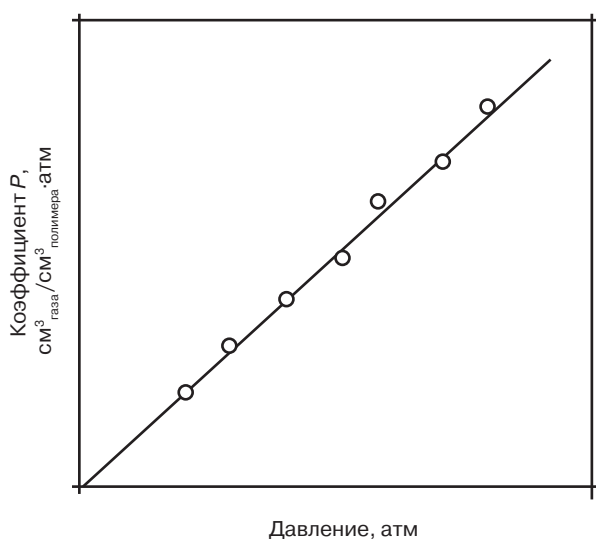


Рис. 2.36. Зависимость величины P от давления согласно закону сорбции Генри

Однако между компонентами этой системы могут происходить и различные другие взаимодействия, в результате чего указанная зависимость может приобретать нелинейный характер. Наиболее общей и типичной моделью, с помощью которой можно описать характер таких взаимодействий, является модель Лэнгмюра, которая характеризуется скоростью адсорбции газа на поверхности исследуемого материала. В модели предполагается, что при подобном процессе на поверхности исследуемого материала адсорбируется мономолекулярный слой проникающего компонента. При таком подходе предполагается, что на поверхности адсорбируются молекулы только одного газа. В действительности же при заданной температуре часть поверхности материала покрывается адсорбированными молекулами, а другая часть поверхности все равно остается свободной. Между газовой фазой и молекулами газообразного вещества, адсорбированного на поверхности материала, устанавливается состояние динамического равновесия — большое количество молекул продолжает адсорбироваться на поверхности материала, однако такое же количество молекул одновременно подвергается десорбции, то есть снова возвращается в газовую фазу. При описании процесса

с помощью подобной модели можно получить зависимость P от давления, общий вид которой представлен на рис. 2.37.

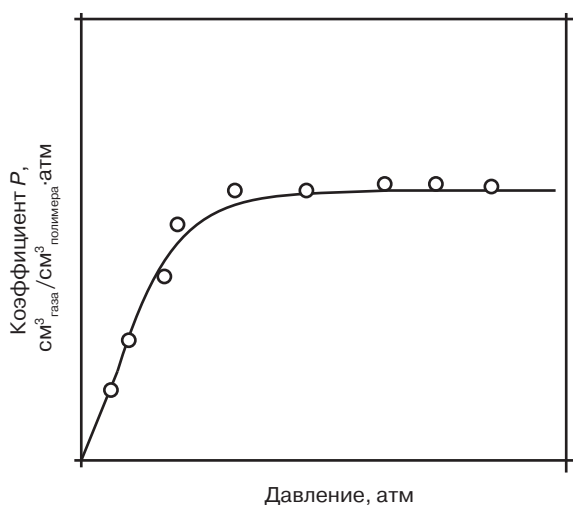


Рис. 2.37. Зависимость величины P от давления согласно модели сорбции Ленгмюра

Если на поверхности твердого материала адсорбируются пары органических веществ при условиях повышенного давления, то в этих условиях эластичные полимеры начинают набухать, и такой процесс описывается моделью Флори–Хаггинса. На рис. 2.38 представлена графическая зависимость, которая описывает подобный процесс.

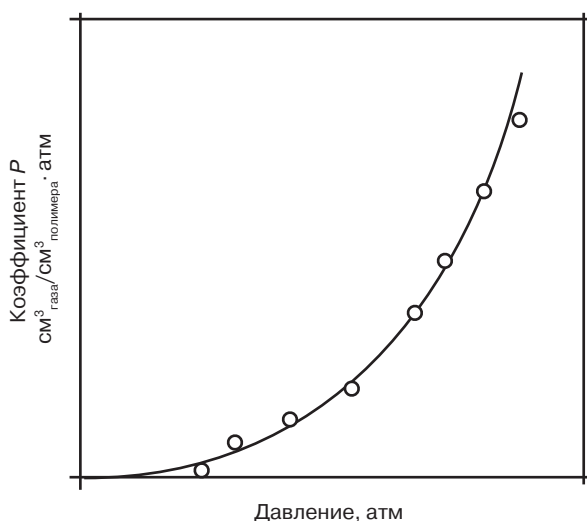


Рис. 2.38. Зависимость величины P от давления согласно модели сорбции Флори–Хаггинса

В модели Ленгмюра предполагается, что на поверхности исследуемого материала адсорбируется мономолекулярный слой проникающего компонента. Однако иногда молекулы газообразного вещества адсорбируются на ранее адсорбированный слой молекул этого же компонента, а следовательно, изотерма Ленгмюра в этом случае будет искажаться, и модель Ленгмюра

нельзя будет использовать для описания процесса поглощения газа. В 1938 г. эта модель была разработана и предложена Брунауэром (*Brunauer*), Эмметтом (*Emmett*) и Теллером (*Teller*). В указанной модели предполагается, что на поверхностях исследуемых материалов может происходить процесс многослойной адсорбции. Теория была названа БЭТ (*BET theory*) (по первым буквам фамилий ее создателей). На рис. 2.39 представлена графическая зависимость P от давления, полученная с помощью теории БЭТ. Подобная модель часто используется, если проникающий газообразный компонент может в очень большом количестве растворяться в стеклообразном полимере (рис. 2.40).

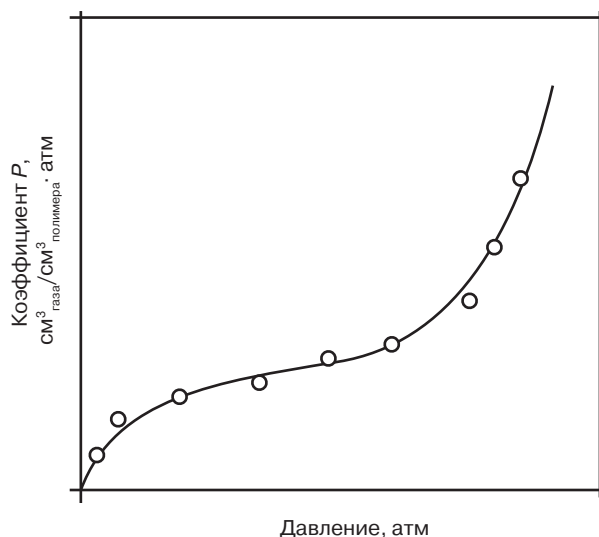


Рис. 2.39. Зависимость величины P от давления согласно модели сорбции БЭТ

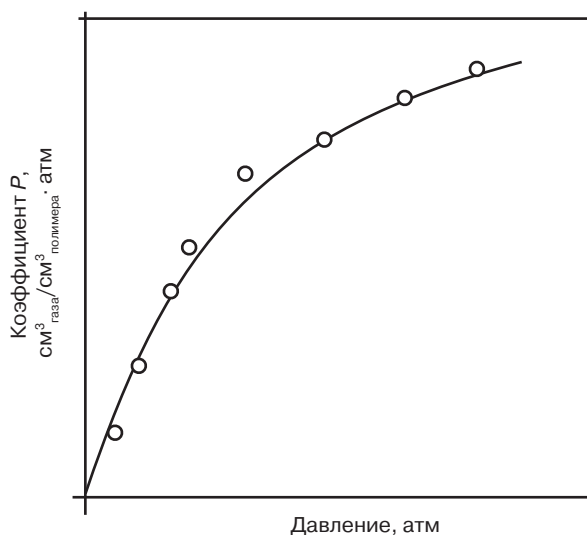


Рис. 2.40. Зависимость величины P от давления согласно двойной модели сорбции

Двойная модель сорбции чаще всего используется именно для случаев адсорбции газов стеклообразными полимерами.

Коэффициент проницаемости при изменении давления может как изменяться, так и сохраняться на относительно постоянном уровне. В идеальном случае коэффициент диффузии и P не зависят от величины давления газообразного компонента, а следовательно, и коэффициент проницаемости, вычисляемый как их произведение, также не зависит от давления, (рис. 2.41).

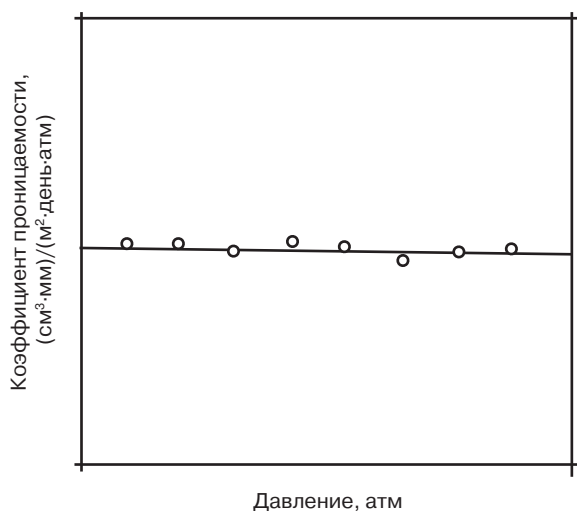


Рис. 2.41. Зависимость коэффициента проницаемости от давления в идеальном случае

Если же проникающий компонент будет выступать в качестве пластификатора по отношению к полимеру, как происходит, например, при поглощении паров органического растворителя эластичским полимером, то зависимость коэффициента проницаемости от давления может немного меняться, приобретая вид, представленный на рис. 2.42.

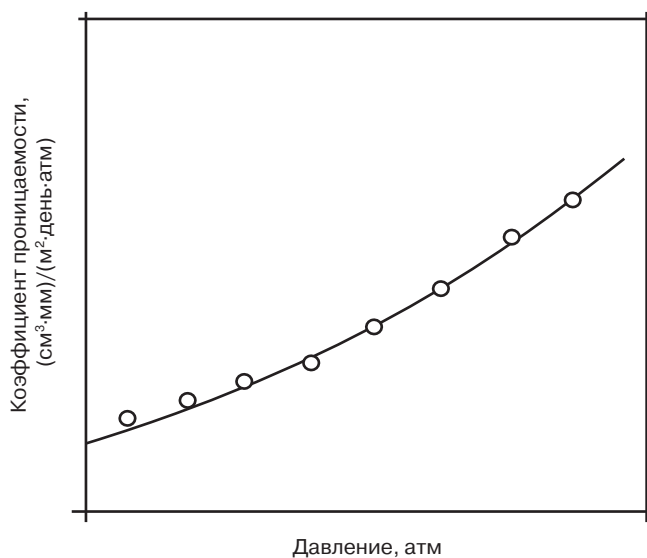


Рис. 2.42. Зависимость коэффициента проницаемости от давления в том случае, если проникающий компонент может выступать в качестве пластификатора по отношению к полимеру

Если проникающий компонент может в большом количестве растворяться в стеклообразном полимере, то зависимость может приобретать вид, представленный на рис. 2.43.

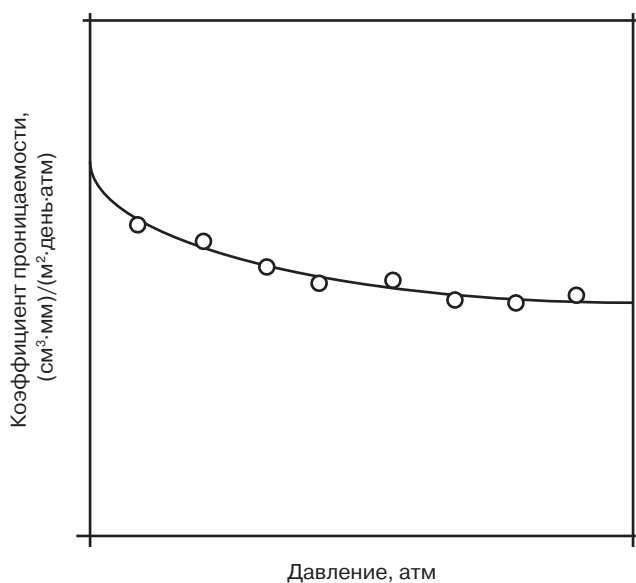


Рис. 2.43. Зависимость коэффициента проницаемости от давления в том случае, если проникающий компонент может в большом количестве растворяться в стеклообразном полимере

Если же полимер будет проявлять поведение, описанное в предыдущих двух случаях, то зависимость коэффициента проницаемости от давления приобретает вид, представленный на рис. 2.44.

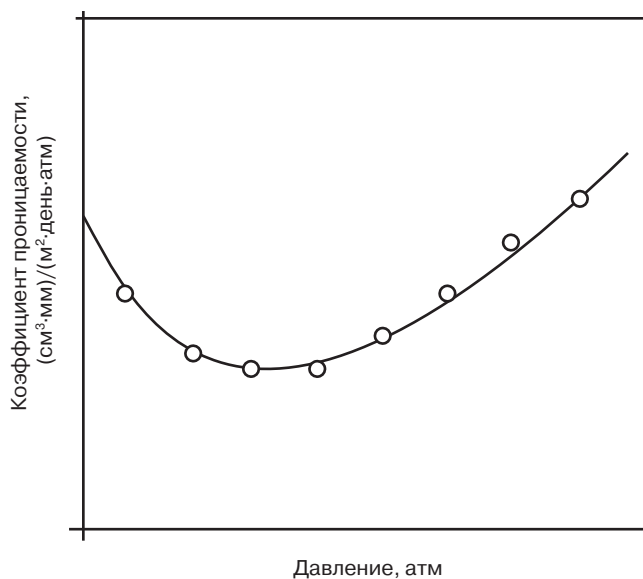


Рис. 2.44. Зависимость коэффициента проницаемости от давления в том случае, если проникающий компонент может в большом количестве растворяться в стеклообразном полимере и при этом выступает по отношению к нему в качестве пластификатора

2.5.4.2 Зависимость значений коэффициентов проницаемости, диффузии и растворения от температуры — уравнение Аррениуса

Уравнение Аррениуса имеет относительно простую форму записи, однако с помощью этого уравнения довольно точно описывается зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Впервые это уравнение было предложено голландским химиком Якобом Хенриком Вант-Гоффом (*Jacobus Hendricus van't Hoff*) в 1884 г., однако через 5 лет, в 1889 г., шведский химик Сванте Аррениус (*Svante Arrhenius*) объяснил и интерпретировал это уравнение. В настоящее время уравнение Аррениуса рассматривается как эмпирическое уравнение, которое, тем не менее, позволяет получать достаточно точные результаты в наиболее типичном диапазоне температур. С помощью этого уравнения можно моделировать зависимость коэффициентов проницаемости, диффузии, P , а также скорости различных химических процессов от температуры.

С помощью уравнения (21), представляющего собой скорректированное уравнение Аррениуса, можно прогнозировать характер изменения значения коэффициента проницаемости от температуры:

$$P = P_0 \exp \left(- \frac{\Delta E_p}{RT} \right). \tag{21}$$

Значения P_0 и ΔE_p являются параметрами, которые определяют характер взаимодействия конкретного полимерного материала и конкретного проникающего газового компонента. Единицы измерения параметра P_0 совпадают с единицами измерения коэффициента проницаемости. Что же касается параметра ΔE , то он измеряется в единицах энергии на моль вещества, например, кДж/моль. Величина универсальной газовой постоянной R выражается в единицах энергии (кДж), отнесенных к произведению единиц измерения температуры (К, Кельвин (*Kelvin*)) и единиц измерения количества вещества (моль). Температура T измеряется в Кельвинах. Для перевода величины температуры, выраженной в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$), в величину абсолютной температуры (выраженной в Кельвинах), необходимо к первой величине прибавить 273,15. В табл. 2.7 представлены значения параметров, использующихся в уравнении Аррениуса, для некоторых конкретных пар полимеров и проникающих газообразных веществ.

Таблица 2.7. Значения параметров, использующихся в уравнении Аррениуса при расчете коэффициента проницаемости, для некоторых пар полимеров и проникающих компонентов [10]

Полимер	Проникающее вещество	P_0 , в единицах, указанных в нормативных документах (см ³ (с.у.)·см)/(см ² ·с·Па)	P_0 , в нормализованных единицах измерения (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	ΔE_p , кДж/моль
Полиэтилен низкой плотности	Кислород	6,65·10 ⁻⁶	5,82·10 ⁹	42,7
	Азот	3,29·10 ⁻⁵	2,88·10 ¹⁰	49,9
	Диоксид углерода (углекислый газ)	6,20·10 ⁻⁶	5,43·10 ⁹	38,9
	Вода (пары)	4,88·10 ⁻⁶	4,27·10 ⁹	33,5
Поли(винилиденхлорид)	Азот	9,00·10 ⁻⁵	7,88·10 ¹⁰	70,3
	Кислород	8,25·10 ⁻⁵	7,22·10 ¹⁰	66,6
	Диоксид углерода (углекислый газ)	2,47·10 ⁻⁶	2,16·10 ⁹	51,5
	Вода (пары)	8,63·10 ⁻⁶	7,55·10 ¹⁰	46,1

Можно представить также и аналогичные выражения в форме уравнения Аррениуса, с помощью которых можно описать зависимость коэффициента диффузии и P от температуры. Так, уравнение (22) определяет зависимость коэффициента диффузии от температуры:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{RT}\right). \quad (22)$$

А уравнение (23) определяет зависимость P от температуры:

$$S = PH_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right). \quad (23)$$

Параметры (P_0 , D_0 , H_0) и (ΔE_p , ΔE_d , ΔH_s) определяются в виде констант по соответствующим графическим зависимостям, отображающим модель Аррениуса, построенным на основании экспериментальных данных. На графике Аррениуса отображается зависимость логарифма (\log) или натурального логарифма (\ln) измеренного параметра (P , D или S) от величины, обратной абсолютному значению температуры ($1/K$). По полученным экспериментальным зависимостям можно определить величины указанных констант — участок, который отсекает прямая на оси y , соответствует значению (P_0 , D_0 , H_0), а угол наклона прямой — значению отношения $-(\Delta E_p, \Delta E_d, \Delta H_s)/R$.

Так, например, на рис. 2.45–2.47 изображены графики Аррениуса, которые описывают зависимость от температуры значений коэффициента проницаемости, коэффициента диффузии и P , соответственно.

Однако данные, представленные на указанных графиках, в реальных условиях следует использовать осторожно, поскольку они были получены для определенного диапазона температур, а поэтому не обязательно будут соответствовать экспериментальным данным, полученным в другом температурном диапазоне. Интересно также отметить, что при увеличении температуры значения коэффициентов проницаемости и диффузии увеличиваются, в то время как значения P — снижаются. Уменьшение значения P при увеличении температуры подтверждается, например, тем что при повышении температуры растворимость кислорода в воде снижается. Широко известен факт, что при увеличении температуры воды наблюдается гибель обитающей в ней рыбы. Это явление объясняется тем, что при повышении температуры воды снижается содержание в ней кислорода, который необходим для нормальной жизнедеятельности рыб.

2.5.5. Многослойные пленки

Многие барьерные пленки являются многослойными, о чем будет более подробно изложено в последующих разделах настоящей главы. Если известна проницаемость каждого отдельного слоя, а также толщина этих слоев, то общую проницаемость всей многослойной системы можно определить, воспользовавшись уравнением:

$$\frac{1}{P} = \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{P_i}, \quad (24)$$

где E_i — толщина i -ого слоя; P — коэффициент проницаемости многослойной системы; P_i — значение коэффициента проницаемости каждого отдельного слоя системы; n — количество слоев в многослойной системе.

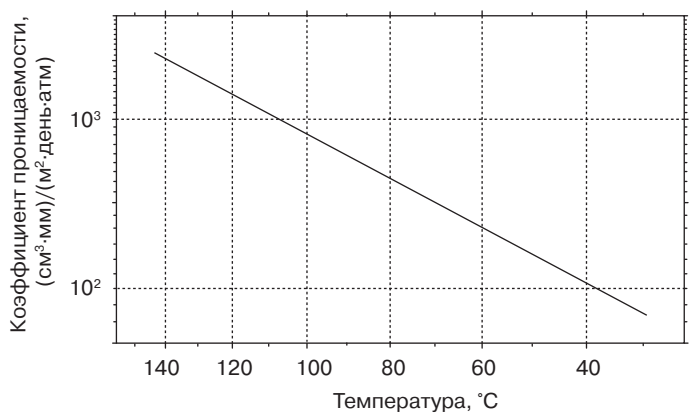


Рис. 2.45. График Аррениуса, который определяет зависимость коэффициента проницаемости от температуры в системе диоксид углерода (углекислый газ)–поливинилиденфторид [17]

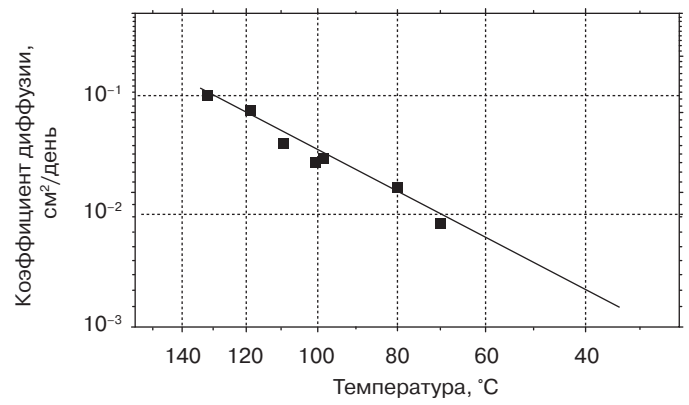


Рис. 2.46. График Аррениуса, который определяет зависимость коэффициента диффузии от температуры в системе диоксид углерода (углекислый газ)–поливинилиденфторид [14]

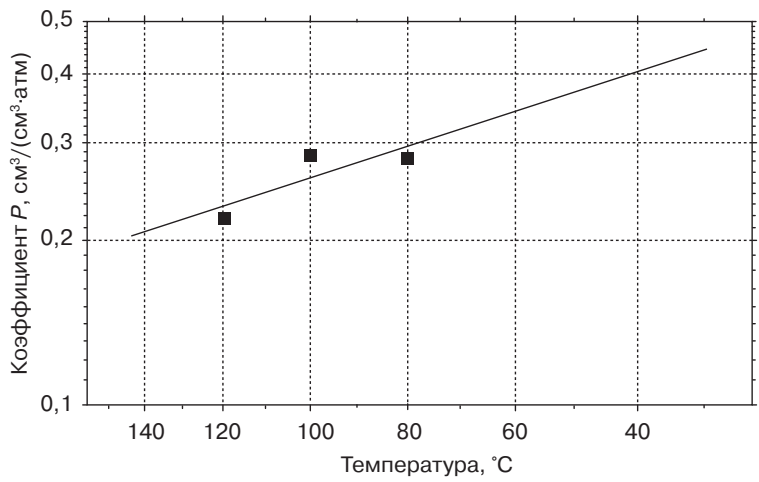


Рис. 2.47. График Аррениуса, который определяет зависимость P от температуры в системе диоксид углерода (углекислый газ)–поливинилиденфторид [14]

Однако при необходимости можно провести и реальные испытания полимерных пленок с целью определения характерной для них величины коэффициента проницаемости. Метод определения проницаемости описывается в следующем разделе настоящей главы. Кроме того, в последующих разделах представлены и конкретные промышленные, коммерческие примеры многослойных структур, а также описываются методы получения подобных структур.

2.5.6. Испытания по определению проницаемости и скорости проникновения паров

В табл. 2.8–2.10 представлены примеры некоторых стандартов, в которых описываются методы испытаний по определению проницаемости полимерных материалов и скорости проникновения паров через полимерные пленки. Несмотря на то что специалисты разработали достаточно большое количество стандартных методов, которые используются для анализа процесса проникновения конкретных веществ в конкретные материалы, в большинстве случаев все методы построены на одних и тех же принципах.

Таблица 2.8. Площадь поверхности исследуемых пленочных материалов в устройствах (емкостях) для испытания на проницаемость по Пейну (*Payne*) компании *Elcometer* (*Elcometer Payne Permeability Cups*)

Обозначение устройства	Площадь поверхности пленки, см ²
<i>Elcometer</i> 5100/1	10
<i>Elcometer</i> 5100/2	30
<i>Elcometer</i> 5100/3	50

Таблица 2.9. Перечень некоторых стандартов Международного Американского общества по испытаниям и материалам (*ASTM International*, ранее называлось Американским обществом по испытаниям и материалам (*American Society for Testing and Materials*)) (стандарты *ASTM*), в которых описываются методы определения проницаемости, скорости переноса паров веществ, а также другие стандартные методы испытаний пленок, упаковочных материалов и листов

Стандарт <i>ASTM</i>	Описание
D1434-82 (2003)	Стандартный метод измерения характеристик газопроницаемости различных полимерных пленок и листов (<i>Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheet</i>)
D1653-03	Стандартный метод испытания органических пленочных покрытий на проницаемость по отношению к водяным парам (<i>Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films</i>)
D2103-05	Стандартные характеристики полиэтиленовых пленок и листов (<i>Standard Specification for Polyethylene Film and Sheet</i>)
D2684-95 (2005)	Стандартный метод испытания на проницаемость контейнеров и емкостей, изготовленных из термопластичных материалов, по отношению к упакованным в них реагентам или соответствующим продуктам (<i>Standard Test Method for Permeability of Thermoplastic Containers to Packaged Reagents or Proprietary Products</i>)
D3079-94 (2003)	Стандартный метод испытания гибких термосвариваемых упаковочных материалов, использующихся для хранения высушенных продуктов, на проницаемость по отношению к водяным парам (<i>Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Flexible Heat-Sealed Packages for Dry Products</i>)

Таблица 2.9, продолжение

Стандарт ASTM	Описание
D3981-03	Стандартные характеристики полиэтиленовых пленок, изготовленных из полиэтилена средней плотности и использующихся для общих целей и для упаковки различной продукции (<i>Standard Specification for Polyethylene Films Made from Medium-Density Polyethylene for General Use and Packaging Applications</i>)
D3985-05	Стандартный метод измерения скорости проникновения кислорода через полимерные пленки и листы с помощью кулонометрических детекторов (<i>Standard Test Method for Oxygen Gas-Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor</i>)
D4491-99a (2004)	Стандартный метод испытания геотекстильных материалов на водопроницаемость путем определения величины диэлектрической постоянной (проницаемости) (<i>Standard Test Methods for Water Permeability of Geotextiles by Permittivity</i>)
D4635-01	Стандартные характеристики полиэтиленовых пленок, изготовленных из полиэтилена низкой плотности и использующихся для общих целей и для упаковки различной продукции (<i>Standard Specification for Polyethylene Films Made from Low-Density Polyethylene for General Use and Packaging Applications</i>)
D5047-05	Стандартные характеристики пленок и листов, изготовленных из полиэтилентерефталата (<i>Standard Specification for Polyethylene Terephthalate Film and Sheeting</i>)
D3816/D3816M-96 (R03)	Стандартный метод измерения скорости проникновения влаги через самоприклеивающуюся ленту (скотч) (<i>Standard Test Method for Water Penetration Rate of Pressure-Sensitive Tapes</i>)
D3833/D3833M-96 (R06)	Стандартный метод испытания самоприклеивающейся ленты (скотча) на проницаемость по отношению к водяным парам (<i>Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Pressure-Sensitive Tapes</i>)
D4279-95 (R01)	Стандартный метод испытания транспортных контейнеров на проницаемость по отношению к водяным парам — стационарные и циклические методы (<i>Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Shipping Containers — Constant and Cycle Methods</i>)
D6701-01	Стандартный метод измерения скорости проникновения водяных паров через нетканые материалы и барьерные полимерные материалы (<i>Standard Test Method for Determining Water Vapor Transmission Rates Through Nonwoven and Plastic Barriers</i>)
D726-94 (R99)	Стандартный метод измерения сопротивления непористой бумаги проникновению через нее воздуха (<i>Standard Test Method for Resistance of Nonporous Paper to Passage of Air</i>)
E104-02	Стандартный способ поддержания на постоянном уровне величины относительной влажности за счет использования водных растворов (<i>Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions</i>)
E171-94 (2007)	Характеристики стандартных сред и атмосфер, использующихся при кондиционировании и испытании гибких барьерных материалов (<i>Standard Specification for Standard Atmospheres for Conditioning and Testing Flexible Barrier Materials</i>)
E252-06	Стандартный метод определения толщины тонкой фольги, листов и пленок путем измерения массы (<i>Standard Test Method for Thickness of Thin Foil, Sheet, and Film by Mass Measurement</i>)
E398-03	Стандартный метод измерения скорости проникновения водяных паров через листовые материалы за счет измерения динамической относительной влажности (<i>Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Sheet Materials Using Dynamic Relative Humidity Measurement</i>)

Таблица 2.9, продолжение

Стандарт ASTM	Описание
E96/E96M-05	Стандартный метод испытания материалов на проницаемость по отношению к водяным парам (<i>Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials</i>)
F1115-95 (2001)	Стандартный метод испытания для определения скорости удаления диоксида углерода из контейнеров для газированных безалкогольных напитков (<i>Standard Test Method for Determining the Carbon Dioxide Loss of Beverage Containers</i>)
F1249-06	Стандартный метод измерения скорости проникновения водяных паров через полимерные пленки и листы с помощью модульных инфракрасных датчиков (<i>Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor</i>)
F1306-90 (2002)	Стандартный метод измерения сопротивления медленному проникновению веществ в гибкие барьерные пленки и ламинированные материалы (<i>Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates</i>)
F1307-02 (2007)	Стандартный метод измерения скорости проникновения кислорода через сухую упаковку с помощью кулонометрических детекторов (<i>Standard Test Method for Oxygen Transmission Rate Through Dry Packages Using a Coulometric Sensor</i>)
F1769-97	Стандартный метод измерения значений коэффициента диффузии, коэффициента растворения (растворимости) и коэффициента проницаемости материалов, использующихся в качестве барьеров для паров органических веществ, с помощью пламенно-ионизационных детекторов (<i>Standard Test Method for Measurement of Diffusivity, Solubility, and Permeability of Organic Vapor Barriers Using a Flame Ionization Detector</i>)
F1770-97	Стандартный метод измерения значений коэффициента растворения (растворимости), коэффициента диффузии и коэффициента проницаемости гибких барьерных материалов по отношению к водяным парам (<i>Standard Test Method for Evaluation of Solubility, Diffusivity, and Permeability of Flexible Barrier Materials to Water Vapor</i>)
F1927-07	Стандартный метод измерения скорости проникновения кислорода и проницаемости кислорода через барьерные материалы при условиях регулируемой относительной влажности с помощью кулонометрических детекторов (<i>Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas-Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector</i>)
F372-99 (2003)	Стандартный метод измерения скорости проникновения водяных паров через гибкие барьерные материалы с помощью инфракрасных детекторов (<i>Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate of Flexible Barrier Materials Using an Infrared Detection Technique</i>)
F88-07	Стандартный метод измерения прочности сварного или клеевого соединения в гибких барьерных материалах (<i>Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Materials</i>)
F119-82 (R02)	Стандартный метод измерения скорости проникновения масла и смазок через гибкие барьерные материалы (<i>Standard Test Method for Rate of Grease Penetration of Flexible Barrier Materials (Rapid Method)</i>)
F17-06	Стандартная терминология, используемая при производстве гибких барьерных материалов (<i>Standard Terminology Relating to Flexible Barrier Materials</i>)
F1927-98 (R04)	Стандартный метод измерения скорости проникновения кислорода и проницаемости кислорода через барьерные материалы при условиях регулируемой относительной влажности с помощью кулонометрических детекторов (<i>Standard Test Method for Determination of Oxygen Gas-Transmission Rate, Permeability and Permeance at Controlled Relative Humidity Through Barrier Materials Using a Coulometric Detector</i>)

Таблица 2.9, окончание

Стандарт ASTM	Описание
F2338-05	Стандартный метод неразрушающего контроля наличия и величины утечек органических веществ (продуктов разложения) из упаковки с помощью вакуумного метода (<i>Standard Test Method for Nondestructive Detection of Leaks in Packages by Vacuum Decay Method</i>)
F2391-05	Стандартный метод испытания на герметичность упаковки и сварного соединения за счет использования гелия в качестве пробного газа (<i>Standard Test Method for Measuring Package and Seal Integrity Using Helium as the Tracer Gas</i>)
F2475-05	Стандартные методы оценки биосовместимости материалов, использующихся при производстве упаковки для изделий медицинского назначения (<i>Standard Guide for Biocompatibility Evaluation of Medical Device Packaging Materials</i>)
F2476-05	Метод определения скорости перемещения диоксида углерода через барьерные материалы с помощью инфракрасного детекторов (<i>Test Method for the Determination of Carbon Dioxide Gas-Transmission Rate (CO₂TR) Through Barrier Materials Using An Infrared Detector</i>)
F2559-06	Стандартные принципы перечисления эксплуатационных характеристик стерилизуемых слоистых пакетов (<i>Standard Guide for Writing a Specification for Sterilizable Peel Pouches</i>)
STP 912	Современные технологии производства гибких упаковочных материалов (<i>Current Technologies in Flexible Packaging</i>)

Таблица 2.10. Перечень некоторых стандартов Международной Организации по Стандартизации (ISO, *International Organization for Standardization*), в которых описываются методы определения проницаемости, скорости переноса паров веществ, а также другие стандартные методы испытаний пленок, упаковочных материалов и листов

Стандарт ISO	Описание
ISO 15105-1	Пластмассы — пленки и листовые материалы — определение скорости проникновения газов (газопроницаемости). Часть 1: Метод измерения перепада давления (<i>Plastics — Film and sheeting — Determination of gas-transmission rate — Part 1: Differential-pressure method</i>)
ISO 15105-2	Пластмассы — пленки и листовые материалы — определение скорости проникновения газов (газопроницаемости). Часть 2: Метод эквивалентного давления (<i>Plastics — Film and sheeting — Determination of gas-transmission rate — Part 2: Equal-pressure method</i>)
ISO 15106-1	Пластмассы — пленки и листовые материалы — определение скорости проникновения водяных паров. Часть 1: Метод, основанный на использовании датчика влажности (гигрометра) (<i>Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapor transmission rate — Part 1: Humidity detection sensor method</i>)
ISO 15106-2	Пластмассы — пленки и листовые материалы — определение скорости проникновения водяных паров. Часть 2: Метод, основанный на использовании инфракрасного датчика (<i>Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapor transmission rate — Part 2: Infrared detection sensor method</i>)
ISO 15106-3	Пластмассы — пленки и листовые материалы — определение скорости проникновения водяных паров. Часть 3: Метод, основанный на использовании электролитического датчика (<i>Plastics — Film and sheeting — Determination of water vapor transmission rate — Part 3: Electrolytic detection sensor method</i>)
ISO 1663:1999	Жесткие ячеистые пластмассы (пенопласты) — определение скорости проникновения водяных паров (<i>Rigid cellular plastics — Determination of water vapor transmission properties</i>)

Таблица 2.10, окончание

Стандарт ISO	Описание
ISO 2528	Листовые материалы — определение скорости проникновения водяных паров — гравиметрический (весовой) метод (<i>Sheet materials — Determination of water vapor transmission rate — Gravimetric (dish) method</i>)
ISO 2556-2001	Пластмассы — определение газопроницаемости пленок и тонких листов при атмосферном давлении — манометрический метод (<i>Plastics — Determination of the gas-transmission rate of films and thin sheets under atmospheric pressure — Manometric method</i>)
ISO 7229:1997	Ткани с нанесенным эластомерным или пластмассовым покрытием — измерение газопроницаемости (<i>Rubber- or plastics-coated fabrics — Measurement of gas permeability</i>)
ISO 9913-1:1996	Оптика и оптические инструменты — контактные линзы. Часть 1: Определение проницаемости кислорода по методу FATT (<i>Optics and optical instruments — Contact lenses — Part 1: Determination of oxygen permeability and transmissibility with the FATT method</i>)
ISO 9913-2:2000	Оптика и оптические инструменты — контактные линзы. Часть 2: Определение проницаемости кислорода кулонометрическим методом (<i>Optics and optical instruments — Contact lenses — Part 2: Determination of oxygen permeability and transmissibility by the coulometric method</i>)
ISO 9932:1990	Бумага и картон — определение скорости проникновения водяных паров через листовые материалы — динамические и статические методы измерения газопроницаемости (<i>Paper and board — Determination of water vapor transmission rate of sheet materials — Dynamic sweep and static gas methods</i>)

2.5.6.1. Единицы измерения

Коэффициент проницаемости и скорость перемещения паров через слой материалов может выражаться в разнообразных единицах измерения [16].

Величина газопроницаемости выражается в следующих единицах:

$$P = \frac{\text{Количество газа} \cdot \text{Толщина мембраны}}{\text{Площадь поверхности мембраны} \cdot \text{время} \cdot \text{давление}}.$$

Величина же проницаемости паров и жидкости выражается в следующих единицах:

$$P = \frac{\text{Количество жидкости} \cdot \text{Толщина мембраны}}{\text{Площадь поверхности мембраны} \cdot \text{время}}.$$

Количество проникающего газообразного вещества может выражаться как в объемных, так и в массовых (весовых) единицах. При использовании объемных единиц последние обычно приводятся к нормальным условиям (н. у.), т. е. к стандартной температуре и давлению. Согласно действующим стандартам ИЮПАК (IUPAC) нормальными считаются условия, при которых температура окружающей среды составляет 0 °C (273,15 K, 32 F), а величина абсолютного давления — 100 кПа (14,504 фунт/дюйм², 0,986 атм). С другой стороны, согласно нормативным актам Национального института стандартов и технологии (NIST), нормальными считаются условия, при которых температура окружающей среды составляет 20 °C (293,15 K, 68 F), а величина абсолютного давления — 101,325 кПа (14,696 фунт/дюйм², 1 атм). Согласно международной метрической системе (International Standard Metric Conditions) нормальными считаются условия, при которых температура окружающей среды составляет 288,15 K, а величина абсолютного давления — 101,325 кПа. В настоящей книге используется два стандартных типа единиц измерения коэффициента газопроницаемости — объемный коэффициент ((см³·мм)/(м²·день·атм)) и массовый коэффициент ((г·мм)/(м²·день·атм)).

При определении коэффициента проницаемости жидкости обычно пользуются массовым выражением коэффициента, определяя массу жидкости переносимой через материал. Используемые в настоящей книге значения коэффициента проницаемости жидкости выражаются в $(\text{г}\cdot\text{мм})/(\text{м}^2\cdot\text{день})$.

2.5.6.2. Ячейки для испытания материалов на газопроницаемость

На рис. 2.48 представлено схематическое изображение ячейки, которая используется для испытания материалов на газопроницаемость. Подобная ячейка обычно используется для испытания материалов в условиях атмосферного давления и постоянном значении температуры. Исследуемый пленочный образец разделяет указанную ячейку на две половины — половина, к которой подводится соответствующее газообразное вещество, и половина, в которую это вещество проникает. В первой половине производится непрерывная подача соответствующего газа, например, кислорода. К противоположной стороне подводится газ-носитель, например, азот, с помощью которого производится удаление из ячейки газа, диффундировавшего (перешедшего) через полимерную пленку из первой части во вторую. Вследствие того, что проникающий газ постоянно удаляется из ячейки газом-носителем, величина его парциального давления на протяжении всего опыта поддерживается на уровне, приближенном к нулю. После этого осуществляется анализ смеси газа-носителя и проникающего вещества, и определяется количество газа, которое смогло переместиться через исследуемый пленочный образец. Точные условия метода исследования зависят от того, какой газ используется в опыте в качестве проникающего компонента. Существует множество способов анализа газа, перемещенного через исследуемый пленочный образец.

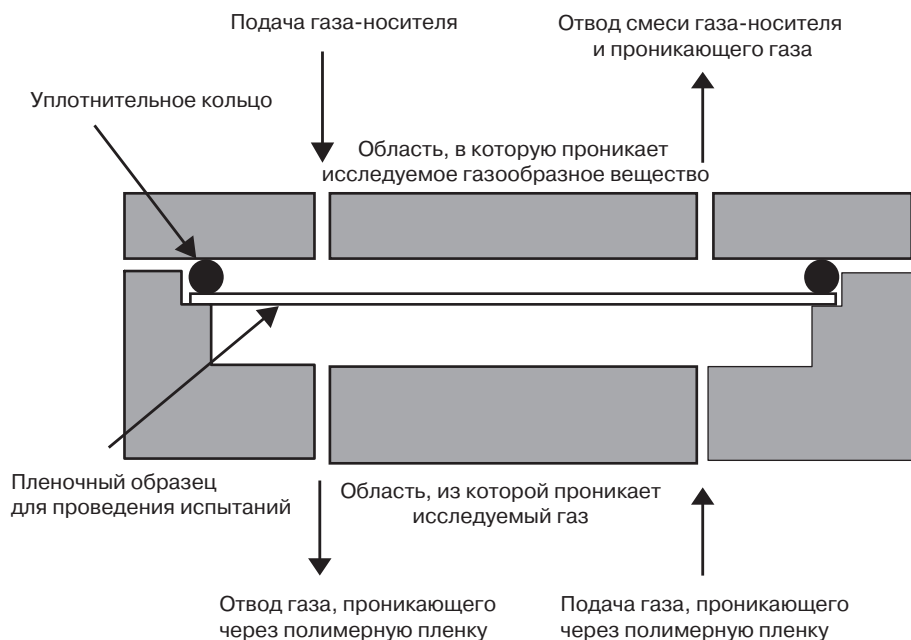


Рис. 2.48. Схематическое изображение наиболее типичной ячейки, используемой при испытании образцов полимерных материалов на газопроницаемость

Данные, полученные в результате подобного эксперимента, выражаются либо в объемных, либо в массовых единицах, т. е. в виде зависимости объема или массы газа, прошедшего через

полимерную пленку, от времени. Кроме того, при проведении эксперимента известно также значение площади поверхности полимерной пленки, через которую переносится газ, а также разница парциального давления исследуемого газа с двух сторон полимерной пленки (обычно составляет примерно 1 атм). На основании результатов эксперимента и известных параметров можно рассчитать значение коэффициента проницаемости полимерного материала. Примеры подобных расчетов были представлены в разделе 2.5.4.

Существует множество способов измерения количества газа, прошедшего через полимерную пленку. В случае определения скорости проникновения кислорода на практике обычно используются кулонометрические датчики. В иных случаях могут использоваться, например, модулированные инфракрасные датчики, детекторы с пламенной ионизацией, датчики для электролитической регистрации, датчики перепада давления, а также некоторые другие устройства.

Совсем недавно учеными были разработаны и другие устройства, которые позволяют существенно упростить измерение указанных параметров. Так, например, компания *MOCON* (<http://www.mocon.com>) предлагает своим клиентам целый диапазон устройств и приспособлений, которые можно использовать при измерении величины коэффициента проницаемости полимерных пленок по отношению в различным газам. Компания *Labthink Ltd.* (<http://www.labthink.cn>) производит широкую номенклатуру устройств серии **PERME*, которые используются при измерении коэффициента проницаемости различных полимерных материалов. Компания *OxySense* (<http://www.oxysense.com>) предлагает своим клиентам устройства, с помощью которых можно оценить скорость проникновения кислорода через пленочные полимерные материалы.

2.5.6.3. Устройства для испытания материалов на проницаемость по отношению к парам веществ

Одним из наиболее простых и распространенных методов подобного типа является определение скорости проникновения водяных паров через полимерные пленки. Подобные испытания проводятся в специальных устройствах или емкостях, таких как устройства *BYK-Gardner Perm Cups* или *Elcometer 5100 Payne Permeability Cups*, изображения которых представлены на рис. 2.49 и 2.50 соответственно. Устройство *BYK-Gardner Perm Cup* представляет собой невысокий цилиндр с резьбовым фланцем, плоской стопорной шайбой, а также резьбовой кольцевой крышкой. Для обеспечения герметичности и плотности соединения исследуемого образца с устройством используются резиновые уплотнительные прокладки, которые размещаются между корпусом устройства, а также кольцевой крышкой. Корпус устройства и крышка имеют рифления, что облегчает их рассоединение после окончания опыта. Компания предлагает устройства двух размеров — крупные устройства, в которые помещаются образцы с площадью поверхности 25 см², соответствующие всем требованиям Американского Общества по испытаниям и материалам (*ASTM*), а также более мелкие устройства, в которые помещаются более мелкие образцы с площадью поверхности 10 см². В табл. 2.8 представлены три типоразмера устройств для определения коэффициента проницаемости компании *Elcometer*. В подобных устройствах используются небольшие зажимы, с помощью которых и осуществляется герметичное соединение исследуемого пленочного образца к корпусу испытательной емкости.

Величина коэффициента проницаемости покрытий или других свободных пленок по отношению к водяным парам измеряется за счет того, что в одну из областей, расположенных с одной из сторон пленки, помещается некоторое количество воды. Затем емкость герметично закрывается и влага (воде) не остается ничего другого, кроме как переходить в область, расположенную с другой стороны пленки, перемещаясь через весь слой пленочного материала.

После этого емкости помещаются в определенную среду, например в сушильный шкаф. При проведении испытания пары воды проходят через слой пленочного материала, и удаляются в окружающую среду, т. е. в сушильный шкаф. Для определения скорости перемещения водяных паров через пленку измеряется изменение массы влаги (воды), помещенной внутрь устройства. С помощью подобного устройства можно определять проницаемость пленок не только по отношению к водяным парам, но и по отношению к парам многих других жидкостей, однако в последнем случае пары удаляются из устройства за счет создания вокруг него вакуума. Двумя наиболее распространенными стандартами, в которых описываются методы определения проницаемости пленок по отношению к парам жидкостей, являются стандарты *ASTM D1653* и *ISO 7783-2*.

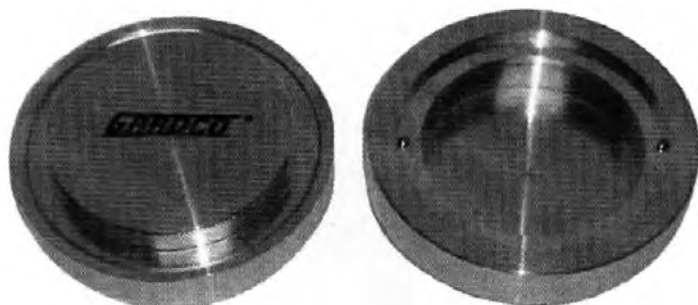


Рис. 2.49. Изображение емкости для испытания на проницаемость *BYK-Gardner permeability cups* (фотография предоставлена компанией *Paul N. Gardner Company, Inc.*)



Рис. 2.50. Изображение устройства *Elcometer Payne Permeability Cups* (фотография предоставлена компанией *Elcometer Ltd.*)

2.5.6.4. Стандартные методы определения коэффициента проницаемости и скорости перемещения паров

Некоторые стандарты, в которых описываются методы определения коэффициента проницаемости и скорости перемещения паров, представлены в табл. 2.11 и 2.12.

Таблица 2.11. Перечень некоторых стандартов *DIN* (Немецкий институт стандартизации, *Deutsches Institut für Normung e.V.*, в которых описываются методы определения проницаемости, скорости переноса паров веществ, а также другие стандартные методы испытаний пленок, упаковочных материалов и листов

Стандарт	Описание
<i>DIN 16906-1989</i>	Испытание пластмассовых листов и пленок; подготовка и кондиционирование образцов для испытания (<i>Testing of plastic sheeting and films; sample and specimen preparation and conditioning</i>)
<i>DIN 16995-1992</i>	Пленки для производства упаковки, полимерные пленки, их свойства и методы испытаний (<i>Films for packaging; plastic films; properties, testing</i>)
<i>DIN 53122.2-1982</i>	Испытание пленок из пластмасс и эластомерных материалов, бумаги, картона и других листовых материалов, определение скорости перемещения паров через пленочные материалы, электролитический метод (<i>Testing of plastic films, rubber films, paper, board and other sheet materials; determination of water vapor transmission, electrolysis method</i>)
<i>DIN 53380-1</i>	Определения газопроницаемости полимерных пленок, объемным методом (<i>Determining the gas-transmission rate of plastic film by the volumetric method</i>)
<i>DIN 53380-3</i>	Определения газопроницаемости пленок, листов и литевых образцов, изготовленных из пластмасс, за счет использования газа-носителя (<i>Determining the gas-transmission rate of plastic film, sheeting and moldings by the carrier gas method</i>)

Таблица 2.12. Перечень некоторых других стандартов, в которых описываются методы определения проницаемости, скорости переноса паров веществ, а также другие стандартные методы испытаний пленок, упаковочных материалов и листов (Японские Промышленные Стандарты (*JIS, Japanese Industrial Standards*), стандарты Технической Ассоциации Целлюлозно-бумажной Промышленности (*TAPPI, Technical Association of the Pulp and Paper Industry*))

Стандарт	Описание
<i>JIS K 7126</i>	Методы определения скорости проникновения газов через пленки и листы, изготовленные из пластмассы (<i>Testing method for gas-transmission rate through plastic film and sheeting</i>)
<i>JIS K 7129-1992</i>	Методы определения скорости проникновения водяных паров через пленки и листы, изготовленные из пластмассы (инструментальный метод) (<i>Testing methods for water vapor transmission rate of plastic film and sheeting (instrument method)</i>)
<i>JIS Z 0208:1976</i>	Методы определения скорости проникновения водяных паров через влагонепроницаемые упаковочные материалы (весовой метод) (<i>Testing methods for determination of the water vapor transmission rate of moisture-proof packaging materials (dish method)</i>)
<i>TAPPI T 557 pm-95</i>	Определение скорости проникновения водяных паров через пленки и листы, изготовленные из пластмассы, с помощью модулированных инфракрасных датчиков (<i>Water vapor transmission rate through plastic film and sheeting using a modulated infrared sensor</i>)

Литература

1. Alexopoulos PS, O'Sullivan TC. Mechanical properties of thin films. *Annu Rev Mater Sci* 1990;20:391-420.
2. Malacara D. Color vision and colorimetry: theory and applications. 2nd ed. Society of Photo Optical; January 15, 2011.

3. Broadbent AD. Colorimetry, methods. In: Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry; 2009. p. 372-9.
4. Hunter L, a, b color space. Applications Note: Insight on Color, vol. 8. No. 9; 2008.
5. CIE L*a*b* color space. Applications Note: Insight on Color, vol. 8. No. 7; 2008.
6. McKeen LW. Fatigue and tribological properties of plastics and elastomers. 2nd ed. William Andrew; 2009.
7. Radebaugh GW, Murtha JL, Julian TN, Bondi JN. Methods for evaluating the puncture and shear properties of pharmaceutical polymeric films. *Int J Pharm* 1988;45:39-46.
8. Suloff EC. Sorption behavior of an aliphatic series of aldehydes in the presence of poly (ethylene terephthalate) blends containing aldehyde scavenging agents [dissertation]; 2002. p. 29-30.
9. Robertson GL. Food packaging: principles and practice. 2nd ed. CRC Press; 2005.
10. Wood-Adams P. Course notes, physical chemistry of polymers, Concordia University (Fall 2006) (unpublished).
11. Wijmans J. The solution-diffusion model: a review. *J Membr Sci* 1995;107:1-21.
12. Rutherford SW, Do DD. Review of time lag permeation technique as a method for characterisation of porous media and membranes. *Adsorption* 1997;3:283-312.
13. Graff GL, Williford RE, Burrows PE. Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: lag time versus equilibrium permeation. *J Appl Phys* 2004;96:1840.
14. Solms N, Zecchin N, Rubin A, Andersen S, Stenby E. Direct measurement of gas solubility and diffusivity in poly(vinylidene fluoride) with a high-pressure microbalance. *Eur Polym J* 2005;41:341-8.
15. Wood-Adams P. Permeation: essential factors for permeation. In: Polymer. Course notes, physical chemistry of polymers. Concordia University; 2006. p. 1-16.
16. Yasuda H. Units of gas permeability constants. *J Appl Polym Sci* 1975;19:2529-36.
17. Solef® & Hylar® PVDF, design and processing guide; 2006. BR2001C-B-2-1106.

3. Производство полимерных пленок

Многие полимерные материалы, в частности пластмассы, реализуются производителями в форме гранул, общий вид которых представлен на рис. 3.1. Одним из возможных вариантов превращения подобных гранул в полимерную пленку (или изделия любого другого профиля или формы) является проведение процесса переработки гранулированного материала в экструдере, оснащенный пленочной экструзионной головкой.



Рис. 3.1. Пластмассы очень часто реализуются в гранулированной форме [11]

3.1. Экструзия

Схематическое изображение типичного экструдера представлено на рис. 3.2. Гранулы полимерного материала помещаются в загрузочный бункер экструдера и под действием силы тяжести попадают в обогреваемый материальный цилиндр, в котором, располагается шнек. За счет вращения шнека материал перемещается вдоль материального цилиндра, нагревается в нем до температуры плавления полимера. Чаще всего специалисты разрабатывают профиль температуры различных точек материального цилиндра — температура материального цилиндра вдоль его длины (по зонам), т. е. вдоль пути течения расплава, постепенно повышается, начиная от точки загрузки материала в цилиндр и заканчивая точкой, в которой материал выходит из материального цилиндра. За счет подобного постепенного увеличения температуры гранулы пластмассы, продвигаясь вдоль его длины, плавятся также постепенно. Постепенное увеличение температуры позволяет также минимизировать вероятность перегрева материала,

в результате которого потенциально могла бы произойти термическая деструкция полимера. На выходе из материального цилиндра расплавленная пластмасса попадает в экструзионную головку или фильеру. Именно экструзионная головка придает окончательный профиль формируемому изделию. Конструкция головки позволяет расплаву пластмассы равномерно распределяться определенным образом — канал для течения расплава превращается из цилиндрической формы в форму, соответствующую окончательному профилю изделия. На рис. 3.3 представлено схематическое изображение экструзионной головки, используемой для производства пленки.

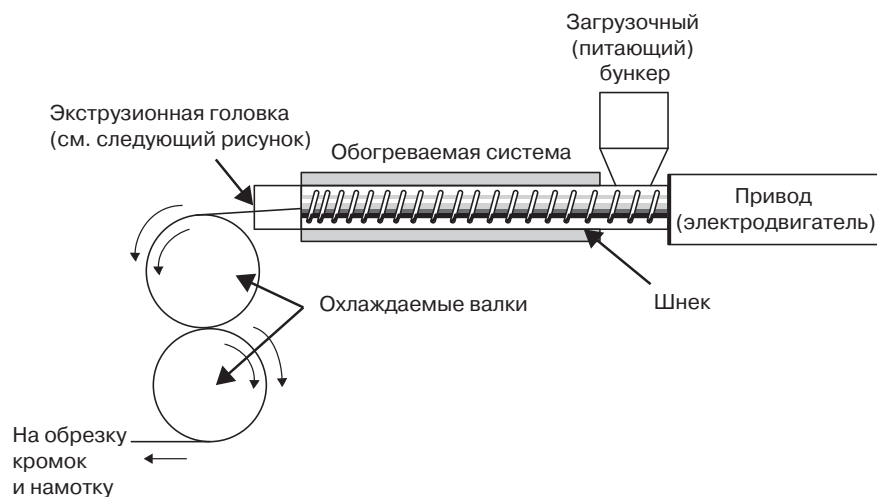


Рис. 3.2. Схематическое изображение экструдера

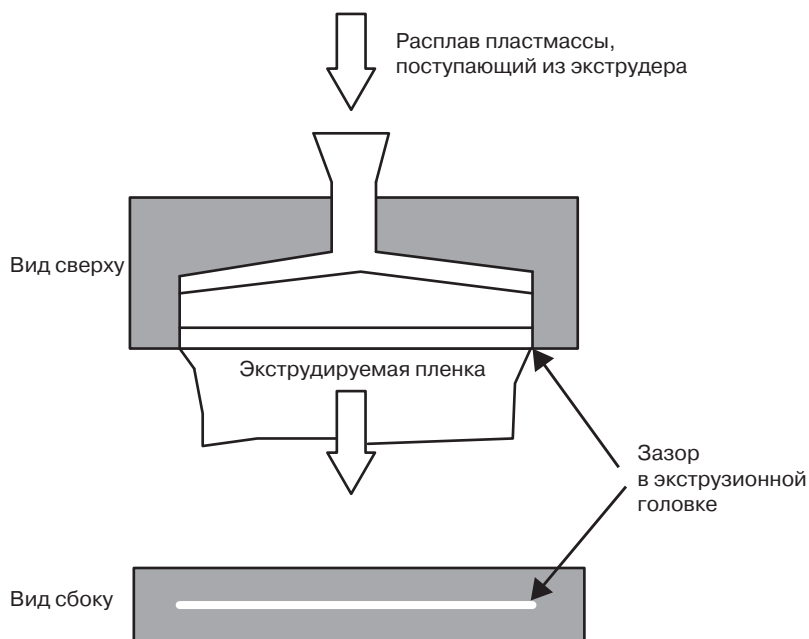


Рис. 3.3. Схематическое изображение экструзионной головки для получения полимерных пленок

После этого экструдированная пленка охлаждается на целом ряде охлаждающих валков или в водяной ванне, в результате чего пленка приобретает окончательные размеры (усадка полимерного материала). Кроме того, за счет проведения быстрого охлаждения снижается степень кристалличности материала. После охлаждения пленку можно, при необходимости, определенным образом обрабатывать, обрезать ее кромки, а также наматывать в рулоны, однако на рисунке такие процессы не показаны. Зачастую кромки получаемого пленочного полотна имеют несколько большую толщину по сравнению с основной частью этого полотна.

Чаще всего для снижения проницаемости и скорости эффузии на практике изготавливаются многослойные пленки. Изготавливаются такие многослойные пленки с помощью установок, оснащенных несколькими экструдерами, которые, нагнетают расплав полимера в экструзионную головку специальной конструкции. Поскольку в такой установке используется несколько экструдеров, то при получении многослойной пленки расплавленные слои полимера могут накладываться на уже затвердевшие слои другого полимера; при другом варианте осуществления процесса в специализированной экструзионной головке происходит соединение нескольких расплавленных слоев (потоков) в единую структуру. В то же время следует отметить, что в большинстве случаев при таких процессах полного смешения расплавленных слоев, т. е. отдельных потоков, не происходит. На рис. 3.4 представлен общий вид экструзионной головки, использующейся для получения многослойных пленок, в которой реализуется второй процесс. Подобный процесс называется соэкструзией.

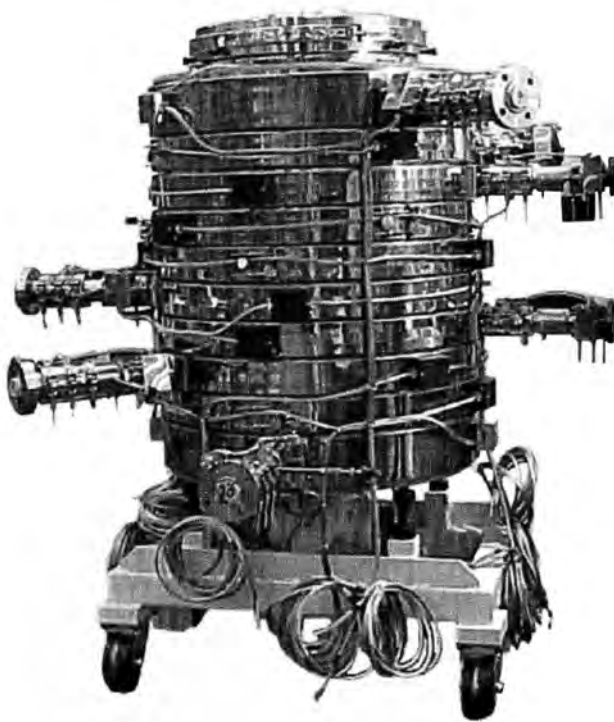


Рис. 3.4. Фотография экструзионной головки для производства 10-слойной полимерной пленки, изготовленной компанией *Brampton Engineering* [1]

При планировании производства пленочных материалов методом экструзии очень важно понимать характер течения расплава полимера по каналам экструзионной головки. Реология представляет собой науку о деформировании и течении материалов. У твердых тел, жидкостей

и всех материалов, поведение которых представляет собой нечто среднее между поведением твердого материала и жидкости, имеется одна общая черта — при приложении к ним нагрузки они каким-либо образом деформируются. При снятии нагрузки во всех этих материалах также возникает какая-либо ответная реакция. Свойства текучести или реологические характеристики материала будут зависеть от природы полимера, в частности от его молекулярной структуры и величины молекулярной массы. Кроме того, реологические характеристики материалов зависят также и от температуры. Для получения более подробной информации по этому вопросу следует воспользоваться дополнительной литературой [1, 2].

3.2. Пленки, получаемые методом экструзии с последующим раздувом (рукавным методом)

Для получения полимерных пленок иногда используют и другой метод — метод экструзии с последующим раздувом, который чаще всего называется рукавным методом. При подобном процессе используется экструзионная головка с кольцевым зазором, и в экструдирруемую трубчатую заготовку подается воздух, находящийся под давлением, что позволяет в некоторой степени раздувать эту заготовку или рукав. После раздува до определенных размеров получаемая пленка охлаждается, что позволяет перевести полимер из расплава в твердое агрегатное состояние. На рис. 3.5 схематично представлен процесс получения пленок рукавным методом, а на рис. 3.7 — фотография рукава, получаемого в результате подобного процесса. Обычно пленками считаются материалы, толщина которых составляет не более 0,254 мм (10 мил), однако получаемые рукавным методом пленки могут иметь толщину до 0,5 мм (20 мил).

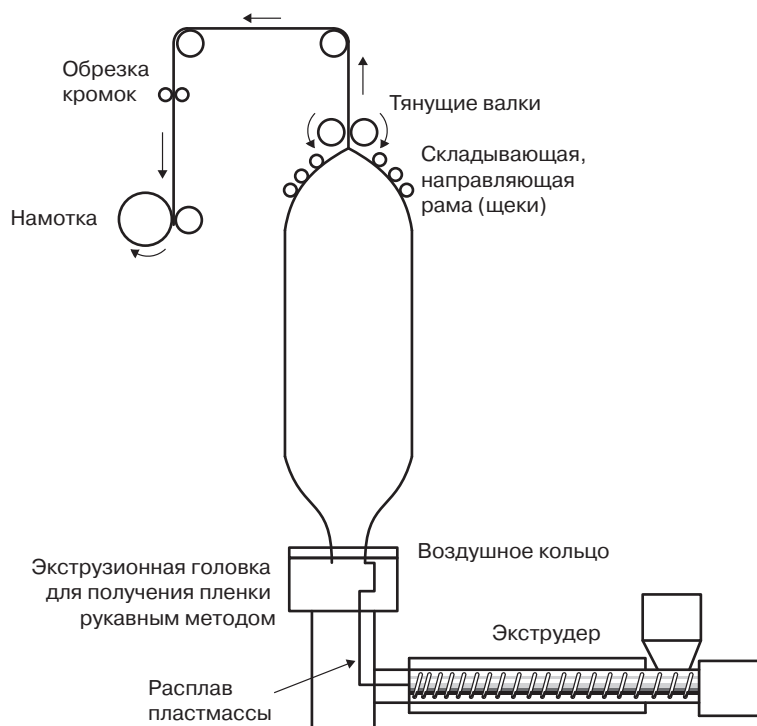


Рис. 3.5. Схема процесса производства пленки рукавным методом

Рукавный метод получения полимерных пленок используется для изготовления очень широкого диапазона изделий, начиная от простых однослойных пленок, применяемых при производстве пакетов, и заканчивая сложными многослойными структурами, которые используются, например, при изготовлении упаковки для пищевых продуктов. Многослойные пленочные структуры могут получаться рукавным методом за счет проведения процесса соэкструзии, при котором происходит соединение двух или большего количества отдельных слоев расплавленного полимера в одну единую структуру. На практике компании, реализующие перерабатывающее оборудование, предлагают своим клиентам линии, с помощью которых можно получать пленки, состоящие из 7–11 слоев [3]. На рис. 3.6 представлено схематическое изображение экструзионной головки, с помощью которой можно получать трехслойную пленку рукавным методом [4], а на рис. 3.8 представлена фотография экструзионной установки, используемая для изготовления девятислойной рукавной пленки.

3.3. Каландрование

Каландрование представляет собой особый процесс, с помощью которого можно изготавливать листы и пленки, прежде всего из поливинилхлорида (ПВХ). Методом каландрования могут перерабатываться модифицированный полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС), а также некоторые другие термопластичные материалы. На рис. 3.9 представлена технологическая схема процесса каландрования, при котором применяется четырехвалковый каландр. Для смешения компонентов полимерной композиции, т. е. полимера и различных добавок, на практике обычно применяется экструдер, пластикатор или какой-либо другой смеситель. Компаундированный полимерный материал передается на пару обогреваемых валков каландра, на которых под действием давления и формируется пленка. На практике могут использоваться каландры с различным количеством валков и различным их расположением. Обычно при переработке пластмасс в пленочные материалы используются каландры, конфигурация которых представляет собой перевернутую букву L. В таких каландрах обычно содержится от 4 до 7 валков. Все валки каландра приводятся во вращательное движение независимо друг от друга, а также оснащаются независимыми контурами термостатирования. Температура и скорость вращения валков влияют на свойства пленок, получаемых методом каландрования. В промышленности используются также каландры и с другим расположением валков в пространстве. На рис. 3.10 представлены некоторые примеры подобных каландров.

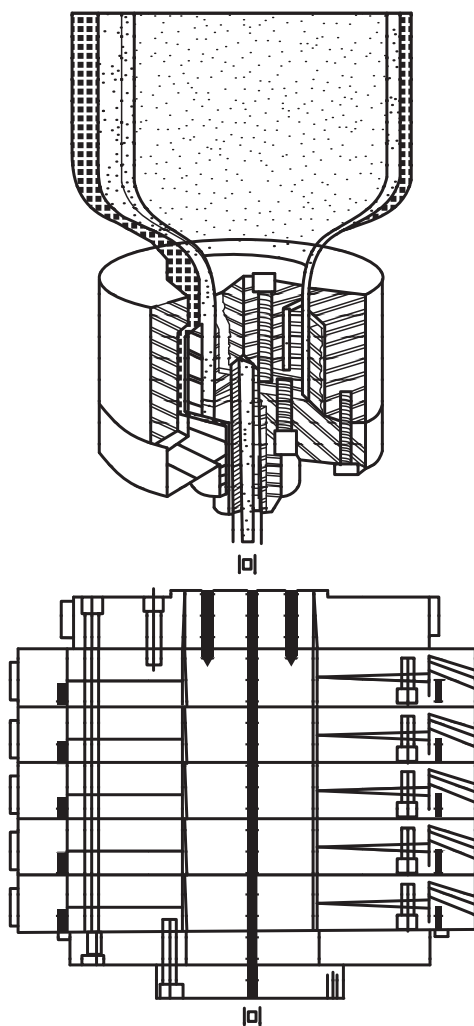


Рис. 3.6. Экструзионная головка, используемая для изготовления рукавным методом трехслойной пленки



Рис. 3.7. Фотография рукава, получаемого при производстве пленки методом экструзии с последующим раздувом [11]



Рис. 3.8. Фотография установки и экструзионной головки для получения рукавным методом девяти-слойной пленки (фотография предоставлена компанией *Brampton Engineering*) [12]

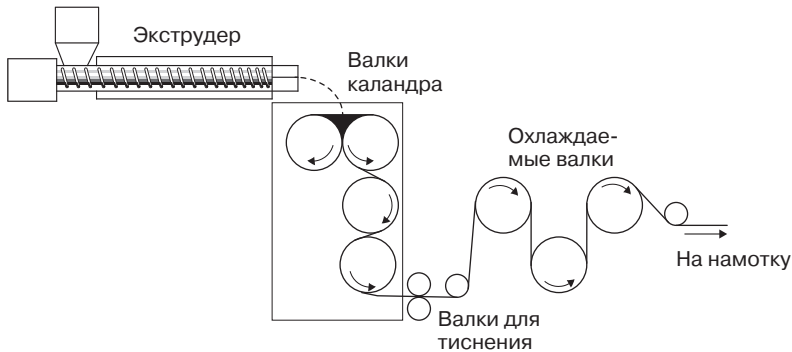


Рис. 3.9. Схема размещения валков в четырехвалковом каландре, конфигурация которого соответствует перевернутой букве L

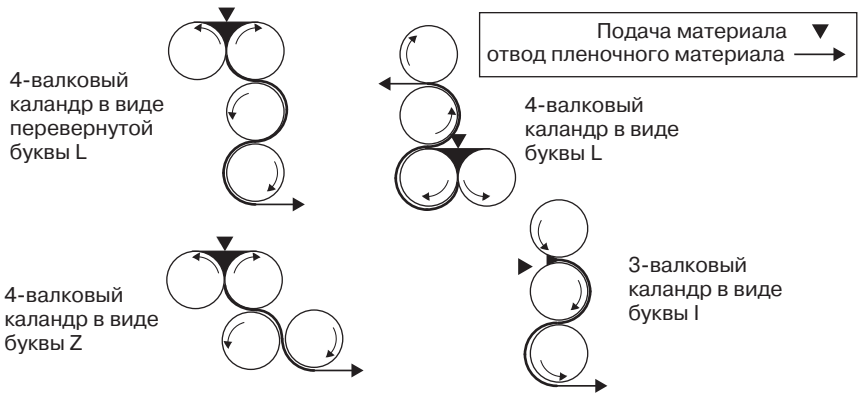


Рис. 3.10. Схема расположения валков в четырех основных типах каландров

После каландрования пленка или лист приобретает необходимую толщину. На следующем этапе зачастую на пленку или лист оказывается дополнительное воздействие, в результате чего им придаются какие-либо другие специфические свойства. Так, например, за счет использования валков для тиснения поверхности пленки придается определенная текстура. При осуществлении такого процесса пленка проходит между соответствующими валками, один из которых имеет определенную текстуру поверхности, а второй — прорезинивается (или изготавливается из резины) и подвергается интенсивному охлаждению. Промежуточные валки могут подвергаться нагреванию или охлаждению, а поэтому могут оказывать некоторое влияние на физические характеристики готовых пленочных или листовых материалов.

При каландровании пленка также может подвергаться вытяжке. Помимо этого, при каландровании в виде отдельной стадии может производиться обработка поверхности получаемой пленки. На последнем этапе этой технологической схемы производится намотка пленки на оправку, т. е. получение рулонов. При проведении этой операции применяются также режущие устройства, с помощью которых производится обрезка кромок пленки, а также устройства для продольной резки пленочного полотна.

3.4. Линии для получения пленок из раствора методом полива

Наиболее старым методом получения пленок является непрерывный способ изготовления пленок из раствора методом полива [5]. Такой метод, в частности, использовался при получении фотопленок. При таком способе раствор полимера непрерывно поливается на гладкую бесконечную ленту ленточного конвейера. После этого производится сушка материала, и после удаления растворителя получается пленка. После завершения сушки готовая пленка удаляется с поверхности непрерывной ленты конвейера. Схематическое изображение установки, использующейся для изготовления пленок методом полива, представлено на рис. 3.11.

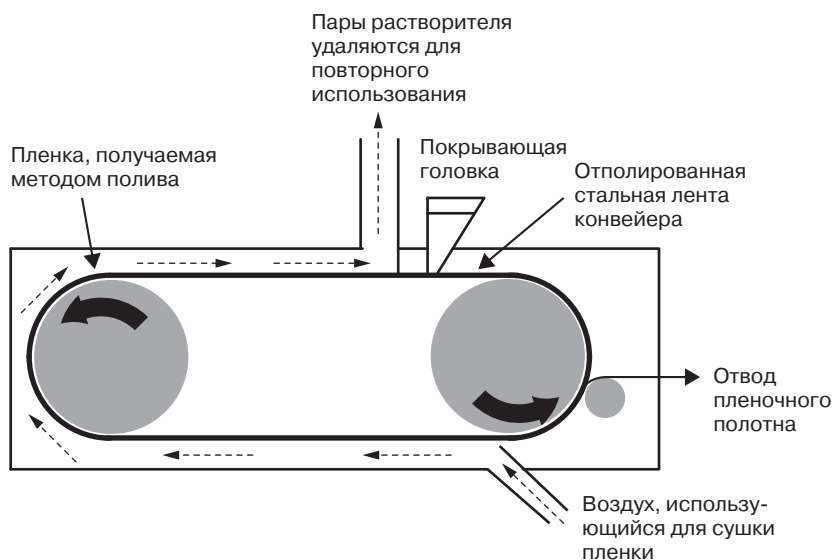


Рис. 3.11. Схематическое изображение ленточного конвейерного устройства, использующегося при получении пленок методом полива (из раствора)

На первом этапе необходимо приготовить раствор полимера. Подобный раствор обычно называется «пастой» или «лаком». При приготовлении раствора необходимо строго соблюдать правила техники безопасности. При получении растворов необходимо использовать такие растворители, которые могут растворять достаточное количество полимера. Таким образом, при подобных процессах необходимо использовать достаточно концентрированные растворы полимеров. В таблице 3.1 представлены примеры некоторых полимеров и растворителей, в которых они достаточно хорошо растворяются. Обычно растворитель должен быть достаточно летучим. Только в этом случае можно обеспечить высокую скорость формования и сушки пленки. Паста или лак обычно изготавливается и хранится в довольно жестком температурном диапазоне. Кроме того, в лаке необходимо поддерживать строго определенное количество твердых частиц. При значительном колебании температуры и содержания твердых частиц может существенно изменяться вязкость раствора полимера. Кроме того, необходимо также поддерживать высокую степень чистоты раствора полимера, что позволяет минимизировать вероятность получения бракованной пленки, содержащей значительное количество дефектов. Для выполнения последнего условия раствор полимера очень часто подвергается многократной фильтрации. Следует также отметить, что в растворе полимера зачастую могут содержаться какие-либо добавки.

Таблица 3.1. Полимеры и растворители, которые используются при получении пленок методом полива (из раствора) [5]

Полимер	Растворители
Нитрат целлюлозы (нитроцеллюлоза)	Простые и сложные эфиры
Диацетат целлюлозы	Ацетон, метанол
Триацетат целлюлозы	Метиленхлорид, спирты
Поликарбонаты	Метиленхлорид
Полиэфирсульфон	Метиленхлорид
Полиэфиримид	Метиленхлорид
Поливинилиденфторид	Ацетон
Поливинилхлорид	Тетрагидрофуран (ТГФ), метилэтиловый кетон
Полиимиды (ПИ)	Диметилформамид (ДМФА)
Поливиниловый спирт	Вода, метанол
Метилцеллюлоза	Вода
Производные крахмала	Вода
Желатин	Вода, метанол

Раствор полимера наносится на находящуюся в непрерывном движении ленту конвейера, как это показано на рис. 3.11. Часть установки, на которую наносится раствор полимера, называется «лентой для полива». Очень часто раствор подается на ленту через плоскощелевое отверстие и распределяется по ней с помощью ракельного ножа, однако в некоторых случаях могут использоваться и другие приспособления совершенно иной конфигурации. Лента конвейера обычно имеет ширину 1–100 мм, толщину 1–2 мм, а также длину более 100 м. Лента конвейера обычно имеет хорошо отполированную поверхность и изготавливается из нержавеющей стали или из стали, на поверхность которой наносится покрытие хрома. В некоторых случаях лента может изготавливаться из меди или даже из полимера, например, из сложного полиэфира или фторполимера. Следует обеспечить такой режим формования,

при котором ракельный нож или какое-либо другое распределительное приспособление не будет прилипать к ленте конвейера.

Воздух, используемый для сушки пленки, подается в установку вблизи точки, в которой пленка выводится из устройства, и движется в противоположном направлении по отношению к направлению перемещения пленки, что позволяет более интенсивно удалять из устройства испаряющийся растворитель. Воздух, насыщенный парами растворителя, удаляется из установки, и направляется в устройство для рекуперации растворителя, что позволяет использовать его вторично. Процесс вторичного использования растворителя позволяет минимизировать степень загрязнения воздуха производственной среды, а также позволяет сократить расходы на закупку новых порций растворителя.

При промышленных процессах получения пленок методом полива из раствора технологические линии очень часто оснащаются системами дозирования, с помощью которой обеспечивается контроль и, при необходимости, регулирование толщины пленки. После выхода пленки из устройства ее поверхность иногда может дополнительно обрабатываться, например, коронным разрядом или пламенем, после чего обычно осуществляется обрезка кромок пленки и намотка ее в рулоны.

3.5. Дополнительная обработка пленочных материалов после формования

Процесс производства пленки обычно не ограничивается только процессом формования. После основного процесса могут дополнительно применяться и другие методы обработки пленочных материалов. Наиболее простыми процессами является обрезка кромок пленки и обрезка полотна по длине (нарезка мерных отрезков), а также последующая упаковка полученных пленочных материалов. В настоящей книге эти процессы подробно рассматриваться не будут. Иногда на практике существует необходимость получения многослойных структур из отдельных однослойных пленок, если, например, такие структуры невозможно получить теми методами формования, которые были описаны выше.

Многослойные структуры могут быть получены, например, при ламинировании, т. е. при соединении двух или большего количества отдельных полимерных пленок. Для осуществления подобной операции иногда между отдельными пленками размещается слой адгезива (клеевой слой), что позволяет обеспечить повышенную прочность соединения отдельных полимерных слоев. Очень часто адгезив наносится на поверхности пленок в виде покрытия. Таким образом, иногда на пленку наносится непрерывное покрытие. Для изменения различных характеристик отдельных слоев и всей многослойной системы в целом, например, антистатических характеристик, окраски, внешнего вида и коэффициента проницаемости, на пленки могут наноситься и другие покрытия. Очень часто для нанесения покрытий используются жидкие материалы, а следовательно, на следующей стадии они должны подвергаться сушке. Иногда покрытия наносятся на пленки за счет осуществления процессов осаждения из паровой (газовой) фазы или вакуумного осаждения (напыления, металлизации). Тонкие металлические покрытия могут наноситься на пленки в результате процесса, называемого металлизацией.

Физические свойства пленок могут изменяться в результате их вытяжки — этот процесс называется ориентацией. Все подобные процессы необходимо осуществлять при максимальной скорости, но при этом следует минимизировать расходы на проведение подобных процессов. Более подробно подобные процессы будут обсуждаться в последующих разделах.

3.6. Нанесение покрытий

Существует несколько типов процессов нанесения покрытий; большинство из разновидностей таких процессов, но, естественно, далеко не все, будут кратко обсуждаться в настоящем разделе. Процессы нанесения покрытий используются чаще всего для тонких пленок, что позволяет обрабатывать их поверхность или каким-либо образом их декорировать. Для получения более подробной информации следует воспользоваться дополнительной литературой [6, 7]. Выбор конкретного процесса для определенной сферы применения зависит от свойств пленочных материалов, а также от природы наносимого покрытия.

3.6.1. Нанесение покрытия с помощью гравированного вала

Процесс нанесения покрытия методом гравировки напоминает метод, с помощью которого осуществляется печатание газет. При таком процессе используется валок, на котором выгравировывается определенное изображение, который частично окунается в ванную с наносимым материалом. Материал покрытия проникает в выгравированные на валке точки или линии, как это схематично показано на рис. 3.12. Избыток материала, наносимого на валок, удаляется ракельным ножом, после чего материал, находящийся в углублениях, переносится на пленку (субстрат), которая непрерывно протягивается между гравированным и прижимным валком. Нанесенное покрытие должно впоследствии подвергаться сушке, в частности в том случае, если материал покрытия наносится на пленку в растворенном виде. Подобный процесс, в частности, используется для нанесения на поверхности пленочных материалов адгезивов (клеев).

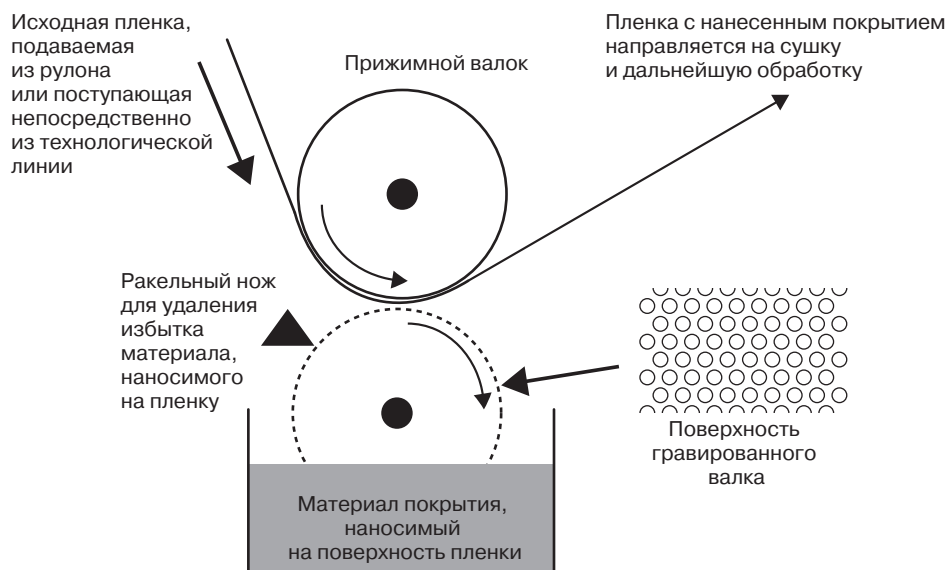


Рис. 3.12. Схема процесса нанесения покрытия с помощью гравированного вала

3.6.2. Нанесение покрытия реверсивным валком

При нанесении покрытия с помощью реверсивного вала материал покрытия наносится в виде слоя с очень точной толщиной на аппликационный валок за счет обеспечения очень точного

зазора между верхним дозирующим валком и аппликационным валком, расположенным чуть ниже. Покрытие переносится с аппликационного валка на субстрат (пленку), поскольку пленка прижимается к аппликационному валку ниже расположенным опорным валком, как это показано на рис. 3.13. На рисунке представлен процесс нанесения покрытия с помощью реверсивного валка в трехвалковом устройстве, хотя на практике чаще все же используются четырехвалковые устройства.

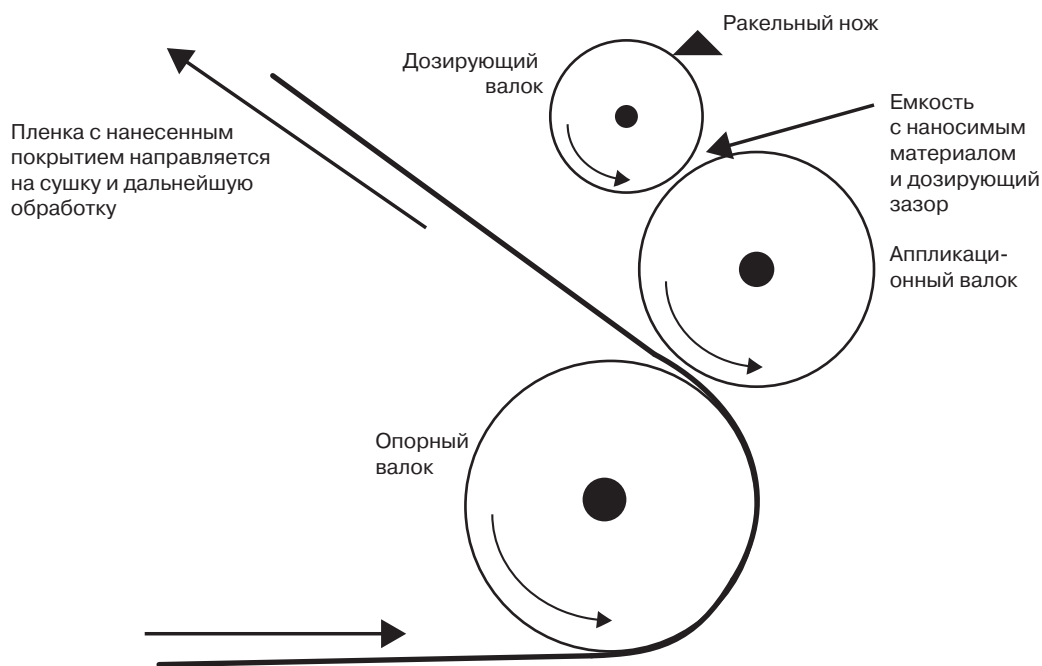


Рис. 3.13. Схема процесса нанесения покрытия с помощью реверсивного валка

3.6.3. Нанесение покрытия в системе с ракельным ножом и валком

При нанесении покрытия в системе с ракельным ножом и валком материал покрытия наносится на субстрат (пленку) в виде свободной массы, которая впоследствии проходит через зазор между ракельным ножом и опорным валком. При прохождении материала покрытия и субстрата через зазор избыток наносимого материала удаляется («соскребается») с пленочного полотна, как это показано на рис. 3.14. Подобный процесс может использоваться при нанесении покрытий высоковязких материалов, а также при нанесении на пленки большой массы материала, например, при нанесении на пленки пластизолой или резиновых покрытий. Существует множество вариантов реализации подобного относительно простого процесса.

3.6.4. Нанесение покрытия в системе с дозирующим стержнем

При нанесении покрытия в системе с дозирующим стержнем (стержень Мейера) на субстрат наносится избыток материала при прохождении пленки по захватывающему валку (рис. 3.15). В такой системе используется дозирующий стержень Мейера, который представляет собой стержень с намотанной на него по спирали проволокой, с помощью которого с субстрата

удаляется излишнее количество материала. Количество наносимого на субстрат материала (слой покрытия или окончательная толщина пленки) определяется диаметром проволоки, наматываемой на стержень.

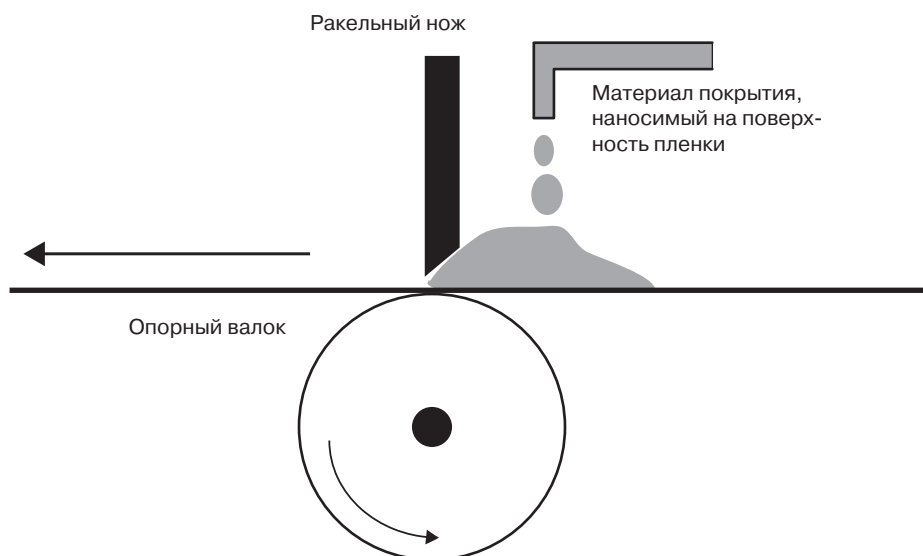


Рис. 3.14. Схема процесса нанесения покрытия в системе с ракельным ножом и валком

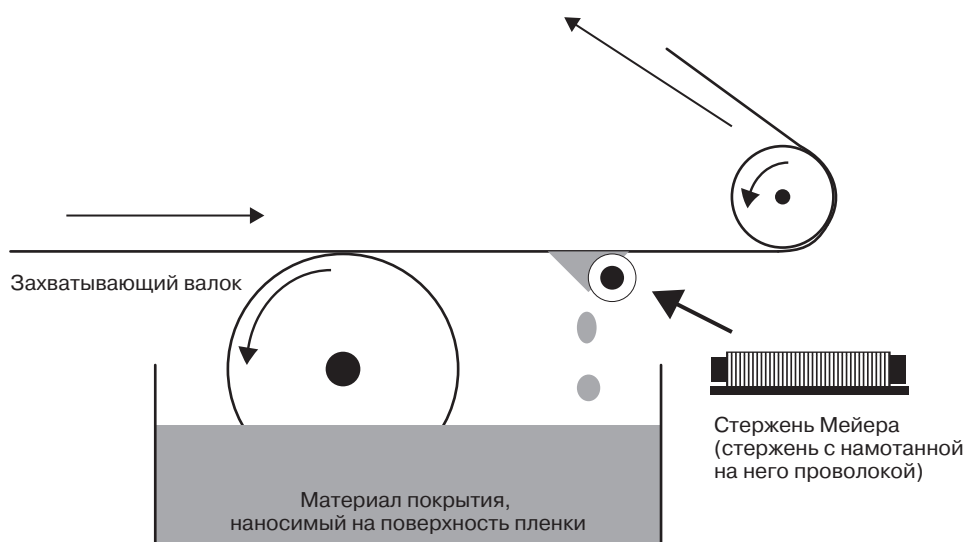


Рис. 3.15. Схема процесса нанесения покрытия в системе с дозирующим стержнем (стержнем Мейера)

Стержни идентифицируются по номеру. При увеличении номера стержня увеличивается и диаметр проволоки, которая на него наматывается. Проволока и сам стержень обычно изготавливаются из нержавеющей стали. В таблице 3.2 представлены приблизительные значения толщины пленки (или масса пленки по отношению к ее толщине), которая должна использоваться при различных размерах (номерах) стержня и различной степени разбавления краски (наносимого материала).

Таблица 3.2. Размеры стержней Мейера и предположительная удельная масса пленки ($\text{г/м}^2_{\text{сух}}$) в высушенном и влажном состоянии

Размер (номер) стержня	Влажное состояние, мил	Толщина, мкм	Твердые частицы			
			30%	40%	75%	100%
3	0,3	7,6	2,18	2,91	5,47	7,29
4	0,4	10,2	2,91	3,88	6,83	9,11
5	0,5	12,7	3,64	4,85	9,11	12,14
6	0,6	15,2	4,38	5,82	10,93	14,58
7	0,7	17,8	5,09	6,80	12,74	16,99
8	0,8	20,3	5,82	7,78	14,58	19,43
9	0,9	22,9	6,56	8,34	16,40	21,87
10	1,0	25,4	7,28	9,71	18,21	24,28
11	1,1	27,9	8,00	10,69	20,04	26,72
12	1,2	30,5	8,74	11,65	21,87	29,16
13	1,3	33,0	9,47	12,63	23,71	31,60
14	1,4	35,6	10,20	13,60	25,51	34,00
15	1,5	38,1	10,93	14,58	27,32	36,41
16	1,6	40,6	11,65	15,54	29,14	38,85
17	1,7	43,2	12,38	16,51	30,99	41,29
18	1,8	45,7	13,11	17,49	32,78	43,70
19	1,9	48,3	13,85	18,45	34,61	46,14
20	2,0	50,8	14,58	19,43	36,41	48,55
22	2,2	55,9	16,03	21,36	40,07	53,43
24	2,4	61,0	17,49	23,31	43,72	58,28
26	2,6	66,0	18,94	25,25	47,38	63,16
28	2,8	71,1	20,40	27,20	51,04	68,04
30	3,0	76,2	21,85	29,14	54,65	72,86
32	3,2	81,3	23,31	31,09	58,28	77,72
34	3,4	86,4	24,76	33,04	61,62	82,55
36	3,6	91,4	26,23	34,96	65,55	87,40

3.6.5. Нанесение покрытия через плоский зазор (плоскощелевая экструзия)

При нанесении покрытия через плоскощелевую головку материал выдавливается через соответствующий зазор на субстрат (пленку) под действием гравитационных сил или под действием избыточного давления. Если наносимый на пленку материал состоит только из твердых частиц (т. е. не содержит растворителя), то такой процесс называется экструзионным. При подобном процессе линейная скорость перемещения пленочного полотна очень часто существенно превосходит скорость экструдирования материала. В этом случае на пленку наносится намного более тонкий слой покрытия по сравнению с шириной зазора, через который экструдруется материал.

3.6.6. Нанесение покрытия методом погружения (окунания)

Процесс нанесения покрытия методом погружения или окунания является достаточно простым процессом, при котором субстрат (пленка) погружается в ванну, в которой находится материал покрытия. Схематично подобный процесс представлен на рис. 3.16. Обычно наносимый на пленку материал имеет относительно низкую вязкость, а следовательно, материал может частично стекать обратно в ванну после того, как пленка эту ванну покидает. Подобный процесс очень часто используется при нанесении покрытий на пористые субстраты. Кроме того, следует понимать, что при таком методе покрытие наносится на обе стороны субстрата (пленки). На практике используются также и некоторые разновидности процесса нанесения покрытий методом погружения, в частности способ, при котором пленка с нанесенным покрытием дополнительно проходит через плоскощелевой зазор, или способ, при котором избыток материала удаляется с помощью воздушного шпателя (ножа).

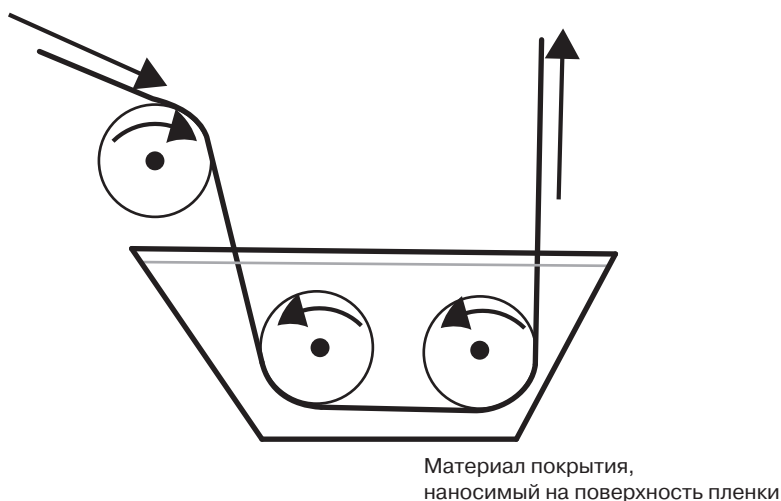


Рис. 3.16. Схема процесса нанесения покрытия методом погружения (окунания)

3.6.7. Вакуумное осаждение (напыление)

При производстве упаковки для пищевых продуктов, например, защитной упаковки для различного рода конфет, кондитерских изделий и картофеля, на практике очень часто используют полимерные пленки, на поверхность которых нанесен слой металла. Металлизированные пленки не только обладают привлекательным внешним видом, но и характеризуются более низким коэффициентом проницаемости по отношению к водяным парам и кислороду. В качестве металла, который наносится на поверхность полимерной пленки, чаще всего используется алюминий. Металл осаждается на поверхности пленки в результате процесса, который называется металлизацией. Подобный процесс обычно осуществляется в условиях высокого вакуума. Алюминий переводится в парообразное состояние за счет нагрева его до температуры кипения. Нагрев осуществляется в керамическом тигле, который называется емкостью для металлизации. Пары алюминия от соответствующего источника направляются в сторону непрерывно перемещающейся пленки, как это показано на рис. 3.17. Представленная схема процесса полунепрерывная, поскольку при подобном процессе пленка подается из соответствующего рулона. Пленочное полотно проходит через целый ряд направляющих валков и попадает на охлаждающий валок, в сторону которого и направляются пары алюминия от источника.

Процесс металлизации осуществляется именно на охлаждаемом валке, после чего готовая пленка подвергается повторной намотке. Процесс является полунепрерывным, что означает, что после нанесения покрытия на пленочное полотно в устройстве ликвидируется вакуум. Из устройства удаляется рулон металлизированной пленки и размещается новый рулон исходной пленки. После этого в установке снова создается вакуум, и новый рулон пленки также подвергается металлизации. В реальных непрерывных процессах необходимо предусматривать наличие в устройстве достаточно сложных воздушных замков, поскольку только при их наличии пленочное полотно может легко подаваться и отводиться из вакуумной камеры, и при этом в камеру будет поступать чрезвычайно малое количество воздуха. В источнике необходимо постоянно поддерживать достаточное количество алюминия, чтобы при процессе можно было обеспечивать достаточную концентрацию паров алюминия. Для обеспечения таких условий в емкость для металлизации производится непрерывная подача алюминиевой проволоки.

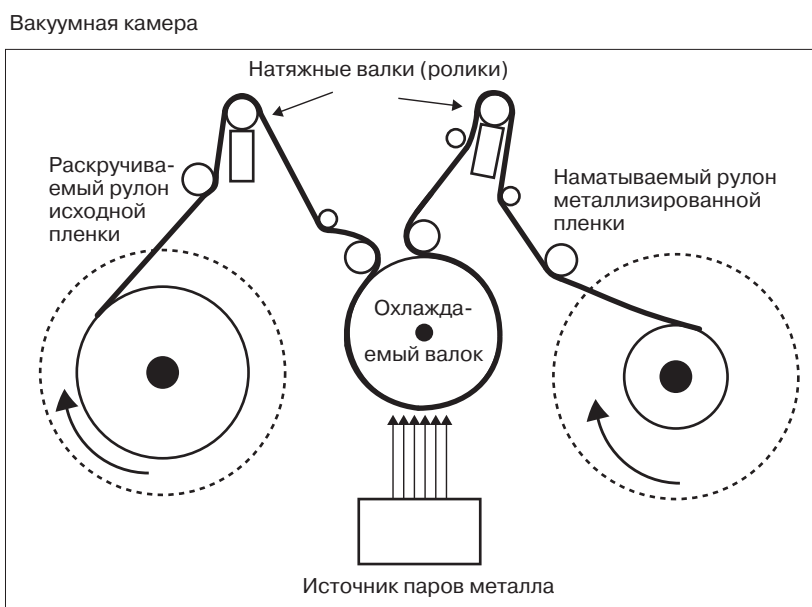


Рис. 3.17. Схема полунепрерывного процесса вакуумного напыления

Методом вакуумного напыления на поверхности полимерных пленок могут наноситься покрытия не только алюминия, но и некоторых других материалов. Для осуществления подобных процессов могут использоваться различные источники паров. Так, например, покрытие оксида кремния может наноситься на поверхность полимерной пленки в том случае, если источник паров заменяется на электронную пушку, которая и используется для активации блока наносимого на пленку оксида кремния, а точнее для ионизации и перевода его в парофазное состояние. Технология *Ceramis*[®] компании *Amtcor Limited* является частным примером технологии нанесения покрытия диоксида кремния на поверхность полимерных материалов.

3.6.8. Выводы по процессу нанесения покрытий

Процессы нанесения покрытий на пленочные материалы могут показаться относительно простыми, однако все эти процессы должны очень тщательно регулироваться, иначе невозможно получить продукцию высокого качества. Чаще всего при технологических процессах

необходимо добиться нанесения покрытий равномерной толщины как в направлении протяжки пленочного полотна, так и в поперечном направлении. Для выполнения этого требования субстрат (пленка), на который наносится покрытие, должен иметь высокую степень плоскостности и не должен изгибаться в течение процесса. В ином случае наносимое покрытие может каким-то образом деформироваться либо на стадии нанесения, либо на стадии сушки.

Кроме того, необходимо исключить возможность загрязнения как наносимого материала, так и самой поверхности субстрата. Материал покрытия должен хорошо смачивать поверхность пленки, поскольку только в этом случае можно обеспечить высокую степень адгезии между двумя материалами. В связи с этим очень важной характеристикой системы является величина поверхностного натяжения двух материалов. При осуществлении подобных процессов необходимо очень тщательно контролировать и, при необходимости, регулировать скорость подачи раствора наносимого материала. При колебании каких-либо параметров системы можно получить некачественное покрытие, а такой результат является недопустимым. Что же касается стадии сушки нанесенного материала, то на этом этапе очень важным параметром является не только температура окружающей среды, но и ее относительная влажность.

3.7. Ламинирование

При ламинировании пленок изготовленное пленочное полотно приклеивается к перемещающейся пленке или субстрату за счет воздействия на него тепла и приложения дополнительной нагрузки (создания давления). Существует несколько методов ламинирования пленок, такие как способ ламинирования с использованием нагретых валков, ленты, пламенного ламинирования, а также ламинирования на каландрах. При каждом типе ламинирования осуществляются различные механизмы подвода тепла к материалам, а также различные механизмы прижатия соединяемых компонентов.

3.7.1. Ламинирование с использованием нагретых валков и лент

При ламинировании с использованием нагретых валков и лент для соединения компонентов обеспечивается подвод к ним тепла, а также очень плотное их прижатие. Обычно на одну из соединяемых пленок наносится специальное покрытие, содержащее клей (адгезив), который активируется под действием подводимого к субстрату тепла. Для нанесения слоя адгезива используются методы, описанные в предыдущих разделах. Как показано на рис. 3.18, впоследствии две пленки протягиваются между двумя нагреваемыми валками, с помощью которых и осуществляется нагревание и плотное прижатие пленочных материалов. При подводе тепла адгезив начинает частично проплавляться, в результате чего и происходит его активация, что приводит к тому, что между соединяемыми материалами при их прижатии образуются химические связи.

Температура нагреваемых валков может в некоторой степени колебаться в зависимости от характеристик используемых пленок и адгезива, однако обычно она составляет в диапазоне от 200 до 300 °F. Для поддержания температуры нагреваемого валка на относительно постоянном уровне обычно он оснащается каналами, по которым осуществляется циркуляция теплоносителя (масла), или оснащается электрическими нагревательными элементами.

Слой, активируемый под действием тепла и наносимый на пленки, не должен напрямую контактировать с нагреваемым валком, а поэтому по валку проходит обратная поверхность пленочного полотна.

Процесс ламинирования на каландре очень похож на процесс ламинирования с использованием нагретых валков за исключением того, что в первом случае используется целый набор

обогреваемых валков, а при экструзионном ламинировании один из субстратов (одна из пленок) получается непосредственно перед проведением самого процесса ламинирования, а вторая пленка пропускается через обогреваемый валок или каландр, в результате чего и происходит соединение этих материалов.

3.7.2. Пламенное ламинирование

Пламенное (огневое) ламинирование очень часто используется для соединения пленок и/или тканей с мягким полиуретановым вспененным материалам. Подобный процесс представлен схематично на рис. 3.19. При подобном процессе мягкий вспененный материал подвергается обработке открытым пламенем, в результате чего на поверхности пены образуется тонкий слой проплавленного полимера. В этом случае расплавленный полимер выступает в качестве адгезива или клея. Пленка и/или ткань очень быстро приживается ко вспененному материалу, пока на поверхности того еще присутствует слой проплавленного полимера. Прочность соединения двух материалов зависит от характеристик используемой пленки, ткани и вспененного материала, а также от параметров процесса переработки.

3.8. Ориентация

При получении пленок обычно образуются структуры, в которых полимерные цепочки располагаются относительно неупорядоченным образом. Если же при получении пленки будут подвергаться вытяжке, то полимерные цепочки будут выравниваться в направлении приложения этой нагрузки, т. е. в направлении вытяжки. В результате подобного процесса существенное влияние оказывается на физические свойства пленок в направлении вытяжки. Так, например, значительное влияние оказывается на такие свойства, как:

- увеличение механических характеристик пленок при растяжении, в результате чего пленки становятся более стойкими к разрыву или к образованию трещин;
- оптические свойства: увеличение прозрачности, снижение степени матовости, а также повышение степени глянца поверхности; на рис. 3.20 представлен пример улучшения прозрачности ориентированной пленки по сравнению с неориентированной пленкой, полученной из того же материала;
- регулируемая величина усадки;
- улучшение барьерных свойств, в частности по отношению к водяным парам и кислороду;
- повышение прочности пленки и стойкости ее к прокалыванию;
- повышение жесткости пленочного материала.

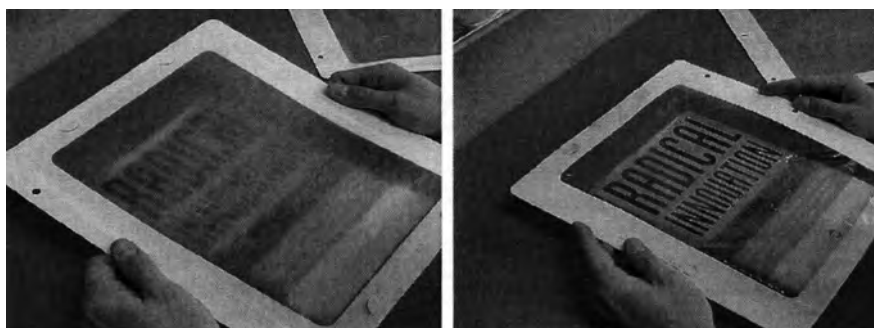


Рис. 3.20. При ориентации пленки может улучшаться ее прозрачность

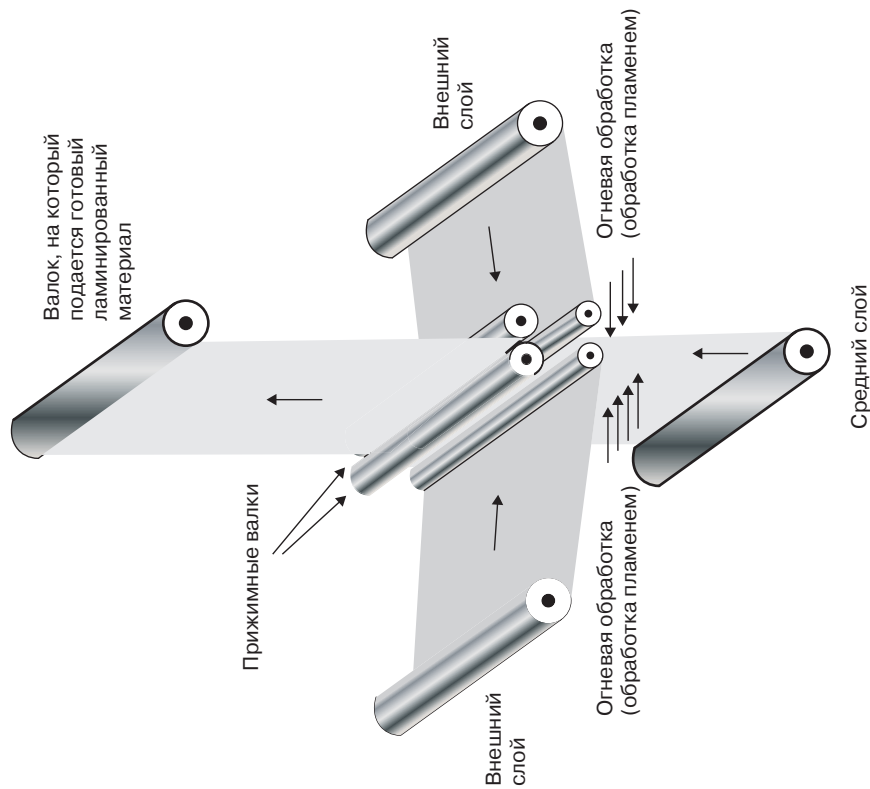


Рис. 3.19. Схема процесса огневого (пламенного) ламинирования

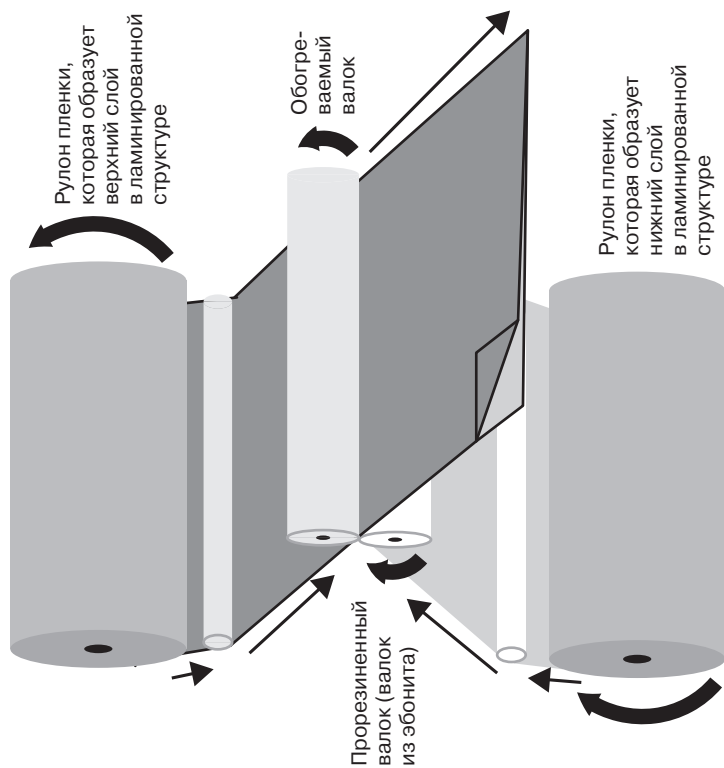


Рис. 3.18. Схематическое изображение устройства для проведения ламинирования с использованием нагретого валка

Очень часто пленочные материалы ориентируются только в одном направлении. Такой вариант ориентации называется одноосной ориентацией или ориентацией в направлении экструдирования (продольная ориентация). Иногда ориентация пленки осуществляется в двух направлениях, и тогда такой процесс называется двухосной ориентацией. Двухосную ориентацию, т. е. ориентацию в двух направлениях, можно осуществлять как последовательно, так и параллельно.

3.8.1. Одноосная ориентация

Схематическое изображение процесса одноосной ориентации представлено на рис. 3.21. Выделяют четыре основные стадии этого процесса:

1. Предварительный нагрев — равномерное увеличение температуры пленки, предотвращая при этом возможность образования складок на пленочном полотне. После этой стадии в некоторой степени увеличивается подвижность полимерных цепочек, что позволяет на последующей стадии добиться более высокой степени вытяжки пленки, и при этом исключить вероятность ее разрыва.
2. Ориентация — вытяжка пленки (в некоторых случаях в 10 раз), в результате чего увеличивается длина пленочного полотна, а полимерные молекулы более упорядоченно располагаются в массе материала. Для реализации этой стадии один из валков (тянущий валок) должен вращаться с несколько более высокой скоростью по сравнению с другими валками.
3. Термическая обработка (резкое охлаждение) — стабилизация свойств материала и регулирование величины усадки.
4. Охлаждение.

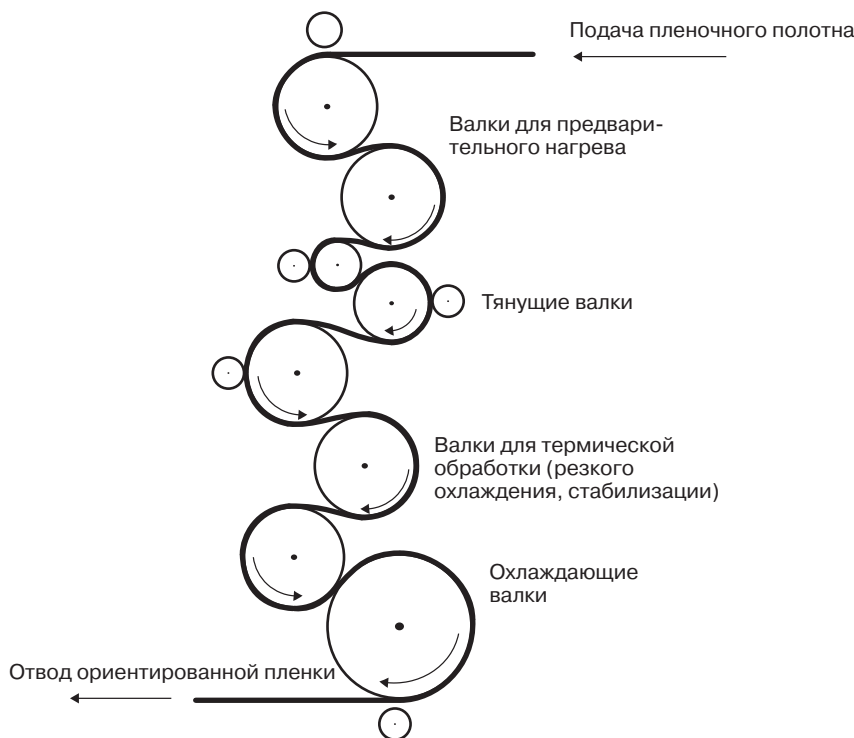


Рис. 3.21. Схематическое изображение процесса одноосной ориентации

Процесс одноосной ориентации относительно простой и при этом часто осуществляется параллельно основному процессу производства пленочных материалов, т. е. реализуется на тех же экструзионных линиях.

3.8.2. Двухосная ориентация

Логично, что иногда производители прибегают и к проведению более сложного процесса, осуществляя дополнительно вытяжку и в поперечном направлении, т. е. под углом 90° по отношению к направлению экструдирования пленки. Такой процесс реализуется на установке, на которой осуществляется захват кромки пленки и растягивание ее в поперечном направлении, т. е. вдоль ширины. Этот процесс реализуется в устройстве, которое оснащается специальной рамой для растягивания и ориентации. Подобная специальная рама, схема которой представлена на рис. 3.22, представляет собой целый ряд захватов, расположенных на обеих кромках ориентируемой пленки. На первом участке этой рамы захваты прикрепляются к кромкам пленочного полотна. При перемещении пленки в направлении экструдирования захваты начинают перемещаться и в поперечном направлении, в результате чего происходит вытяжка и ориентация пленки. В конечном счете все захваты закрепляются на пленке и растягивают ее по ширине в 3–8 раз. Захваты размещаются на специальном ремне, а поэтому постепенно возвращаются на первый участок устройства и снова захватывают новый участок пленочного полотна. Специализированная рама обычно размещается в специальной термической камере (печи).

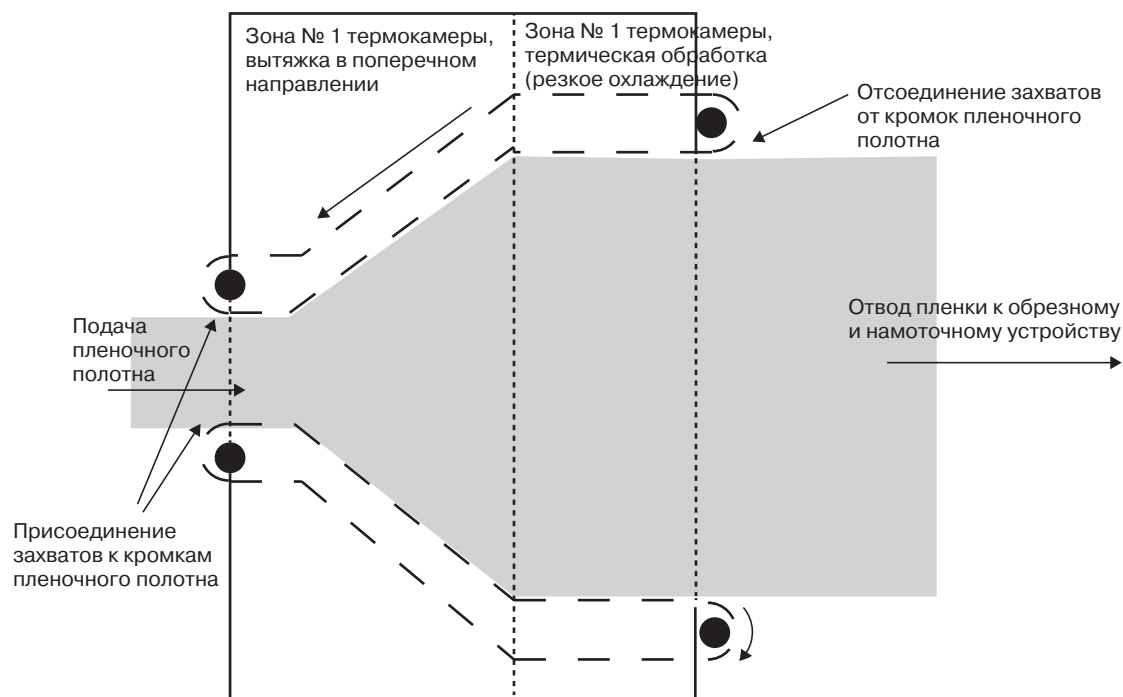


Рис. 3.22. Схематическое изображение специализированной рамы для дополнительной ориентации пленки в поперечном направлении

На рис. 3.23 представлено схематическое изображение технологической линии *LISIM*[®], разработанной компанией *DuPont*, в которой пленка вытягивается и ориентируется одновременно в обоих направлениях, т. е. относительно двух осей.

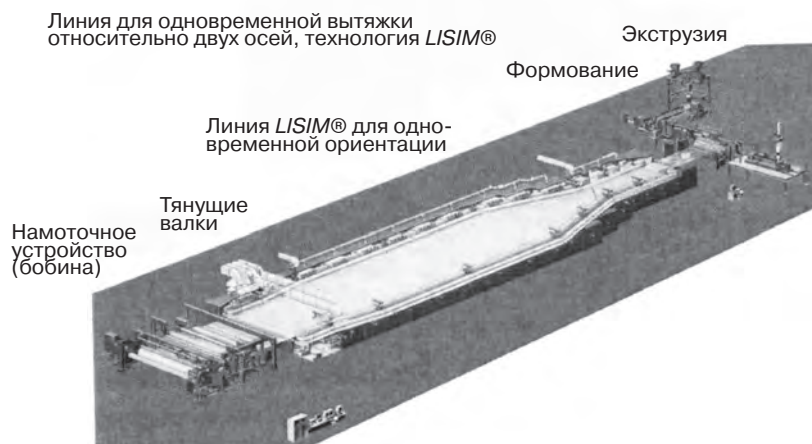


Рис. 3.23. Схематическое изображение линии LISIM® для одновременной вытяжки пленки относительно двух осей

3.8.3. Ориентация пленок, получаемых методом экструзии с последующим раздувом (рукавным методом)

Пленка, получаемая методом экструзии с последующим раздувом (рукавным методом), может ориентироваться относительно двух осей в результате так называемого процесса «с двойным пузырем» (*double bubble process*), схема которого представлена на рис. 3.24. На первой стадии этого процесса пленка выдавливается из экструзионной головки и раздувается воздухом, а затем быстро охлаждается за счет пропускания через водяную ванну охлаждения. На следующем этапе пленка повторно нагревается радиационными нагревателями и образует так называемый второй пузырь, в котором пленка растягивается в двух направлениях. Подобный процесс обычно используется при изготовлении термоусадочных пленок и пакетов.

3.9. Строгание [8]

Распространенным методом получения лент из политетрафторэтилена (ПТФЭ) является строгание, при котором из цилиндрической заготовки полимерного материала специальным инструментом вырезается тонкий слой материала. Процесс строгания напоминает процесс снятия кожуры с яблока, при котором острый нож под небольшим углом подносится к поверхности яблока. Аналогичным промышленным процессом является процесс получения древесного шпона, из которого впоследствии производится фанера. При таком процессе слои ПТФЭ снимаются с цилиндрической заготовки в результате подвода к поверхности заготовки острого ножа. К центральному отверстию цилиндрической заготовки подводится специальная рифленая оправка, после чего заготовка вместе с оправкой устанавливается в токарном станке. Режущий инструмент жестко закрепляется вдоль длины заготовки и постепенно перемещается в направлении центральной оси заготовки, что позволяет снимать с ее поверхностью непрерывную ленту постоянной толщины. Режущий инструмент должен иметь очень острую режущую кромку, которая затачивается абразивным инструментом с очень мелким размером камня. Тщательную заточку режущего инструмента (а при необходимости и правку формы режущей кромки) следует производить для того, чтобы при строгании пленки на ее поверхности

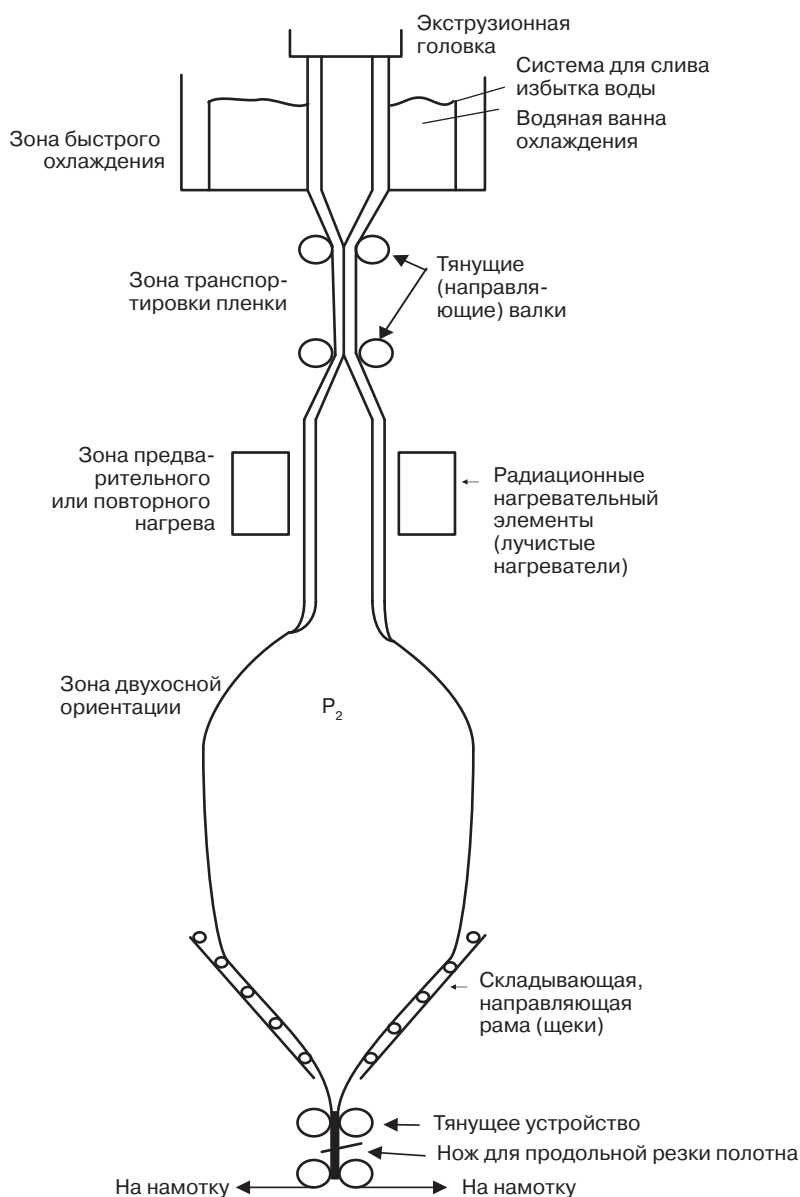


Рис. 3.24. Схематическое изображение процесса двухосной ориентации при рукавном методе получения пленки [13]

не проявлялись «борозды». На рис. 3.25 представлен общий вид типичного инструмента, используемого для строгания пленок. При получении лент с относительно небольшой толщиной (50–250 мкм) режущий инструмент должен устанавливаться на уровне центральной оси заготовки, в то время как при получении лент большей толщины инструмент следует устанавливать ниже центральной оси полимерной заготовки. На практике на токарных станках шириной 20 см методом строгания можно получать даже листы толщиной 400 мкм и шириной до 30 см. Режущий инструмент, использующийся в этом случае, должен изготавливаться из высококачественной инструментальной стали или вольфрама, и при этом следует достаточно регулярно затачивать режущую кромку ножа. Кроме того, при строгании используются

относительно низкие линейные скорости перемещения пленок, а поэтому скорость вращения заготовки обычно составляет 20–30 об/мин. Как было упомянуто ранее, подобный метод используется, в основном, для производства пленок из ПТФЭ, однако может применяться также и для получения пленок и из других высокомолекулярных, высоковязких (низкотекучих) полимеров, таких как сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

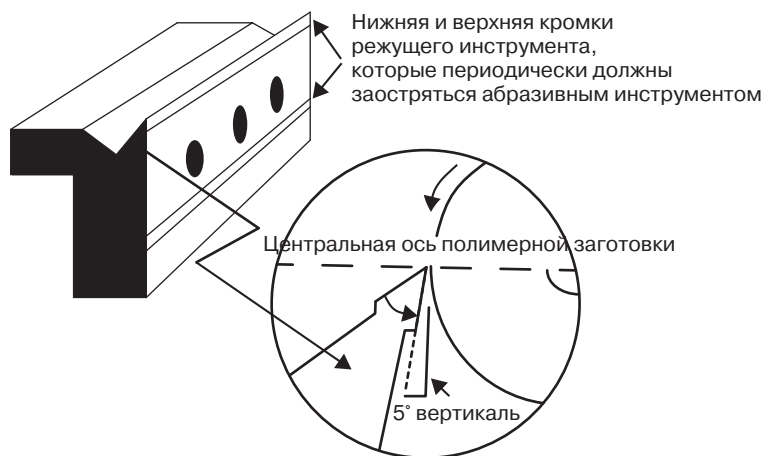


Рис. 3.25. Режущий инструмент для строгания пленки (ленты) из цилиндрической заготовки

3.10. Нанесение покрытий

Существует множество методов нанесения покрытий на материалы, однако в настоящей книге эта тема не рассматривается; более подробно про процессы нанесения покрытий можно прочитать в дополнительной литературе, в которой эта тема рассматривается очень подробно [9, 10].

3.11. Выводы

В настоящей главе рассмотрены основные методы производства различных полимерных пленок и мембран. Оборудование, на котором реализуются подобные процессы, может иметь достаточно сложную конструкцию, и при этом даже малейшие колебания характеристик полимерных материалов могут оказывать существенное влияние на весь процесс производства пленочных материалов. В главе 4 будет более подробно рассмотрены вопросы применения пленок.

Литература

1. Wagner J.R. Multilayer flexible packaging. Elsevier; 2009. p. 57-72.
2. Cogswell F.N. Polymer melt rheology: a guide for industrial practice. Woodhead Publishing Limited; 1981.
3. <http://www.be-ca.com>.

4. Dooley J., Tung H. Encyclopedia of polymer science and technology. 4th ed. John Wiley & Sons; 2011.
5. Siemann U. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. Prog Colloid Polym Sci 2005;130:1-14.
6. Schweizer P.M. Liquid film coating – scientific principles and their technological implications. Springer; 1997.
7. Cohen Edward D. Modern coating and drying technology. Wiley-VCH; 1992.
8. Ebnesajjad S. Fluoroplastics, vol. 1 – non-melt processible fluoroplastics. William Andrew Publishing/Plastics Design Library; 2000.
9. Goldschmidt A. BASF handbook: basics of coating technology. Vincentz; 2003.
10. McKeen L.W. Fluorinated coatings and finishes handbook – the definitive user's guide and databook. William Andrew Publishing/Plastics Design Library; 2006.
11. This is a file from the Wikimedia Commons which is a freely licensed media file repository.
12. Wagner J.R. Multilayer flexible packaging. Elsevier; 2009.
13. Mount E.M. Encyclopedia of polymer science and technology. 4th ed. John Wiley & Sons; 2011.

4. Сферы применения барьерных пленок

Обычно пленки используются в качестве барьерных материалов, позволяющих минимизировать вероятность переноса жидкости или газа из среды, находящейся по одну сторону этой пленки, в среду, находящуюся по другую сторону пленки. Мембраны же используются для того, чтобы через них могли перемещаться одни компоненты и не могли переноситься другие. Барьерные пленки часто используются в качестве упаковочных материалов, а также при получении различного рода покрытий, защитных перчаток, контейнеров и емкостей, а также шлангов и трубок.

Согласно общепринятой классификации упаковочные материалы можно разделить на три группы: гибкие материалы, полужесткие материалы, а также уплотнители (герметизирующие элементы) или адгезивы:

- Гибкие материалы, которые могут использоваться в качестве оберточных материалов, различных крышек, пакетов или мешков; для этих целей обычно используются пленки толщиной не более 0,127 мм (5 мил).
- Полужесткие упаковочные материалы обычно имеют толщину стенки более 0,127 мм. Подобные материалы в большинстве случаев получают в виде листов.
- Уплотнители (герметизирующие элементы) или адгезивы используются для соединения нескольких слоев в единую структуру; для объединения слоев к ним необходимо дополнительно подвести тепло и/или плотно прижать их вместе.

4.1. Использование барьерных пленок при производстве упаковки

Полимерные упаковочные материалы используются для формирования закрытой, герметичной упаковки, что позволяет защитить упаковываемый продукт от действия различных газов, паров, влаги, а также микроорганизмов, которые могут содержаться в окружающей среде. Кроме того, полимерная упаковка может иметь также привлекательный внешний вид, а иногда даже подвергается декоративной обработке, что еще в большей степени повышает ценность продукта. Если водяные пары и атмосферные газы смогут проникнуть внутрь упаковки, то они могут взаимодействовать с находящимся в ней продуктом, в результате чего последний может изменять свой вкус, цвет, запах и даже изменять свой химический состав (пищевую ценность). Влияние различных газов и паров на пищевые продукты имеет достаточно сложный характер и изучается в различных разделах технологии пищевых продуктов. Ниже представлен очень краткий обзор подобных вопросов, что позволит читателю более четко понять суть таких проблем.

4.1.1. Водяные пары

Некоторые продукты, помещаемые в пластиковую упаковку, необходимо защитить от чрезмерного поглощения или потери влаги. Пленочные материалы, изготовленные из целлофана, полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), поливинилиденхлорида (ПВДХ) и сложных полиэфиров, на которые дополнительно наносятся различные покрытия, обладают превосходными барьерными свойствами по отношению к парам воды, а поэтому такие пленочные материалы очень часто используются для предотвращения возможности переноса влаги изнутри или внутрь упаковки, предотвращая, тем самым, повреждение упакованного продукта. Подобные материалы очень часто формируют внешние (и внутренние) слои в многослойных пленках. Однако следует отметить, что даже самые непроницаемые из этих пленок все равно могут переносить некоторое минимальное количество влаги через свою стенку.

С другой стороны, некоторые другие продукты, такие как свежие овощи, при упаковке должны иметь некоторую степень сообщения со внешней средой, иначе в упаковке может конденсироваться влага, что увеличивает вероятность роста плесени внутри самой упаковки. Для обеспечения возможности «вентиляции» запечатанного продукта пленку, из которой будет формироваться упаковка, можно изготавливать из пластомерных полиолефинов или некоторых марок целлофана.

Скорость переноса водяных паров через полимерную пленку зависит от разницы (градиента) значений давления паров с двух сторон этой пленки. Сухой запечатанный продукт в любом случае (хоть и с разной скоростью) будет поглощать пары воды из более влажной окружающей среды, а более влажный продукт также в любом случае (и тоже с разной скоростью) будет отдавать свою влагу более сухой окружающей среде. Если же запечатанный продукт и окружающая упаковку среда будут характеризоваться одинаковой относительной влажностью, то в таких условиях влага не будет переноситься даже через самую проницаемую пленку.

4.1.2. Атмосферные газы

Очень часто в упаковке необходимо очень строго контролировать (и при необходимости регулировать) содержание кислорода, диоксида углерода и азота. Если в упаковку попадет избыточное количество кислорода, то он может интенсивно взаимодействовать с органическими веществами и материалами, которые входят в состав самой упаковки и запечатанного продукта, в результате чего может инициироваться или ускоряться процесс деструкции (разложения) продукта. Если такой процесс будет неконтролируемым, то продукт может испортиться и потерять свою пищевую ценность.

В том случае, если в полимерную пленку будет упаковываться свежее мясо, то привлекательный, ярко-красный цвет мяса будет сохраняться только в том случае, если через пленку будет достаточно быстро перемещаться относительно большое количество кислорода. Для выполнения таких специфических требований учеными были разработаны уникальные марки целлофана, полиэтилена и нитрильных полимеров, из которых могут изготавливаться пленки, обладающие такими свойствами, в частности низкой проницаемостью по отношению к водяным парам, что позволяет сохранять влагу внутри мяса (предотвращение пересыхания продукта), и при этом высокой проницаемостью по отношению к кислороду, что позволяет поддерживать привлекательную окраску продукта.

Подобное явление, при котором в упаковку могут достаточно быстро проникать молекулы кислорода, но молекулы воды поступать не могут, может показаться парадоксальным, однако подобное требование является очень важным для данного конкретного случая применения полимерных пленок. Совершенно противоположными характеристиками обладают, например, пленки, полученные из полиамидов и некоторых других полимеров, которые способны относительно легко пропускать водяные пары, но при этом обладают низкой проницаемостью по

отношению к кислороду, азоту и диоксиду углерода. Другие полимерные пленки могут обладать очень высоким или очень низким значением коэффициента проницаемости любых других газов, а также водяных паров.

4.1.3. Вкус и запах

Пленки упаковочного назначения применяются и для минимизации вероятности проникновения в запакованный пищевой продукт многих органических соединений, которые могут влиять на его вкус и запах. За счет использования таких пленок производителям удастся защитить содержимое упаковки от поглощения компонентов, которые имеют неприятные запахи, а также, наоборот, от потери достаточно летучих компонентов, которые придают запакованному продукту определенный аромат. Для придания пищевым продуктам приятного вкуса и запаха, освежающего дыхание, производители иногда вводят в пищевые продукты различные ароматизаторы. Двумя наиболее часто используемыми ароматизирующими добавками являются *D*-лимонен, который входит в состав лимонов и плодов некоторых других цитрусовых растений, а также метилсалицилат, который содержится в некоторых вечнозеленых (хвойных) растениях. Ароматизаторами являются и многие другие вещества, такие как аллилсульфид (вкус чеснока), уксусная кислота (запах уксуса), этил-фенил ацетат (мыла и различные цветочные ароматы), *P*-пинен (бытовые моющие средства), этилацетат (придание пищевым продуктам аромата плодов цитрусовых растений, ягод, кокоса, кофе, шоколада и меда), а также ментол (жевательные резинки и мятные леденцы).

Проникновение через пленку запахов и ароматов очень сложно охарактеризовать количественно, поскольку чаще всего запахи обеспечиваются целым набором компонентов. В случае необходимости количественной оценки запаха очень часто специалисты производят количественное измерение только простого компонента, обеспечивающего запах. Иногда специалисты рассматривают другое явление, непосредственно связанное с запахом, которое в литературе упоминается как «классификация запаха». Классификация запаха представляет собой селективное поглощение некоторых компонентов, обладающих запахом, находящихся в продукте. Широко известно, что полиолефины могут поглощать подобные компоненты из упакованного в них продукта.

Хорошими барьерными свойствами по отношению к парам органических веществ обладают такие материалы, как целлофан, ПВХ (*saran*) и ПВХ (винил, *vinyl*). Ацетат целлюлозы и ПЭ обладают плохими барьерными свойствами по отношению к таким компонентам, а поэтому могут относительно легко переносить запахи и ароматы; повысить характеристики этих материалов можно за счет нанесения на их поверхность материала с хорошими барьерными свойствами.

4.1.4. Рынки потребления барьерных пленок

Химические вещества и реагенты сельскохозяйственного назначения. Различные удобрения, инсектициды и гербициды являются одним из примеров подобных химических реагентов, которые очень часто упаковываются в различные контейнеры и емкости, изготовленные из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Для обеспечения более высокой прочности упаковочных материалов иногда они изготавливаются в виде многослойных структур, содержащих до 7 отдельных слоев. Кроме того, такие структуры обычно обладают более высокой стойкостью к образованию микроотверстий (пор), которые зачастую могут формироваться в однослойных структурах. За счет фторирования внутренней поверхности контейнера, т. е. за счет обогащения ее фтором, можно придать этой поверхности более высокую химическую стойкость и увеличить ее сопротивление разрушению. Кроме того, иногда фторированию подвергается

и внешняя поверхность емкостей, изготовленных из ПЭВП, что позволяет существенно повысить срок эксплуатации подобного изделия. В качестве экономически эффективной альтернативы обработке газообразным фтором рекомендуется использовать процесс соэкструзии, получая при этом многослойные структуры на основе полиамида.

Пленки сельскохозяйственного назначения. В результате последних достижений в области производства ПЭ пленок сельскохозяйственного назначения специалистам удалось существенно сократить объем потребления удобрений, пестицидов и гербицидов. Наиболее распространенным типом пленок сельскохозяйственного назначения являются тепличные пленки, пленки для мульчирования, а также пленки для силосного хранения. Тепличные пленки обычно изготавливаются методом экструзии с последующим раздувом (рукавный метод) из смеси ЛПЭНП и ПЭНП. Кроме того, в смесь этих полимеров могут дополнительно вводиться различные добавки. При подобных процессах обычно используется ПЭНП с низким значением показателя текучести расплава (примерно 0,2 г/10 мин), что позволяет добиться наилучшей стабильности рукава, однако при этом в некоторой степени снижаются оптические свойства (прозрачность) готовой пленки. Если добавить в полимер ПЭНП с высоким значением показателя текучести расплава (примерно 2,0 г/10 мин), то можно существенно улучшить прозрачность материала и при этом значительно снизить стабильность рукава, получаемого при производстве пленки. Кроме того, выбор марок ЛПЭНП и ПЭНП зависит от возможностей оборудования.

Пленками для мульчирования покрываются участки земли, на которых впоследствии будут выращиваться различные растения и культуры. Такие пленки используются для уменьшения водопоглощения этими участками за счет снижения степени испарения влаги, снижения скорости роста сорняков, а также для сохранения гербицидов в почве в течение более длительного времени. Пленки для силосного хранения используются для сохранения пищевой ценности многих кормовых растений, таких как кукуруза, зерновые культуры, овощи, а также травянистые растения, которые продолжают «дышать», т. е. поглощать кислород даже после срезания. Пленка для силосного хранения исключает возможность переноса кислорода к запакованным в пленку растениям, что приводит к тому, что в продуктах могут происходить процессы молочнокислого брожения, а следовательно, в продуктах остается достаточно большое количество витаминов и каротина. При использовании пленок для силосного хранения на практике удается сохранять пищевую ценность кормов на протяжении нескольких месяцев, при этом продолжительность этого периода зависит от того, какое остаточное количество воздуха будет содержаться в упаковке (чем меньше воздуха будет контактировать с кормом, тем лучше). Таким образом, за счет применения подобных пленок у производителей появляется возможность использовать корма и другие пищевые продукты даже в те периоды, когда произвести их в достаточном количестве невозможно.

ПП пленки, используемые в качестве внутренней оболочки в мешках и контейнерах средней грузоподъемности для насыпных грузов. Крупные ПП тканые мешки и контейнеры средней грузоподъемности для насыпных грузов очень широко используются в качестве упаковки для всех типов материалов, начиная от порошков и гранул, и заканчивая всевозможными жидкостями. Очень часто такие мешки оснащаются внутренней оболочкой (вкладкой), что позволяет исключить возможность утечки и просыпания материала из мешка, а также защитить упакованный материал от внешних воздействий, например, от влаги, которая содержится в окружающей среде.

ПП пленки, получаемые рукавным методом, нашли широкое применение в качестве внутренних оболочек в тканых мешках, больших деревянных ящиках, картонных коробках и многих других контейнерах. Это объясняется тем, что внутренние ПП оболочки обладают более высокими характеристиками (даже при меньшей толщине пленки) по сравнению с традиционными ПЭ пленками. Обычно ПП оболочка может иметь примерно на 30% меньшую толщину

стенки по сравнению с ПЭ аналогом, и при этом обладает примерно такими же механическими характеристиками.

Пленки, используемые для упаковки хлебобулочных изделий и продуктов-полуфабрикатов. Пленки ориентированного полистирола (ОПС) используются при упаковке хлебобулочных изделий и других пищевых продуктов, поскольку они хорошо подходят для этих целей, в частности они прозрачные, достаточно стойкие, и при этом относительно гибкие. Немаловажным для этой сферы является и тот факт, что полистирол и изделия из него могут напрямую контактировать с пищевыми продуктами и безопасны для здоровья человека. Таким образом, одно из основных требований, которые выдвигаются к материалам, используемым при изготовлении упаковки для пищевых продуктов — низкое содержание мономера в полимерном материале, что частично объясняется спецификой процессов переработки пластмасс.

Химические вещества и реагенты. Бытовые моющие средства, включая жидкие и порошковые средства для стиральных и посудомоечных машин, отбеливатели и другие аналогичные продукты, используемые и в сфере промышленности для очистки рабочих мест, являются распространенными химическими веществами, которые очень часто упаковываются в контейнеры и емкости, изготовленные из ПЭВП. Подобные контейнеры и емкости обладают всеми необходимыми свойствами, и поэтому в них не нужно дополнительно предусматривать отдельные барьерные слои.

Термоусаживающиеся ПП пленки. Пленки, которые используются для плотной упаковки некоторых продуктов, таких как стеклянные изделия, вата, пряжа, а также детские подгузники, называются термоусаживающимися пленками. Одним из отличительных свойств таких пленок является то, что под действием нагрузки они дополнительно не растягиваются, т. е. характеризуются повышенной стойкостью к ползучести.

Упаковка для специй и приправ. В течение достаточно длительного периода ПЭВП бутылки, получаемые методом раздувного формования, очень широко использовались в качестве гибких бутылок, в которые упаковываются различные приправы, специи, кетчуп и горчица. В то же время следует отметить, что внутренняя поверхность подобных бутылок представляет собой слой барьерного материала, в частности слой сополимера этилена и винилового спирта (СЭВС). Кроме того, в структуру стенки подобных изделий очень часто включается слой полиамида, который предотвращает возможность проникновения внутрь упаковки придающих продуктам нежелательные и неприятные запахи, например, если такие изделия хранятся не в холодильнике, а просто на полках.

Потребительские одноразовые пакеты и обертка. Потребительские одноразовые пакеты и оберточные материалы позволяют предотвратить загрязнение или повреждение запечатанного продукта (товара) при его транспортировке. Оберточные материалы обычно прозрачные, что позволяет потребителям, при необходимости, визуально удостовериться в качестве упакованного продукта. Кроме того, оберточные материалы должны изготавливаться из таких материалов, на которые впоследствии может быть нанесена печать.

Процессы формования–заполнения–упаковки (Form Fill Seal, FFS) при производстве молочной продукции. Экструдированные листы полистирола с толщиной стенки от 0,7 до 1,8 мм очень часто используются при производстве разнообразной продукции на установках, на которых реализуется процесс формования–заполнения–упаковки. В результате реализации подобного процесса на одной и той же технологической линии происходит последовательное формования пластиковых контейнеров (емкостей), заполнение их каким-либо продуктом и приваривание к заполненным емкостям крышек. Листы полистирола очень широко используются в подобных процессах вследствие того, что при изгибании такие материалы могут относительно легко разламываться, что облегчает отделение емкостей с продуктом друг от друга. Процессы формования–заполнения–упаковки получили очень широкое распространение в странах Европы, однако иногда они используются и в странах Северной Америки.

Легко отслаивающаяся пленка. В результате смешения полибутилена (полибут-1-ена, ПБ-1 или просто ПБ) и ПЭ образуется смесь несовместимых компонентов, на основе которой получают композиции, из которых и изготавливаются легко отслаивающиеся пленки, на базе которых получается соответствующая упаковка. Подобная упаковка герметизируется в результате сварки при повышенной температуре, однако при этом в случае необходимости она легко раскрывается, что облегчает доступ потребителя к ее содержимому. Подобный принцип позволяет сохранять привлекательность внешнего вида упаковки как до, так и после ее раскрытия. При использовании подобных систем потребитель может относительно легко и без значительного усилия отслаивать пленку упаковки, освобождая тем самым продукт. При этом следует учитывать, что усилие, которое необходимо прилагать к этой пленке для начала отслаивания (начальная прочность на отрыв или начальное сопротивление отслаиванию), примерно равно усилию, которое необходимо для продолжения процесса отслаивания (стационарная прочность на отрыв или стационарное сопротивление отслаиванию).

Полибут-1-ен (ПБ-1) может смешиваться как с гомополимерным ПЭ, так и с сополимерами этилена, и из всех таких смесей можно получать системы с легко отслаивающейся пленкой. Компонентами подобных систем могут являться различные типы ПЭ, такие как ПЭВП, ПЭНП и линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Кроме того, в таких смесях могут использоваться и новые металлоценовые марки полиэтилена (м-ПЭ). Системы и смеси, содержащие металлоценовый ПЭ, обладают более высокими эксплуатационными характеристиками (более высокая прочность соединения при термосваривании, даже в случае наличия загрязнителей, а также отсутствие неприятного запаха) и могут перерабатываться в более широком диапазоне технологических параметров. Что же касается сополимеров этилена, то в таких смесях чаще всего используется сополимер этилена и винилацетата (СЭВА), однако на практике можно использовать и другие сополимеры, такие как сополимер этилена и акриловой кислоты (СЭАК), сополимер этилена и метил акрилата (СЭМА) и сополимер этилена и этил акрилата (СЭЭА). Кроме того, в смеси может присутствовать небольшое количество третьего полиолефина, что позволяет в еще большей степени повысить эксплуатационные характеристики композиции. При необходимости, на практике могут использоваться также и некоторые процессинговые (технологические) добавки, такие как скользящие добавки или антиблоки.

Экструдруемый ПС лист, использующийся при производстве потребительской упаковки. На некоторых производственных линиях производятся листы шириной от 200 до 850 мм. Толщина подобного листа обычно колеблется от 0,5 до 2 мм. Подобные изделия изготавливаются на высокопроизводительных экструзионных технологических линиях (производительность более чем 1 т/ч) с целью снижения уровня переменных издержек. Параметры подобных линий должны очень тщательно регулироваться, поскольку только в этом случае удастся корректно отрегулировать скорость намотки листа, уровень внутренних напряжений в пластмассовом изделии, степень его ориентации, глянца и т. д. Если листы должны обладать некоторыми барьерными свойствами, то получаться они должны в виде многослойных структур методом соэкструзии.

Экструдруемый ПС лист, перерабатываемый методом термоформования и использующийся при производстве одноразовой упаковки. Одноразовые изделия из ПС получают, в основном, на поточных линиях с использованием технологии термоформования, поскольку последняя применяется именно в случае крупносерийного производства, которое, чаще всего, и характерно для этого рынка потребления. Подобные поточные линии состоят обычно из экструдера, с помощью которого и получается лист полистирола в результате продавливания расплава полимера через плоскощелевую экструзионную головку, и последующих станций, характер которых определяется спецификой конкретного процесса:

- лист полистирола может направляться на небольшой каландр с целью практически полного его охлаждения, после чего лист подается на станцию формования, после которой производится вырубание готовых изделий;
- при втором варианте лист может подвергаться каландрованию, иногда у листа обрезаются и выравниваются кромки, после чего лист направляется на стандартную термоформовочную установку, оснащенную нагревательными элементами.

Первый процесс очень часто используется при изготовлении разнообразных стаканчиков, в то время как второй процесс целесообразнее использовать при производстве крышек и различных плоских изделий.

Прямоточный процесс, при котором последовательно осуществляется экструзия и термоформование, является единственным возможным методом, который позволяет получать изделия из чистого кристаллического полистирола, поскольку такой лист невозможно намотать в рулон.

Ламинированные материалы на основании тканей и пленок. Очень важной отраслью промышленности, в частности сферы производства нетканых материалов, является сфера производства разнообразных абсорбирующих изделий, таких как одноразовые детские подгузники, женские гигиенические средства, а также средства для взрослых людей, которые страдают от недержания, а также сфера производства ламинированных материалов медицинского назначения. Пленки, использующиеся в качестве подложки при производстве подгузников, первоначально представляли собой однослойные ПЭ пленки, однако впоследствии для этих целей стали использоваться многослойные пленки на основе смесей ПЭ и ПП. В 1990-х гг. в качестве подложек для такой продукции начали использоваться воздухопроницаемые («дышащие») пленки, что позволяло переносить через подобные пленки большее количество водяных паров.

Вспененный экструдруемый ПС лист, использующийся при производстве потребительской упаковки методом термоформования. В настоящее время для производства тонких вспененных листов используется обычно две наиболее распространенные технологии. Подобные листы могут либо незамедлительно подвергаться термоформованию (термоформование расплавленной массы), либо могут наматываться и в течение несколько дней храниться в достаточно крупных рулонах, после чего листы перерабатываются методом термоформования на специальных установках, на которых имеется возможность нагревать вспененные листы. Во втором случае процесс вспенивания производится на последующих стадиях, в частности, за счет того, что лист подвергается повторному нагреванию в печи, в результате чего происходит расширения пузырьков газа, находящихся внутри полистирольного листа. Чаще всего в таких процессах в качестве газов используются такие компоненты, как бутан или пентан, которые являются горючими и даже взрывоопасными. При хранении и обращении с такими веществами необходимо строго соблюдать правила техники безопасности.

Пленки, использующиеся в качестве обертки для пищевых продуктов. Пленки, получаемые методом соэкструзии, внешние (корковые) слои которых достаточно липкие, а в качестве внутреннего (среднего) слоя используется слой ПП, очень часто используются для этих целей, поскольку они обладают всеми свойствами, необходимыми для этой сферы применения. Пленки, использующиеся в качестве обертки для пищевых продуктов, должны обладать повышенной прочностью на прокалывание, а также высокой степенью упругого восстановления. Пленки, получаемые методом соэкструзии на основе полиолефинов, соответствуют этим требованиям, поскольку обладают превосходной прочностью на прокалывание, а также высокой степенью упругого восстановления.

Кроме того, пленки, использующиеся в качестве обертки для пищевых продуктов, должны обладать хорошей проницаемостью по отношению к кислороду и водяным парам. Пленки, получаемые методом соэкструзии, характеризующиеся высоким значением коэффициента

проницаемости по отношению к кислороду и водяным парам, позволяют продлевать срок годности некоторых пищевых продуктов, например, свежего мяса.

Геомембраны. Геомембраны представляют собой структуры, напоминающие листовые материалы, которые обычно используются для экологических целей, а также для защиты различных объектов от воды и влаги. Подобные мембраны используются для предотвращения переноса различных газов и ароматических веществ в здания или в атмосферу, а также позволяют защитить грунтовые воды от загрязнения зараженной водой. Геомембраны очень часто используются для целей гидроизоляции, поскольку они позволяют предотвращать коррозию или эрозию под действием воды новых конструкций. Кроме того, геомембраны используются для удержания и герметизации, сбора и транспортировки питьевой воды, и при этом предотвращают утечку воды в окружающую среду.

Термостойкие пленки. Мешки для утилизации биологически опасных отходов, подвергаемые автоклавной обработке, и маскировочные пленки, используемые при покраске автомобилей. Из некоторых пленок можно изготавливать мешки, подвергаемые автоклавной обработке, для утилизации биологически опасных отходов. Подобные и другие аналогичные пленки в последнее время очень широко используются в промышленности при изготовлении мешков, применяемых для сбора и утилизации всех видов отходов. Мешки, подвергаемые автоклавной обработке, используются для утилизации отходов, зараженных инфекциями и вредными микроорганизмами, которые очень часто называют биологически опасными отходами. Последние образуются, в основном, в различных медицинских учреждениях, таких как больницы, дома престарелых, клиники, врачебные кабинеты, медицинские лаборатории и т. д.

Полипропилен и полимеры на основе пропилена широко используются при производстве маскировочных пленок, мешков и пакетов, которые применяются для накрытия различных участков кузова транспортных средств при его покраске. Подобные маскировочные пленки выступают в качестве защиты от краски и повышенной температуры, которая используется при подобном процессе, поскольку окрашенные детали после непосредственного нанесения слоя краски должны пройти через ряд печей.

Мешки для транспортировки больших по массе грузов. Производители мешков для транспортировки больших по массе грузов изготавливают широкий диапазон всевозможных мешков, пакетов и пленок, которые обладают барьерными свойствами, позволяют защищать транспортируемые товары от действия влаги, обладают повышенными прочностными характеристиками (поскольку чаще всего дополнительно армируются), имеют равномерные размеры, а также обладают повышенной стойкостью к внешним ударным воздействиям. Именно поэтому полимеры, из которых изготавливаются подобные мешки и пленки, должны обладать достаточной жесткостью, а также превосходными эксплуатационными характеристиками в очень широком диапазоне параметров внешней среды.

Термоусадочные ПП пленки. Тонкие двухосно ориентированные термоусадочные ПП пленки получаются в результате так называемого процесса «с двойным пузырем» (*Double-Bubble technology*). Подобные пленки широко используются, в частности, при упаковке книг, носителей информации, в частности видеопroduкции, игрушек, конфет, фруктов и других товаров. Структура подобных пленок может быть как однослойной, так и многослойной соэкструдированной. В последнем случае в структуре пленки можно выделить внешние корковые и центральные, внутренние слои.

Термосвариваемые полимерные пленки. Полимеры, которые легко подвергаются сварке под действием повышенной температуры, широко используются при производстве термосвариваемых соэкструдированных пленок. Подобные материалы очень часто используются при производстве двухосно ориентированных ПП пленок, из которых, в частности, получают термосвариваемые пленки, пленки, на которые наносятся лаковые покрытия, а также металлизированные

пленки. Подобные полимеры относительно легко подвергаются сварке при определенной температуре, которая называется температурой начала сваривания.

ЛПЭНП пленки с высокой степенью прозрачности. ПЭ пленки с высокой степенью прозрачности очень часто используются при производстве упаковки, которая применяется в сетях розничной торговли, поскольку такие пленки обладают повышенной прозрачностью и высокой степенью глянца поверхности. К подобным пленкам предъявляются именно такие требования, поскольку через них упакованный продукт должен хорошо просматриваться. ПЭ пленки с высокой степенью прозрачности изготавливаются либо из специальных марок ПЭНП, обладающих подобными характеристиками, либо из металлоценовых марок ЛПЭНП.

Пленки с высокими эксплуатационными характеристиками для упаковки пищевых продуктов и пленки специального назначения. Пленки с высокими эксплуатационными характеристиками обычно используются для упаковки пищевых продуктов, а также в качестве специализированной упаковки. Большинство подобных пленок представляют собой многослойные структуры, которые включают барьерные слои, например, слои СЭВС, полиамида, фольги, ПЭВП или ориентированного полипропилена (ОПП). ПЭ структуры могут представлять собой, например, комбинацию ПЭСНП/ЛПЭНП/ПЭСНП и могут использоваться, например, при изготовлении упаковки для различных жидких материалов и веществ. Обычно слои ПЭ используются для соединения и сваривания нескольких слоев в единую структуру и обеспечивают при этом высокую прочность получающейся структуры.

Пленки с высокими эксплуатационными характеристиками очень часто используются для упаковки свежих пищевых продуктов, таких как мясо и сыр, жидких материалов и веществ, сухих пищевых продуктов, а также замороженных продуктов и полуфабрикатов. В большинстве случаев такие продукты упаковываются на линиях, на которых реализуются процессы формования–заполнения–упаковки. Иногда такие пленки применяют для изготовления специальных пакетов, в которые запаковывают коробки, мешков для упаковки хлебобулочных изделий, а также ламинированных пленок. Кроме того, пленки с высокими эксплуатационными характеристиками зачастую используются для упаковки изделий и материалов медицинского назначения.

Пленки с высокими эксплуатационными характеристиками получают различными способами, в том числе методом плоскощелевой соэкструзии и соэкструзии с последующим раздувом (рукавный метод), а также методами адгезионного и/или экструзионного ламинирования монослоев и соэкструдированных пленок с барьерными подложками.

Промышленные (технические) пленки. Различные марки ПЭ могут использоваться при изготовлении промышленных (технических) пленок, которые обладают необходимыми барьерными свойствами по отношению к влаге, высокой прочностью на разрыв, а также повышенной прочностью на прокол. Промышленные пленки, изготовленные из ПЭ, используются при производстве листов промышленного назначения, оберточных материалов, трубных оболочек, а также промышленных оболочек для транспортировочных контейнеров и емкостей, стальных бочек, коробок, канистр и консервных банок, железнодорожных контейнеров для перевозки жидкостей и сыпучих грузов, а также автомобильных контейнеров.

Толщина большинства промышленных пленок, использующихся для этих целей, составляет от 1 до 6 мил. Вследствие того, что технические пленки производятся под конкретные нужды потребителей, все они обладают своими собственными уникальными характеристиками.

В большинстве случаев для изготовления промышленных пленок используются смеси ЛПЭНП/ПЭНП, при этом чаще всего для таких целей используются марки ПЭНП со значением ПТР (показатель текучести расплава) меньше 1, поскольку в этом случае удастся добиться высокой стабильности рукава (пузыря), что очень важно при производстве пленок относительно большой толщины. Для повышения прочностных характеристик пленок и получаемых

из них мешков в полимерный материал обычно добавляется некоторое количество стандартных марок ЛПЭНП.

Литьевые изделия медицинского назначения. На практике методом литья под давлением за относительно небольшое время можно получать высокоточные изделия. Этим методом можно изготавливать даже очень малые объекты и при этом получать относительно точную геометрию получаемых изделий. Проверку геометрических параметров таких изделий можно производить с помощью автоматических средств, используя соответствующие методы испытаний. На высокопроизводительных, высокоскоростных литьевых машинах очень часто используются многогнездные формы, в которых можно получать, в частности, чашки Петри и аналитические столики. Для обеспечения высокой точности отливок и минимизации вероятности образования отходов на практике целесообразно использовать формы с горячеканальными системами. Иногда литьевые машины дополнительно оснащаются роботами и манипуляторами, что позволяет сократить продолжительность цикла формования изделий, а также обеспечить высокую степень чистоты производственного помещения. В некоторых случаях для обеспечения всех условий и требований, которые предъявляются к производственному процессу, необходимо соблюдать не просто чистоту, а даже стерильность производственных помещений.

Практически во всех картонных коробках с крышеобразным верхом используют слои СЭВС, с помощью которых обеспечиваются барьерные свойства упаковки, необходимые, например, для более длительного хранения фруктовых соков.

Упаковка с модифицированной атмосферой. На рынке упаковки для пищевых продуктов наиболее стремительными темпами увеличивается объем использования упаковки с модифицированной атмосферой, которая применяется, в частности, для хранения свеженарезанных продуктов. Пленки, используемые при производстве подобной упаковки, ввиду своего уникального строения способны регулировать концентрацию кислорода, диоксида углерода и водяных паров внутри упаковки.

Упаковка для изделий и материалов медицинского назначения. Большая часть гибких упаковочных материалов, используемых для упаковки медицинских приборов и устройств, содержат в своем составе как минимум один слой, представляющий собой полимерную пленку. В подобной упаковке пленка выполняет целый ряд функций: позволяет наглядно осматривать изделие, обладает высокой прочностью на прокалывание, может подвергаться склеиванию и свариванию (например, под действием тепла), а также может относительно легко отслаиваться.

Чаще всего для упаковки приборов используются ламинированные структуры на основе сложных полиэфиров и ПЭ. В большинстве случаев для этих целей используются ориентированные полиэфирные пленки толщиной 0,0127 мм, которые адгезионным образом ламинируются на пленки ПЭ низкой или средней плотности (толщина пленки 0,038–0,051 мм). Иногда для обеспечения более высокой адгезии между двумя пленками они дополнительно модифицируются слоем СЭВА. Подобные пленки могут относительно легко приклеиваться на обыкновенную пленку из материала *Tyvek* компании *DuPont* или пленку с нанесенным покрытием, на обыкновенную бумагу или бумагу с нанесенным покрытием, а также на другие пленочные или листовые материалы.

Основное требование, которое предъявляется к любой упаковке для стерильных материалов, состоит в том, чтобы она предотвращала попадание бактерий и других микроорганизмов внутрь этой упаковки. Это означает, что в пленках или других неволокнистых материалах, используемых для этих целей, не должно иметься каких-либо пор и пустот, в то время как в волокнистых и пористых материалах, которые также могут использоваться для этих целей, поры и пустоты должны иметь относительно малые размеры, ниже определенного значения, поскольку только в этом случае микроорганизмы не смогут перемещаться через слой упаковочного материала.

Если в какую-либо пленку будут упаковываться жидкие или летучие вещества или материалы, для которых необходимо обеспечить защиту от действия окружающей среды, то такая пленка должна обладать барьерными свойствами, препятствуя перемещению газообразных веществ или жидкостей. Степень барьерных свойств, которыми должна обладать пленка, зависит от срока годности упаковываемого в нее материала, а также условий, в которых будет храниться упакованная продукция.

В том случае, если упаковка вместе в запечатанными материалами будет подвергаться стерилизации или автоклавной обработке, то такая упаковка должна обладать некоторой степенью пористости, поскольку только в этом случае стерилизующие газы смогут относительно легко и беспрепятственно проникать внутрь упаковки и удаляться из нее. С другой стороны, если стерилизация будет осуществляться радиационными методами, то упаковка может и не содержать таких пор.

Блистерная упаковка для фармацевтических препаратов является еще одним вариантом применения пластмасс в этой сфере. Два варианта подобной блистерной упаковки представлено на рис. 4.1. Блистерная упаковка, получаемая методом термоформования, с каждым годом все чаще и чаще используется для упаковки различных фармацевтических препаратов, постепенно вытесняя из этой сферы более традиционные упаковочные материалы, такие как стеклянные и пластиковые бутылки и емкости. Международная Конференция по Гармонизации Технических Требований к Регистрации Фармацевтических препаратов для Человека (*International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, ICH*) существенно расширила диапазон требований при испытании на стабильность характеристик препаратов для фармацевтической промышленности. Подобные препараты должны испытываться, как минимум, в течение 6 месяцев. Испытание состоит в хранении упакованных препаратов при обычных условиях, т. е. при температуре 40 °C и относительной влажности 75%. Для проведения полной валидации препарата подобные исследования необходимо проводить в течение 3 лет. Стабильность химического состава препарата, находящегося в упаковке, может в значительной степени зависеть от его влажности, а поэтому в течение нескольких лет упаковка должна обладать наименьшей возможной проницаемостью по отношению к влаге.



Рис. 4.1. Примеры блистерной упаковки для фармацевтических препаратов

ПВХ традиционно очень широко используется в этой сфере при производстве упаковки для препаратов и материалов, для которых не нужно обеспечивать очень высокую степень защиты от действия водяных паров. Если же для какого-то материала необходимо обеспечить среднюю или высокую степень защиты, т. е. средние или высокие барьерные свойства упаковки, то в этом случае упаковку следует изготавливать многослойной, получая структуры типа ПВХ/ПВДХ (поливинилиденхлорид) или ПВХ/ПХТФЭ (полихлоротрифторэтилен). Подобные материалы используются для этих целей вследствие того, что они обладают высокими барьерными свойствами по отношению к водяным парам. При производстве упаковки из таких материалов сперва получают плоские листы, которые впоследствии подвергаются термоформованию. Такие новые материалы, как циклические сополимеры олефинов, разработанные в последнее время, также потенциально могут использоваться при производстве упаковки для этой сферы.

Несплавляемые термоусаживающиеся пленки. ПЭ термоусаживающаяся пленка очень часто используется для обеспечения дополнительной защиты товаров, размещаемых на поддонах (паллетах), устанавливаемых в несколько ярусов, в частности, если необходимо обеспечивать очень высокую устойчивость и стабильность поддонов. Однако зачатую при действии на пленку тепла, необходимого для ее усадки, оболочка очень плотно приклеивается к упаковываемому товару. При удалении оболочки можно повредить и упаковку, в результате чего содержимое упаковки может пролиться или просыпаться. Для предотвращения возникновения подобной проблемы на практике иногда термоусаживающуюся пленку получают методом соэкструзии, добавляя в ее структуру тонкий слой несплавляемого материала.

В качестве альтернативы можно использовать ПП пленки. Полипропилен, используемый для сварки модифицируется таким образом, что пленки имеют возможность приклеиваться друг к другу (при низких значениях температуры начала сваривания), но при этом не имеют возможности приклеиваться к ПЭ пленке (мешки, этикетки и т. д.), что объясняется наличием в этом материале полипропиленовой основы.

Для гарантии того, что ПП (несвариваемый слой) не будет приклеиваться к ПЭ (термоусадочная пленка) слою в структуре упаковки можно предусмотреть дополнительный связывающий слой, который, в частности, может состоять из смеси сверхмягких марок ПП и ЛПЭНП.

Ориентированные полистирольные пленки, использующиеся в качестве потребительской упаковки. Двухосно ориентированные полистирольные пленки используются, в основном, при производстве потребительской упаковки, упаковки для хлебобулочных изделий, а также других пищевых продуктов. Пленки, использующиеся для этих целей, должны иметь высокую прозрачность, повышенную стойкость к внешним воздействиям, но при этом должны быть достаточно гибкими. Листы из этого полимера получают со степенью ориентации в диапазоне от 2×2 до 3×3. Очень часто подобные листовые заготовки (окрашенные или бесцветные) впоследствии подвергаются термоформованию на другом перерабатывающем предприятии. Окрашивание листов может осуществляться за счет использования суперконцентратов красителей (мастербатчей). Материал, применяемый для этих целей, чаще всего представляет собой смесь высокомолекулярного полистирола общего назначения, а также небольшого количества эластомера. Иногда указанная композиция дополнительно смешивается с еще меньшим количеством ударопрочного полистирола, что позволяет в некоторой степени повысить прочностные характеристики материала и сохранить высокую степень его прозрачности.

Термоусаживающаяся упаковочная пленка. В основном на рынке термоусаживающихся упаковочных пленок используются ПЭНП пленки, получаемые обычно из смесей ПЭНП и ЛПЭНП с низким значением показателя текучести расплава (ПТР меньше 1). Чаще всего в таких смесях содержится от 25 до 50% ЛПЭНП. При введении еще большего количества

ЛПЭНП (более 50%) наблюдается существенное снижение величины усадки в поперечном направлении, в результате чего в этом направлении пленка уже не может усаживаться под действием тепла в достаточной степени, а следовательно, ее эксплуатационные характеристики становятся неприемлемыми. Для подобных целей используются трехслойные пленки структуры типа СЭВА (сополимер этилена и винилацетата)/ЛПЭНП/СЭВА.

Пленки канцелярского назначения. Пленки канцелярского назначения применяются, в частности, при производстве фотоальбомов, защитных листов и пленок, которые могут применяться для защиты поверхностей, а также при получении переплетов. В последние годы в этой сфере очень часто стали использоваться ПП пленки, полученные плоскощелевым методом. Так, при производстве защитных пленок в последнее время все чаще стал использоваться ПП, а не ПВХ, который раньше применялся повсеместно.

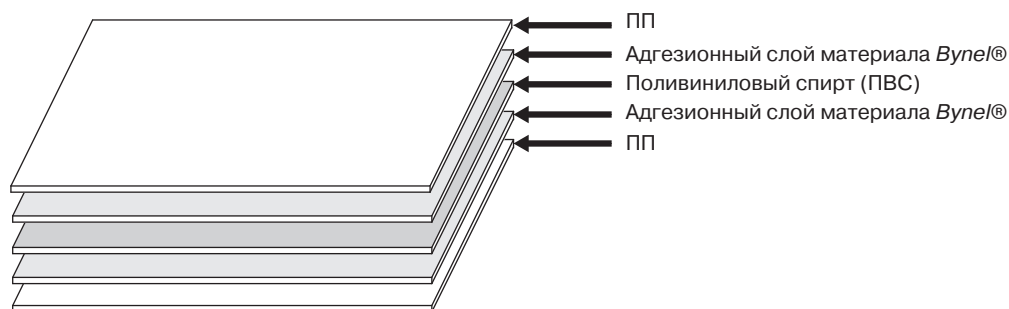
Стретч-пленки и пленки промышленного (технического) назначения. Стретч-пленки являются очень эффективными и относительно недорогими материалами, с помощью которых можно, например, защищать размещенные на поддонах хранящиеся или транспортируемые товары. Существует несколько типов пленок, наиболее часто использующихся для этих целей, в частности, структуры типа ПЭНП/ЛПЭНП/ПЭНП и СЭВА/ЛПЭНП/СЭВА.

Мешки для мусора: Мешки для мусора очень часто получают из трехслойных полиэтиленовых пленок со структурой типа ПЭНП/ЛПЭНП/ПЭНП.

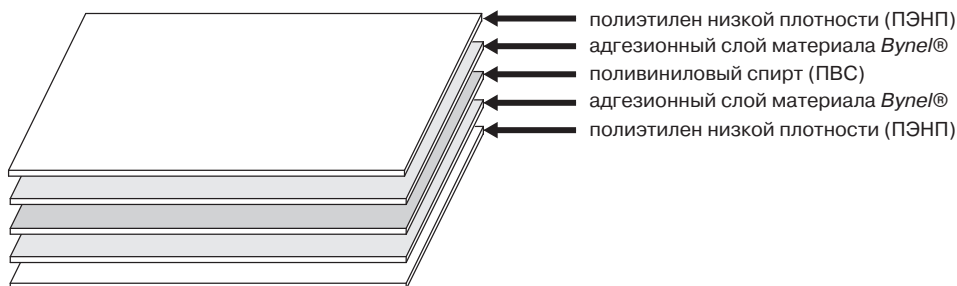
4.1.5. Некоторые проиллюстрированные варианты применения многослойных пленок

Ниже представлены некоторые структуры многослойных пленок, при производстве которых используются материалы компании *DuPont*.

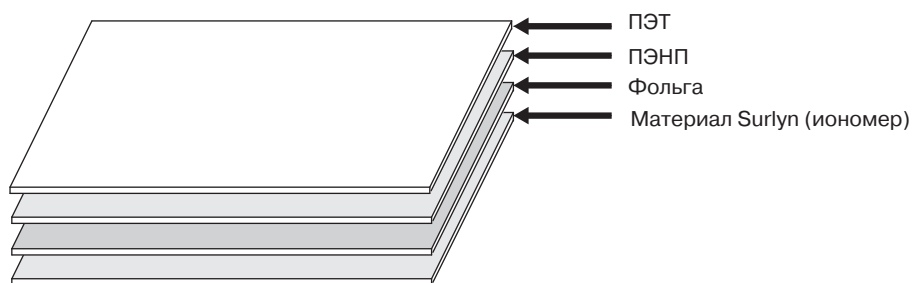
Стаканчики для яблочного пюре



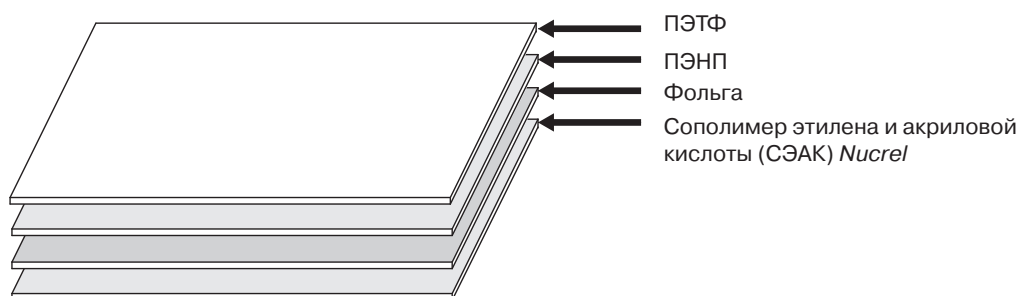
Тюбики для зубной пасты (изготовленные только из полимерных материалов)



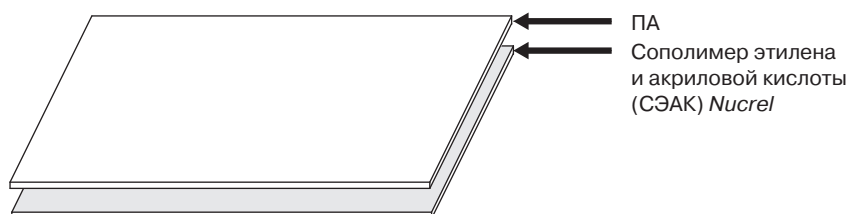
Упаковка для порошков медицинского назначения



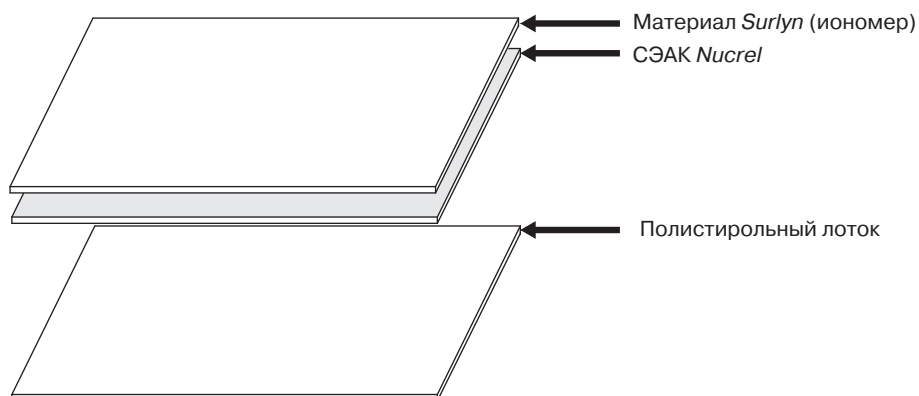
Упаковка для приправ и специй



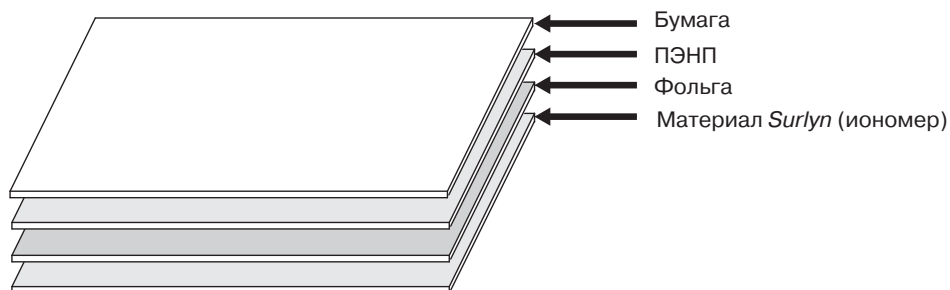
Упаковка для приготовления в ней птицы (ветчины)



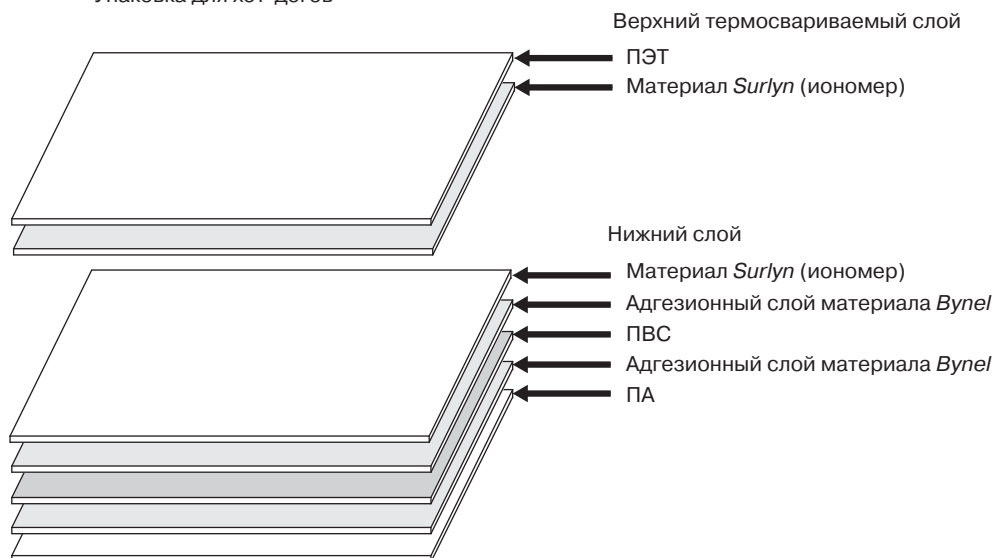
Упаковка для замороженных морепродуктов



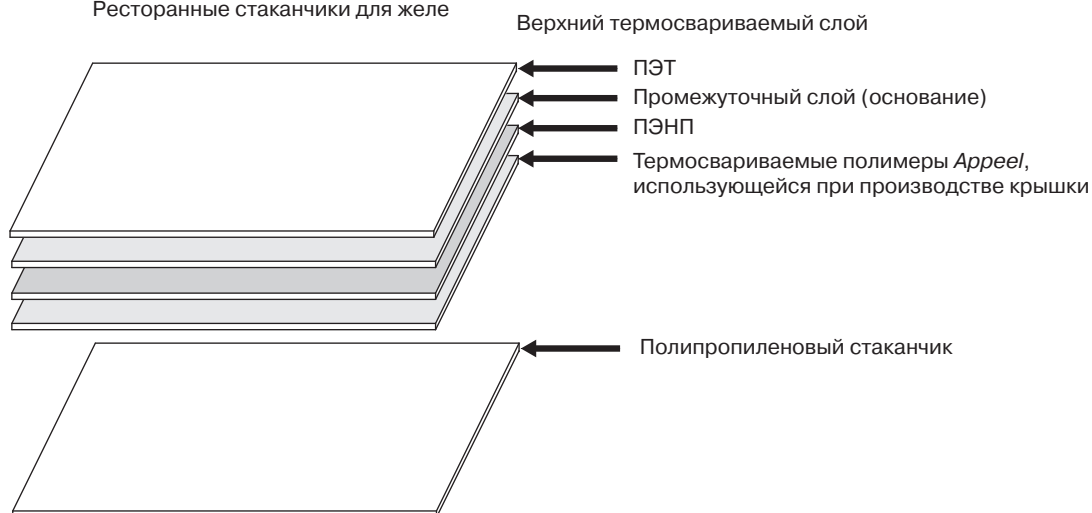
Упаковка для батончиков мюсли



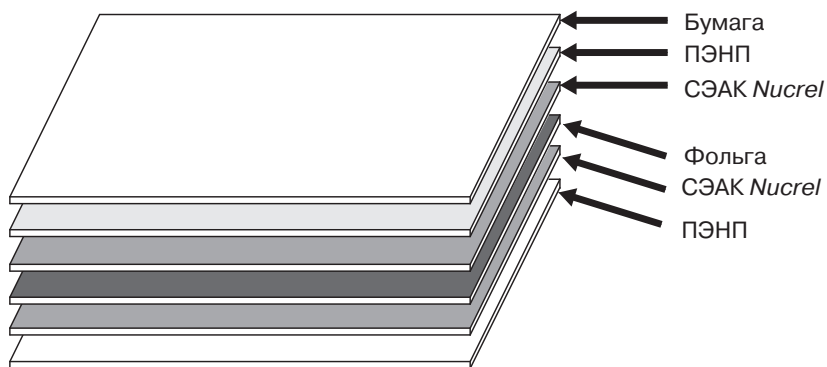
Упаковка для хот-догов



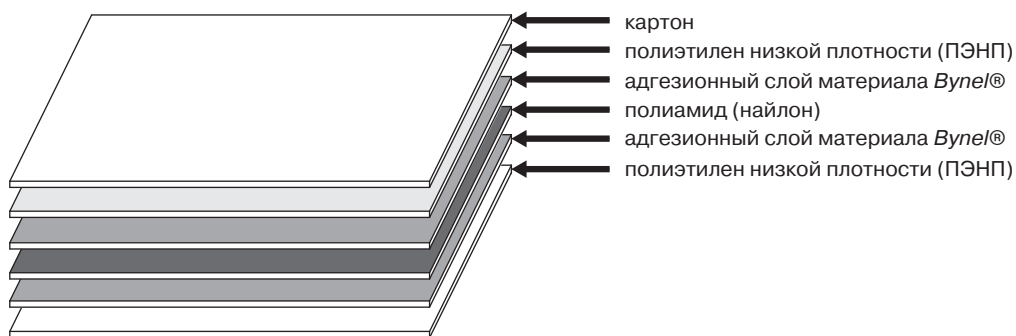
Ресторанные стаканчики для желе



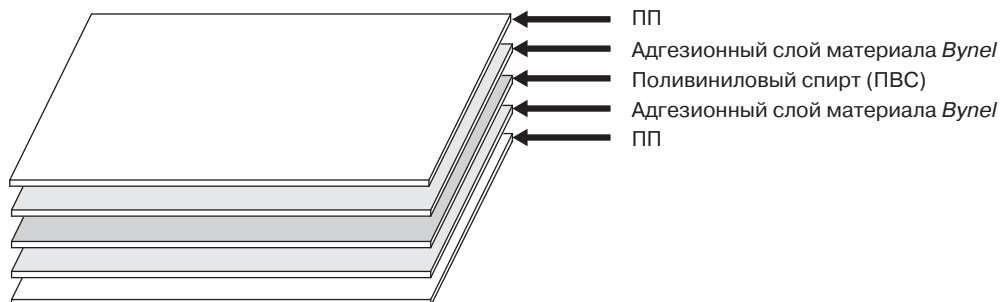
Коробки для соков



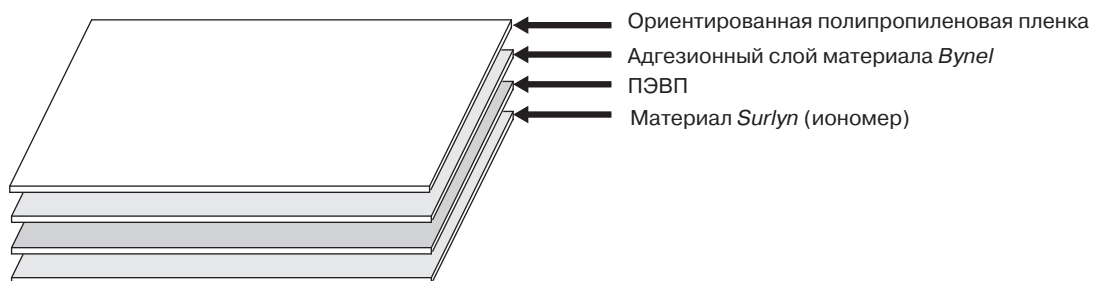
картонные коробки для соков



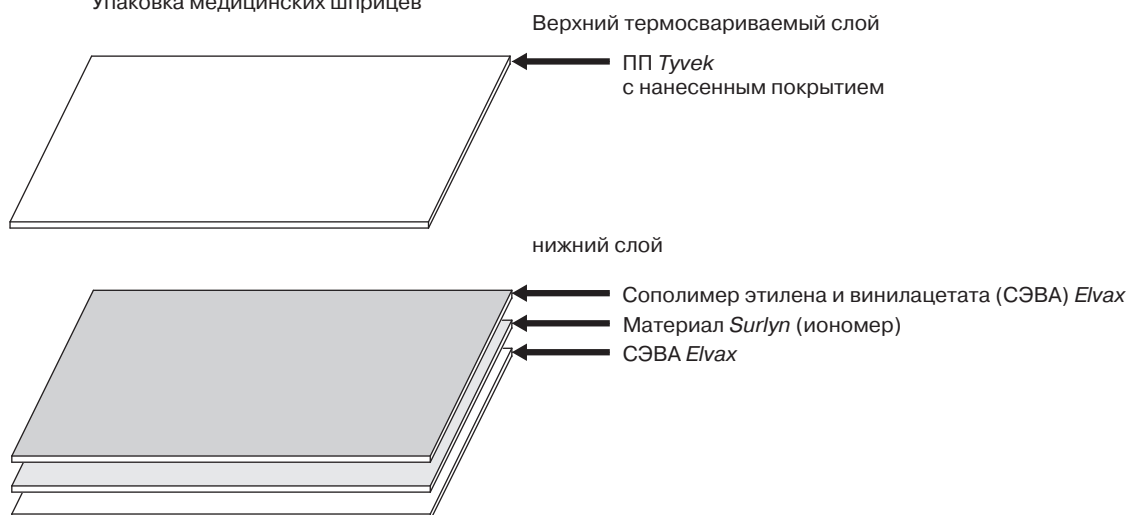
Гибкие тюбики для кетчупа



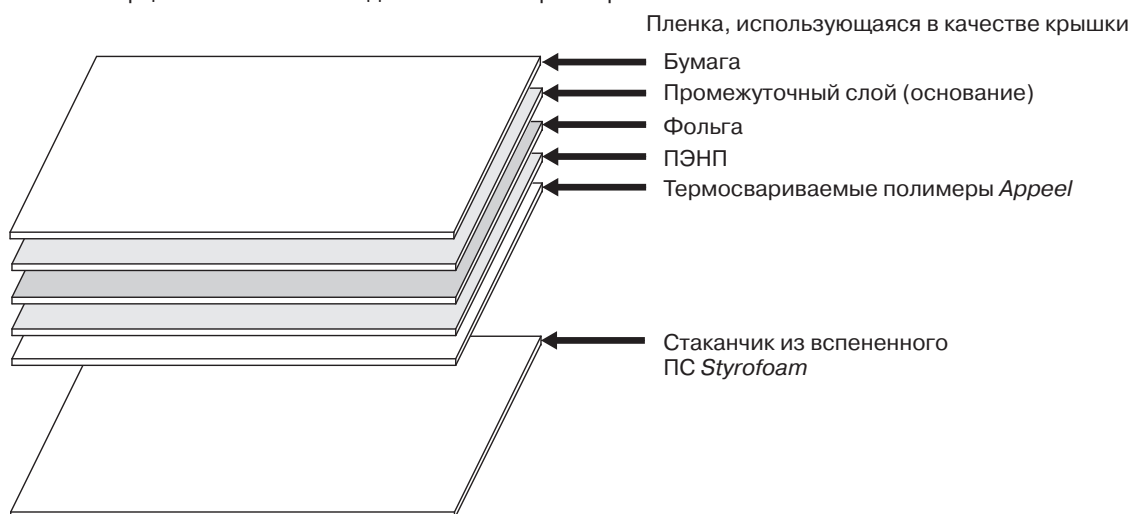
Упаковка для арахиса



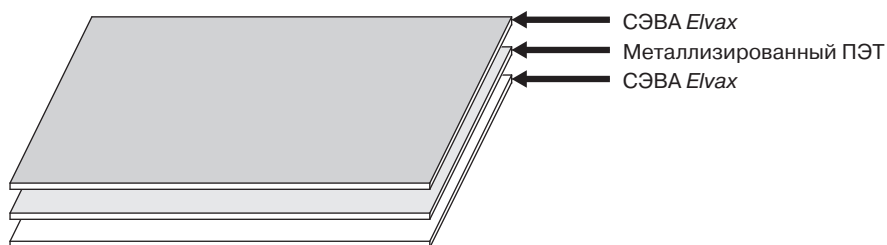
Упаковка медицинских шприцев



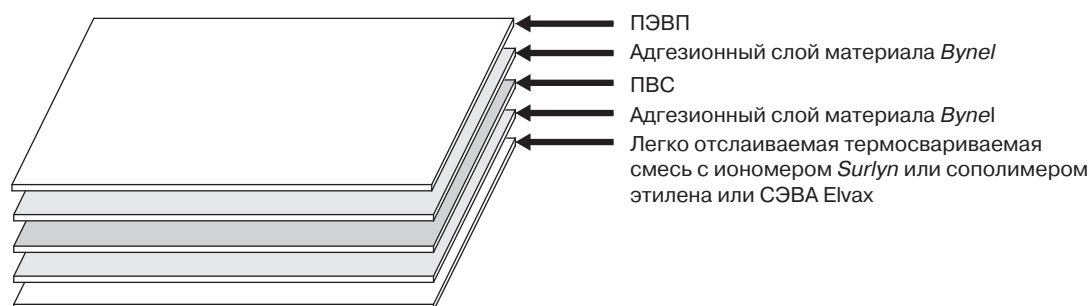
Порционные стаканчики для лапши быстрого приготовления



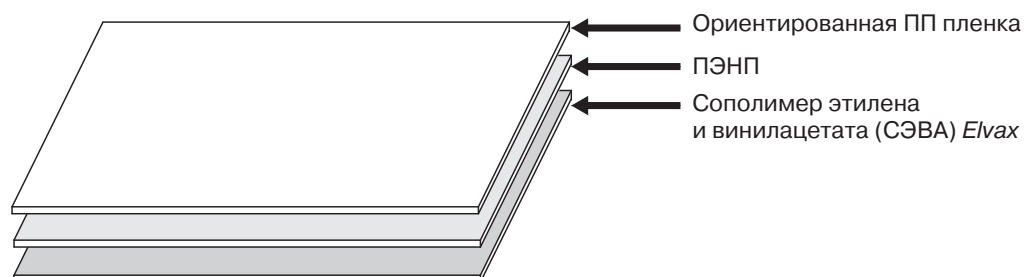
Картонные коробки для вина и других жидких продуктов



Внутренний слой коробок с крупами



Упаковка для плодоовощной продукции (например, грибов)



5. Стирольные пластмассы

В настоящей главе рассматриваются стирольные пластмассы — очень широкий диапазон полимерных материалов, при получении которых используется стирол. Стирол, который иногда называется винилбензолом, представляет собой органическое соединение с химической формулой $C_6H_5CH=CH_2$. Структура стирола представлена на рис. 5.1.

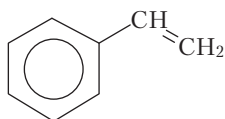


Рис. 5.1. Химическое строение стирола

Стирол используется в качестве мономера при производстве таких полимеров (и пластмасс на их основе), как полистирол (ПС), сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС-пластик), сополимер стирола и акрилонитрила (САН) и некоторых других полимеров, которые также описываются в настоящей главе.

5.1. Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола

АБС-пластик является термопластичным полимерным материалом, который очень часто используется при производстве достаточно жестких изделий с относительно небольшой массой, таких как трубы, детали автомобилей, декоративных колпаков для колес автомобилей, различных кожухов, а также защитных корпусов для различных механизмов.

Сополимеры стирола и акрилонитрила (САН) производятся в промышленном масштабе с 1940-х гг. За счет разработки подобного сополимера специалистам удалось в некоторой степени повысить прочностные характеристики материала по сравнению с полистиролом (ПС), что позволило найти для стирольных пластиков новые сферы применения. Однако новый материал обладал некоторыми недостатками, поэтому ученые предложили использовать при производстве сополимера еще один, третий сомономер, в качестве которого был выбран эластомерный бутадиен. За счет таких изменений ученым удалось получить новый класс сополимеров, которые очень часто называются АБС-пластиковыми. Впервые подобные сополимеры были получены в 1950-х гг. и сразу стали очень востребованными на рынке. То, что АБС-пластик может достаточно легко перерабатываться в изделия, сделало этот сополимер одним из наиболее популярных конструкционных полимеров.

Химическое строение мономеров, используемых при производстве АБС-пластика, представлено на рис. 5.2. Содержание сомономеров в различных марках АБС-пластика может достаточно сильно колебаться, однако обычно в подобном сополимере содержится 15–30%

звеньев акрилонитрила, 5–30% звеньев бутадиена и 40–60% звеньев стирола. АБС-пластик можно представить как привитой сополимер, который образуется в полимеризационной системе в результате взаимодействия сополимера САН и полибутадиенового каучука. Окончательная структура и состав АБС-пластика представляет собой сложную смесь сополимера САН, привитого сополимера, полученного в результате взаимодействия САН и полибутадиена, а также небольшого количества исходного полибутадиенового каучука. АБС-пластик имеет CAS-номер 9003-56-9.

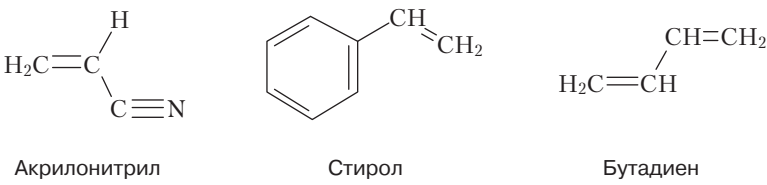


Рис. 5.2. Химическое строение веществ, использующихся при производстве АБС-пластика

Производители и торговые марки: материал *Cycolac* компании *SABIC Innovative Polymers*; материалы *Lustran* и *Novodur* компании *INEOS*; материал *Ronfalin* компании *Perrite*; материал *Terulan* компании *BASF AG*.

Применение материала и пленок: компоненты устройств медицинского назначения, бытовых приборов, детали автомобилей, а также производственное (офисное) оборудование (табл. 5.1–5.8 и рис. 5.3).

Таблица 5.1. Свойства материала CYCOLAC GKX4500

Характеристика	Значение	Единицы измерения	Метод измерения
Механические свойства:			
предел прочности (предел текучести)	39	МПа	ASTM D638
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	2070	МПа	ASTM D638
предел прочности при изгибе (предел текучести при изгибе)	65	МПа	ASTM D790
модуль упругости при изгибе	2070	МПа	ASTM D790
Прочностные характеристики при воздействии ударной нагрузки:			
ударная вязкость по Изоду (<i>Izod</i>), образец с надрезом, 23 °С	278	Дж/м	ASTM D256
прочность при падении груза, 23 °С, толщина листа 3,2 мм	35	Дж	Метод компании GE
Теплофизические (термические) свойства:			
температура тепловой дисторсии (температура прогиба под нагрузкой), 0,45 МПа, толщина образца 6,4 мм, без предварительной термической обработки	87	°С	ASTM D648
Физические свойства:			
удельный вес (относительная плотность)	1,22	—	ASTM D792
оптические свойства			
степень глянца, нетекстурированная поверхность, 60° (листовой образец)	90	—	ASTM D523

Таблица 5.2. Проницаемость по отношению к кислороду и водяным парам АБС-пластика марки *Cycolac* компании *SABIC Innovative Plastics* [1]

Температура, °C	25	24
Относительная влажность, %	—	90
Проникающее вещество	Кислород	Водяные пары
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	39,3	—
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	—	5,88

Таблица 5.3. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту и диоксиду углерода пленки АБС-пластика компании *Dow Chemical* с низким содержанием акрилонитрила при температуре 24 °C [2]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	79–102
Азот	9,8–13,8
Диоксид углерода (углекислый газ)	354–472

Таблица 5.4. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту и диоксиду углерода пленки АБС-пластика компании *Dow Chemical* со средним содержанием акрилонитрила при температуре 24 °C [2]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	47–55
Азот	3,9–5,9
Диоксид углерода (углекислый газ)	157–236

Таблица 5.5. Проницаемость по отношению к водяным парам пленки АБС-пластика компании *Dow Chemical* [2]

Температура, °C	24–38
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	2,0–6,3

Таблица 5.6. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок АБС-пластика марки *Terluran* компании *BASF AG* при температуре 23 °C [3]

Материал <i>Terluran</i>	997	967	887
Код материала	<i>VE</i>	<i>K</i>	<i>M</i>
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	2,7	2,7	3,1

Примечания к результатам испытаний. Значения показателей проницаемости зависят от условий, при которых пленочный материал производился, и при изменении технологических параметров может в некоторых случаях колебаться на целых 50%. Толщина образца: 0,1 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53122*.

Таблица 5.7. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту, диоксиду углерода и водяным парам пленок АБС-пластика марки *Terluran*® компании *BASF AG* при температуре 23 °C [2]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)		
Код материала <i>Terluran</i> ®	997 <i>VE</i>	967 <i>K</i>	887 <i>M</i>
Кислород	81	50,7	45,6
Азот	20,3	10,1	10,1
Диоксид углерода (углекислый газ)	304	203	203

Примечания к результатам испытаний. Значения показателей проницаемости зависят от условий, при которых пленочный материал производился, и при изменении технологических параметров может в некоторых случаях колебаться на целых 50%. Толщина образца: 0,1 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*.

Таблица 5.8. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту, диоксиду углерода и метану АБС-пластика марки *Lustran 246* компании *INEOS* (состав АБС-пластика — 60% стирола, 27% акрилонитрила, 13% бутадиена) [4]

$T, ^\circ\text{C}$	Коэффициент проницаемости, $(\text{см}^3\cdot\text{мм})/(\text{м}^2\cdot\text{день}\cdot\text{атм})$			
	Диоксид углерода (углекислый газ)	Метан	Кислород	Азот
20	195,0	8,3	45,8	6,8
30	234,4	11,5	62,4	10,6
40	260,7	16,3	81,4	13,8
50	325,0	23,3	101,8	17,3

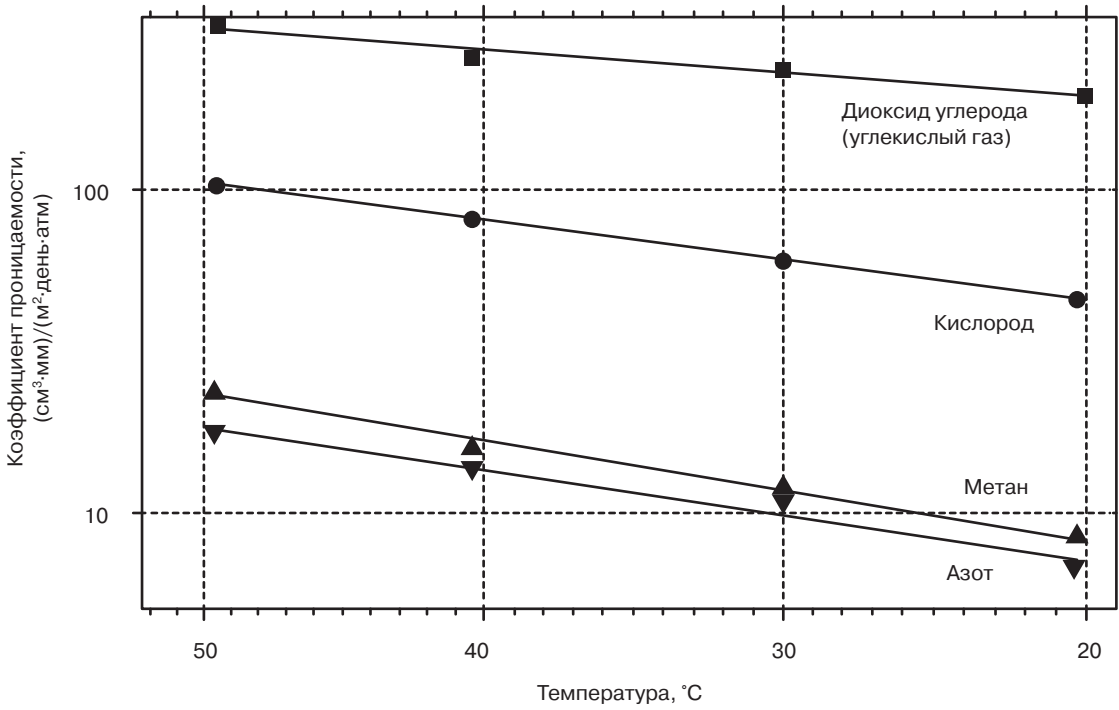


Рис. 5.3. Зависимость коэффициента проницаемости по отношению к различным газам АБС-пластика марки *Lustran 246* компании *INEOS* (состав АБС-пластика — 60% стирола, 27% акрилонитрила, 13% бутадиена) от температуры [4]

5.2. Сополимер акрилонитрила, стирола и акрилатов

Сополимер акрилонитрила, стирола и акрилатов (сополимер АСА) представляет собой тройной сополимер, который может получаться либо в результате совместной сополимеризации всех трех мономеров, либо в результате осуществления процесса прививки мономера на уже имеющиеся полимерные цепочки. АСА-сополимер имеет CAS-номер 26299-47-8. Сополимер АСА чаще всего получается в результате прибавления прививаемого эластомерного сложного

эфира акриловой кислоты в систему, в которой осуществляется сополимеризация стирола и акрилонитрила и получается сополимер САН (сополимер стирола и акрилонитрила). Характеристики сополимера САН будут более подробно описываться в одном из следующих разделов настоящей главы. Мелко измельченный порошок эластомера равномерно распределяется и прививается на молекулярные цепочки сополимера САН. Сополимер АСА в своем составе содержит эластомерные звенья эфира акриловой кислоты, в результате чего материал обладает повышенной атмосферостойкостью. Сополимеры АСА являются аморфными полимерными материалами, механические характеристики которых сопоставимы с механическими характеристиками АБС-пластиков, которые подробно рассматриваются в разделе 5.1. С другой стороны, характеристики сополимера АСА в намного меньшей степени зависят от погодных условий и параметров окружающей среды, в которой эксплуатируются изделия из этого материала.

Сополимеры АСА реализуются как в виде бесцветных материалов, так и в виде марок, окрашенных в стандартные или индивидуальные (в соответствии с требованиями потребителей) цвета. Сополимеры АСА могут смешиваться и компаундироваться с различными другими полимерами, в результате чего получаются сплавы и композиции, которые обладают примерно такой же высокой атмосферостойкостью, как и исходный сополимер АСА. Сополимер АСА используется при производстве широкого диапазона изделий, таких как садовое оборудование и товары, спортивный инвентарь и принадлежности, элементы внешней отделки автомобилей, защитные шлемы, а также строительные материалы.

Производители и торговые марки: материал *Luran S* компании *BASF*.

Сферы применения материала: детали автомобилей, компоненты электрического оборудования, которое эксплуатируется в условиях повышенных температур, параболические отражатели (рефлекторы), элементы солнечной энергосистемы, датчики движения, доски для серфинга и элементы кара для игры в гольф (табл. 5.9–5.12).

Таблица 5.9. Проницаемость по отношению к различным газам пленок сополимера АСА литьевой марки *Luran S 776 S* компании *BASF*, характеризующейся повышенными прочностными свойствами, при температуре 23 °C [5–7]

Проницающий газ	Тип пленки	Стандарт, в котором описывается метод испытания	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Водород	Рукавная пленка	<i>DIN 53380</i>	507
Метан	Рукавная пленка	<i>DIN 53380</i>	11,1
Азот	Пленка*	<i>DIN 53380</i> , Часть 2 Метод <i>N</i>	10,1
Азот	Рукавная пленка	<i>DIN 53380</i>	7,1
Кислород	Пленка*	<i>DIN 53380</i> , Часть 2 Метод <i>N</i>	55,7
Кислород	Рукавная пленка	<i>DIN 53380</i>	18,2
Диоксид углерода (углекислый газ)	Пленка*	<i>DIN 53380</i> , Часть 2 Метод <i>N</i>	233
Диоксид углерода (углекислый газ)	Рукавная пленка	<i>DIN 53380</i>	142

Толщина пленки: 0,1 мм.

*Значения показателей проницаемости зависят от условий, при которых пленочный материал производился, и при изменении технологических параметров может в некоторых случаях колебаться на целых 50%.

Таблица 5.10. Проницаемость по отношению к различным газам пленок сополимера АСА марки *Luran S 757 R* компании *BASF*, характеризующейся повышенной жесткостью и средней текучестью, при температуре 23 °С [5, 6]

Проникающее вещество	Тип пленки	Стандарт, в котором описывается метод испытания	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Водород	Рукавная пленка	<i>DIN 53380</i>	507
Метан	То же	<i>DIN 53380</i>	10,1
Азот	—//—	<i>DIN 53380</i>	6,1
Кислород	—//—	<i>DIN 53380</i>	15,2
Диоксид углерода (углекислый газ)	—//—	<i>DIN 53380</i>	101

Толщина пленки: 0,1 мм.

Таблица 5.11. Проницаемость по отношению к азоту, водороду и метану пленок сополимера АСА литевой марки *Luran S 776 S* компании *BASF*, характеризующейся повышенной ударной вязкостью, при температуре 23 °С [5, 6]

Проникающее вещество	Тип пленки	Стандарт, в котором описывается метод испытания	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Азот	Пленка*	<i>DIN 53380</i> , Часть 2 Метод <i>N</i>	7,6
Кислород	Пленка*	<i>DIN 53380</i> , Часть 2 Метод <i>N</i>	50,7
Диоксид углерода (углекислый газ)	Пленка*	<i>DIN 53380</i> , Часть 2 Метод <i>N</i>	203

Толщина пленки: 0,1 мм.

*Значения показателей проницаемости зависят от условий, при которых пленочный материал производился, и при изменении технологических параметров может в некоторых случаях колебаться на целых 50%.

Таблица 5.12. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок сополимера АСА марки *Luran S* компании *BASF* при температуре 23 °С [5, 6]

Материал	Тип пленки	Градиент давления, мбар	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
<i>Luran S 757 R</i>	Рукавная пленка	19,86	3
<i>Luran S 776 S</i>	Пленка*	23,87	3.5
<i>Luran S 797 S</i>	Пленка*	23,87	3

Толщина пленки: 0,1 мм.

Относительная влажность, %: 85–0 (градиент). Метод испытаний: стандарт *DIN 53122*.

*Значения показателей проницаемости зависят от условий, при которых пленочный материал производился, и при изменении технологических параметров может в некоторых случаях колебаться на целых 50%.

5.3. Полистирол

Полистирол (ПС) является простейшим полимером, получаемым из стирола. Структура ПС представлена на рис. 5.4. ПС имеет *CAS*-номер 9003-53-6.

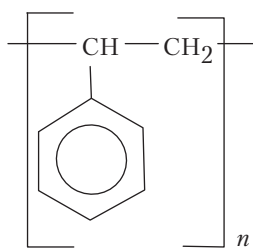


Рис. 5.4. Химическое строение ПС

Чистый твердый ПС представляет собой бесцветную, жесткую, твердую пластмассу, которая характеризуется ограниченной гибкостью. Различные марки ПС могут либо реализовываться неокрашенными, либо могут поставляться окрашенными в различные цвета. Указанный материал очень экономичный и используется для производства различных пластмассовых изделий, таких как пластиковые сборные модели, пластмассовые элементы режущих инструментов, коробки для компакт-дисков, а также многие другие изделия, для которых необходимо обеспечивать высокую жесткость, но при этом требуются экономичные пластики.

Однако очень часто на практике ПС используется во вспененной форме. Вспенивающийся ПС или пенополистирол представляет собой смесь, в которой содержится примерно 5–10 %масс. газообразного вспенивающего агента (чаще всего для этих целей используется пентан или диоксид углерода) и 90–95 %масс. ПС. Вспенивание твердых гранул пластмассы осуществляется в результате подвода дополнительного количества тепла, обычно за счет воздействия водяным паром. Нагревание обычно производится в достаточно большой емкости, вместимостью от 200 до 2000 л. Для предотвращения слипания гранул между собой в таких устройствах обычно используются также мешалки. Вспененные гранулы материала имеют намного меньшую плотность по сравнению с исходными гранулами, а поэтому они постепенно «выдавливаются» в верхнюю часть емкости. В результате осуществления подобного процесса плотность гранул уменьшается до величины, составляющей примерно 3% от начального значения плотности. С помощью подобной технологии получают структуры с относительно гладким корковым слоем и закрытыми ячейками (порами). На следующей стадии процесса предварительно вспененные гранулы обычно в течение, как минимум, 24 ч подвергаются «старению» в бункере для хранения с перфорированными решетками. В результате подобного «старения» в поры гранул проникает воздух, а сами гранулы постепенно охлаждаются, и становятся, соответственно, более твердыми. Подобные вспененные гранулы идеально подходят для проведения последующих операций формования. Экструдруемый пенополистирол, который по некоторым свойствам отличается от вспенивающегося полистирола, на рынке чаще всего реализуется под торговой маркой *Styrofoam*. Тем не менее, следует отметить, что в настоящей книге вопросам вспененных материалов не уделяется много внимания.

Чаще всего на практике используется три формы полистирольных пленок:

- Пленки ПС общего назначения (или просто ПС-пленки);
- Ориентированные полистирольные пленки;
- Пленки ударопрочного ПС (УПС-пленки).

Одной из широко используемых пластмасс является ударопрочный полистирол (УПС), представляющий собой полистирольную матрицу, в которой распределяются отдельные частицы (фазы) модификатора ударной вязкости, который, чаще всего представлен эластомерным, каучукоподобным полимером, таким как полибутадиен. Структура ударопрочного полистирола представлена на рис. 5.5.

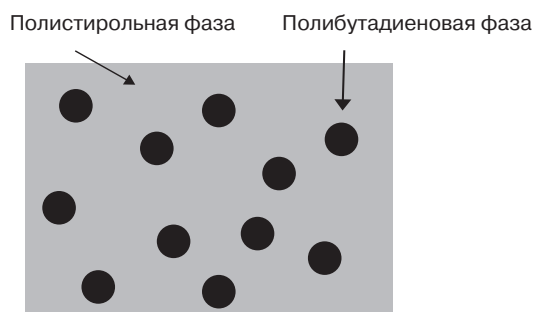


Рис. 5.5. Структура ударопрочного полистирола

Производители и торговые марки: материалы *Polystyrene* и *Polystyrol* компании *BASF*; материалы *Trycite*, *Styron*, полистирольная пленка *Procite*, полистирольная пленка *OPTICITE* компании *Dow Chemical*; биоматериал *BioStyrene* компании *Transikerap*.

Сферы применения материала. Полистирол общего назначения: упаковка для йогурта, сливок, масла, лотки для мяса и полуфабрикатов, лотки для яиц, лотки для фруктов и овощей, а также для пирожных, круассанов и печенья; упаковка для хлебобулочных изделий, компоненты крупных и мелких бытовых приборов, одноразовые изделия, например упаковка или изделия медицинского назначения, в частности изделия, для которых необходимо обеспечивать высокую степень прозрачности, например конверты с прозрачными окошками и этикетки.

Ориентированные ПС пленки. На ориентированные полистирольные пленки можно достаточно легко наносить печать, а также их можно ламинировать на вспененные изделия, например на упаковку или лотки для пищевых продуктов, получая тем самым высокоэстетичные изделия. Кроме того, подобные пленки могут использоваться для ламинирования на полистирольные листы, в результате чего листы приобретают высокий глянец и могут использоваться для упаковки хлебобулочных и других пищевых продуктов (табл. 5.13–5.18 и рис. 5.5–5.8).

Таблица 5.13. Свойства пленки ударопрочного полистирола марки *BioStyrene* компании *Transikerap Company* [8]

Физические свойства и характеристики	Номинальное значение	Единицы измерения	Метод испытаний
Плотность	1,03	г/см ³	ASTM D1505
Прочность пленки на прокалывание (300 мкм, НЭ, инициированная пленка)	0,667	Н	ASTM D1938
Прочность пленки на прокалывание (300 мкм, ПН, неинициированная пленка)	13,8	Н	ASTM D1004
Прочность пленки на прокалывание (300 мкм, НЭ, неинициированная пленка)	10,2	Н	ASTM D1004
Прочность пленки на прокалывание (300 мкм, ПН, инициированная пленка)	1,73	Н	ASTM D1938
Предел прочности (предел текучести), НЭ*	18,6	МПа	ASTM D882
Предел прочности (предел текучести), ПН**	24,1	МПа	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	30	%	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве, ПН	50	%	ASTM D882

Таблица 5.13, окончание

Физические свойства и характеристики	Номинальное значение	Единицы измерения	Метод испытаний
Температура тепловой дисторсии (температура прогиба под нагрузкой), 1,8 МПа, без предварительной термической обработки	85,0	°C	ASTM D648

*НЭ — направление экструдирования (продольное направление);

**ПН — перпендикулярное направлению (поперечное направление).

Таблица 5.14. Свойства полистирольной пленки *PROCITE* компании *Dow*. Материал не накапливает пыли, характеризуется высоким глянцем и высокой степенью прозрачности. Пленка ориентируется и используется при производстве конвертов с прозрачными окошками. Такие изделия более удобны, поскольку информацию с конверта можно намного быстрее обработать на высокоскоростном почтовом сортирующем оборудовании, например на оптическом считывающем устройстве (ОСУ) или устройстве считывания штрихового кода (УСШК) [9]

Физические свойства	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения
Матовость	ASTM D1003	18	%
Глянец (падение света под углом 60°)	ASTM D2457	72	
Предел текучести, НЭ	ASTM D882	89	МПа
Предел текучести, ПН	ASTM D882	72	МПа
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	ASTM D882	20	%
Относительное удлинение при разрыве, ПН	ASTM D882	40	%
Момент сопротивления сечения (секунций модуль), 1%, НЭ	ASTM D882	2965	МПа
Момент сопротивления сечения (секунций модуль), 1%, ПН	ASTM D882	2860	МПа

Таблица 5.15. Проницаемость по отношению к различным газам ПС марки *Styron* при температуре 24 °C [2]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	118–157
Азот	16–20
Диоксид углерода (углекислый газ)	394–590
Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Вода	0,8–3,9

Таблица 5.16. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту, диоксиду углерода и водяным парам пленок ПС общего назначения марки *Polystyrol 168 N* компании *BASF AG* при температуре 23 °C [10]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	101
Азот	25,3
Диоксид углерода (углекислый газ)	527
Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Вода	1,2

Толщина: 0,1 мм.

Методы испытаний: стандарты *DIN 53380* и *DIN 53122*.

Таблица 5.17. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту, диоксиду углерода и водяным парам пленок ориентированного ПС марки *Trycite* компании *Dow Chemical* при температуре 24 °С [2]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	98–138
Азот	19,7–23,6
Диоксид углерода (углекислый газ)	276–433
Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Вода	3,5

Таблица 5.18. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту, диоксиду углерода и водяным парам пленок ударопрочного ПС марки *Polystyrol 476L* компании *BASF AG* при температуре 23 °С [10]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	162
Азот	40,5
Диоксид углерода (углекислый газ)	1013
Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Вода	1,3

Толщина: 0,1 мм.
Методы испытаний: стандарты *DIN 53380* и *DIN 53122*.

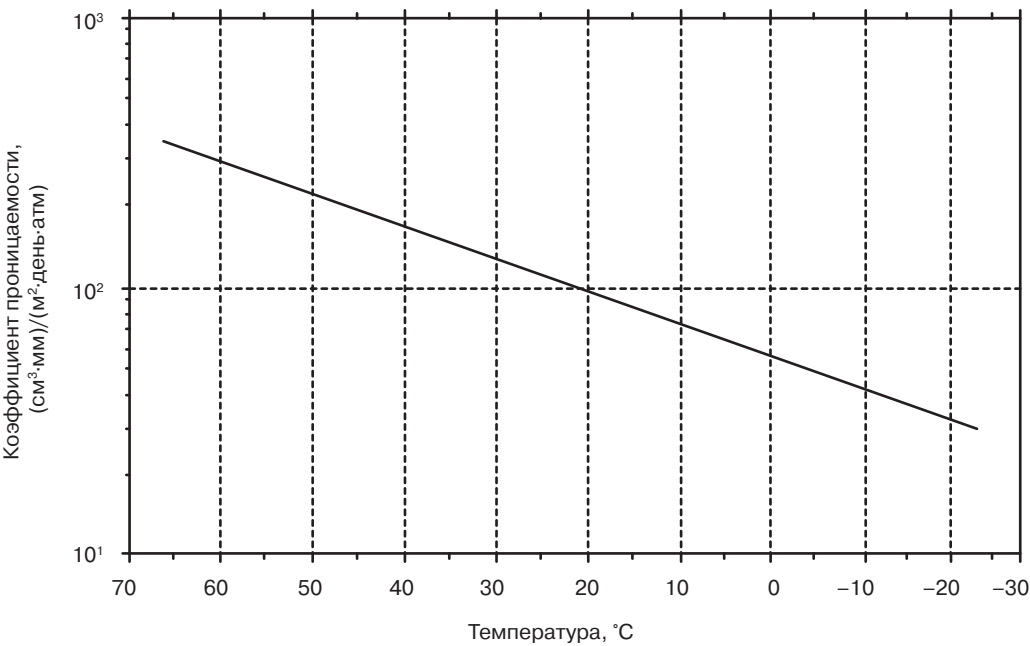


Рис. 5.6. Зависимость проницаемости пленки из ПС марки *Styron* компании *Dow Chemical* по отношению к кислороду от температуры [2]

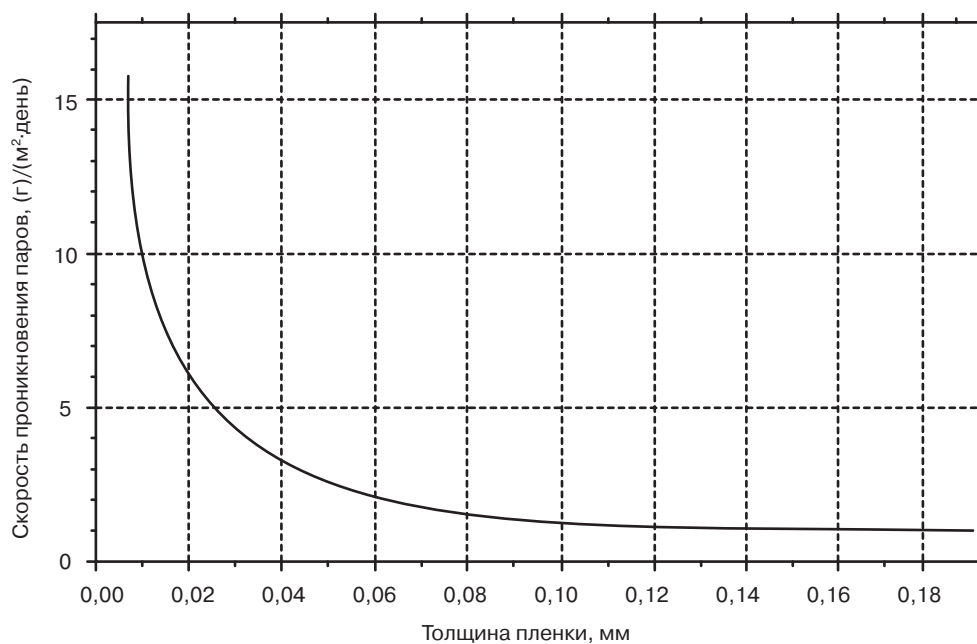


Рис. 5.7. Зависимость проницаемости пленки из ПС марки *Styron* компании *Dow Chemical* по отношению к водяным парам от толщины пленки [2]

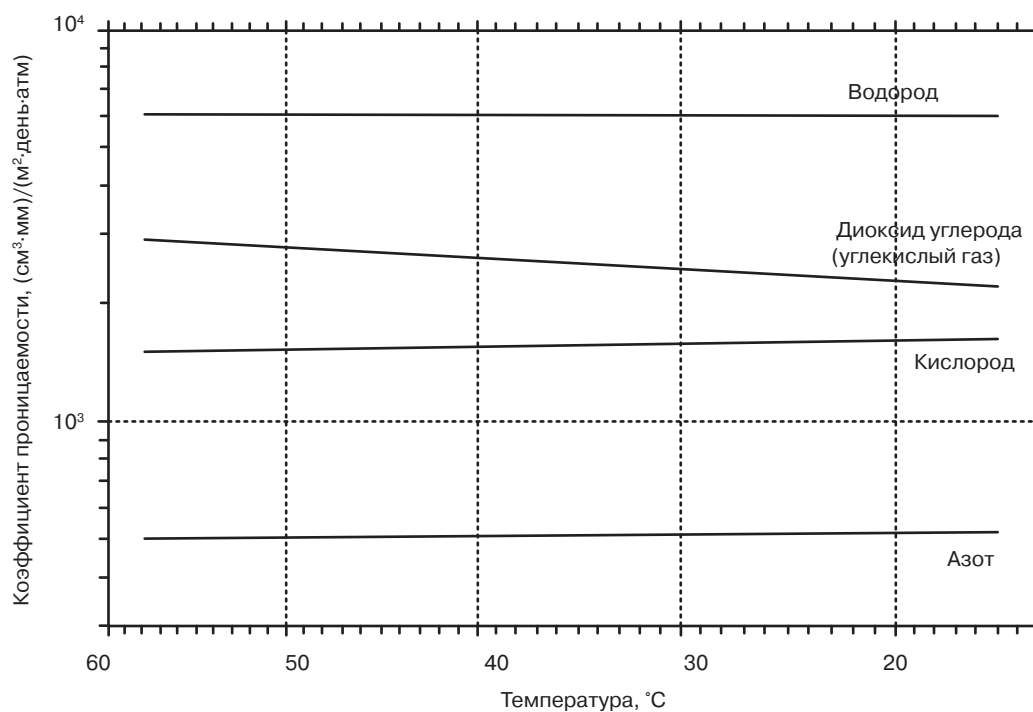


Рис. 5.8. Зависимость проницаемости пленки из ПС по отношению к различным газам от температуры [12]

5.4. Сополимер стирола и акрилонитрила

Мономерный стирол и акрилонитрил в результате проведения реакции сополимеризации могут образовывать статистический (случайный) аморфный сополимер, который характеризуется хорошей атмосферостойкостью, стойкостью к образованию трещин, а также повышенными барьерными свойствами. Подобный сополимер сокращенно называется САН. Обычно сополимеры САН содержат в своем составе 70–80% звеньев стирола и 20–30% звеньев акрилонитрила. САН является простым статистическим сополимером. Сополимер САН обладает более высокой прочностью, жесткостью и химической стойкостью по сравнению с ПС, но при этом не имеет такой же прозрачности, как и ПС, а также намного быстрее меняет свой цвет (выцветает) (в случае окрашенных марок) по сравнению с ПС. На рис. 5.9 представлено химическое строение сополимера САН, имеющего CAS-номер 9003-54-7.

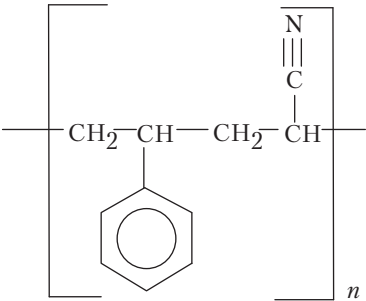


Рис. 5.9. Химическое строение сополимера САН

Производители и торговые марки: материал *Luran* компании *BASF* и материал *TYRIL* компании *Dow Chemical*.

Сферы применения материала: контейнеры для хранения пищевых продуктов, туалетные принадлежности, упаковка для косметических средств, письменные принадлежности, а также элементы промышленных батарей (табл. 5.19–5.21).

Таблица 5.19. Проницаемость по отношению к кислороду сополимеров САН марки *Luran* компании *BASF* при температуре 23 °С [11]

Марка материала <i>Luran</i>	Коэффициент проницаемости (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
358N	20,2–50,6
378P	20,2–30,4

Толщина: 0,1 мм.
Метод испытаний: стандарт *DIN* 53380.

Таблица 5.20. Проницаемость по отношению к водяным парам сополимеров САН марки *Luran* компании *BASF* при температуре 23 °С [2]

Марка материала <i>Luran</i>	Коэффициент проницаемости, (г·мм)/(м ² ·день·атм)
368N	2,0–2,5
378P	2,0–2,5

Толщина: 0,1 мм.
Метод испытаний: стандарт *DIN* 53122.
Относительная влажность, %: 85–0 (градиент).

Таблица 5.21. Проницаемость по отношению к различным газам сополимера САН марки *Tyrl* компании *Dow Chemical* с низким содержанием акрилонитрила при температуре 23 °С [2]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	31,5–39,4
Азот	3,9
Диоксид углерода (углекислый газ)	157

Литература

1. Oxygen and water permeability, cycloac resins, GE plastics; 1997–2002.
2. Permeability of polymers to gases and vapors, supplier technical report (P302-335-79, D306-115-79). Dow Chemical Company; 1979.
3. Terluran product line, properties, processing, supplier design guide [B 567e/(8109) 9.90]. BASF Aktiengesellschaft; 1990.
4. Marchese J. Gas sorption, permeation and separation of ABS copolymer membrane. J Memb Sci 2003; 221(1-2): 185-97, Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738803002588>.
5. Luran® S acrylonitrile styrene aery late product line, properties, processing, supplier design guide (B 566e/11.90). BASF Aktiengesellschaft; 1990.
6. Luran® S acrylonitrile styrene acrylate product line, properties, processing, supplier design guide (B 566e/10.83). BASF Aktiengesellschaft; 1983.
7. Luran® S plastic plus acrylonitrile-styrene-acrylate copolymer (ASA and ASA + PC); 2007.
8. Biostyrene high impact polystyrene film specification sheet. Transilwrap Company; 2011.
9. Technical information, PROCITE™ polystyrene window film. Dow Chemical Company; 2006.
10. Poly sty rol product line, properties, processing, supplier design guide (B 564e/2.93). BASF Aktien-gesellschaft; 1993.
11. Luran® brochure, LSIL 0701 BE, BASF; 2010.
12. Brubaker DW, Kammermeyer K. Separation of gases by means of permeable membranes. Permeability of plastic membranes to gases. Ind Eng Chem 1952;44(6): 1465-74, Available from: <http://pubs.acs.org/cgibin/doilookup/?10.1021/ie50510a071>.

6. Сложные полиэфиры

Сложные полиэфиры образуются в результате реакции поликонденсации, которая очень похожа на реакцию, которая используется для получения полиамидов или нейлонов. Двухосновная кислота и двухатомный спирт могут реагировать друг с другом с образованием сложного полиэфира и выделением воды в качестве побочного продукта, как это показано на рис. 6.1.

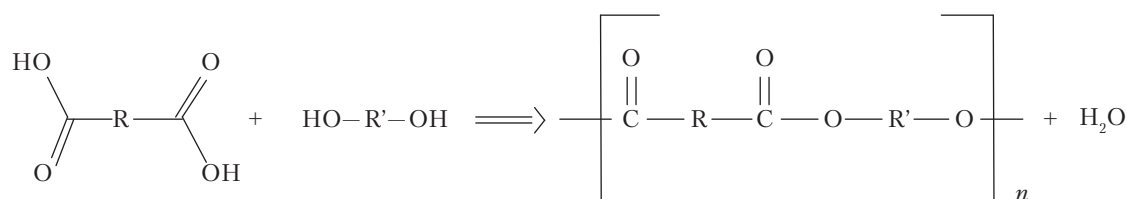


Рис. 6.1. Химическое строение сложного полиэфира

В промышленности для получения подобных полимеров иногда используют более сложные, видоизмененные реакции, однако в результате этих реакций образуется сложный полиэфир такой же структуры, как и на представленной схеме. Для получения сложных полиэфиров обычно используются ароматические двухосновные кислоты. Различные сложные полиэфиры могут обладать различными свойствами. Так, некоторые полиэфиры могут быть жесткими, хрупкими и очень твердыми, некоторые — прочными, неподатливыми, но при этом достаточно упругими, а некоторые — мягкими, гибкими и очень эластичными. В подобные полимеры очень часто вводятся армирующие добавки, такие как стеклянные волокна, что позволяет существенно повышать прочностные характеристики материала, значение удельной прочности (отношение прочности к плотности материала), химическую стойкость, а также другие механические характеристики. Тремя основными представителями этого класса полимерных материалов являются поликарбонат (ПК), полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полибутилентерефталат (ПБТФ). Термопластичные сложные полиэфиры по своим характеристикам очень напоминают полиамид-6 (ПА-6) и полиамид-6,6 (ПА-6,6), однако при этом по сравнению с полиамидами характеризуются более низким водопоглощением и более высокой стабильностью размеров.

6.1. Жидкокристаллические полимеры

Жидкокристаллические полимеры (ЖКП) представляют собой уникальный класс частично кристаллизующихся ароматических сложных полиэфиров, которые получаются на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и ее производных. На рис. 6.2 представлены химические

формулы мономеров, которые могут использоваться при производстве подобных сложных полиэфиров. ЖКП могут образовывать области с высокой плотностью упаковки макромолекул, которые находятся в жидкой фазе. Однако следует отметить, что степень такой упорядоченности все же несколько ниже по сравнению со степенью упорядоченности макромолекул в однородных кристаллах, находящихся в твердом агрегатном состоянии. Обычно ЖКП обладают превосходными механическими характеристиками даже в условиях повышенных температур, превосходной химической стойкостью и пониженной горючестью, а также хорошей атмосферостойкостью. ЖКП поставляются потребителям в различном состоянии, начиная от спекаемых при повышенной температуре порошков и заканчивая композициями, перерабатываемыми методом литья под давлением. Из некоторых марок подобных полимеров можно относительно легко получать достаточно полезные пленочные материалы.

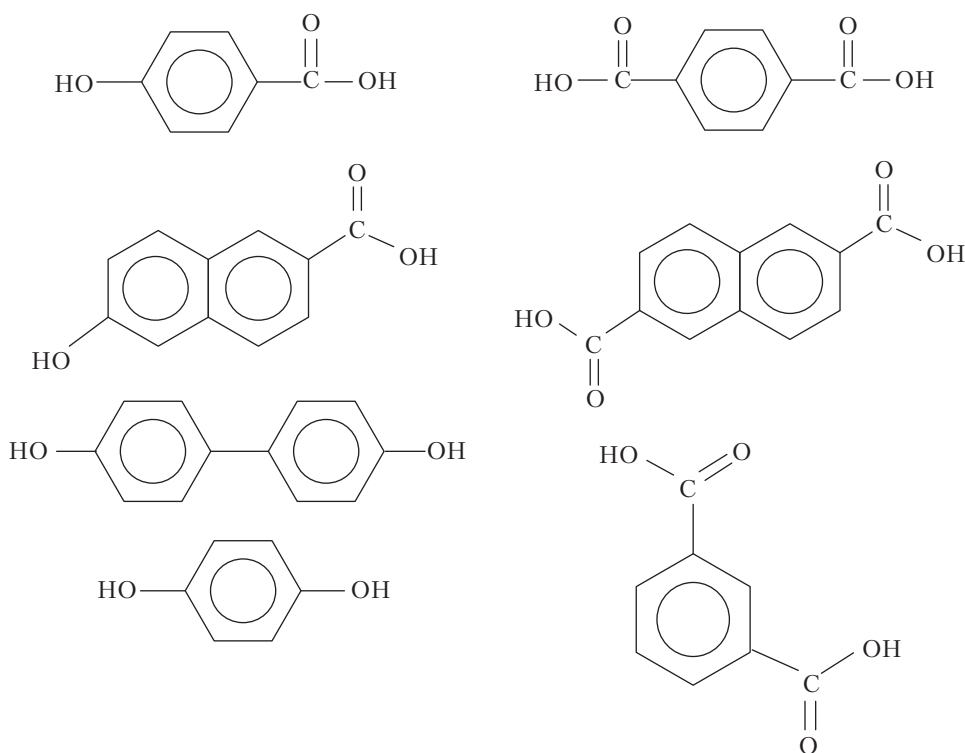


Рис. 6.2. Химическое строение мономеров, использующихся при производстве сложных полиэфиров, являющихся основой ЖКП

По своей природе ЖКП абсолютно инертные материалы. Они характеризуются высокой стойкостью к растрескиванию от внутренних напряжений в среде большинства агрессивных химических веществ даже при повышенных температурах. Так, ЖКП характеризуются стойкостью к действию ароматических и галогенированных углеводородов, сильных кислот, оснований, кетонов и других агрессивных промышленных сред. Кроме того, материалы обладают превосходной гидролитической стойкостью даже в кипящей воде. Тем не менее, ЖКП могут разрушаться в среде перегретого водяного пара, концентрированной серной кислоты и кипящих щелочных растворов и материалов.

На рис. 6.3 для примера представлено химическое строение жидкокристаллического полимера марки *Vectra A950* компании *Ticona*.

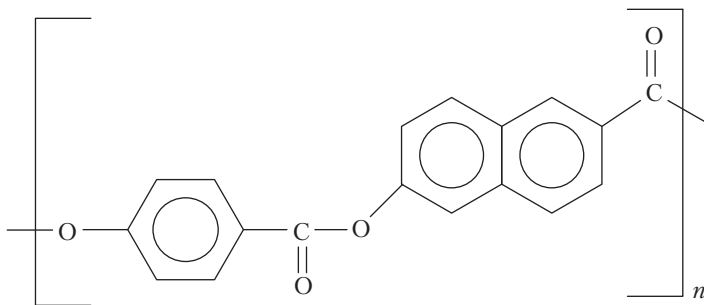


Рис. 6.3. Химическое строение ЖКП марки *Vectra A950* компании *Ticona*

Пленки из ЖКП могут использоваться при производстве упаковки для пищевых продуктов, изделий медицинского назначения, изделий для химической промышленности, компонентов электронных приборов и устройств, а также упаковки для газированных и безалкогольных напитков. Подобные материалы характеризуются меньшей проницаемостью по отношению к водяным парам, кислороду, диоксиду углерода и другим газам по сравнению с большинством других полимерных материалов, которые также часто используются при производстве барьерных пленок. При производстве двухосно ориентированных пленок из ЖКП можно получить высокопрочные материалы с относительно одинаковыми свойствами по всей массе материала и низкой степенью образования клубков фибрилл. Вследствие того что подобные материалы обладают повышенной термостойкостью, ЖКП могут использоваться при производстве изделий, которые будут эксплуатироваться в условиях повышенных температур, таких как пленки для изготовления печатных плат и различных электронных устройств [1].

При производстве барьерных пленок на практике широко используются такие материалы, как сополимер этилена и винилового спирта (СЭВС) и поливинилидендихлорид (поливинилиденхлорид, ПВДХ), которые обладают низкой проницаемостью по отношению к водяным парам и кислороду, однако даже по этим показателям указанные полимеры в некоторой степени уступают ЖКП. Пленки ЖКП меньшей толщины обычно обладают сопоставимыми барьерными свойствами по сравнению с более толстыми пленками СЭВС и ПВДХ, а следовательно ЖКП с экономической точки зрения достаточно выгодно использовать при изготовлении многослойных ламинированных структур, в частности различных емкостей и лотков. Кроме того, пленки из ЖКП могут использоваться в качестве барьерных компонентов при производстве автомобильных топливных баков, получаемых методом раздувного формования, а также различных оболочек для бочек и емкостей, изготавливаемых из металлов, пластика или композитов, в которых можно хранить или транспортировать химические реагенты и топливо [1].

ЖКП обладают уникальной молекулярной структурой, а поэтому экструдруемые ЖКП характеризуются высокой степенью анизотропии свойств. Свойства подобного экструдата могут улучшаться за счет подбора оптимальных параметров технологического процесса переработки полимера. Так, например, для снижения степени анизотропии свойств пленок ЖКП можно получать их методом экструзии с последующим раздувом (рукавный метод). Для подобных целей обычно используются, например, ненаполненные ЖКП марки *Vectra*. За счет подбора соответствующих значений степени вытяжки в продольном направлении и степени раздува в поперечном (радиальном) направлении рукавным методом можно получать пленки толщиной примерно 100 мкм, физические свойства которых будут практически одинаковыми как в продольном (направление экструдирования), так и в поперечном (перпендикулярное направление) направлениях. Модуль упругости при растяжении различных пленок может существенно различаться и зависит от способа их получения. Так, для анизотропных

пленок, полученных плоскошелевым методом, значения этого показателя в продольном (НЭ) и поперечном (ПН) направлениях могут составлять соответственно 20 000 и 3 500 МПа, а для пленок, полученных рукавным методом, — 7000 и 7 000 МПа соответственно. Подобная возможность может реализовываться, например, в случае изготовления элементов электроники, которые должны обладать очень точными размерами, а также другими характеристиками, такими как низкая степень усадки и регулируемое значение коэффициента линейного термического расширения [2].

Полностью ароматические сложные сополиэфиры, эфирамиды и иономерные ЖКП могут относительно легко смешиваться со многими термопластичными материалами, такими как полиолефины, поликарбонаты, сложные полиэфиры, полиамиды, полиэфиримида и даже неподатливыми, высокоплавкими (плавящимися при повышенной температуре) полимерами, такими как полиимиды. Подобные смеси обладают более высокими характеристиками по сравнению с исходными полимерами, в частности более высокой жесткостью, более высокими значениями ударной вязкости, повышенной термостойкостью, непроницаемостью по отношению к водяным парам и кислороду, а также повышенной адгезией, которую необходимо обеспечивать между компонентами в ламинатах [1].

Производители и торговые марки: материал *Thermx* компании *Eastman*, материал *Zenite* компании *DuPont Engineering Polymers*, материалы *Vectran* и *Vectra* компании *Ticona*, материал *Xydar* компании *Solvay Advanced Polymers*, материал *Sumikasuper* компании *Sumitomo*, материал *Siveras* компании *Toray*.

Сферы применения материала: стерилизуемые пленки с повышенными барьерными свойствами, использующиеся при производстве мешков, пакетов, крышек и лотков (табл. 6.1–6.8).

Таблица 6.1. Свойства пленок жЖКП марки *Vectran* компании *Ticona* [3]

Характеристика	Единицы измерения	V100P	V200P	V300P	A950	Метод испытаний
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	150	182	153	182	ISO 527-2/1A
Относительное удлинение при разрыве	%	1,7	3,4	2,4	3,4	ISO 527-2/1A
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	ГПа	13,4	10,6	11,5	10,6	ISO 527-2/1A
Модуль упругости при изгибе	ГПа	12,0	9,1	9,7	9,1	ISO 178
Предел прочности при изгибе	МПа	170	158	178	158	ISO 178
Ударная вязкость по Шарпи, образец без надреза	Дж/см ²	10,6	26,7	—	26,7	ISO 179/1eU
Ударная вязкость по Шарпи, образец с надрезом	Дж/см ²	7,7	9,5	—	9,5	ISO 179/1eA
Точка плавления (температура размягчения)	°C	212	280	—	280	ISO 3146
Температура тепловой дисторсии (температура прогиба под нагрузкой), 1,8 МПа	°C	140	187	105	187	ISO 75-1, -2

Таблица 6.2. Проницаемость по отношению к водороду жидкокристаллических полимеров марки Vectra компании Ticona [1]

Марка полимерного материала	Условия испытания	Толщина пленки, мм	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Vectra A950	40 °C, относительная влажность 0%	0,50	40
Vectra A950	150 °C, относительная влажность 0%	2,5	248
Vectra E130i	150 °C, относительная влажность 0%	2,5	263

Таблица 6.3. Проницаемость по отношению к кислороду ЖКП марки Vectra A950 компании Ticona [4]

Температура, °C	Относительная влажность, %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
23	0	0,031
23	100	0,018
38	0	0,138
38	100	0,057

Таблица 6.4. Проницаемость по отношению к кислороду пленок ЖКП марки Vectran компании Ticona при температуре 23 °C [5]

Марка полимерного материала	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
	Относительная влажность 0%	Относительная влажность 100%
V100P	0,03	0,02
V200P	0,02	0,02
V300P	0,05	0,04
V400P	0,04	0,03

Метод испытаний: стандарт DIN 53380, Часть 3.

Таблица 6.5. Проницаемость по отношению к кислороду ЖКП марки Vectra компании Ticona при температуре 23 °C и относительной влажности 0% [6]

Марка полимерного материала	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Vectra A950	0,014
Vectra B950	0,006
Vectra L950	0,041
Vectra LKX1107	0,016
Vectra RD802	0,019

Таблица 6.6. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода пленок ЖКП марки Vectran компании Ticona при температуре 25 °C и относительной влажности 100% [1]

Марка полимерного материала	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
V100P	0,05
V300P	0,09

Метод испытаний: стандарт ISO/CD 15105, Часть 2, Приложение C.

Таблица 6.7. Проницаемость по отношению к водяным парам ЖКП марки *Vectra* компании *Ticona* при температуре 23 °С и относительной влажности 100% [1]

Марка полимерного материала	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
<i>Vectra A950</i>	0,0054
<i>Vectra B950</i>	0,0034
<i>Vectra L950</i>	0,014
<i>Vectra LKX1107</i>	0,010
<i>Vectra RD802</i>	0,0054

Таблица 6.8. Проницаемость по отношению к водяным парам жидкокристаллических полимеров марки *Vectran* компании *Ticona* при температуре 38 °С [1]

Марка полимерного материала	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
<i>V100P</i>	0,008
<i>V200P</i>	0,006
<i>V300P</i>	0,016
<i>V400P</i>	0,012

Метод испытаний: стандарт *DIN 53122*, Часть 2.

6.2. Полибутилентерефталат

Полибутилентерефталат (ПБТФ) представляет собой частично кристаллизующийся белый или почти белый сложный полиэфир, который по своим свойствам и химическому строению очень напоминает полиэтилентерефталат (ПЭТ). По сравнению с ПЭТ полибутилентерефталат обладает несколько более низкой прочностью и жесткостью, является более мягким и податливым материалом, но при этом обладает более высокой ударной вязкостью и примерно такой же химической стойкостью. ПЭТФ кристаллизуется с несколько более высокой скоростью по сравнению с ПЭТ, а поэтому его предпочтительнее использовать при производстве изделий в промышленном масштабе. Структура ПБТФ представлена на рис. 6.4.

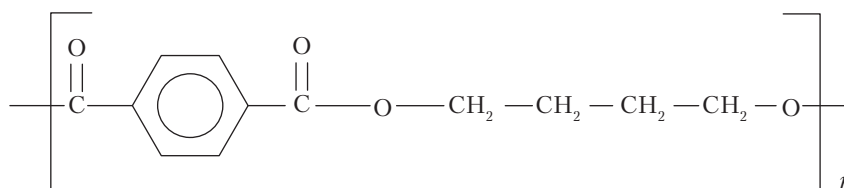


Рис. 6.4. Химическое строение сложного полиэфира полибутилентерефталата (ПБТФ)

ПБТФ обладает рядом уникальных характеристик:

- повышенными механическими свойствами;
- повышенными теплофизическими характеристиками;
- хорошими диэлектрическими свойствами;
- повышенной стабильностью размеров (формоустойчивость);
- превосходной химической стойкостью;
- высокой огнестойкостью.

Производители и торговые марки: материал *Ultradur* компании *BASF*, материал *Crastin* компании *DuPont*, материал *Burgadur* компании *PolyOne*, материал *Enduran* компании *SABIC Innovative Plastics*, материал *Celanex* компании *Ticona*.

Сферы применения материала. Производство упаковки, автомобилестроение, производство деталей электрического назначения, а также товаров народного потребления.

Производители и торговые марки: материал *Ultradur* компании *BASF*, материал *Crastin* компании *DuPont*, материал *Burgadur* компании *PolyOne*, материалы *Enduran* и *Valox* компании *SABIC Innovative Plastics*, материал *Celanex* компании *Ticona*.

Сферы применения материала: производство упаковки (табл. 6.9–6.11 и рис. 6.5).

Таблица 6.9. Свойства пленки ПБТФ марки *Valox* FR1* компании *SABIC Innovative Plastics* [7]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Стандартные значения
Механические характеристики:			
предел текучести	ISO 527	МПа	49,7
предельное значение растягивающих напряжений	ISO 527	МПа	41,1
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	ISO 527	МПа	1910
относительное удлинение при разрыве	ISO 527	%	57
испытание на удар Гарднера по подающему шарик, 0,75 мм	ISO 6603-1	Дж	10
прочность при начале разрыва	ASTM D1004	кН/м	255
прочность при продолжении разрыва	ASTM D1922	кН/м	102,8
прочность на прокол (прибор <i>Dynatup</i>)	ASTM D3763	Дж	12
сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ), 0,175 мм	ASTM D2176-69	Двойной изгиб	2000
сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ), 0,625 мм	ASTM D2176-69	Двойной изгиб	83
Теплофизические характеристики:			
коэффициент теплопроводности	ASTM D5470	Вт/(м·К)	0,17
коэффициент термического расширения	ISO 11359	(·10 ⁻⁵ /°C)	5,7
температура стеклования	ISO 11357	°C	84
температура размягчения по Вика, <i>B</i>	ASTM 1525-00	°C	174
температура тепловой дисторсии (температура прогиба под нагрузкой), 1,8 МПа, по результатам термомеханического анализа (ТМА)	ISO 75, модифицированный	°C	79
усадка при охлаждении от температуры 302 F (150 °C)	ASTM D1204	%	0,40
Физические характеристики:			
плотность	ISO 1183	кг/м ³	1335
водопоглощение, 24 ч	ISO 62	Изменение массы в %	0,48
Поверхностная энергия (1-я поверхность/2-я поверхность)	ASTM D5546-01	—	36/35
Поверхностное натяжение (1-я поверхность/2-я поверхность)	Испытания с помощью карандашей <i>Dyne Pens</i>	дина	>44/34–36
Твердость по карандашной шкале	ASTM D3363	—	2B–B

Таблица 6.9, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Стандартные значения
Оптические характеристики:			
светопропускание	ASTM D1003	%	15
индекс желтизны	ASTM D1925	%	49
матовость	ASTM D1003	%	103
степень глянца плоской черной поверхности, мин/макс, угол падения света 60°	ASTM D523-60	—	5
Диэлектрические характеристики:			
диэлектрическая прочность	IEC 60243	кВ/мм	43
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 60 Гц	IEC 60250	—	3,3
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 МГц	IEC 60250	—	2,8
Коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь), 60 Гц	IEC 60250	—	0,0015
Коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь), 1 МГц	IEC 60250	—	0,01
Объемное удельное сопротивление	IEC 60093	Ом·см	1,00·10 ¹⁷
Поверхностное удельное сопротивление	IEC 60093	Ом	1,00·10 ¹⁶

Таблица 6.10. Механические характеристики пленки ПБТФ марки *Ultradur B4500* компании *BASF* [8]

Характеристика	Единицы измерения	Значение	Метод испытаний
Предел текучести, НЭ	МПа	30	ISO 527
Предел текучести, ПН	МПа	35	ISO 527
Прочность на разрыв, НЭ	МПа	75	ISO 527
Прочность на разрыв, ПН	МПа	80	ISO 527
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	450	ISO 527
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	500	ISO 527
Матовость	%	1	ASTM D1003

Стандартная атмосфера, температура 23 °С, относительная влажность 50%. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направлению (поперечное направление).

Таблица 6.11. Проницаемость по отношению к водяным парам, азоту, кислороду и диоксиду углерода (углекислый газ) ПБТФ марки *Ultradur* компании *BASF AG* при температуре 23 °С [9]

Проникающее вещество	Метод испытаний	Относительная влажность, %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Азот	DIN 53380	50	3,04
Кислород	DIN 53380	50	15,2
Диоксид углерода (углекислый газ)	DIN 53380	50	139
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)			
Водяные пары	DIN 53122	85–0 (градиент).	2,5

Толщина: 0,25 мм.

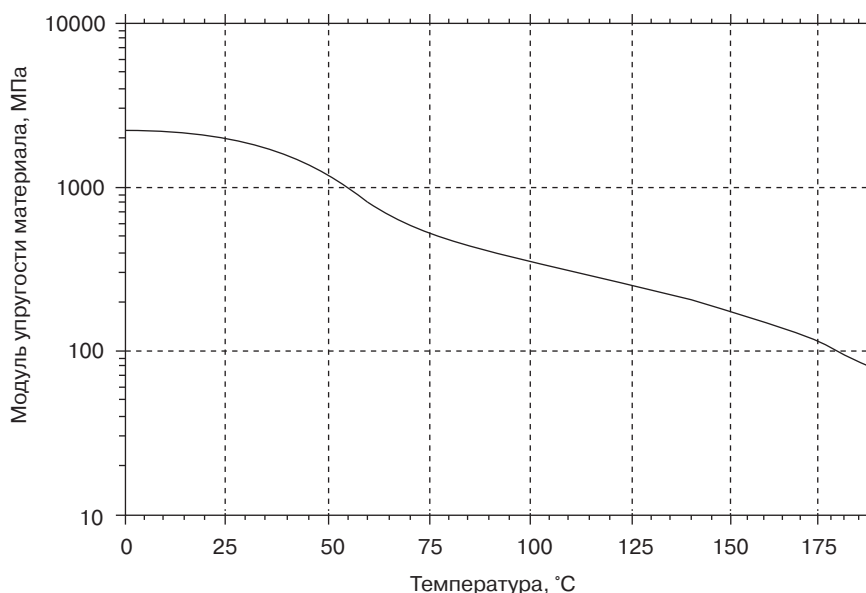


Рис. 6.5. Зависимость модуля упругости пленок ПБТФ от температуры [21]

6.3. Поликарбонат

Теоретически поликарбонат (ПК) должен получаться в результате реакции бисфенола А и угольной кислоты. Химическое строение этих двух мономеров представлено на рис. 6.6.

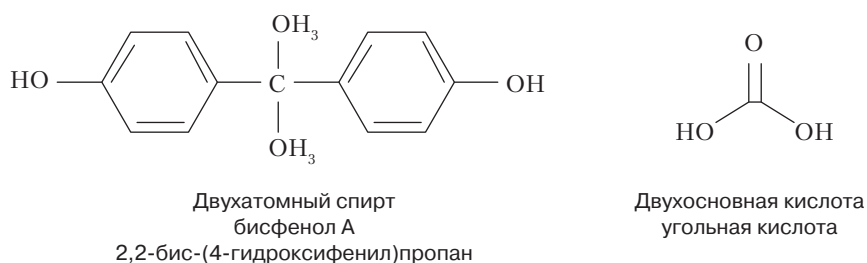


Рис. 6.6. Химическое строение мономеров, использующихся при производстве сложного полиэфира ПК

В промышленности для получения ПК могут использоваться и другие мономеры (и другие методы синтеза), однако в результате реакции все равно получается полимер, химическое строение которого представлено на рис. 6.7.

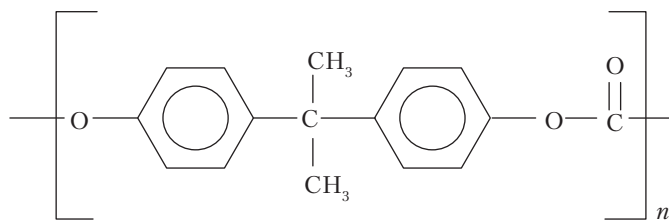


Рис. 6.7. Химическое строение сложного полиэфира ПК

ПК обладает рядом уникальных характеристик:

- очень высоким значением ударной вязкости; материал фактически сохраняет свою прочность даже при пониженных температурах;
- повышенной степени прозрачности материала — по этому показателю материал напоминает стекло;
- повышенной термостойкостью;
- повышенной стабильностью размеров (формоустойчивость);
- высокой стойкостью к действию ультрафиолетового излучения, что позволяет использовать этот материал при производстве изделий, эксплуатирующихся в условиях прямого падения солнечного света;
- высокой огнестойкостью.

Производители и торговые марки: материал *Makrolon* компании *Bayer MaterialScience*; материал *Calibre* компании *Dow*; материал *Lexan* компании *SABIC Innovative Plastics*.

Сферы применения материала. Тара и упаковка: пленки, полученные из этого материала, обладают высокой термостойкостью и повышенной стабильностью размеров (формоустойчивостью), а поэтому на них могут легко наноситься различные графические изображения и аппликации, они могут использоваться в качестве защитных пленок на панелях микроволновых печей, прозрачных частей (линз) мобильных телефонов и других портативных устройств, противоотражающих компьютерных экранов и дисплеев для аудио- и видеооборудования, логотипов на стиральные машины и незапотевающих линз для очков, защитных очков и измерительных инструментов (табл. 6.12–6.19 и рис. 6.8–6.10).

Таблица 6.12. Типичные свойства прозрачной пленки для печати и оптической пленки ПК марки *Lexan* (*Lexan* 8010, 8020 и 8A13) компании *SABIC Innovative Plastics*

Характеристика	Единицы измерения	ПК марки <i>Lexan</i>	Метод испытаний
Механические характеристики:			
предел текучести	МПа	62	ISO 527
предельное значение растягивающих напряжений	МПа	65	ISO 527
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	2506	ISO 527
относительное удлинение при разрыве	%	100–154	ISO 527
испытание на удар Гарднера по подающему шарик, 0,75 мм (0,03 дюйма)	Дж	31	ISO 6603-1J
прочность при начале разрыва	кН/м	245	ASTM D1004
прочность при продолжении разрыва	кН/м	10–20	ASTM D1922
прочность на прокол (прибор <i>Dynatup</i>)	Дж	12	ASTM D3763
сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ), 0,25 мм (0,01 дюйма)	Двойной изгиб	130	ASTM D2176-69
сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ), 0,50 мм (0,02 дюйма)	Двойной изгиб	35	ASTM D2176-69
Теплофизические характеристики:			
коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	0,2	ASTM D5470
коэффициент термического расширения	($\cdot 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	5,8	ISO 11359
удельная теплоемкость при температуре 40 F (4°С)	кДж/(кг·°С)	1,25	ASTM E1269
температура стеклования	°С	153	ISO 11357
температура размягчения по Вика, <i>B</i>	°С	160	ASTM 1525-00, модифицированный

Таблица 6.12, окончание

Характеристика	Единицы измерения	ПК марки Lexan	Метод испытаний
Деформационная теплостойкость при 1,8 МПа, по результатам термомеханического анализа (ТМА)	°C (F)	145 (290)	ISO 75, модифицированный
усадка при охлаждении от температуры 302 F (150°C)	%	1,40	ASTM D1204
температура хрупкости	°C	−135	ASTM D746
Физические характеристики:			
плотность	г/см ³	1,2	ASTM D792
водопоглощение, 24 ч	Изменение массы в %	0,35	ASTM D570

Таблица 6.13. Типичные свойства огнестойких пленок ПК марки Lexan компании SABIC Innovative Plastics [7]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	FR65	FR700
Механические характеристики:				
предел текучести	ISO 527	МПа	70	70
предельное значение растягивающих напряжений	ISO 527	МПа	60	60
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	ISO 527	МПа	2200	2200
относительное удлинение при разрыве	ISO 527	%	100–155	100–155
испытание на удар Гарднера по подающему шарик, 0,75 мм	ISO 6603-1	Дж	28	28
прочность при начале разрыва	ASTM D1004	кН/м	298	298
прочность при продолжении разрыва	ASTM D1922	кН/м	16	2
прочность на прокол (прибор Dynatup)	ASTM D3763	Дж	12	12
сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ), 0,25 мм	ASTM D2176-69	Двойной изгиб	60	27
сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ), 0,50 мм	ASTM D2176-69	Двойной изгиб	20	12
Теплофизические характеристики:				
коэффициент теплопроводности	ASTM D5470	Вт/(м·К)	0,2	0,2
коэффициент термического расширения	ISO 11359	(·10 ^{−5} /°C)	5,8	5,8
температура стеклования	ISO 11357	°C	153	153
температура размягчения по Вика, В	ASTM 1525-00	°C	175	175
Деформационная теплостойкость при 1,8 МПа, по результатам термомеханического анализа (ТМА)	ISO 75, модифицированный	°C	145	145
усадка при охлаждении от температуры 302 F (150 °C)	ASTM D1204	%	0,02	0,02
Физические характеристики:				
плотность	ISO 1183	кг/м ³	1344	1344
водопоглощение, 24 ч	ISO 62	Изменение массы в %	0,28	0,28
Поверхностная энергия (1-я поверхность/2-я поверхность)	ASTM D5546-01	—	34/36	35/35

Таблица 6.13, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	FR65	FR700
Поверхностное натяжение (1-я поверхность/ 2-я поверхность)	Испытания с помощью карандашей <i>Dyne Pens</i>	дина	>44/>44	36–38/ 36–38
Оптические характеристики:				
светопропускание	ASTM D1003	%	86,1	—
индекс желтизны	ASTM D1925	%	1,3	—
матовость	ASTM D1003	%	97	—
степень глянца плоской черной поверхности, мин/макс, угол падения света 60°	ISO 2813	—	10	10,5
Диэлектрические характеристики:				
диэлектрическая прочность	IEC 60243	кВ/мм	59	59
диэлектрическая проницаемость (диэлектриче- ская постоянная), 60 Гц	IEC 60250	—	2,9	2,9
диэлектрическая проницаемость (диэлектриче- ская постоянная), 1 МГц	IEC 60250	—	2,8	2,8
Коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь), 60 Гц	IEC 60250	—	0,0026	0,0026
Коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь), 1 МГц	IEC 60250	—	0,0117	0,0117
Объемное удельное сопротивление	IEC 60093	Ом·см	1,00·10 ¹⁷	1,00·10 ¹⁷
Поверхностное удельное сопротивление	IEC 60093	Ом	1,00·10 ¹⁶	1,00·10 ¹⁶

Таблица 6.14. Проницаемость по отношению к кислороду ПК марки *Makrolon* компании *Bayer MaterialScience* при температуре 23 °C [10]

Марка материала <i>Makrolon</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
Толщина пленки, мм	0,1	0,0254
AL2247	81	81
AL2647	71	71
LQ2687	71	71
LQ2687	71	71
LQ3147	71	71
LQ3187	71	71
2205	81	81
2207	81	81
6717	71	71
AG2677	71	71
2405	81	81
2407	81	81
2605	71	71
2607	71	71
2805	71	71
2807	71	71
3105	71	71
3107	71	71
2456	81	81

Таблица 6.14, окончание

Марка материала <i>Makrolon</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
2656	71	71
2806	71	71
2856	71	71
3106	71	71
3156	71	71
3206	71	71
2665	71	71
2667	71	71
2865	71	71
2867	71	71
6555	71	71
6557	71	71

Метод испытаний: стандарт ISO 2556.

Таблица 6.15. Проницаемость по отношению к азоту ПК марки *Makrolon* компании *Bayer MaterialScience* при температуре 23 °C [10]

Марка материала <i>Makrolon</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
Толщина пленки, мм	0,1	0,0254
<i>AL2247</i>	16	16
<i>AL2647</i>	13	13
<i>LQ2687</i>	13	13
<i>LQ2687</i>	13	13
<i>LQ3147</i>	13	13
<i>LQ3187</i>	13	13
2205	16	16
2207	16	16
6717	13	13
<i>AG2677</i>	13	13
2405	16	16
2407	16	16
2605	13	13
2607	13	13
2805	13	13
2807	13	13
3105	13	13
3107	13	13
2456	16	16
2656	13	13
2806	13	13
2856	13	13
3106	13	13
3156	13	13
3206	13	13
2665	13	13

Таблица 6.15, окончание

Марка материала <i>Makrolon</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
2667	13	13
2865	13	13
2867	13	13
6555	13	13
6557	13	13

Метод испытаний: стандарт ISO 2556.

Таблица 6.16. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) ПК марки *Makrolon* компании *Bayer MaterialScience* при температуре 23 °C [10]

Марка материала <i>Makrolon</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
Толщина пленки, мм	0,1	0,0254
<i>AL2247</i>	486	486
<i>AL2647</i>	436	435
<i>LQ2687</i>	436	435
<i>LQ2687</i>	436	435
<i>LQ3147</i>	436	435
<i>LQ3187</i>	436	435
2205	486	486
2207	486	486
6717	436	435
<i>AG2677</i>	436	435
2405	486	486
2407	486	486
2605	436	435
2607	436	435
2805	436	435
2807	436	435
3105	436	435
3107	436	435
2456	486	486
2656	436	435
2806	436	435
2856	436	435
3106	436	435
3156	436	435
3206	436	435
2665	436	435
2667	436	435
2865	436	435
2867	436	435
6555	436	435
6657	436	435

Метод испытаний: стандарт ISO 2556.

Таблица 6.17. Проницаемость по отношению к азоту ПК марки *Calibre* компании *Dow* при температуре 23 °С [11]

Марка материала <i>Calibre</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
300–4	12,2
300–15	10,6
800–6	22,4

Метод испытаний: стандарт *ASTM 2752*.

Таблица 6.18. Проницаемость по отношению к кислороду поликарбоната марки *Calibre* компании *Dow* при температуре 23 °С [11]

Марка материала <i>Calibre</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
300–4	102
300–15	91
800–6	124

Метод испытаний: стандарт *ASTM 2752*.

Таблица 6.19. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) ПК марки *Calibre* компании *Dow* при температуре 23 °С [11]

Марка материала <i>Calibre</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
300–4	768
300–15	677
800–6	827

Метод испытаний: стандарт *ASTM 2752*.

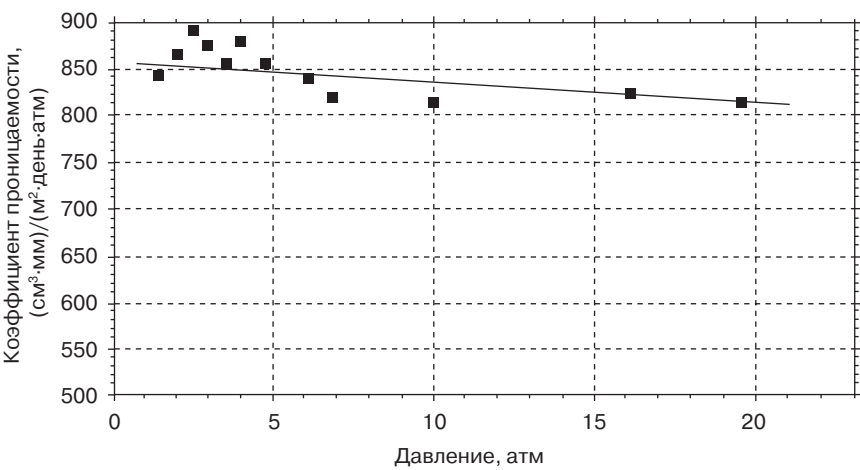


Рис. 6.8. Влияние величины перепада (градиента) давления на величину коэффициента проницаемости ПК по отношению к гелию [22]

- пленки из огнестойкого ПК;
- пленка из материала *Lexan FR65*, бархатистая/матовая, прозрачная;
- пленка из материала *Lexan FR700*, бархатистая/мелкозернистая матовая, черная;
- пленки специального назначения:
- пленка из материала *Lexan 8A23*, глянцевая/матовая, окрашенная;
- пленка из материала *Lexan DM35*, бархатистая/сверхмелкозернистая матовая, ламинированная;
- пленка из материала *Lexan SD8B14*, прозрачная для хранения документов;
- пленки с повышенными эксплуатационными характеристиками из поликарбоната марки *Lexan*:
- пленка из материала *Lexan HP92AF*, содержащая антифоги (противозапотевающие добавки)/с твердым покрытием;
- оптическая пленка из материала *Lexan OQ92S*, глянцевая пленка 92.

По информации производителя, пленки толщиной 0,1 мм из всех материалов, представленных в табл. 6.16, характеризуются величиной скорости переноса паров воды 15 г/(м²·день), т. е. скорость проникновения водяных паров через все материалы из указанной таблицы составляет 1,5 (г·мм)/(м²·день).

6.4. Полициклогексилдиметилентерефталат

Полициклогексилдиметилентерефталат (ПЦТ) представляет собой сложный полиэфир с высоким значением температуры плавления, который по таким характеристикам, как химическая стойкость, перерабатываемость, а также стабильность размеров (формоустойчивость) не уступает таким сложным полиэфирам, как ПЭТ и ПБТФ. Химическое строение этого сложного полиэфира представлено на рис. 6.11. Вследствие того что в составе элементарного звена этого полимера имеется алифатическая (а не ароматическая) циклическая структура, материал обладает более высокой термостойкостью. Поскольку этот полимер обладает подобными характеристиками, он занимает некое промежуточное положение между обычными сложными полиэфирами и ЖКП, которые более подробно рассматривались в предыдущих главах. В настоящее время полимеры такого рода производятся только компанией *DuPont*, которая реализует их под торговой маркой *Thermx*.

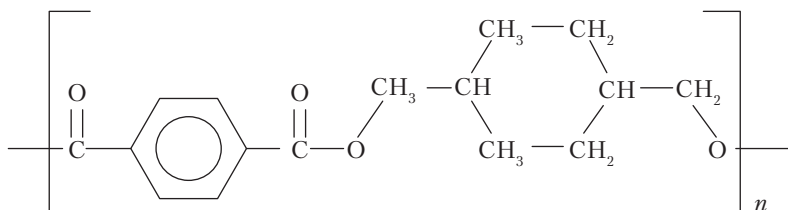


Рис. 6.11. Химическое строение сложного полиэфира ПЦТ

Производители и торговые марки: материал *Eastar* компании *Eastman*, материал *Thermx* компании *DuPont*.

Сферы применения материала. Разнообразные пакеты, кредитные карты, игровые карты, идентификационные карточки, пластиковые карточки, жесткие изделия медицинского назначения, блистерная упаковка, платежные (дебетные) карты, подарочные карты, телефонные карты, защитные стены от наводнения сил быстрого реагирования, а также смарт-карты (с микропроцессором) (табл. 6.20 и 6.21).

Таблица 6.20. Типичные свойства пленок ПЦТ марки *Thermx* [12]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Марка ПЦТ <i>Thermx</i>											
			CG023	CG033	CG043	CG053	CGT33	CG923	CG933	CG943	AG220	AG320	AG330	
Механические характеристики														
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	ASTM D638	МПа	100	117	128	108	117	99	120	130	76	87	97	
Относительное удлинение при разрыве	ASTM D638	%	2,7	2,3	1,9	2,9	2,8	2,1	2	1,7	2,1	3,3	3,1	
Модуль упругости при изгибе	ASTM D790	МПа	5900	8500	11000	7000	7500	6750	9600	12400	5800	4760	6770	
Предел прочности при изгибе	ASTM D790	МПа	155	180	200	170	180	140	180	190	123	142	157	
Ударная вязкость по Изоду, 23 °С	ASTM D256	Дж/м	60	75	75	61	110	45	90	93	37	110	150	
Ударная вязкость образцов без надреза, 23°С	ASTM D4812	Дж/м	520	730	800	730	950	430	690	610	320	920	910	
Термодинамические характеристики														
Температура тепловой деструкции (температура прогиба под нагрузкой), 0,45 МПа	ASTM D648	°С	—	—	280	276	—	272	276	277	—	264	268	
Температура тепловой деструкции (температура прогиба под нагрузкой), 1,8 МПа	ASTM D648	°С	256	262	265	251	259	234	255	261	232	194	221	
Технологические характеристики														
Диапазон температур плавления	—	°С	295–310	295–310	295–310	295–310	295–310	295–310	295–310	295–310	295–310	295–310	295–310	
Другие характеристики														
Удельный вес (относительная плотность)	ASTM D792	—	1,39	1,46	1,55	1,42	1,42	1,58	1,63	1,71	1,37	1,33	1,41	
Диэлектрические характеристики														
Диэлектрическая прочность, мгновенная, 500 В/с, 3,2 мм	ASTM D149	кВ/мм	19,7	16,1	—	—	19,3	16,4	20,7	20,4	19,8	—	—	
Неэффективность переноса заряда (CTI), 3 мм	IEC	В	—	560	—	—	>600	295	440	380	—	—	—	
Характеристики горючести														
Горючесть	UL94	—	—	HB	—	—	HB	V-0	V-0	V-0	—	—	—	

Таблица 6.21. Свойства пленок сложного сополиэфира ПЦТ *Eastar 5445* компании *Eastman* [13]

Характеристика	Единицы измерения	Стандартные значения	Метод испытаний
Физические свойства:			
ударная прочность при падении заостренного груза (испытание на мгновенный удар), 23 °С	г/мкм	1,84	ASTM D1709A, модифицированный
ударная прочность при падении заостренного груза (испытание на мгновенный удар), –18 °С	г/мкм	2,16	ASTM D1709A, модифицированный
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	Н	>29	ASTM D1922
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	Н	>29	ASTM D1922
предел прочности, НЭ	МПа	57	ASTM D882
предел прочности, ПН	МПа	53	ASTM D882
предел текучести, НЭ	МПа	45	ASTM D882
предел текучести, ПН	МПа	44	ASTM D882
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), НЭ	МПа	1600	ASTM D882
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), ПН	МПа	1600	ASTM D882
Оптические свойства:			
матовость	%	1,0	ASTM D1003
степень глянца, угол падения света 45°	—	98	ASTM D2457
показатель преломления	n _D	1,56	ASTM D542
светопропускание	%	91	ASTM D1003
поверхностные свойства			
Коэффициент трения (пленка/пленка)	—	0,5	ASTM D1894

НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

6.5. Полиэтиленнафталат

Полиэтиленнафталат (ПЭН) по своим характеристикам напоминает ПЭТФ, однако при этом является более термостойким полимером. ПЭН имеет CAS-номер 25853-85-4. Структура этого сложного полиэфира представлена на рис. 6.12.

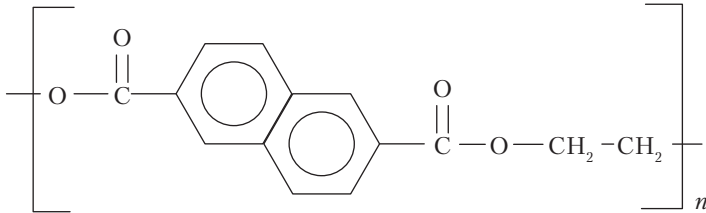


Рис. 6.12. Химическое строение ПЭН

Производители и торговые марки: материал *Teijin Films TEONEX* компании *DuPont*, материал *Eastar* компании *Eastman*.

Сферы применения материала. Изделия электрического, промышленного и общего назначения, сферы производства изделий с высокой добавленной стоимостью, в том числе этикеток, ламинатов, схем и смазывающих агентов.

Сферы применения материала. Органические светодиоды (*organic light emitting diode, OLED*), электрохимическая бумага, фотогальванические элементы, гибкие печатные платы (*flexible printed circuitry, FPC*), антенные контуры для радиочастотной идентификации (*RFID*), технические пленки для полупроводников, плоские кабели, изоляционные материалы, акустические системы, а также мембранные переключатели (*membrane touch switch, MTS*) (табл. 6.22–6.24).

Таблица 6.22. Проницаемость пленок сложного сополиэфира ПЦТ *Eastar 5445* компании *Eastman* [13]

Проникающее вещество	Единицы измерения проницаемости	Коэффициент проницаемости	Метод испытаний
Водяные пары	г/(м ² ·день)	7	ASTM F372
Диоксид углерода (углекислый газ)	(см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	49	ASTM D1434
Кислород	(см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	11	ASTM D3985

Толщина: 0,250 мм

Таблица 6.23. Типичные свойства ПЭН-пленок *Teijin Films* из материала марки *Teonix* компании *DuPont* [14]

Характеристика	Единицы измерения	Q65FA	Q65F	Q83	Q81	Q81	Метод испытаний
Толщина пленки	мкм	125	125	50	38	50	JIS C2151
Предел прочности при растяжении, НЭ	МПа	220	230	270	270	270	JIS C2318
Предел прочности при растяжении, ПН	МПа	220	240	270	270	270	JIS C2318
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	130	130	90	90	90	JIS C2318
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	120	120	90	90	90	JIS C2318
Величина термической усадки, НЭ, 150 °С, 30 мин	%	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1	JIS C2318
Величина термической усадки, ПН, 150 °С, 30 мин	%	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	JIS C2318
Величина термической усадки, НЭ, 200 °С, 30 мин	%	0,2	0,9	0,2	0,6	0,5	JIS C2318
Величина термической усадки, ПН, 200 °С, 30 мин	%	0,0	0,9	0,0	0,1	0,1	JIS C2318
Общая степень светопропускания	%	87,0	87,0	—	—	—	JIS C7361
Матовость	%	0,6	0,6	15,0	14,0	15,0	JIS K7136
Напряжение пробоя	кВ/мм	—	—	250	250	250	JIS C2318
Коэффициент трения покоя (коэффициент статического трения)	—	—	—	0,4	0,4	0,4	JIS C7175
Кинетический коэффициент трения	—	—	—	0,3	0,3	0,3	JIS C7175

НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление)

Таблица 6.24. Типичные свойства ПЭН-пленок *Teijin Films* из материала марки *Q51* компании *DuPont* [14]

Характеристика	Единицы измерения	Q51							Метод испытаний
Толщина пленки	мкм	12	16	25	38	50	75	100	JIS C2151
Предел прочности при растяжении, НЭ	МПа	310	310	310	270	270	270	270	JIS C2318
Предел прочности при растяжении, ПН	МПа	310	310	310	270	270	270	270	JIS C2318
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	85	85	85	90	90	90	100	JIS C2318
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	85	85	85	90	90	90	100	JIS C2318
Величина термической усадки, НЭ, 150 °С, 30 мин	%	1,0	1,0	0,8	0,6	0,6	0,4	0,4	JIS C2318
Величина термической усадки, ПН, 150 °С, 30 мин	%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	JIS C2318
Величина термической усадки, НЭ, 200 °С, 30 мин	%	2,6	2,6	2,5	1,3	1,3	1,0	1,0	JIS C2318
Величина термической усадки, ПН, 200 °С, 30 мин	%	3,5	3,0	3,0	1,3	1,2	1,0	1,0	JIS C2318
Матовость	%	8,0	10,0	13,0	14,0	15,0	25,0	28,0	JIS K7136
Напряжение пробоя	кВ/мм	—	—	300	250	250	200	180	JIS C2318
Коэффициент трения покоя (коэффициент статического трения)	—	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	JIS C7175
Кинетический коэффициент трения	—	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	JIS C7175

НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Пленки *Teijin* компании *DuPont*:

- Пленка из материала *Teonix Q65FA* — очень прозрачная пленка, используемая в оптических целях. Пленка обладает превосходной термостойкостью.
- Пленка из материала *Teonix Q65F* — очень прозрачная пленка, используемая в оптических целях.
- Пленка из материала *Teonix Q83* — пленка, усаживающаяся под действием тепла в крайне малой степени, дополнительно подвергающаяся термической обработке. Пленка может относительно легко свариваться.
- Пленка из материала *Teonix Q81* — пленка, усаживающаяся под действием тепла в очень малой степени, дополнительно подвергающаяся термической обработке.
- Пленка из материала *Teonix Q51* — стандартная марка пленки с хорошей термостойкостью и высокими механическими характеристиками.

Характеристики пленок подобного типа представлены в табл. 6.25.

Таблица 6.25. Проницаемость по отношению к различным газам и водяным парам двухосно ориентированных ПЭН-пленок *DuPont Teijin Films* из материала марки *TEONEX Q51* [14]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(см ² ·день·атм)
Диоксид углерода (углекислый газ)	2,4
Кислород	0,5
Коэффициент проницаемости, (г·мм)/(м ² ·день·атм)	
Водяные пары	4,2

Метод испытаний: стандарты *ASTM D1434*, *JIS Z-0206*. Толщина пленки: 0,025 мм.

6.6. Полиэтилентерефталат

Сложный полиэфир полиэтилентерефталат (ПЭТ) является наиболее распространенным термопластичным сложным полиэфиром. Очень часто специалисты термином сложный полиэфир или полиэстер обозначают именно ПЭТ. Однако очень часто такая терминология вносит путаницу, поскольку к классу сложных полиэфиров относится и ряд других полимеров, описываемых, в частности, в настоящей главе. При обычных условиях термопластичный ПЭТ может находиться как в аморфном (прозрачный), так и в частично кристаллическом (матовый или белый) состояниях. Частично кристаллизующийся ПЭТ характеризуется высокими прочностными характеристиками, повышенной пластичностью, жесткостью и высокой твердостью. Аморфный ПЭТ обладает более высокой пластичностью и податливостью, но более низкой жесткостью и твердостью. Подобный полимер может поглощать очень малое количество воды и влаги. Структура ПЭТ представлена на рис. 6.13.

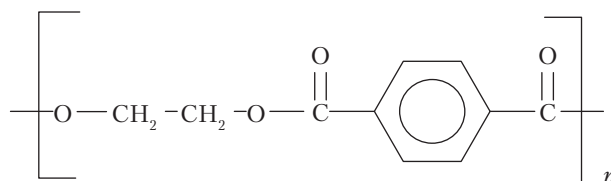


Рис. 6.13. Химическое строение сложного полиэфира ПЭТ

Производители и торговые марки: пленки *Teijin Films* из материалов *Mylar*, *TETORON* и *Melinex* компании *DuPont*, полиэфирная пленка *Hostaphan* компании *Mitsubishi*, материал *Lumirror* компании *Toray Industries*.

Сферы применения материала. Мешки для жарки, аудио- и видеоленты, антиадгезионные материалы, фольга для тиснения и верхние слои этикетки (табл. 6.26–6.39 и рис. 6.14–6.35).

Таблица 6.26. Типичные физические и теплофизические свойства полиэфирных пленок *Mylar 92A* [15]

Характеристика	Стандартные значения	Единицы измерения	Метод испытаний
Предельное значение растягивающих напряжений, НЭ	20	кг/мм ²	<i>ASTM D882</i>
Предельное значение растягивающих напряжений, ПН	24	кг/мм ²	<i>ASTM D882</i>
Прочность при величине относительного удлинения 5% (<i>F-5</i>), НЭ	10	кг/мм ²	<i>ASTM D882</i>

Таблица 6.26, окончание

Характеристика	Стандартные значения	Единицы измерения	Метод испытаний
Прочность при величине относительного удлинения 5% (<i>F</i> -5), ПН	10	кг/мм ²	<i>ASTM D882</i>
Модуль упругости, НЭ	490	кг/мм ²	<i>ASTM D882</i>
Модуль упругости, ПН	510	кг/мм ²	<i>ASTM D882</i>
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	116	%	<i>ASTM D882</i>
Относительное удлинение при разрыве, ПН	91	%	<i>ASTM D882</i>
Шероховатость поверхности, <i>Ra</i>	38	нм	Оптический профилометр
Плотность	1,390	г/см ³	<i>ASTM D1505</i>
Температура плавления	254	°С	ДСК*
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 105 °С, НЭ	0,6	%	Метод, разработанный компанией <i>DuPont</i>
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 105 °С, ПН	0,9	%	Метод, разработанный компанией <i>DuPont</i>
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 150 °С, НЭ	1,8	%	Метод, разработанный компанией <i>DuPont</i>
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 150 °С, ПН	1,1	%	Метод, разработанный компанией <i>DuPont</i>
Коэффициент термического расширения	1,7·10 ⁻⁵	дюйм/дюйм/°С	<i>ASTM D696</i>
Коэффициент теплопроводности	3,7·10 ⁻⁴	(кал·см)/(см ² ·с·°С)	<i>ASTM D696</i>

НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направлению (поперечное направление).

*Дифференциальная сканирующая калориметрия.

Таблица 6.27. Свойства ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала марки *Tetoron* компании *DuPont* [16]

Характеристика	Единицы измерения	<i>U4</i>			<i>U2</i>			<i>HB</i>		<i>SL</i>		Метод испытаний
Толщина пленки	мкм	23	38	60	38,50	25	50	38	50	<i>JIS C2151</i>		
Предел прочности при растяжении, НЭ	МПа	200	200	200	180	240	240	220	210	<i>JIS C2318</i>		
Предел прочности при растяжении, ПН	МПа	210	210	210	210	270	250	260	250	<i>JIS C2318</i>		
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	90	110	110	110	160	160	180	190	<i>JIS C2318</i>		
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	80	90	100	80	120	120	130	130	<i>JIS C2318</i>		
Величина термической усадки, НЭ, 150 °С, 30 мин	%	1,8	1,1	1,0	1,1	1,0	1,0	0,4	0,4	<i>JIS C2318</i>		
Величина термической усадки, ПН, 150 °С, 30 мин	%	0,3	0,3	0,3	0,3	0,9	0,9	−0,1	−0,1	<i>JIS C2318</i>		
Матовость	%	72	80	86	—	0,3	0,3	3,0	4,0	<i>JIS K7136</i>		
Коэффициент трения покоя (коэффициент статического трения)	—	0,3	0,3	0,3	—	0,4	0,4	0,3	0,3	<i>JIS C7175</i>		
Кинетический коэффициент трения	—	0,3	0,3	0,3	—	0,3	0,3	0,4	0,4	<i>JIS C7175</i>		

НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 6.28. Свойства ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала марки *Tetoron G2* компании *DuPont* [16]

Характеристика	Единицы измерения	G2							Метод испытаний
Толщина пленки	мкм	16	19	20	23	25	38	50	JIS C2151
Предел прочности при растяжении, НЭ	МПа	260	260	260	260	270	270	270	JIS C2318
Предел прочности при растяжении, ПН	МПа	310	300	300	300	290	290	270	JIS C2318
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	150	150	150	150	130	130	130	JIS C2318
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	100	100	100	110	110	110	110	JIS C2318
Величина термической усадки, НЭ, 150 °С, 30 мин	%	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	JIS C2318
Величина термической усадки, ПН, 150 °С, 30 мин	%	1,0	0,9	0,9	0,9	0,5	0,5	0,5	JIS C2318
Матовость	%	2,0	2,2	2,2	2,3	2,4	2,9	4,5	JIS K7136
Коэффициент трения покоя (коэффициент статического трения)	—	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	JIS C7175
Кинетический коэффициент трения	—	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	JIS C7175

Таблица 6.29. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) ПЭТ-пленок *Teijin Film* из материала марки *Mylar* компании *DuPont* при температуре 23 °С и относительной влажности 75% [17]

Марка полимерного материала	Толщина (номер)*	Толщина, мм	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
<i>Mylar</i> 800	48	0,0122	5,86
<i>Mylar</i> 813	48	0,0122	5,86
<i>Mylar</i> 840	48	0,0122	5,86

Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.
*Для полимерных пленок 1 номер = 0,01 мил.

Таблица 6.30. Проницаемость по отношению к азоту ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала марки *Mylar* компании *DuPont* при температуре 23 °С и относительной влажности 75% [17]

Марка полимерного материала	Толщина (номер)*	Толщина, мм	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
<i>Mylar</i> 800	48	0,0122	0,30
<i>Mylar</i> 813	48	0,0122	0,30
<i>Mylar</i> 840	48	0,0122	0,30

Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.
*Для полимерных пленок 1 номер = 0,01 мил.

Таблица 6.31. Проницаемость по отношению к кислороду ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала марки *Mylar* компании *DuPont* при температуре 23 °С и относительной влажности 75% [17]

Марка полимерного материала	Обработка пленки	Толщина (номер)*	Толщина, мм	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
<i>Mylar</i> 800	Отсутствует	48	0,0122	1,13
	Металлизация	48	0,0122	0,02
<i>Mylar</i> 800C	Отсутствует	48	0,0122	1,13
	Металлизация	75	0,0190	1,18
<i>Mylar</i> 813	Отсутствует	48	0,0122	1,13
	Металлизация	48	0,0122	0,02
<i>Mylar</i> 822	Отсутствует	48	0,0122	1,13
<i>Mylar</i> 823	Отсутствует	48	0,0122	1,13
<i>Mylar</i> 850	Отсутствует	48	0,0122	1,13
<i>Mylar</i> 850	Отсутствует	80	0,0203	1,17
<i>Mylar</i> 851H	Отсутствует	60	0,0150	1,18
<i>Mylar</i> 854	Отсутствует	48	0,0122	1,13
<i>Mylar</i> 854	Отсутствует	60	0,0150	1,18
<i>Mylar</i> 864	Отсутствует	48	0,0122	1,13
<i>Mylar</i> 814	Отсутствует	48	0,0122	1,13

Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.
*Для полимерных пленок 1 номер = 0,01 мил.

Таблица 6.32. Скорость проникновения водяных паров через ПЭТ-пленки *Teijin Films* из материала марки *Mylar* компании *DuPont* при температуре 38 °С и относительной влажности 90% [17]

Марка полимерного материала	Обработка пленки	Толщина (номер)*	Толщина, мм	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
<i>Mylar</i> 800	Отсутствует	48	0,0122	0,53
	Металлизация	48	0,0122	0,01
<i>Mylar</i> 800C	Отсутствует	48	0,0122	0,53
<i>Mylar</i> 800C	Отсутствует	75	0,0190	0,53
<i>Mylar</i> 813	Отсутствует	48	0,0122	0,38
	Металлизация	48	0,0122	0,01
<i>Mylar</i> 822	Отсутствует	48	0,0122	0,53
<i>Mylar</i> 850	Отсутствует	48	0,0122	0,53
<i>Mylar</i> 850	Отсутствует	80	0,0203	0,57
<i>Mylar</i> 854	Отсутствует	48	0,0122	0,53
<i>Mylar</i> 854	Отсутствует	60	0,0150	0,54
<i>Mylar</i> 864	Отсутствует	48	0,0122	0,53

Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.
*Для полимерных пленок 1 номер = 0,01 мил.

Таблица 6.33. Проницаемость по отношению к парам различных веществ ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала марки *Mylar* компании *DuPont* [18]

Проникающие пары	Температура, °С	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Ацетон	40	0,87
Бензол	25	0,14
Четыреххлористый углерод	40	0,03
Этил ацетат	40	0,03
Бензол	40	0,05

Метод испытаний: стандарт *ASTM E96*.

Таблица 6.34. Типичные свойства полиэфирных ПЭТ-пленок *Hostaphan RD* и *RD 26HC* компании *Mitsubishi* [19]

Характеристика	Толщина, мкм	Едини- цы изме- рения	Материал марки <i>RD</i> и <i>RD 26HC</i>	Метод испытаний	Условия испытания
Механические характеристики					
Предел прочности при рас- тяжении, НЭ	12, 23	Н/мм²	250	Стандар- ты <i>ISO 527-1</i> и <i>ISO 527-3</i> , образцы типа 2	Скорость растя- жения 100%/мин, температура 23 °С, относительная влажность 50%
Предел прочности при рас- тяжении, ПН	12, 23	270	250		
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	12, 23	%	120		
Относительное удлинение при разрыве, ПН	12, 23	%	105		
Прочность при величине относительного удлинения 5% (<i>F5</i>), НЭ	12, 23	Н/мм²	110		
Прочность при величине относительного удлинения 5% (<i>F5</i>), ПН	12, 23	Н/мм²	100		
<i>Теплофизические характеристики:</i>					
усадка, НЭ	12, 23	%	1,4	стандарт <i>DIN</i> 40634	Температура 150 °С, 15 мин
усадка, ПН	12, 23	%	0,1		
<i>Оптические характеристики:</i>					
матовость	12, 23	%	<1,7	<i>ASTM D 1003-61</i> , метод <i>A</i>	Продленное по времени испыта- ние
блеск	12, 23	%	Примерно 200	Стандарт <i>DIN</i> 76530	20°
глянец	12	—	200	Стандарт <i>DIN</i> 67530	Угол измерения 20°
<i>Физические/химические характеристики:</i>					
плотность	12, 23	г/см³	1,4	<i>ASTM D 1505-68</i> , метод <i>C</i>	Температура 23 °С

НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направлению (поперечное направление)

Таблица 6.35. Барьерные свойства полиэфирных ПЭТФ пленок *Hostaphan RD* и *RD 26HC* компании *Mitsubishi* [19]

Газ/Пары вещества	Коэффициент проницаемости	Метод испытаний	Условия испытания
Воздух	60	Стандарт <i>DIN</i> 53380	Температура 23 °С, относительная влажность 0%
Кислород	110	Стандарт <i>DIN</i> 53380	Температура 23 °С, относительная влажность 50%
Азот	35	Стандарт <i>DIN</i> 53380	Температура 23 °С, относительная влажность 0%
Диоксид углерода (углекислый газ)	500	Стандарт <i>DIN</i> 53380	Температура 23 °С, относительная влажность 0%
Водяные пары	16	Стандарт <i>DIN</i> 53122	Температура 23 °С, относительная влажность 85%

Таблица 6.36. Проницаемость по отношению к различным газам двухосно ориентированных полиэфирных ПЭТ-пленок *Hostaphan RN 25* компании «*Mitsubishi*» при температуре 23 °С [20]

Проникающий газ	Метод испытаний	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·бар)
Воздух	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,4
Аммиак, сухой	Методы отдельных компаний	48,6
Аргон	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,3
Диоксид углерода (углекислый газ)	Стандарт <i>DIN</i> 53380	2,9
Хлор	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,7
Этилен оксид	Методы отдельных компаний	7,9
Фреон-11 (<i>Freon</i> 11)	Стандарт <i>DIN</i> 53380, температура 24,5 °С	<0,1
Фреон-12 (<i>Freon</i> 12)	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,1
Фреон-13 (<i>Freon</i> 13)	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,2
Фреон-21 (<i>Freon</i> 21)	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,1
Фреон-22 (<i>Freon</i> 22)	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,1
Фреон-114 (<i>Freon</i> 114)	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,1
Фреон-502 (<i>Freon</i> 502)	Стандарт <i>DIN</i> 53380	<0,1
Гелий	Стандарт <i>DIN</i> 53380	24,3
Водород	Стандарт <i>DIN</i> 53380	13,4
Сероводород	Методы отдельных компаний	6,1
Метилбромид	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,6
Азот	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,2
Кислород	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,9
Фосген	Стандарт <i>DIN</i> 53380	0,6
Синильная кислота	Стандарт <i>DIN</i> 53380	97,3
Диоксид серы	Методы отдельных компаний	12,2

Толщина пленки 0,012 мм.

Таблица 6.37. Скорость проникновения паров некоторых веществ через двухосно ориентированные полиэфирные ПЭТФ пленки *Hostaphan RN 25* компании *Mitsubishi* при температуре 23 °C [20]

Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Ацетон	<0,001
Бензол	<0,001
Дисульфид углерода	0,036
Четыреххлористый углерод	0,002
Этил ацетат	<0,001
Этиловый спирт	<0,001
Формальдегид (30%-ный раствор)	<0,001
Гексан	<0,001
Метиловый спирт	0,008
Вода	0,096

Толщина пленки 0,012 мм.

Метод испытаний: методы отдельных компаний за исключением случая определения проницаемости по отношению к водяным парам, которая определяется по стандарту *DIN 53122*.

Таблица 6.38. Проницаемость по отношению к различным ароматическим соединениям двухосно ориентированных полиэфирных ПЭТФ пленок *Hostaphan RN 25* компании *Mitsubishi* при температуре 20 °C [20]

Ароматические вещества	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Камфара	$3,6 \cdot 10^{-8}$
Коричный альдегид	$6,0 \cdot 10^{-4}$
Дифенилметан	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Эвкалиптол	$9,6 \cdot 10^{-5}$
Эвгенол	$1,9 \cdot 10^{-6}$
Гераниол	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Ментол	$8,4 \cdot 10^{-6}$
Ванилин	$1,2 \cdot 10^{-7}$

Толщина пленки 0,012 мм.

Метод испытаний: методы отдельных компаний.

Таблица 6.39. Типичные свойства ПЭТ-пленок *Lumirror* компании *Toray Industries*

Характеристика	Стандартные значения	Единицы измерения	Метод испытания
Механические характеристики:			
предел прочности при растяжении, НЭ	215	МПа	<i>JIS C2151</i>
относительное удлинение при разрыве, НЭ	170	%	<i>JIS C2151</i>
модуль упругости Юнга	4	ГПа	<i>ASTM D882</i>
прочность при начале разрыва	220	Н/20 мм	<i>JIS C2151</i>
Диэлектрические характеристики:			
диэлектрическая прочность	300	кВ/мм	<i>JIS C2151</i>
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 кГц	3,3	—	<i>JIS C2151</i>

Таблица 6.26, окончание

Характеристика	Стандар- тные значения	Единицы измерения	Метод испытания
диэлектрическая проницаемость (диэлектриче- ская постоянная), 1 МГц	3,2	—	—
Коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь), 1 кГц	0,2	%	JIS C2151
Коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь), 1 МГц	1,0	%	—
Объемное удельное сопротивление	10 ¹⁷	Ом·см	JIS C2151
Поверхностное удельное сопротивление	10 ¹⁷	Ом	JIS K6911
Физические свойства:			
плотность	1,40	г/см ³	JIS K6760
точка плавления (температура размягчения)	260	°C	JIS K7121
влагопоглощение	0,4	%	Метод испыта- ния согласно фе- деральному стан- дарту № 406
Коэффициент расширения при поглощении влаги	1,2·10 ⁻⁵	см/см/% (отн. влажности)	—
Коэффициент термического расширения	1,5·10 ⁻⁵	см/см/°C	ASTM D696
Величина термической усадки, НЭ, 150 °C, 30 мин	1,2	%	JIS C2151
Скорость проникновения водяных паров	6,9	г/м ² /24 ч/0,1 мм	JIS Z0208
Коэффициент проницаемости кислорода	19	см ³ (н.у.)/ м ² /24 ч/0,1 мм/ атм	ASTM D1434
Показатель преломления	1,60	—	ASTM D542
Коэффициент светопропускания	85	%	JIS K6714

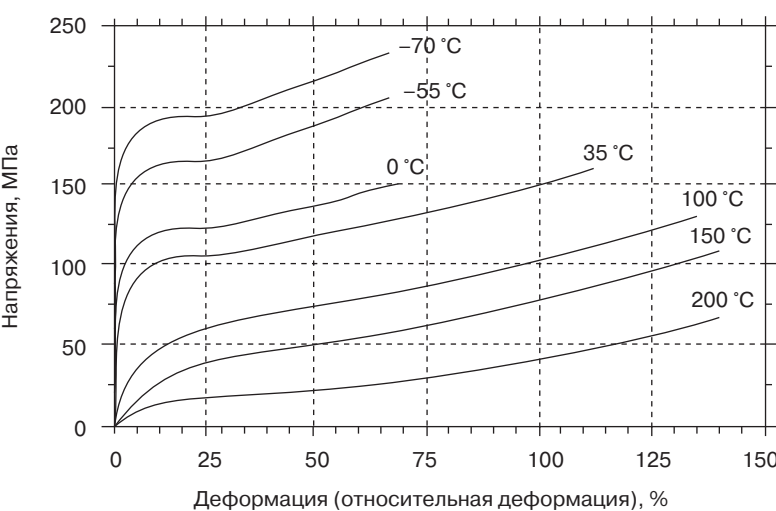


Рис. 6.14. Кривые зависимости деформации от напряжения (деформационные кривые) для ПЭТ-пленок Teijin Films из материала Mylar компании DuPont, полученные при различных температурах [15]

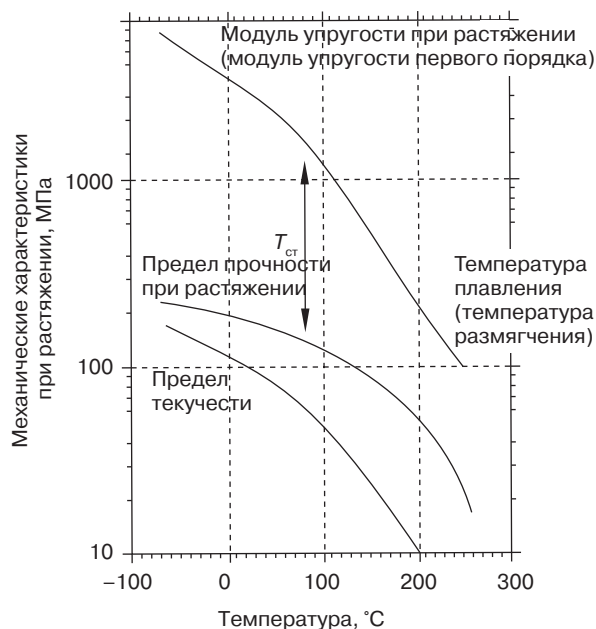


Рис. 6.15. Зависимость различных механических характеристик при растяжении для ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* от температуры [15]

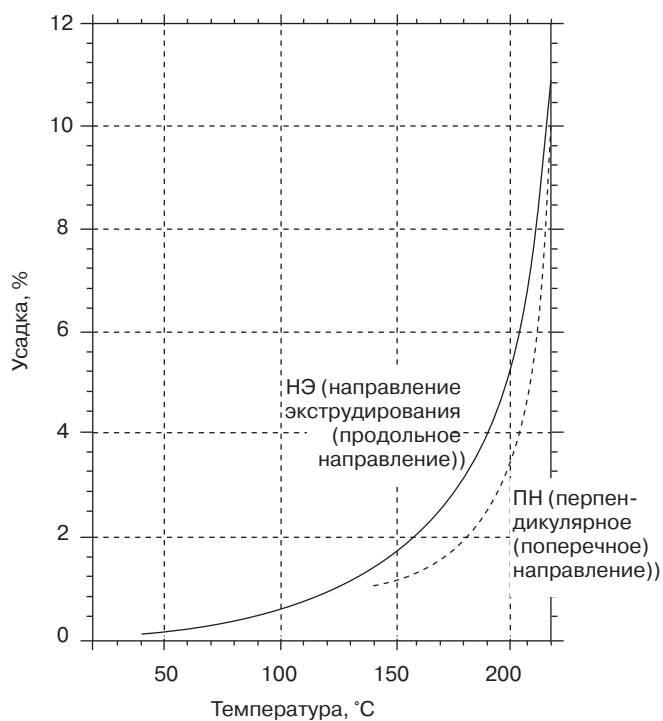


Рис. 6.16. Зависимость усадки ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar 92A* компании *DuPont* от температуры [15]

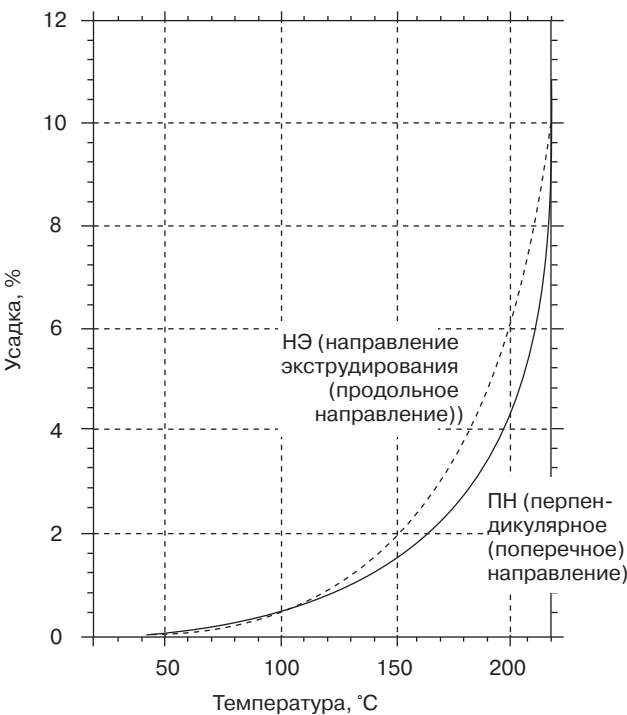


Рис. 6.17. Зависимость усадки ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar 750A* компании *DuPont* от температуры [15]

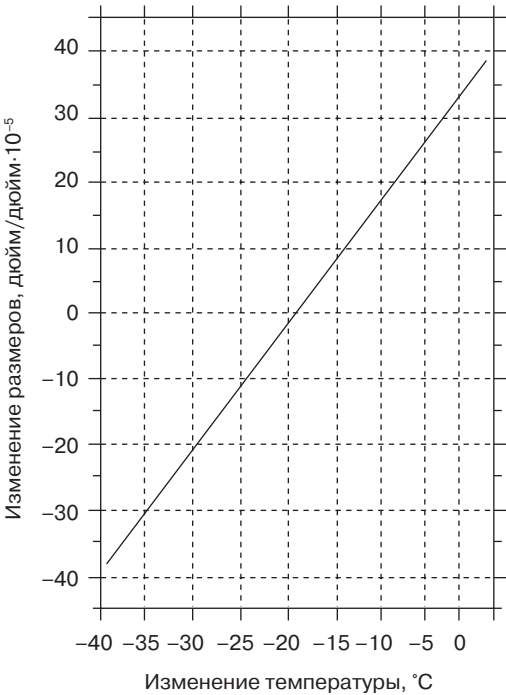


Рис. 6.18. Зависимость стабильности размеров (формоустойчивости) ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* от температуры [15]

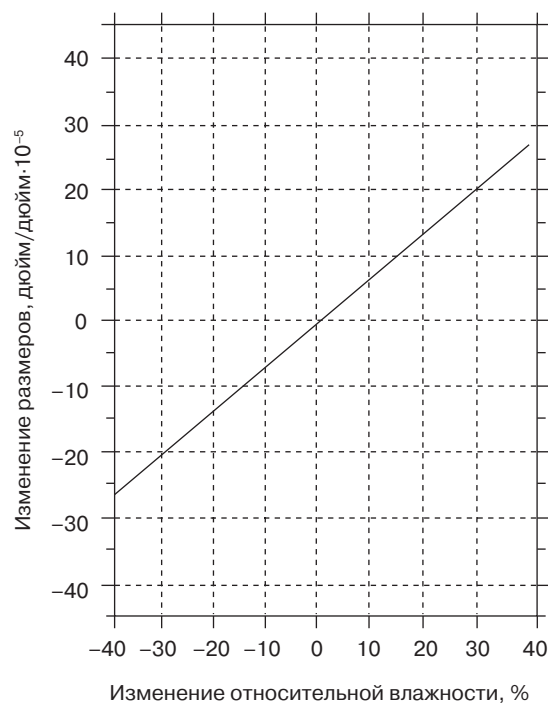


Рис. 6.19. Зависимость стабильности размеров (формоустойчивости) ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* типа *A* компании *DuPont* от величины относительной влажности [15]

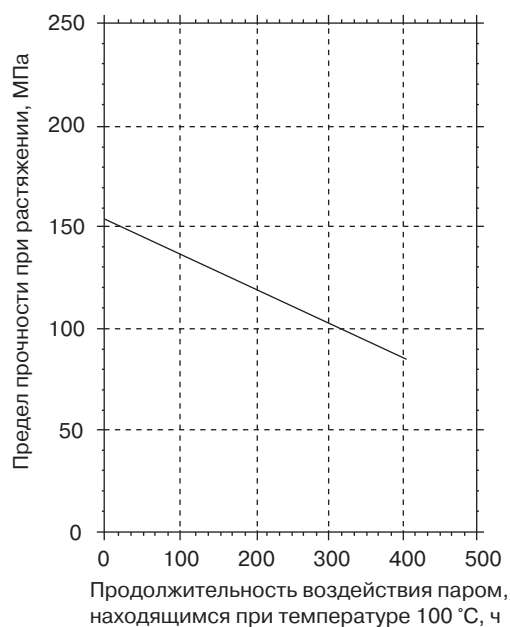


Рис. 6.20. Величина предела прочности при растяжении ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* после воздействия на них водяного пара [15]

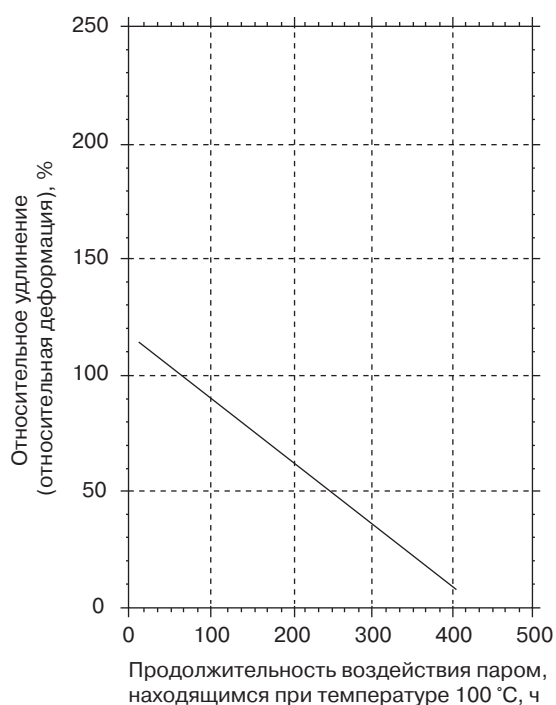


Рис. 6.21. Величина относительной деформации (относительного удлинения) ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* после воздействия на них водяного пара [15]

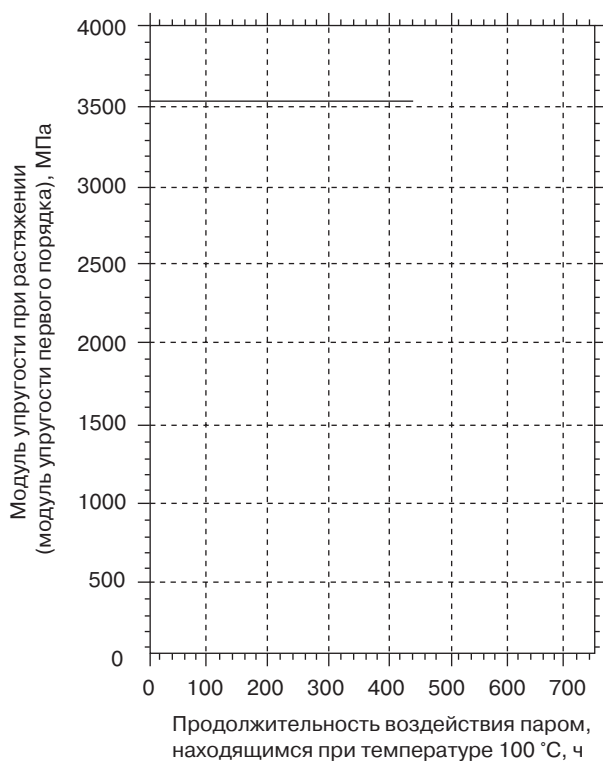


Рис. 6.22. Величина модуля упругости при растяжении (модуля упругости первого порядка) ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* после воздействия на них водяного пара [15]

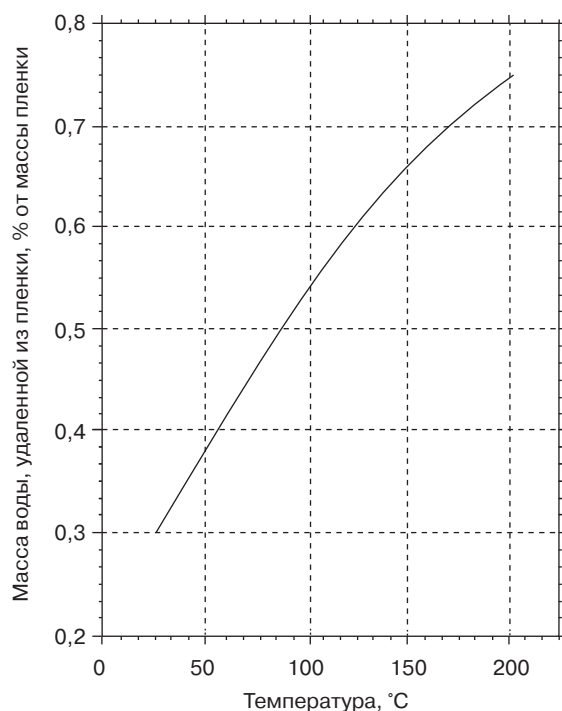


Рис. 6.23. Влияние температуры на массу воды, удаленной из ПЭТ пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* [15]

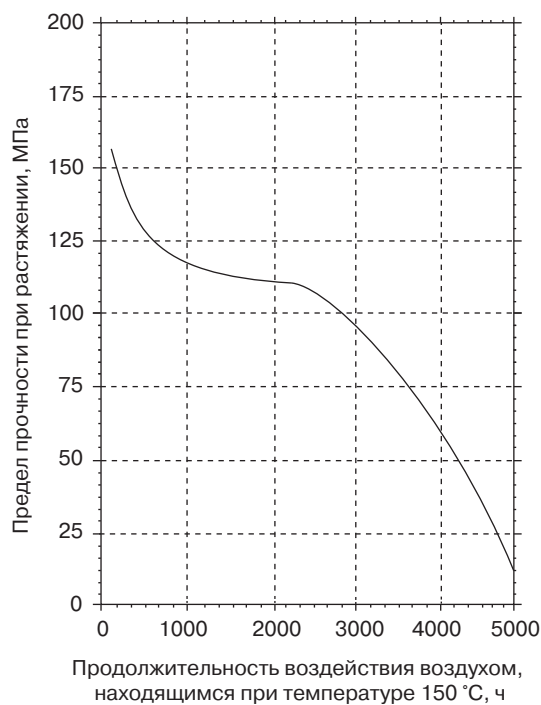


Рис. 6.24. Величина предела прочности при растяжении ПЭТ пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* после воздействия на них воздуха, нагретого до температуры 150 °C (302 F) [15]

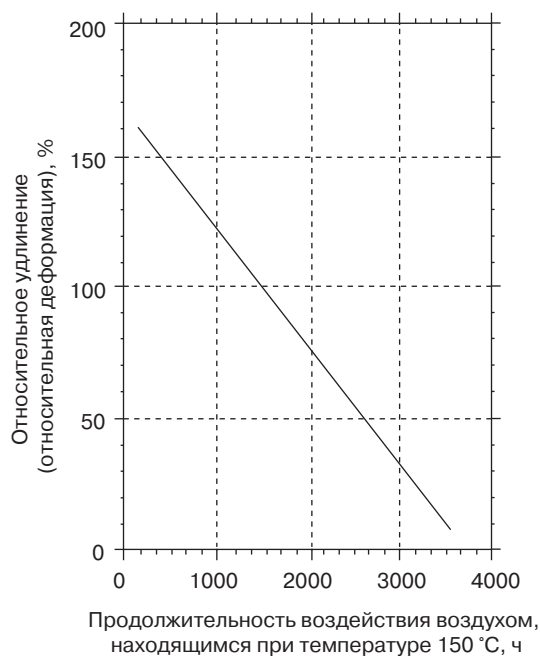


Рис. 6.25. Величина относительной деформации (относительного удлинения) ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* после воздействия на них воздуха, нагретого до температуры 150 °C (302 F) [15]

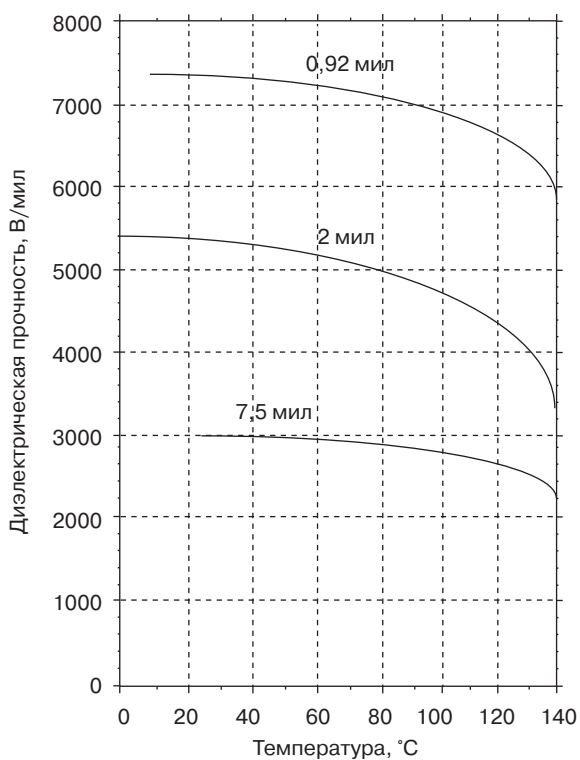


Рис. 6.26. Зависимость диэлектрической прочности ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* от температуры [23]

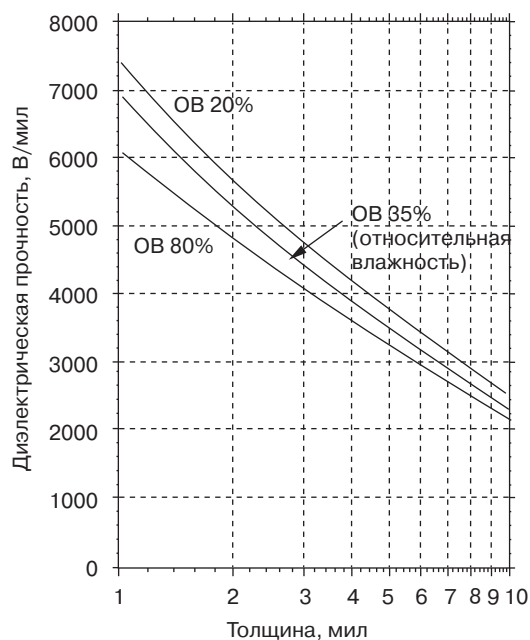


Рис. 6.27. Зависимость диэлектрической прочности ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* от толщины пленки [16]

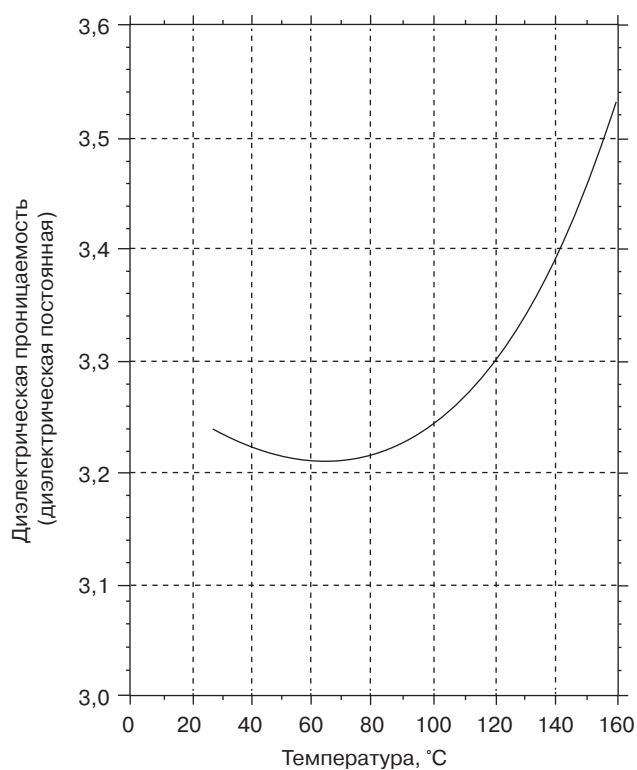


Рис. 6.28. Зависимость диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) от температуры [16]

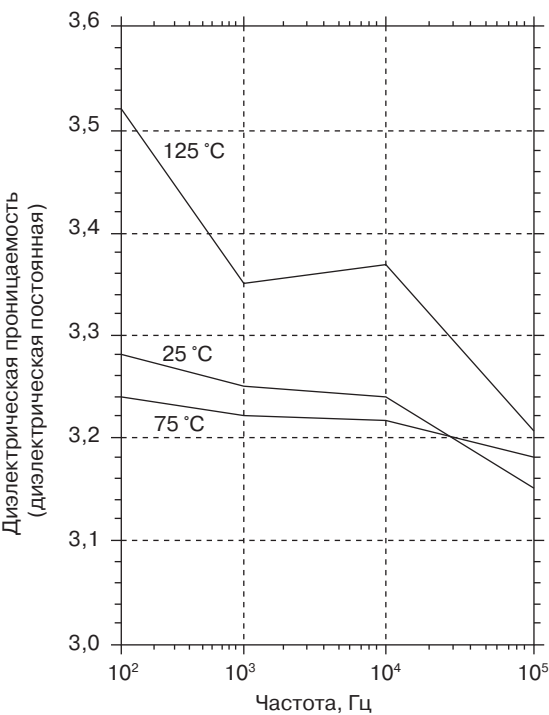


Рис. 6.29. Зависимость диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* от температуры [16]

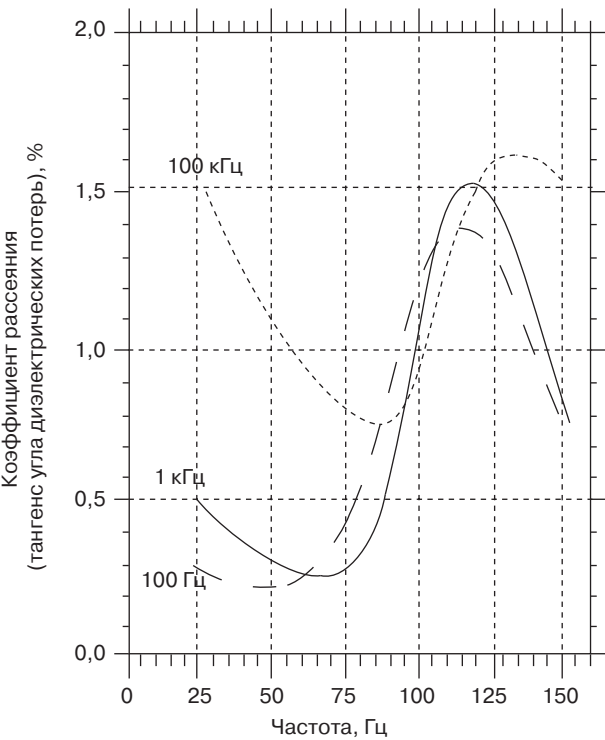


Рис. 6.30. Зависимость коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* от температуры [16]

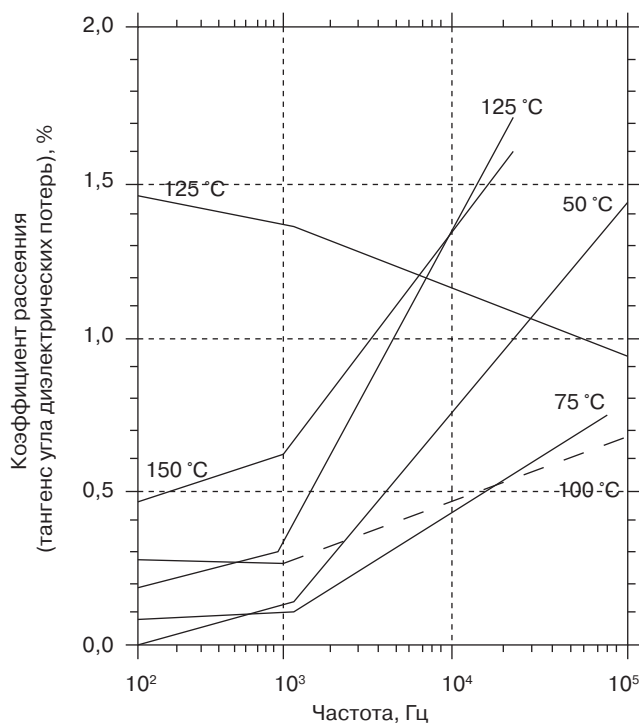


Рис. 6.31. Зависимость коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* от частоты [16]

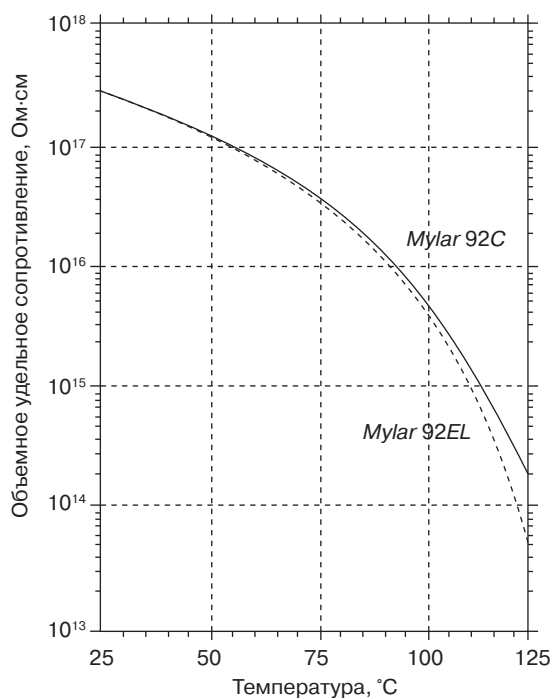


Рис. 6.32. Зависимость объемного удельного сопротивления ПЭТ-пленок *Teijin Films* из материала *Mylar* компании *DuPont* от температуры [16]

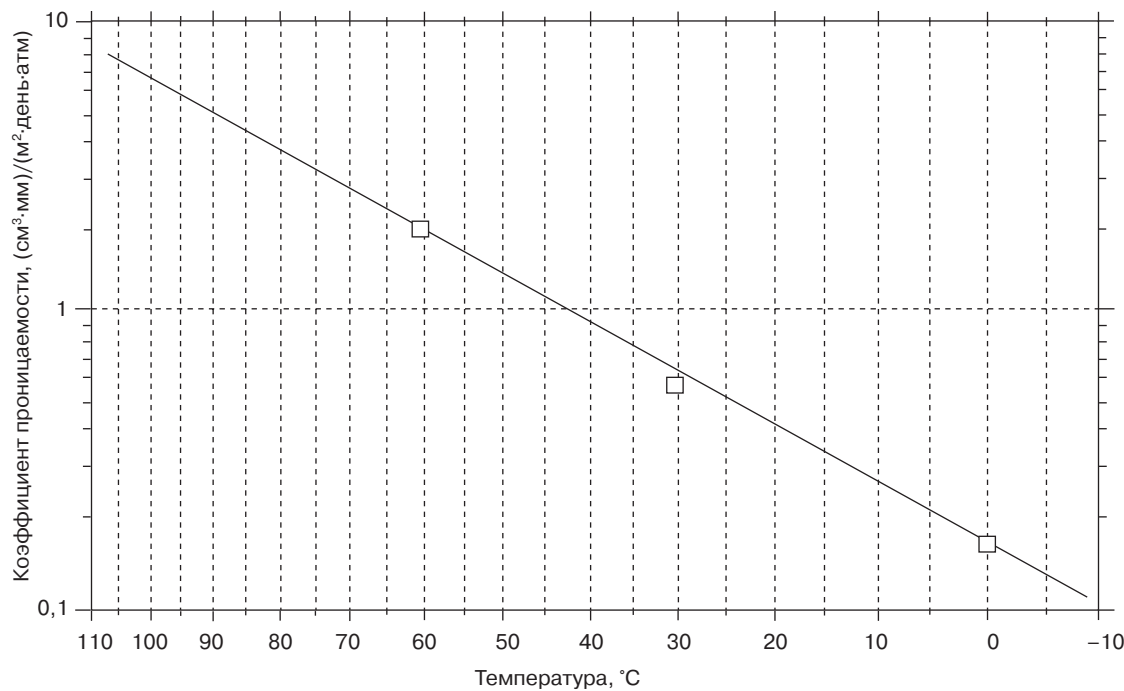


Рис. 6.33. Зависимость коэффициента проницаемости сероводорода через ПЭТ марки *Mylar* компании *DuPont* от температуры [24]

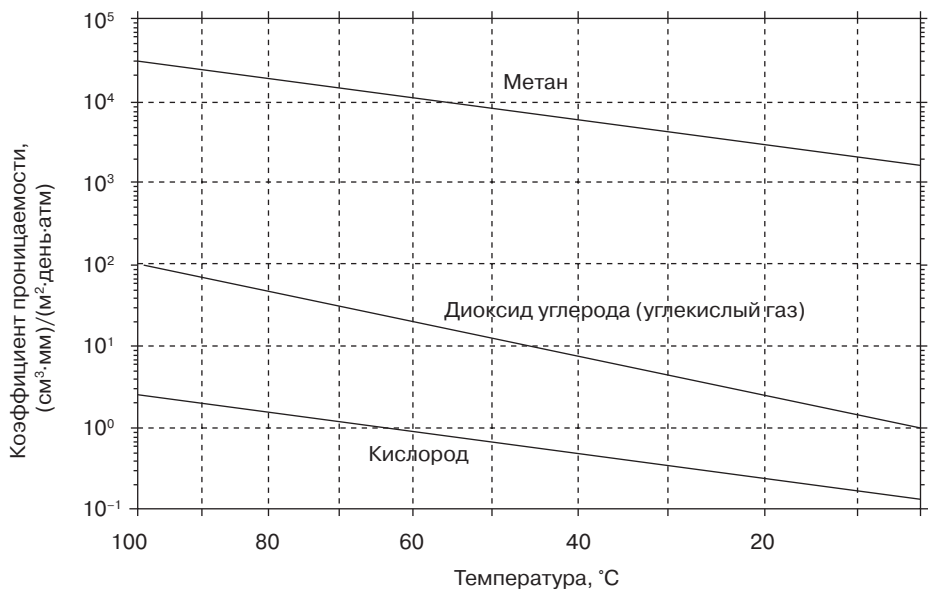


Рис. 6.34. Зависимость коэффициента проницаемости аморфного ПЭТ по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу) и метану от температуры [25]

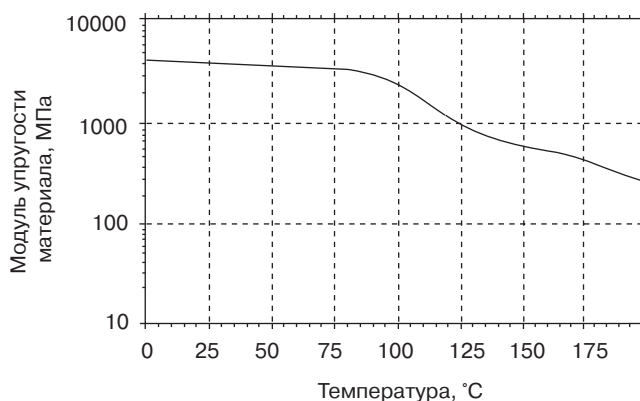


Рис. 6.35. Зависимость модуля упругости пленок ПЭТ от температуры [21]

6.6.1. Пленки *Teijin Films* компании *DuPont*

Компания *DuPont* предлагает своим клиентам множество разновидностей пленок *Teijin Films*, полученных из различных марок материала *Mylar*. Ниже представлено несколько примеров подобных пленок.

- Пленки из материала *Mylar* типа *A* имеют достаточно высокую прочность и используются для общих целей. Подобные пленки имеют высокую степень прозрачности в том случае, если их толщина соответствует номерам от 48 до 92. Более толстые пленки являются полупрозрачными. Пленки этого типа имеют достаточно шероховатую поверхность, что зачастую облегчает работу с ними, а также характеризуются хорошей адгезией и перерабатываемостью. Подобные пленки очень широко используются для различных технических целей.

- Пленки из материала *Mylar* типа *C* предлагаются на рынке с размерами из достаточно широкого диапазона (обычно номера от 10 до 92). Подобные пленки обладают превосходными диэлектрическими свойствами, а также отличными прочностными характеристиками и стабильностью размеров (формоустойчивостью).

- Полиэфирные пленки из материала *Mylar* типа *E* представляют собой прозрачные гладкие пленки с превосходными оптическими и физическими свойствами, а поэтому могут использоваться для разнообразных важных целей, например для окрашивания, металлизации, ламинирования, этикетирования и нанесения покрытий. Подобные пленки достаточно хорошо перерабатываются, легко наматываются в рулоны. Кроме того, с такими пленками легко обращаться на практике.

Двухосно ориентированные полиэфирные пленки *Teijin Films* из материала *Melinex* компании *DuPont*:

- *Melinex 864*: полиэфирные пленки, химически обработанные с обеих сторон.
- *Melinex 854*: прозрачная соэкструдированная пленка, одна из поверхностей которой может легко подвергаться термосвариванию; на противоположную поверхность такой пленки обычно предварительно наносится слой адгезива.
- *Melinex 822*: полиэфирная пленка, химически обработанная с одной из своих сторон.
- *Melinex 813*: полиэфирная пленка, одна из сторон которой обрабатывается специально для улучшения адгезии к ней чернил, что облегчает нанесение печати на такие пленки.
- *Melinex 800*: прозрачная пленка, которая не подвергается никакой предварительной обработке; пленка характеризуется высокой степенью глянца, низкой степенью матовости, а также превосходной перерабатываемостью.

- *Melinex 800 C*: прозрачная полиэфирная пленка, одна из сторон которой подвергается обработке коронным разрядом;

Пленки *Teijin Films* из материала *Tetoron* компании *DuPont*:

- *Tetoron U4*: полупрозрачные пленки, использующиеся в качестве упаковки для молочных продуктов, которые характеризуются очень низкой величиной коэффициента диффузии;
- *Tetoron U2*: матовая, непрозрачная белая пленка, которая обладает антистатическими свойствами и защищена от приклеивания к другим материалам (поверхностям);
- *Tetoron HB*: очень прозрачная пленка, содержащая в своем составе УФ-абсорбер и характеризующаяся повышенной атмосферостойкостью;
- *Tetoron SL*: пленка, характеризующаяся повышенной стойкостью размеров (формоустойчивостью) даже при повышенных температурах;
- *Tetoron G2*: пленка стандартного типа со сбалансированным сочетанием характеристик, которая может использоваться для совершенно разнообразных целей.

Характеристики пленок подобного типа представлены в таблицах 6.34–6.38 и на рис. 6.14–6.33.

6.6.2. Полиэфирные пленки *Hostaphan* компании *Mitsubishi*

Характеристики пленок подобного типа представлены в табл. 6.34–6.38.

6.6.3. Материал *Lumirror* компании *Toray Industries*

Характеристики пленок подобного типа представлены в табл. 6.39.

6.6.4. Общие сведения

Общие характеристики ПЭТ пленок представлены на рис. 6.34 и 6.35.

Литература

1. TECH SPOTLIGHT. Unfilled liquid crystal polymers. Adv Mater Process; June 2001.
2. Vectra, liquid crystal polymer (LCP). Ticona; 2007.
3. Vectra specification sheets. Ticona; 2011.
4. Linstid HC, et al. Liquid crystal polymers, an overview of technology and typical applications. NPE 2000. Ticona; 2000.
5. Vectran LCP packaging. Ticona; 2000.
6. Vectra, liquid crystal polymer (LCP); 2003.
7. Valox* FR1 film product datasheet. SABIC Innovative Plastics; 2008.
8. www.PlasticsPortalasia.net Website, BASF 2001-2011.
9. Ultradur polybutylene terephthalate (PBT) product line, properties, processing, supplier design guide [B 575/le-(8)9] 4.91]. BASF Aktiengesellschaft; 1991.
10. Makrolon technical information sheets. Bayer MaterialScience; 2008.
11. Calibre engineering thermoplastics basic design manual, supplier design guide (301-1040-1288). Dow Chemical Company; 1988.
12. Product and properties guide, DuPont Thermx PCT high performance polyester resin, H-91416; 2003.
13. Fact sheet. Eastman; 2011.
14. Teonex product information. DuPont Teijin Films; 2004.

15. Mylar polyester film, physical-thermal properties (H-37232-3). DuPont Company; 2003.
16. Tetron specification sheets. DuPont Teijin Films; 2010.
17. Mylar specification sheets. DuPont Teijin Films; 2010.
18. Mylar polyester film, supplier technical report (E-99499). DuPont Company; 1988.
19. Specification sheets. Mitsubishi Polyester Film; 2008.
20. <http://www.m-petfilm.com/america/PetData.htm>; 2010.
21. Mitsui Chemicals TPX Film Opulent website; 2011.
22. Crou JS, et al. Gas permeation in polyethersulfone. *J Appl Polym Sci* 1987; 33:1823-8.
23. Mylar polyester film, electrical properties (H-32192-1). DuPont Company; 2003.
24. Heilman W, Tammela V, Meyer J, Stannett V, Szwarc M. Permeability of polymer films to hydrogen sulfide gas. *Ind. Eng Chem* 1956; 48:821-4.
25. Wood-adams P. Permeation: essential factors for permeation; course notes, physical chemistry of polymers. In: *Polymer*. Concordia University; 2006. p. 1–16.

7. Полиимиды

В настоящей главе описывается еще одна группа пластмасс, основу которых составляет полимер, содержащий в своем составе имидную группу. Имидная группировка образуется в результате реакции конденсации ароматического ангидрида дикарбоновой кислоты и ароматического амина, как это показано на рис. 7.1.

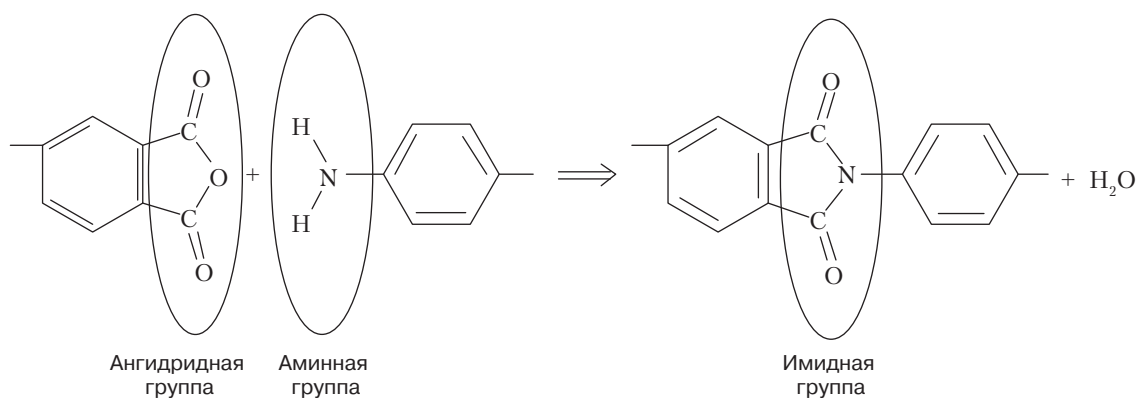


Рис. 7.1. Реакция взаимодействия амина и ангидрида дикарбоновой кислоты с образованием имида

Рассматриваемая группа характеризуется очень высокой термостойкостью. Большинство полиимидов (ПИ) является соединениями с ярко выраженными свойствами ароматических веществ, что и обеспечивает высокую термостойкость подобных материалов. Тем не менее, имеется возможность получения и алифатических ПИ, однако последние характеризуются намного более низкой термостойкостью. При этом следует понимать, что полимеры имидного типа в большинстве случаев получают именно для тех сфер применения, в которых необходимо обеспечивать очень высокую термостойкость полимерных материалов. Обычно на практике получают три типа полиимидов — полиамидимиды (ПАИ), полиэфиримиды (ПЭИ) и, собственно, сами полиимиды (ПИ).

7.1. Полиамидимид

Полиамидимиды (ПАИ) являются термопластичными аморфными полимерами, которые обладают рядом полезных свойств:

- превосходной химической стабильностью;
- повышенными механическими (прочностными) свойствами;

- превосходной термостойкостью;
- могут относительно легко и без каких-либо последствий подвергаться криогенной заморозке до температуры вплоть до $-260\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- превосходными диэлектрическими свойствами.

В качестве мономеров при производстве ПАИ обычно используются диизоцианаты и ангидриды карбоновых кислот. Пример мономеров, использующихся при производстве полимеров такого типа, представлен на рис. 7.2.

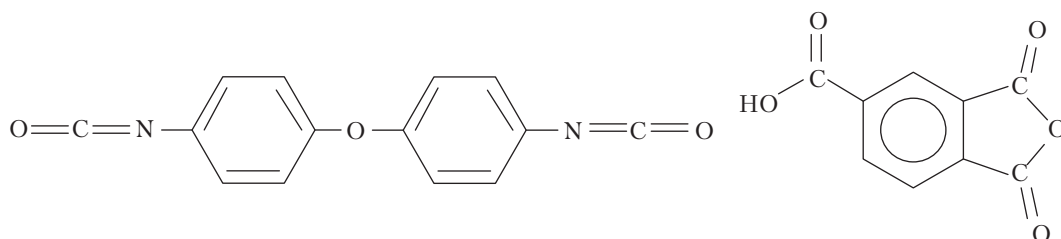


Рис. 7.2. Химическое строение мономеров, использующихся при производстве ПАИ

Если в качестве мономеров при производстве ПАИ будут использоваться диизоцианат и ангидрид тримеллитовой кислоты, то при получении основного продукта — полимера — одновременно будет образовываться и побочное вещество — диоксид углерода (углекислый газ). В том случае, если в реакцию будут вступать хлорангидрид кислоты и диамин, то в результате такого процесса, наряду с основным полимером, будет образовываться также хлороводород и вода. Наибольшая молекулярная масса образующегося полимера, структура которого представлена на рис. 7.3 (табл. 7.1 и 7.2), достигается в том случае, если исходные компоненты будут находиться в реакционной среде в эквимольном соотношении, то есть в том случае, если соотношение количества мономеров будет составлять 1:1. В ином случае молекулярная масса продукта может достаточно серьезно снижаться.

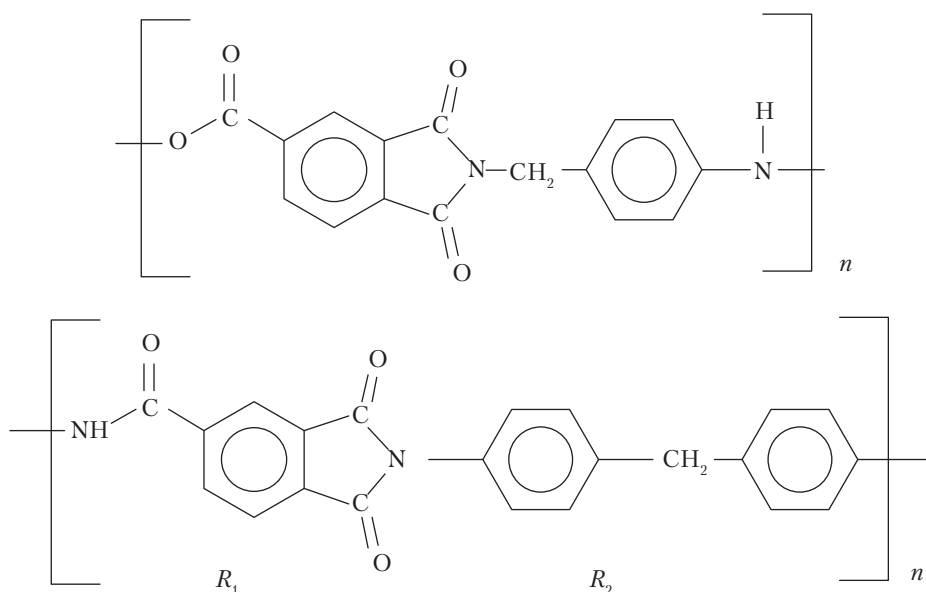


Рис. 7.3. Химическое строение типичного ПАИ

Таблица 7.1. Звенья, входящие в состав различных ПАИ (структура полимера представлена на рис. 7.3) [2]

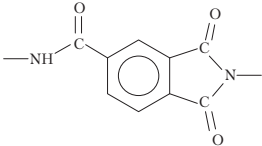
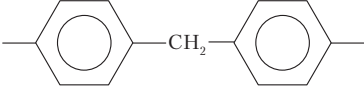
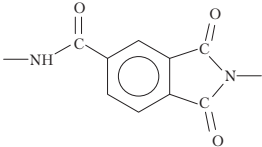

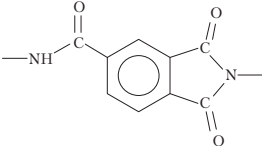
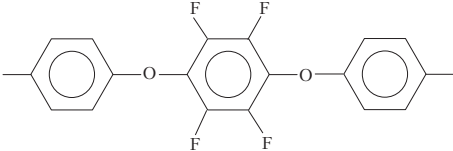
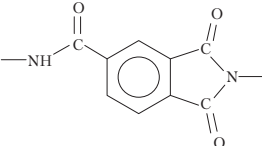
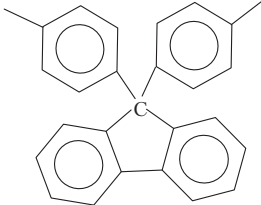
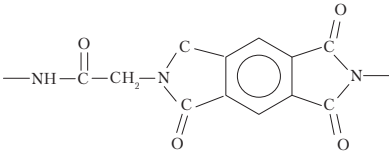
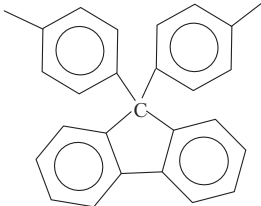
Обозначение (код) ПАИ	R_1 – остаток ангидрида кислоты	R_2 – остаток диизоцианата
ПАИ (ТМИ/ДФА) (PAI (TMI/DPA))		
ПАИ (ТМИ/ГЭА) (PAI (TMI/HEA))		
ПАИ (ТМИ/ТФА) (PAI (TMI/TFA))		
ПАИ (ТМИ/ЦДА) (PAI (TMI/CDA))		
ПАИ (ПМИ/ЦДА) (PAI (PMI/CDA))		

Таблица 7.2. Звенья, входящие в состав различных ПАИ (структура полимера представлена на рис. 7.3) [1]

Обозначение (код) ПАИ	R_1 – остаток ангидрида кислоты	R_2 – остаток диизоцианата
ПАФ (PAP)		

Таблица 7.2, окончание

Обозначение (код) ПАИ	R_1 — остаток ангидрида кислоты	R_2 — остаток диизоцианата
ПАО (PAO)		
ПАМ (PAM)		
ПАД (PAD)		
ПАТ (PAT)		

Однокомпонентные ПАИ пленки большого номера (большой толщины) получают в результате нагревания раствора полиамидной кислоты, который наносится на основание в виде слоя однокомпонентного интермедиата, содержащего большое количество жидкости. В структуре полиамидной кислоты не имеется полностью сформированной имидной группировки, как это показано на рис. 7.4. После нанесения материала на основание начинается первая стадия нагревания, в результате которой из первоначально влажного слоя материала удаляется большая часть растворителя. На этой стадии температуру материала рекомендуется поддерживать на уровне от 80 до 110 °С, а нагревание предпочтительно осуществлять в печи без циркуляции воздуха. Относительная влажность (ОВ) воздуха в такой печи не должна превышать примерно 60%. После этого температура в печи (а следовательно, температура материала) повышается и может составлять от 130 до 350 °С, что позволяет инициировать процесс отверждения (сшивания) полимерной матрицы. Процесс сшивания осуществляется с достаточно высокой скоростью и приводит к тому, что первоначально жидкий материал образует на поверхности субстрата твердую пленку ПАИ. Кроме того, на этой стадии из материала активно удаляются остатки растворителя и влага, образующаяся в результате процесса поликонденсации. Пленка достаточно легко и эффективно сушится при температуре

примерно 130–150 °С, а затем может относительно легко отделяться от субстрата даже вручную, либо с помощью других подходящих средств. При осуществлении окончательного отверждения удаленная с основания пленка может подвергаться деформации (растягиваться) на 0,5–150% при температуре из диапазона от 200 до 350 °С. В результате подобной вытяжки происходит ориентация пленки до определенной степени, снижается содержание в материале аморфной (неупорядоченной) фазы, а следовательно, и улучшаются некоторые свойства пленочного материала, такие как сопротивление материала излому и относительное удлинение материала при разрыве.

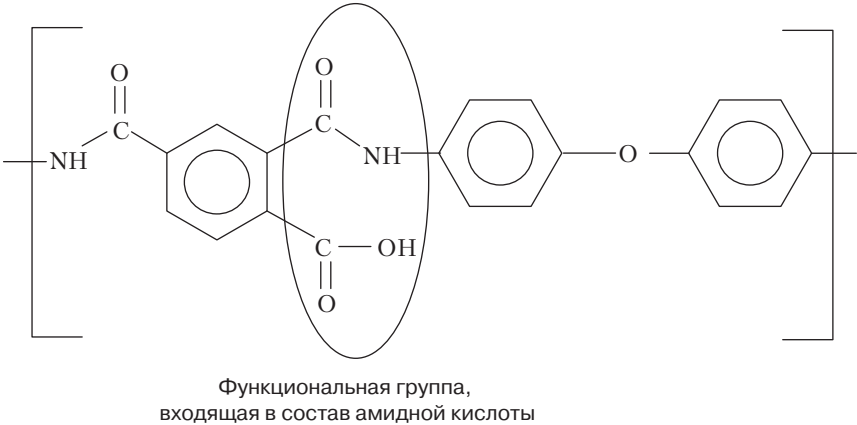


Рис. 7.4. Химическое строение полиамидной кислоты

Производители и торговые марки: материал *Torlon* компании *Solvay Advanced Polymers*.
Сферы применения материала: электрические разъемы, переключатели и реле, упорные шайбы и кольца, элементы шпоночных и шлицевых соединений, гнездо (седло) клапана, втулки и вкладыши, подшипники, изнашиваемые кольца, кулачки и эксцентрики, а также другие изделия, для которых очень важны прочностные характеристики при повышенной температуре и повышенная стойкость к изнашиванию (табл. 7.3 и 7.4, рис. 7.5–7.9).

Таблица 7.3. Значения коэффициента проницаемости различных газов через различные ПАИ при температуре 35 °С [2]

Полимерный образец	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)			
	Диоксид углерода (углекислый газ)	Метан	Кислород	Азот
ПАИ (ТМИ/ДФА) (<i>PAI (TMI/DPA)</i>)	17,3	0,7	4,3	1,1
ПАИ (ТМИ/ГЭА) (<i>PAI (TMI/HEA)</i>)	49,2	1,0	12,1	1,3
ПАИ (ТМИ/ТФА) (<i>PAI (TMI/TFA)</i>)	83,6	0,9	18,6	4,7
ПАИ (ТМИ/ЦДА) (<i>PAI (TMI/CDA)</i>)	101,1	1,1	22,8	4,2
ПАИ (ПМИ/ЦДА) (<i>PAI (PMI/CDA)</i>)	111,5	5,0	17,9	4,3

Строение указанных полимеров представлено в табл. 7.2.
Давление 2 бар.

Таблица 7.4. Значения коэффициента проницаемости различных газов через различные ПАИ при температуре 30 °С и давлении 1 атм [2]

Полимер	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)		
	Водород	Кислород	Азот
ПАФ (PAP)	2,7	0,1	0,0
ПАО (PAO)	25,0	1,1	0,2
ПАМ (PAM)	129,4	6,8	1,3
ПАД (PAD)	204,9	11,2	2,2
ПАТ (PAT)	1044,1	58,7	11,5

Строение указанных полимеров представлено в табл. 7.2.

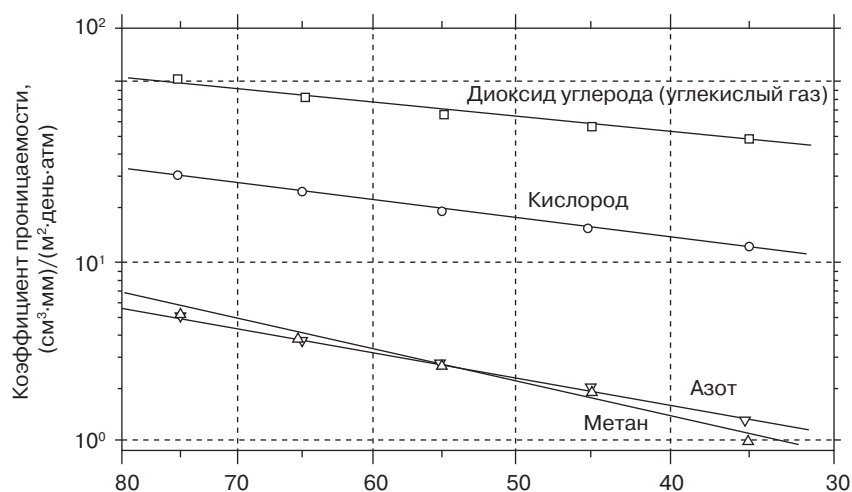


Рис. 7.5. Зависимость коэффициента проницаемости материала ПАИ (ТМИ/ГЭА) (*PAI (TMI/HEA)*) по отношению к различным газам от температуры, давление 2 бар [2]

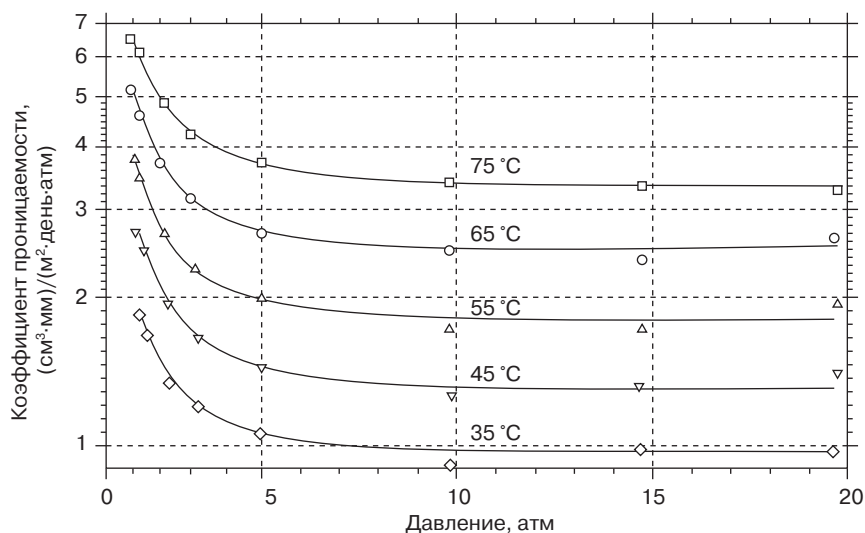


Рис. 7.6. Зависимость коэффициента проницаемости материала ПАИ (ТМИ/ГЭА) (*PAI (TMI/HEA)*) по отношению к азоту от давления и температуры [2]

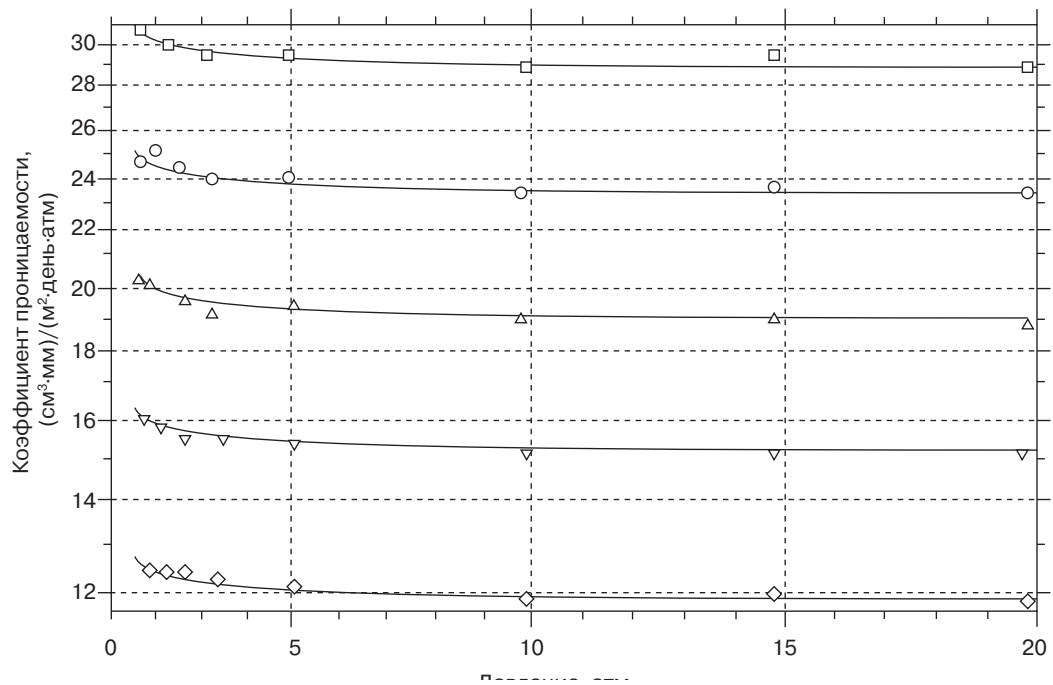


Рис. 7.7. Зависимость коэффициента проницаемости материала ПАИ(ТМИ/ГЭА) ($PAI(TMI/HEA)$) по отношению к кислороду от давления и температуры [2]

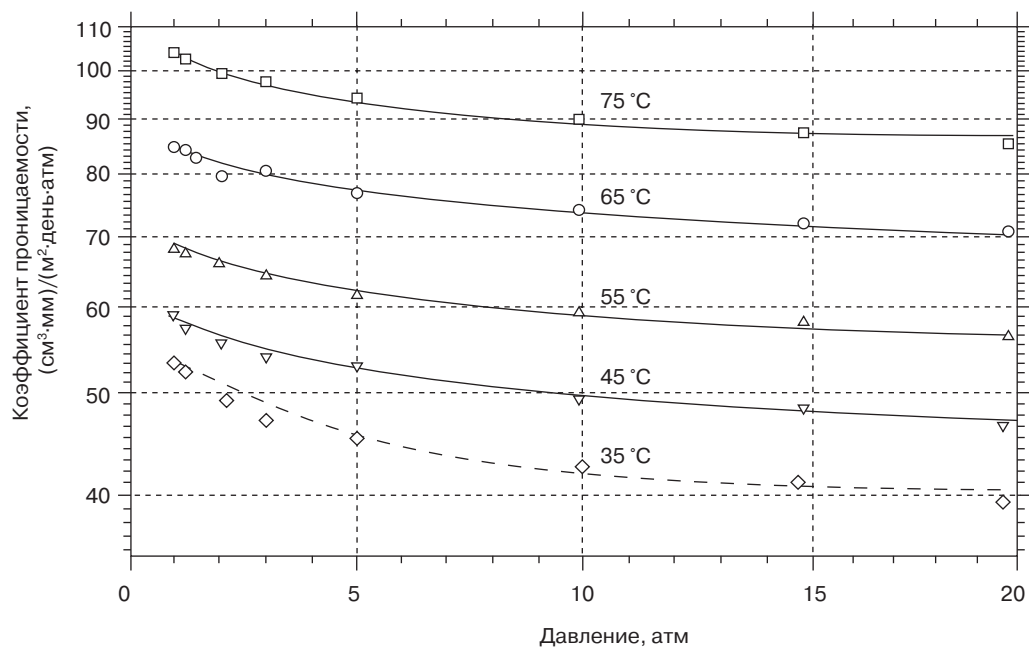


Рис. 7.8. Зависимость коэффициента проницаемости материала ПАИ (ТМИ/ГЭА) ($PAI(TMI/HEA)$) по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) от давления и температуры [2]

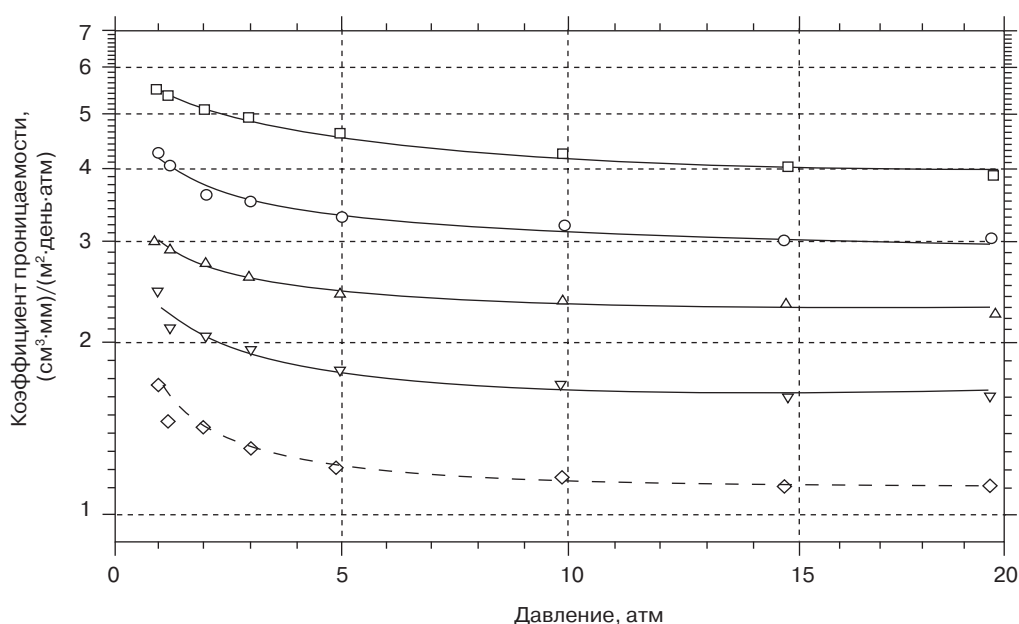


Рис. 7.9. Зависимость коэффициента проницаемости материала ПАИ (ТМИ/ГЭА) (*PAI (TMI/HEA)*) по отношению к метану от давления и температуры [2]

7.2. Полиэфиримид

Полиэфиримиды (ПЭИ) являются аморфными термопластичными конструкционными полимерными материалами. Термопластичные ПЭИ обладают высокой прочностью, термостойкостью и огнестойкостью, сопоставимой с характеристиками традиционных ПИ, но при этом достаточно легко подвергаются переработке (в расплаве), например, методом литья под давлением, напоминая такие полимерные материалы, как поликарбонат и АБС-пластик.

ПЭИ обладает рядом уникальных эксплуатационных характеристик, наиболее существенными из которых являются:

- превосходная стабильность размеров (формоустойчивость) даже в условиях повышенных температур и в нагруженном состоянии;
- прозрачность, несмотря на то что материал имеет немного желтоватый оттенок;
- хорошие оптические характеристики;
- очень высокие прочностные характеристики и высокое значение модуля упругости;
- повышенная теплостойкость (может длительное время эксплуатироваться в условиях повышенных температур);
- повышенная огнестойкость (низкая горючесть), что исключает необходимость дополнительного использования антипиренов;
- очень низкая степень выделения дыма и низкое значение предельного кислородного индекса (ПКИ,) согласно стандартам Национального бюро стандартов (*NBS*);
- хорошие диэлектрические свойства и повышенная диэлектрическая прочность;
- высокая стабильность размеров (формоустойчивость) в широком диапазоне температур;
- повышенная стойкость к действию УФ-излучения;

- материалы одобрены Управлением по контролю за продуктами и лекарствами (*FDA*) и могут использоваться при производстве изделий, контактирующих с пищевыми продуктами и фармацевтическими препаратами.

На практике обычно используется всего несколько различных типов ПЭИ. Химическое строение подобных ПЭИ представлено на рис. 7.10–7.14, на которых также указаны марки материалов подобного типа, которые выпускаются в промышленных масштабах. ПЭИ имеет *CAS*-номер 61128-46-9.

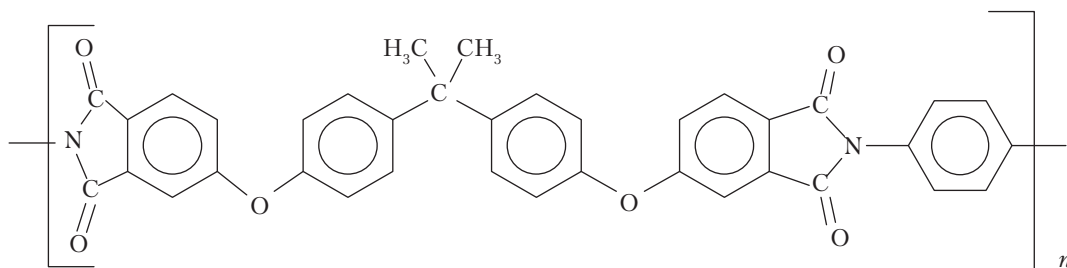


Рис. 7.10. Химическое строение ПЭИ БФАДА-ПФД (*BPADA-PPD*) (материал серии *Ultem 5000*)

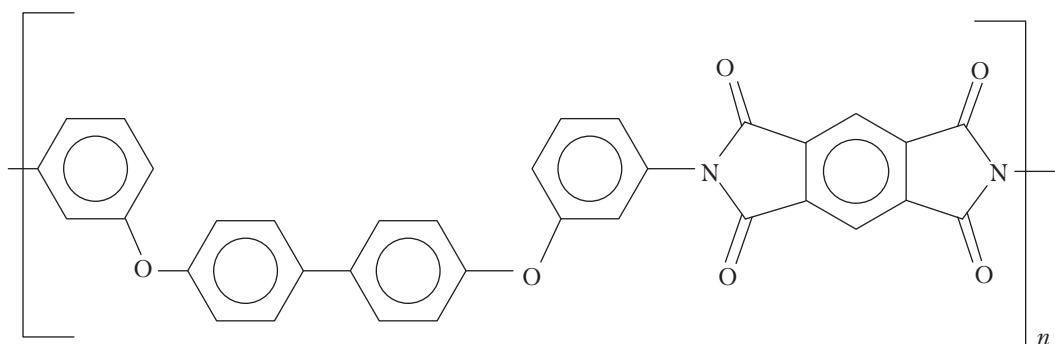


Рис. 7.11. Химическое строение ПЭИ на основе бисфенола, диамин и ПМДА (*PMDA*) (материалы серий *aurum*, *vespel TP-8000*)

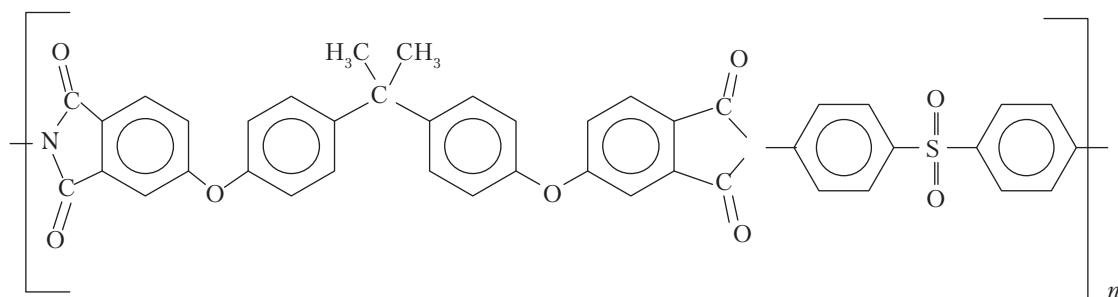


Рис. 7.12. Химическое строение полиэфиримид-сульфона БФАДА-ДДС (*BPADA-DDS*) (материал серии *Ultem XH6050*)

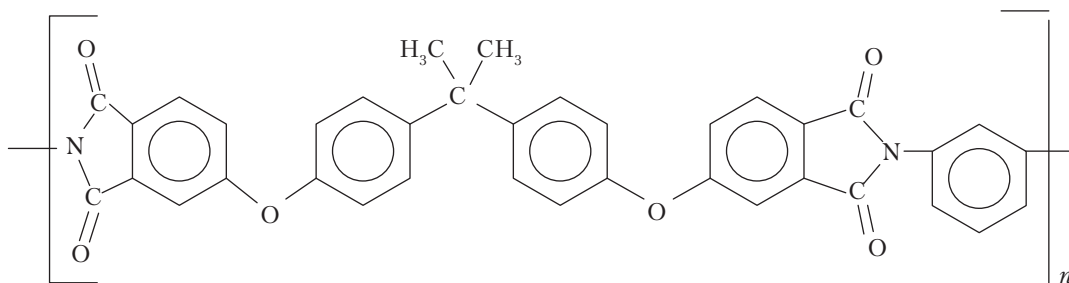


Рис. 7.13. Химическое строение ПЭИ БФАДА-МФД (*BPADA-MPD*) (материал серии *Ultem 1000*)

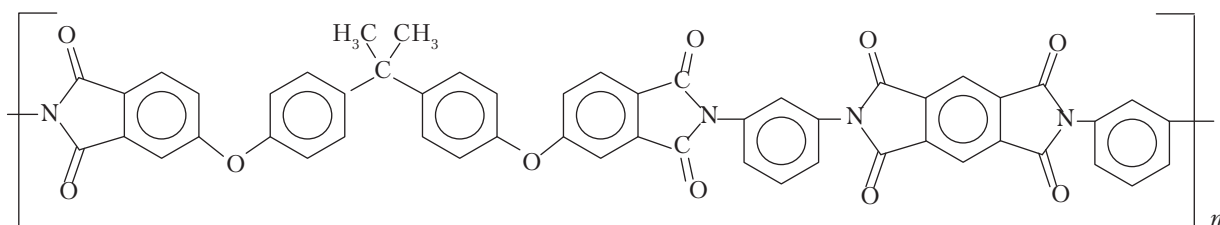


Рис. 7.14. Химическое строение сополиэфиримида БФАДА-ПМДА-МФД (*BPADA-PMDA-MPD*) (материал серии *Ultem 6000*)

При производстве большинства ПЭИ в качестве одного из мономеров, а именно диангирида кислоты, используется 4,4-бисфенол-А-диангидрид (БФАДА, *BPADA*), химическое строение которого представлено на рис. 7.15.

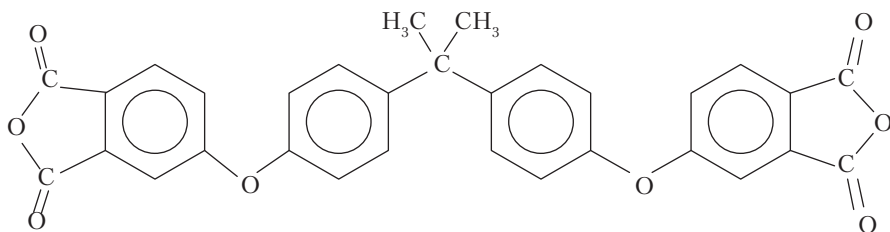


Рис. 7.15. Химическое строение мономера 4,4-бисфенол-А-диангидрида (БФАДА)

Помимо этого, при производстве ПЭИ могут использоваться и другие мономеры, некоторые примеры которых представлены на рис. 7.16.

Производители и торговые марки: материал *Ultem* компании *SABIC Innovative Polymers*.

Сферы применения пленок: гибкие (органические) печатные платы, высокотемпературные этикетки, электрическая изоляция, гнезда для интегральных схем (*IC*), автомобильные датчики, а также клеи-расплавы.

Пленки ПЭИ могут перерабатываться в изделия методом термоформования, однако следует учитывать, что перед переработкой пленки этого материала должны подвергаться тщательной сушке при температуре 300 F. В том случае, если такая сушка не будет проведена, то на получаемом из пленки изделии будут образовываться пузыри и вздутия. Температура формования изделий из ПЭИ колеблется от 245 до 275 °C. Пленки ПЭИ при таком процессе достаточно быстро охлаждаются, а поэтому станции нагрева и термоформования необходимо предусмотреть в одной и той же установке. Кроме того, рекомендуется осуществлять цикл формования с достаточно высокой скоростью. Пленка ПЭИ может достаточно легко декорироваться,

например, методом шелкографии (трафаретной печати) или тампопечати. Для декорирования пленок могут использоваться также методы флексографии или офсетной печати, однако такие методы применяются в очень ограниченном числе случаев, в частности, при нанесении печати на изделия достаточно простой формы. На такие пленки могут наноситься многокомпонентные краски (чернила), которые сушатся на воздухе и отверждаются под действием ультрафиолетового излучения. ПЭИ пленки обычно удовлетворяют самым высоким требованиям потребителей, и при этом могут использоваться в условиях практически стерильного производства. ПЭИ пленки могут подвергаться термосвариванию со многими другими материалами, и при этом для соединения материалов не требуется дополнительного применения адгезивов и клеев (табл. 7.5–7.8).

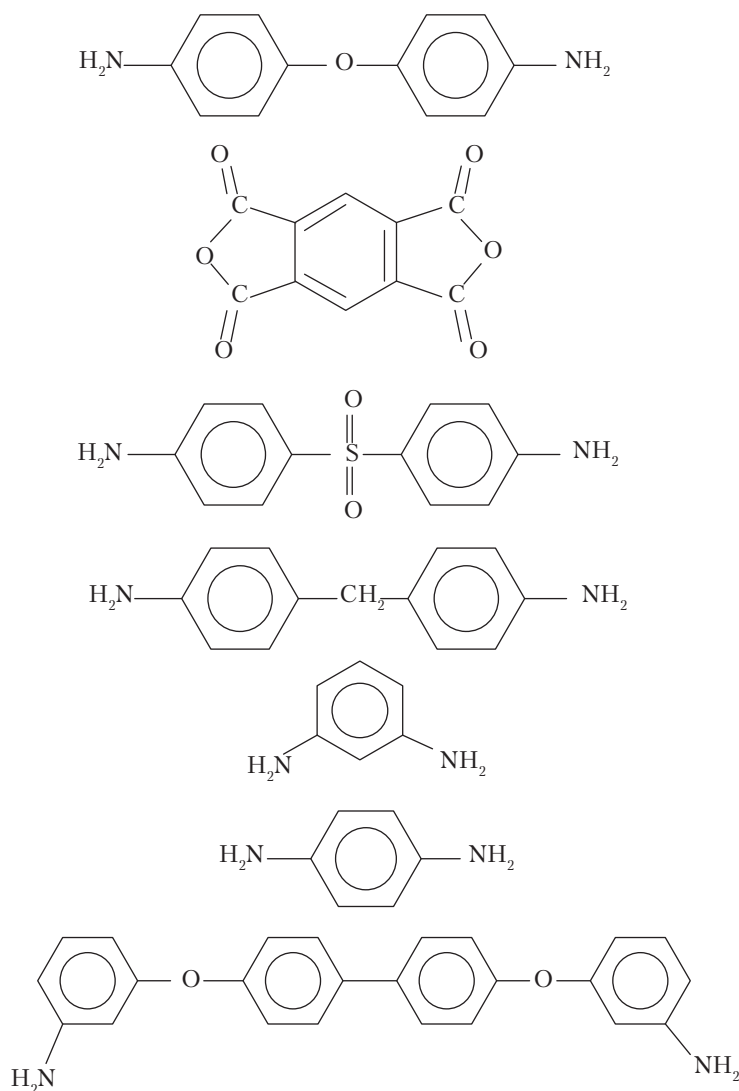


Рис. 7.16. Химическое строение мономеров, использующихся при производстве ПЭИ

Таблица 7.5. Свойства пленочных материалов марки *Ultem* компании *SABIC Advanced Plastics* [3]

Характеристика	Единицы измерения	1000В	5000В	XH6050В	WH217–WH9C287	Метод испытаний
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	3014	2857	2851	3790	ISO R527
Предел текучести	МПа	101	86	91	107	ISO R527
Относительное удлинение при пределе текучести	%	6,4	7,4	8,1	5,6	ISO R527
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	90	90	89	92	ISO R527
Относительное удлинение при пределе прочности	%	22	45	9,5	21	ISO R527
Прочность при начале разрыва	Н	18	18	16	—	IPC TM-650
Прочность при продолжении разрыва	Н	0,21	0,17	0,18	—	IPC TM-650
Стабильность размеров (формоустойчивость)	%	0,16	0,17	0,18	—	IPC TM-650
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 МГц	—	3,2	3,3	3,3	—	IPC TM-650
Коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь), 1 МГц	—	0,005	0,006	0,005	—	IPC TM-650
Объемное удельное сопротивление	Ом·см	2,1·10 ⁷	2,5·10 ⁸	6,4·10 ⁸	—	IPC TM-650
Поверхностное удельное сопротивление	Ом	6,4·10 ⁵	2,1·10 ⁵	7,9·10 ⁴	—	IPC TM-650
Коэффициент линейного термического расширения (в диапазоне от –100 °С до 200 °С)	Промилле (миллионная доля)/°С	47	48	46	—	IPC TM-650
Водопоглощение (в случае погружения в воду)	%	1,4	1,2	1,6	—	ASTM D-570
Коэффициент линейного расширения (в диапазоне относительной влажности (ОВ) от 0 до 100%)	Промилле (миллионная доля)/% (ОВ)	11	6,4	26	—	Метод компании SABIC
Огнестойкость по методу Лаборатории по технике безопасности США (UL)	VTM0	50–100 мкм	50–100 км	50–250 мкм	—	UL94
Диэлектрическая прочность (масло)	В/мил	5000	5300	4700	—	ASTM D149
Температура стеклования	°С	217	225	245	—	Метод ДМА

Все значения получены для пленок толщиной 50 мкм, а поэтому пользоваться ими стоит только после уточнения.

Таблица 7.6. Проницаемость по отношению к различным газам и водяным парам пленок ПЭИ марки *Tempalux* компании *Westlake Plastics* [4]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Диоксид углерода (углекислый газ)	67
Кислород	10
Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Вода	2,3

Таблица 7.7. Проницаемость по отношению к кислороду и водяным парам пленок ПЭИ марки *Ultem* 1000 компании *SABIC Innovative Plastics* при температуре 25 °C [5]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	14
Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Вода	3,0

Таблица 7.8. Проницаемость по отношению к различным газам мембран ПЭИ марок *Ultem* и *Extern XH* 1015 компании *SABIC Innovative Plastics* [6]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
	Материал марки <i>Extern</i>	Материал марки <i>Ultem</i>
Гелий	729	617
Диоксид углерода (углекислый газ)	215	87
Кислород	53	27
Азот	8,5	3,3
Метан	8,5	2,4

7.3. Полиимид

Полиимиды (ПИ) являются термостойкими (высокотемпературными) конструкционными полимерами, которые первоначально были разработаны специалистами компании *DuPont*. Полиимиды обладают уникальным сочетанием термостойкости (> 500 °C), механической и химической стойкости. Кроме того, подобные материалы обладают превосходными диэлектрическими характеристиками, а также характеризуются низким значением коэффициента линейного термического расширения. ПИ образуются из диаминов или диизоцианатов и диангидридов кислот, например из тех, которые представлены на рис. 7.16:

- ПИ могут получаться в результате взаимодействия диангидрида и диамина, и такой способ является наиболее распространенным методом получения подобных материалов. В результате такой реакции помимо основного продукта — полиимида — образуется также и побочный продукт — молекулы воды.
- ПИ могут получаться в результате взаимодействия диангидрида и диизоцианата. При подобном способе полимеризации помимо ПИ образуются также молекулы диоксида углерода.

Для получения ПИ другого типа, а соответственно, и с несколько отличными характеристиками, могут использоваться и другие диамины и другие диангидриды. В этом случае можно получить полимеры, структура которых представлена на рис. 7.17 (рис. 7.17 и 7.18).

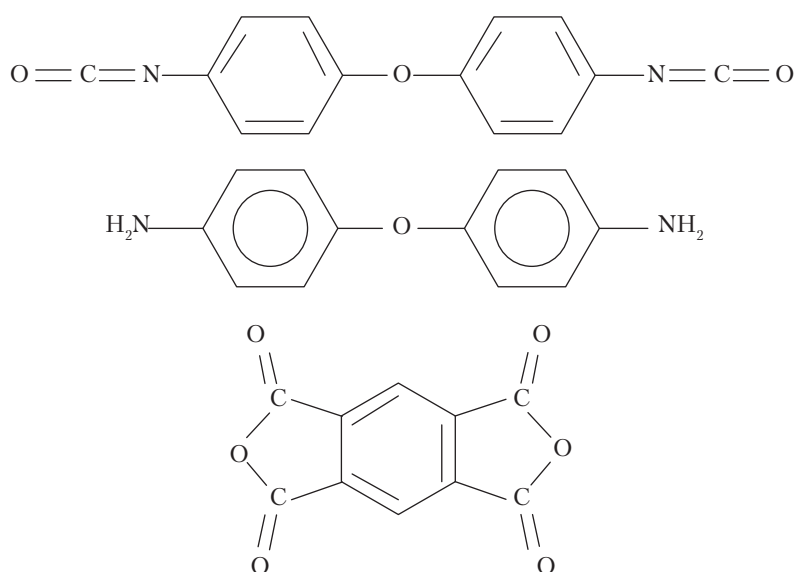


Рис. 7.17. Химическое строение мономеров, использующихся при производстве ПИ

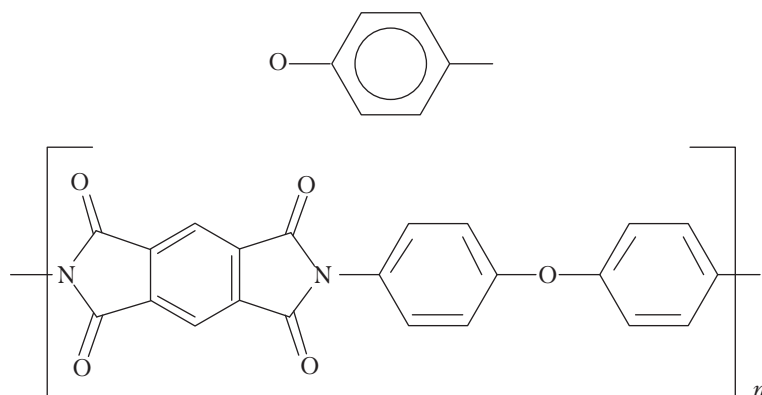


Рис. 7.18. Химическое строение типичного ПИ

Производители и торговые марки: материал *Kapton* компании *DuPont*, материалы *Upilex-S*, *FRALOCK CIRLEX* компании *UBE Industries*.

Сферы применения материала: изделия для аэрокосмической промышленности, гибкие печатные платы, нагревательные элементы для автомобилей, элементы со штриховыми кодами, липкая лента, электрическая изоляция, элементы систем безопасности, печатные платы, элементы громкоговорителей и динамиков, электронные соединительные компоненты высокой плотности, термостойкие (высокотемпературные) механические уплотнительные элементы, а также фотогальванические модули.

7.3.1. Материал *Kapton* компании *DuPont*

Существует несколько типов материалов, реализуемых под торговой маркой *Kapton*:

- Материал *Kapton* типа *HN* является пленкой, полученной только из ПИ. Подобные пленки могут эксплуатироваться в очень широком диапазоне температур от -269°C (-452°F)

до 400 °С (752 F). Пленки типа *HN* могут достаточно легко ламинироваться, металлизироваться, перфорироваться, подвергаться переработке методом термоформования, а также покрываться слоем адгезива. Компания предлагает своим клиентам пленки различной толщины, начиная от 7,5 мкм (0,3 мил), и заканчивая 125 мкм (5 мил).

- Материал *Kapton* типа *VN* также является пленкой, полученной только из ПИ. Подобные пленки обладают всеми теми же характеристиками, что и пленки из материала типа *HN*, но при этом еще и характеризуются превосходной стабильностью размеров (формоустойчивостью). Компания предлагает своим клиентам пленки типа *VN* различной толщины, начиная от 12,5 мкм (0,5 мил) и заканчивая 125 мкм (5 мил).

- Материал *Kapton* типа *FN* представляет собой пленку материала типа *HN*, которая с одной или обеих сторон покрывается слоем фторполимера *Teflon FEP*. Подобные пленки могут легко подвергаться термосвариванию, характеризуются повышенными барьерными свойствами по отношению к влаге, а также обладают превосходной химической стойкостью. Компания предлагает своим клиентам огромное множество пленок типа *FN* с различным соотношением толщины слоев ПИ и фторполимера (*Teflon FEP*).

- Материал *Kapton* типа *JP* является специфической пленкой, характеристики которой идеально подходят для того, чтобы перерабатывать ее методом термоформования. Пленки типа *JP* характеризуются более высоким значением относительного удлинения при разрыве. Толщина пленки 100*JP* составляет 25 мкм, пленки 200*JP* — 50 мкм, пленки 300*JP* — 75 мкм, а пленки 500*JP* — 125 мкм.

Вследствие того, что общая толщина пленок *Kapton* типа *FN* определяется толщиной полиимидной пленки и фторполимерного покрытия (при этом следует понимать, что можно подобрать огромное множество сочетаний различных значений толщины отдельных слоев), то при обозначении таких пленок используется номер пленки (для полимерных пленок 1 номер соответствует толщине 0,01 мил). Для таких пленок используется система обозначения с тремя цифрами — средняя цифра в подобном обозначении соответствует номинальной толщине базовой пленки *Kapton*. Первая и третья цифра указывает на номинальную толщину покрытия фторполимера *Teflon FEP*, которое наносится на полиимидную пленку. В таких обозначениях цифра 9 соответствует толщине слоя в 13 мкм, в то время как цифра 6 соответствует толщине слоя в 2,5 мкм. Так, например, материал с обозначением 120*FN*616 имеет номер 120 (толщина пленки), и в этой системе в качестве основания используется полиимидная пленка толщиной 25 мкм, на которую с обеих сторон наносится покрытие фторполимера *Teflon* толщиной 2,5 мкм (табл. 7.9).

Таблица 7.9. Структура многослойных полиимидных пленок марки *Kapton* типа *FN* компании *DuPont*[11]

Обозначение пленки	Структура пленки (толщина слоев), мкм		
	Фторполимер	ПИ марки <i>Kapton HN</i>	Фторполимер
Материал 120 <i>FN</i> 616	2,5	25,4	2,5
Материал 150 <i>FN</i> 019	—	25,4	12,7
Материал 200 <i>FN</i> 919	12,7	25,4	12,7
Материал 200 <i>FN</i> 011	—	25,4	25,4
Материал 250 <i>FN</i> 029	—	50,8	12,7
Материал 300 <i>FN</i> 021	—	50,8	25,4
Материал 300 <i>FN</i> 929	12,7	50,8	12,7
Материал 400 <i>FN</i> 022	—	50,8	50,8
Материал 500 <i>FN</i> 131	25,4	76,2	25,4

Кроме того, компания предлагает своим клиентам также несколько специальных марок высококачественных полиимидных гибких пленок марки *Kapton* с повышенными эксплуатационными характеристиками, которые могут использоваться в качестве основания для фотогальванических элементов (табл. 7.10–7.18 и рис. 7.19–7.43):

- материал *Kapton PV9101*;
- материал *Kapton PV9102*;
- материал *Kapton PV9103*.

Таблица 7.10. Физические свойства полиимидной пленки марки *Kapton* типа 100 HN компании *DuPont*, толщина пленки 25 мкм [11]

Физические свойства и характеристики	23 °C	200 °C	Метод испытаний
Предел прочности при растяжении, МПа	231	139	ASTM D-882-91, метод A*
Предел текучести при величине относительного удлинения 3%, МПа	69	41	ASTM D-882-91
Величина напряжений при величине относительного удлинения 5%, МПа	90	61	ASTM D-882-91
Удлинение при разрыве (критическое или предельное удлинение), %	72	83	ASTM D-882-91
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,5	2,0	ASTM D-882-91
Ударная вязкость, Н·см	78	—	Метод пневматического испытания компании <i>DuPont</i>
Сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ), циклы	285 000	—	ASTM D-2176-89
Прочность при продолжении разрыва (по Элмендорфу), Н	0,07	—	ASTM D-1922-89
Прочность при начале разрыва (по Грэйвсу), Н	7,2	—	ASTM D-1004-90
Плотность, г/см ³ или г/мл	1,42	—	ASTM D-1505-90
Кинетический коэффициент трения (пленка/пленка)	0,48	—	ASTM D-1894-90
Статический коэффициент трения (коэффициент трения покоя) (пленка/пленка)	0,63	—	ASTM D-1894-90
Показатель преломления (D-линия натрия)	1,70	—	ASTM D-542-90
Коэффициент Пуассона	0,34	—	В среднем три образца растягивались до величины относительной деформации 5, 7 и 10%
Срок службы при циклическом воздействии изгибающей нагрузки в условиях пониженных температур	Подходящий	—	IPC TM-650, метод 2.6.18

*Размер образца: 25×150 мм (1×6 дюйма); расстояние между зажимами: 100 мм (4 дюйма); скорость перемещения зажима (скорость растяжения): 50 мм/мин (2 дюйма/мин); термин «предельное» относится к величине прочности (напряжений) или относительного удлинения образца, измеренной при его разрушении (разрыве).

Таблица 7.11. Теплофизические свойства пленочного материала марки *Kapton* типа 100 *HN* компании *DuPont*, толщина пленки 25 мкм [11]

Теплофизические (термические) свойства	Стандартные значения	Условия испытания	Метод испытаний
Точка плавления (температура размягчения)	Отсутствует	Отсутствуют	ASTM E-794-85 (1989)
Коэффициент линейного тер- мического расширения	20 промилле (мил- лионная доля)/°C	В диапазоне темпера- тур от –14 до 38 °C	ASTM D-696-91
Коэффициент теплопроводности			
Вт/(м·K)	0,12	296 K	ASTM F-433-77 (1987)
кал/(см·с·°C)	2,87·10 ⁴	23°C	
Другие свойства			
Удельная теплоемкость, Дж/(г·K)	1,09	Дифференциальная калориметрия	—
Воспламеняемость (горючесть)	94 V-0 (ПВ-0)	—	UL-94 (2-8-85)
Усадка, %	0,17	30 мин при температу- ре 150 °C	IPC TM-650, ме- тод 2.2.4A
	1,25	120 мин при темпера- туре 400 °C	ASTM D-5214-91
Термосвариваемость	Не подвергается термосвариванию	—	—
ПКИ, %	37	—	ASTM D-2863-87
Прочность сварного соедине- ния	Подходящая	—	IPC TM-650, ме- тод 2.4.13A
Степень образования дыма (дымность)	DM ≤ 1	Дымовая камера На- ционального бюро стандартов (NBS)	NFPA-258

Таблица 7.12. Физические и теплофизические свойства пленочного материала марки *Kapton* типа *VN* компании *DuPont* [11]

Характеристика	Толщина пленки, мкм				Метод испытаний
	25	50	75	125	
Предел прочности при растяжении, МПа	231	234	231	231	<i>ASTM D-882-91</i>
Удлинение при разрыве (критическое или предельное удлинение), %	72	82	82	82	<i>ASTM D-882-91</i>
Прочность при продолжении разрыва (по Элмендорфу), Н	0,07	0,21	0,38	0,58	<i>ASTM D-1922-89</i>
Прочность при начале разрыва (по Грэйвсу), Н	7,2	16,3	26,3	46,9	<i>ASTM D-1004-90</i>
Сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ), ·10 ³ циклов	285	55	6	5	<i>ASTM D-2176-89</i>
Плотность, г/см ³ или г/мл	1,42	1,42	1,42	1,42	<i>ASTM D-1505-90</i>
Воспламеняемость (горючесть)	94 V-0 (ПВ-0)	94 V-0 (ПВ-0)	94 V-0 (ПВ-0)	94 V-0 (ПВ-0)	<i>UL-94</i> (2-8-85)
Усадка, %, 30 мин при температуре 150 °C	0,03	0,03	0,03	0,03	<i>IPC TM-650</i> , метод 2.2.4A
ПКИ, %	37	43	46	45	<i>ASTM D-2863-87</i>

Таблица 7.13. Физические свойства полиимидных пленок марки *Kapton* компании *DuPont** [11]

Характеристика	Материал 120FN616	Материал 150FN019	Материал 250FN029
Предел прочности при растяжении, МПа			
23 °С	207	162	200
200 °С	121	89	115
Предел текучести при величине относительного удлинения 3%, МПа			
23 °С	61	49	58
200 °С	42	43	36
Напряжения при величине относительного удлинения 5%, МПа			
23 °С	79	65	76
200 °С	53	41	48
Удлинение при разрыве (критическое или предельное удлинение), %			
23 °С	75	70	85
200 °С	80	75	110
Модуль упругости при растяжении, ГПа			
23 °С	2,48	2,28	2,62
200 °С	1,62	1,14	1,38
Другие свойства			
Ударная вязкость при температуре 23 °С, Н·см	78	68,6	156,8
Прочность при продолжении разрыва (по Элмендорфу), Н	0,08	0,47	0,57
Прочность при начале разрыва (по Грэйвсу), Н	11,8	11,5	17,8
Содержание полиимида (ПИ), %масс.	80	57	73
Содержание фторполимера, %масс.	20	43	27
Плотность, г/см ³ или г/мл	1,53	1,67	1,57

*Использованы те же методы испытаний, которые указаны в табл. 7.10.

Таблица 7.14. Физические и теплофизические свойства полиимидных пленок *Kapton* компании *DuPont*, которые могут использоваться при производстве фотогальванических элементов [7–9]

Свойства	PV9101	PV9102	PV9103
Толщина, мкм	50	38	25
Предел прочности при растяжении, НЭ/ПН, МПа, при температуре 25 °С, стандарт ASTM D-882	360/380	390/470	280/330
Относительное удлинение при разрыве, НЭ/ПН, %, при температуре 25 °С, стандарт ASTM D-882	70/60	75/55	60/40
Модуль упругости, НЭ/ПН, ГПа, при температуре 25 °С, стандарт ASTM D-882	5,8/6,3	5,8/7,6	4,5/5,5
Коэффициент линейного термического расширения, НЭ/ПН, промилле (миллионная доля)/°С, в диапазоне температур 50–350 °С (получено методом ТМА, первая величина получена при нагреве от комнатной температуры до 450 °С, вторая величина — при нагреве от комнатной температуры до 500 °С), скорость нагрева 10 °С/мин*	14/8	15/4	14/4
T_g , °С, получено методом ДМА (нагрев от комнатной температуры до 500 °С со скоростью 5 °С/мин) по пику $\text{tg } \delta$ *	370	370	375
Диэлектрическая прочность (постоянный ток), В/мкм, скорость увеличения напряжения 500 В/с, электрод размером 6,3 мм	470	552	560

Таблица 7.14, окончание

Свойства	PV9101	PV9102	PV9103
Влагопоглощение, %, при погружении в воду на 24 ч при температуре 25 °С	1,7	1,7	2,3
Модуль упругости, НЭ, ГПа, получено методом ДМА при температуре 450 °С (нагрев от комнатной температуры до 500 °С со скоростью 5 °С/мин)	0,4	0,3	0,2
Скорость потери массы в изотермических условиях, %, получено методом ТГА при температуре 500 °С, скорость нагрева примерно 30 мин*	< 1	< 1	< 1

*При определении коэффициента линейного термического расширения, температуры стеклования ($T_{ст}$), модуля упругости при повышенной температуре и скорости потери массы в изотермических условиях испытания проводятся в среде азота.

Таблица 7.15. Физические свойства полиимидных пленок марки *Kapton* типа *JP* компании *DuPont* [10]

Характеристика	100JP	200JP	300JP	500JP	500HA	Метод испытаний
Предел прочности при растяжении, МПа						ASTM D-882
23 °С	199	210	216	197	172	
200 °С	101	112	105	97	103	
Предел текучести при величине относительного удлинения 3%, МПа						ASTM D-882
23 °С	75	73	79	69	66	
200 °С	38	39	32	29	33	
Напряжения при величине относительного удлинения 5%, МПа						ASTM D-882
23 °С	101	99	104	96	15	
200 °С	50	50	48	43	7	
Удлинение при разрыве (критическое или предельное удлинение), %						ASTM D-882
23 °С	89	99	115	120	115	
200 °С	142	148	155	170	126	
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), МПа						ASTM D-882
23 °С	2841	2827	2792	2551	2758	
200 °С	1413	1517	1296	1193	1407	
Другие свойства						
Плотность, г/см ³ или г/мл	1,3973	1,4001	1,3997	1,3999	1,4170	ASTM D-1505
Коэффициент термического линейного расширения, промилле (миллионная доля)/°С	41	41	41	41	47	ASTM D- 696
Стабильность размеров (формоустойчивость), НЭ/ПН						
При температуре 400 °С	—	—	2,34/1,89	2,78/2,10	2,66/2,22	ASTM D-5214
При температуре 250 °С	0,18/0,13	0,30/0,24	0,24/0,20	0,31/0,22	0,28/0,16	

Таблица 7.16. Проницаемость по отношению к различным газам материала *Kapton* компании *DuPont* при температуре 23 °С (73 F) и относительной влажности (ОВ) 50% [11]

Газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Диоксид углерода (углекислый газ)	17
Кислород	10
Водород	100
Азот	2
Гелий	163

Метод испытаний: стандарт *ASTM D-1434*.

Таблица 7.17. Проницаемость по отношению к водяным парам материала *Kapton* компании *DuPont* [11]

Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
1,35

Метод испытаний: стандарт *ASTM E-96-92*.

Таблица 7.18. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок *Kapton* компании *DuPont*, покрытых слоем фторопласта [11]

Характеристика	Материал 120FN616	Материал 150FN019	Материал 400FN022	Материал 200FWR919
Толщина пленки со структурой фтор-полимер/полиимид/фторполимер (г·мм)/(м ² ·день)	2,5/25,4/2,5	0/25,4/12,7	0/50,8/50,8	12,7/25,4/12,7
	0,53	0,37	0,24	0,43

Метод испытаний: стандарт *ASTM E96*.

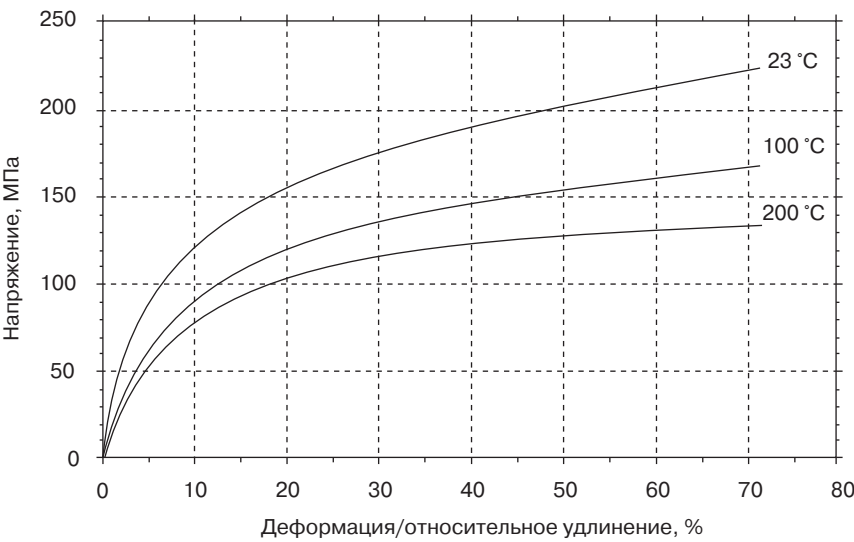


Рис. 7.19. Кривая зависимости напряжений от относительного удлинения (деформационная кривая) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм [11]

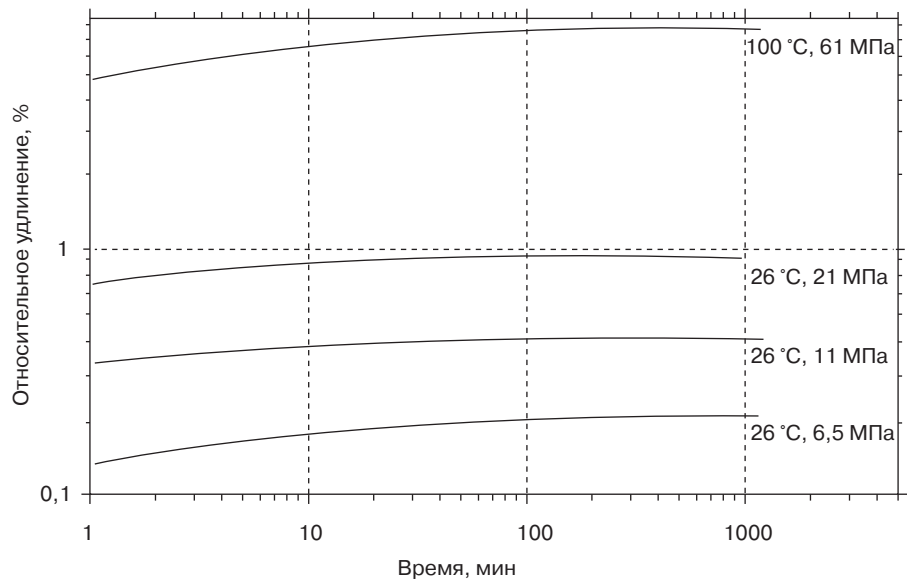


Рис. 7.20. Кривая ползучести под действием растягивающих напряжений полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм [11]

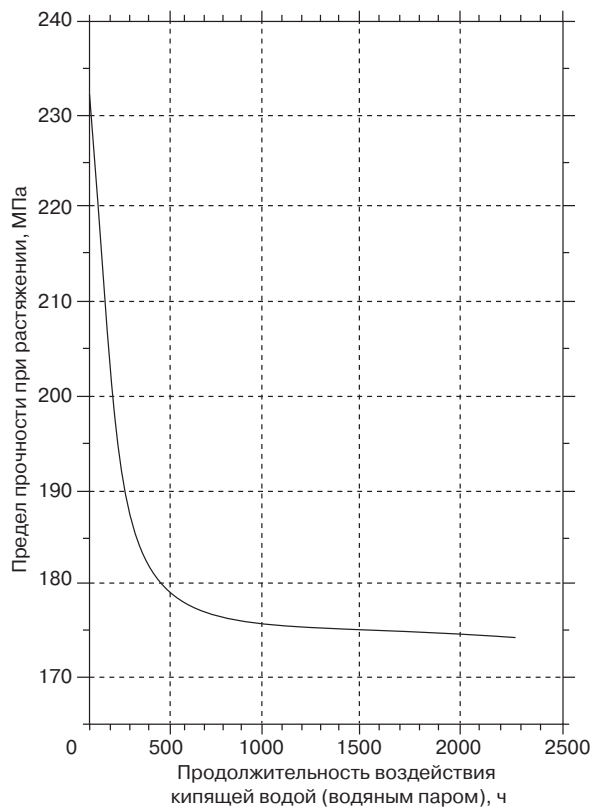


Рис. 7.21. Предел прочности полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм после воздействия на пленку кипящей водой (при температуре 100 °C) [11]

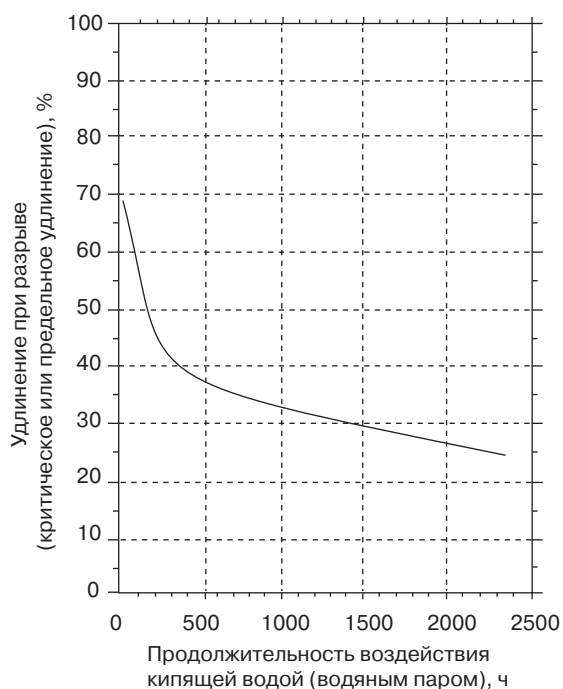


Рис. 7.22. Значения относительного удлинения при разрыве (критического или предельного удлинения) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм после воздействия на пленку кипящей водой (при температуре 100 °C) [11]

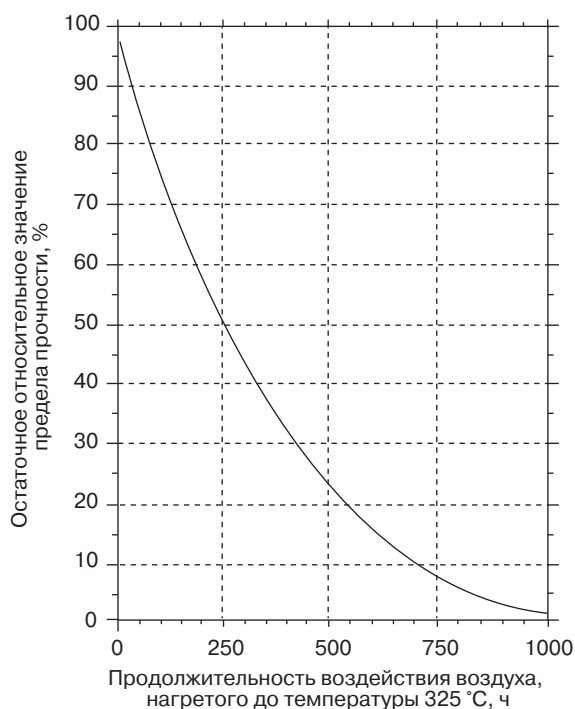


Рис. 7.23. Предел прочности полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм после старения ее в среде воздуха, нагретого до температуры 325 °C [11]

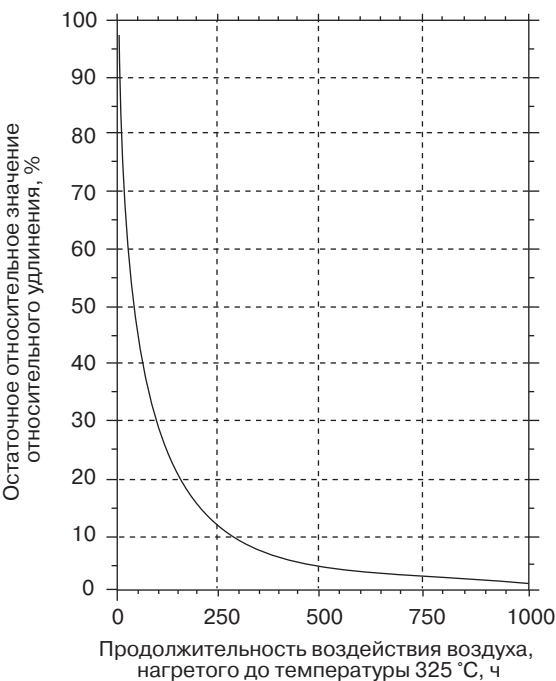


Рис. 7.24. Величина относительного удлинения полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм после старения ее в среде воздуха, нагретого до температуры 325 °С [11]

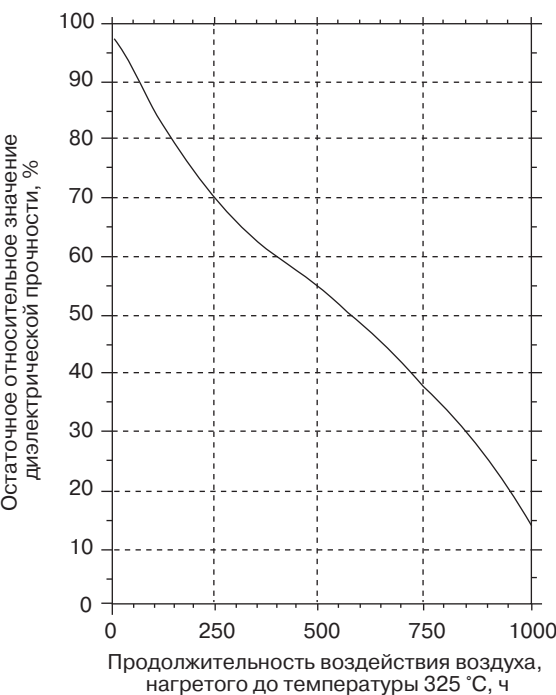


Рис. 7.25. Величина диэлектрической прочности полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм после старения ее в среде воздуха, нагретого до температуры 325 °С [11] (метод испытания — *UL-746B*)

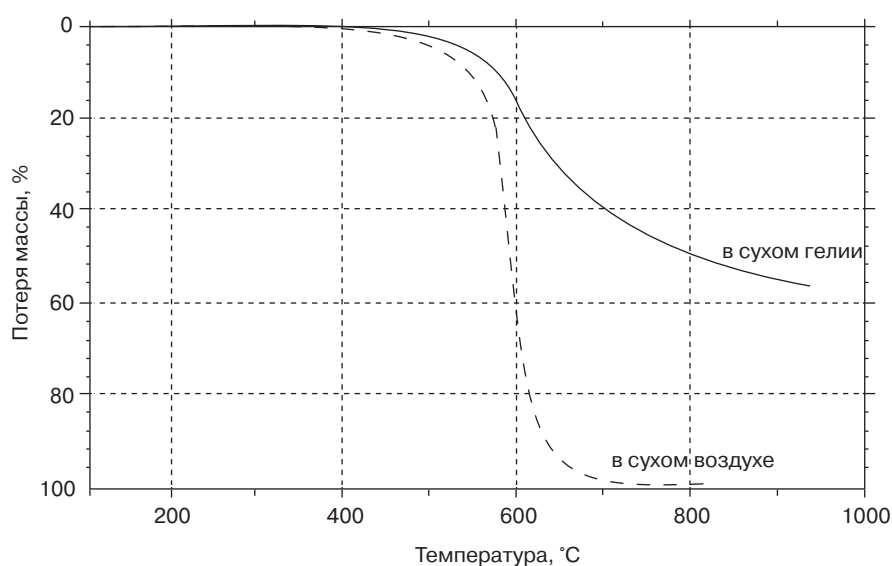


Рис. 7.26. Кривая зависимости величины потери массы полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм от температуры [11]

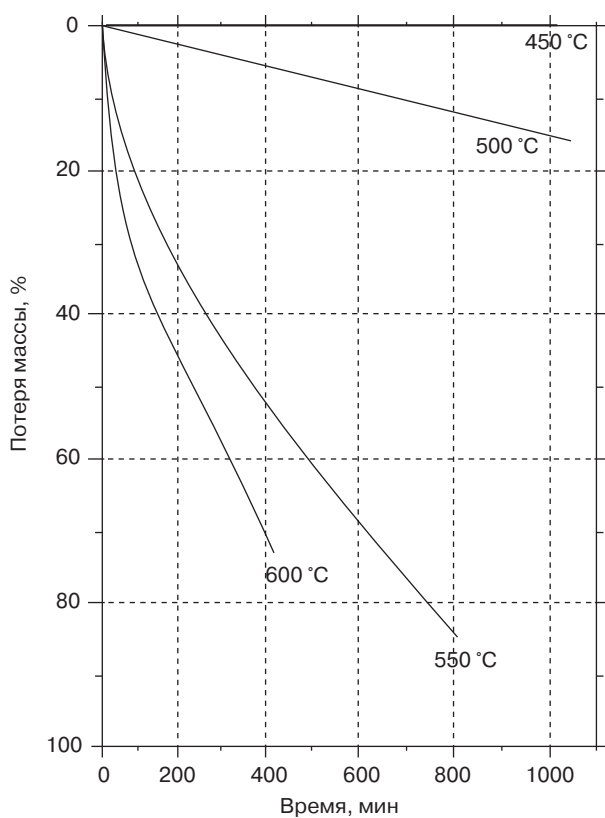


Рис. 7.27. Кривая изотермической потери массы (при различных значениях температуры) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм в среде сухого гелия [11]

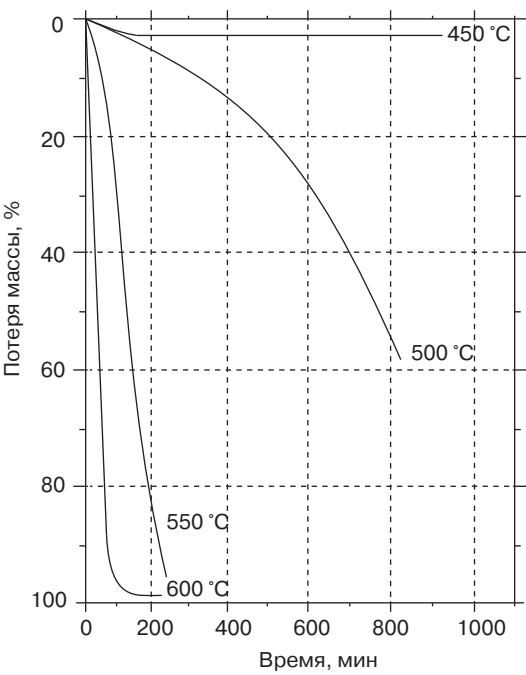


Рис. 7.28. Кривая изотермической потери массы (при различных значениях температуры) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм в среде сухого воздуха [11]

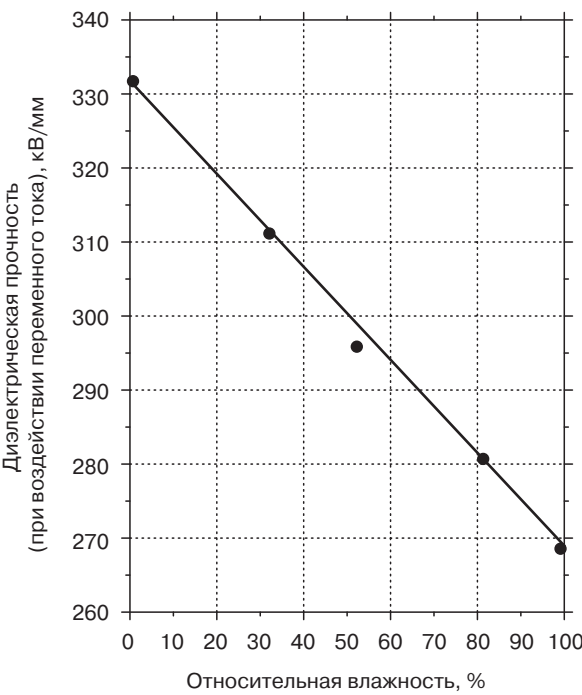


Рис. 7.29. Зависимость диэлектрической прочности (при воздействии переменного тока) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм при температуре 23 °C от величины относительной влажности (ОВ) [11]

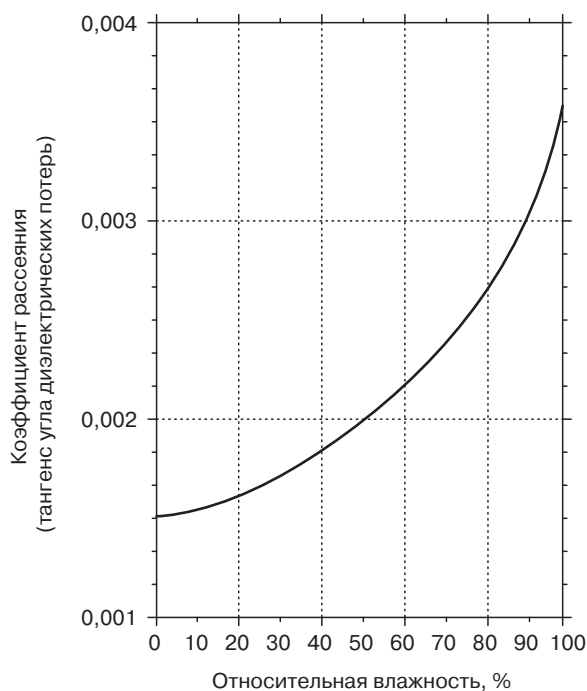


Рис. 7.30. Зависимость коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм при температуре 23 °С от величины относительной влажности (ОВ) [11]

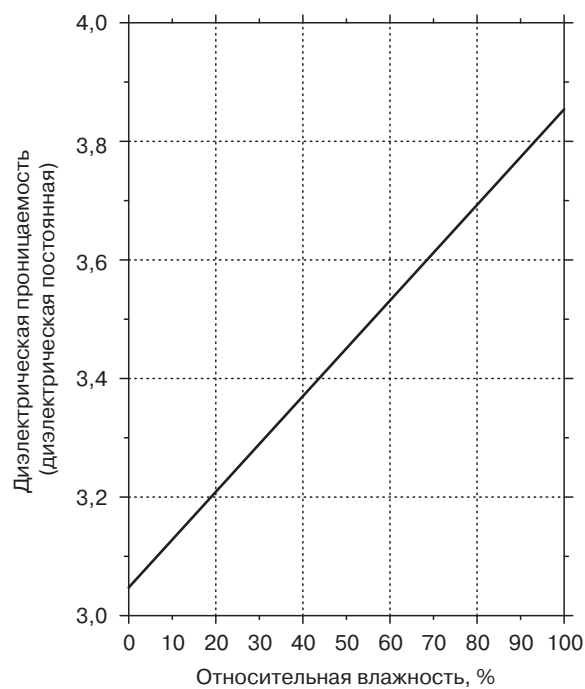


Рис. 7.31. Зависимость диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм при температуре 23 °С от величины относительной влажности (ОВ) [11]

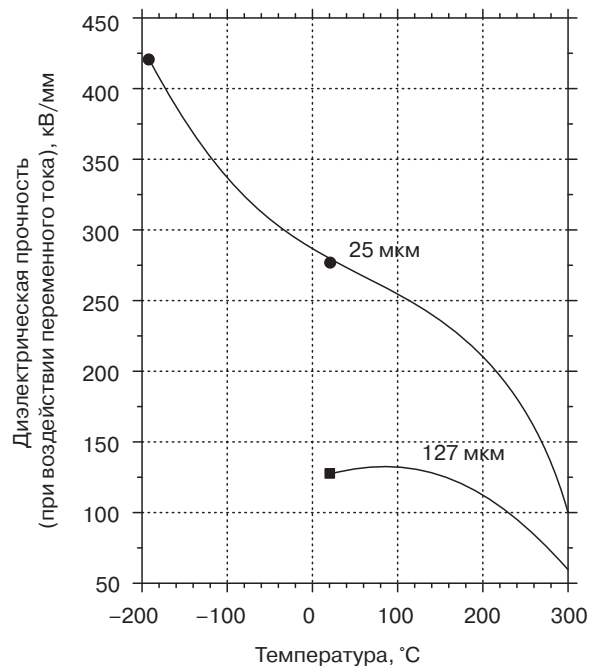


Рис. 7.32. Зависимость диэлектрической прочности (при воздействии переменного тока) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм от температуры [11]

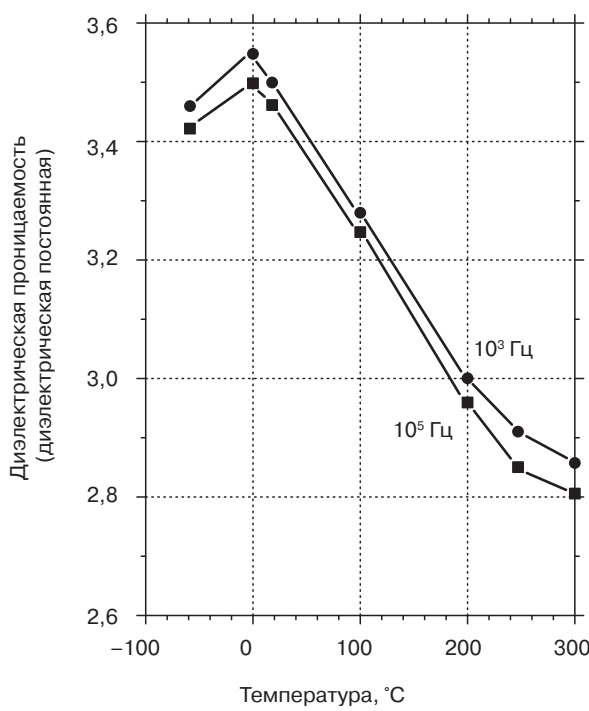


Рис. 7.33. Зависимость диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм от температуры [11]

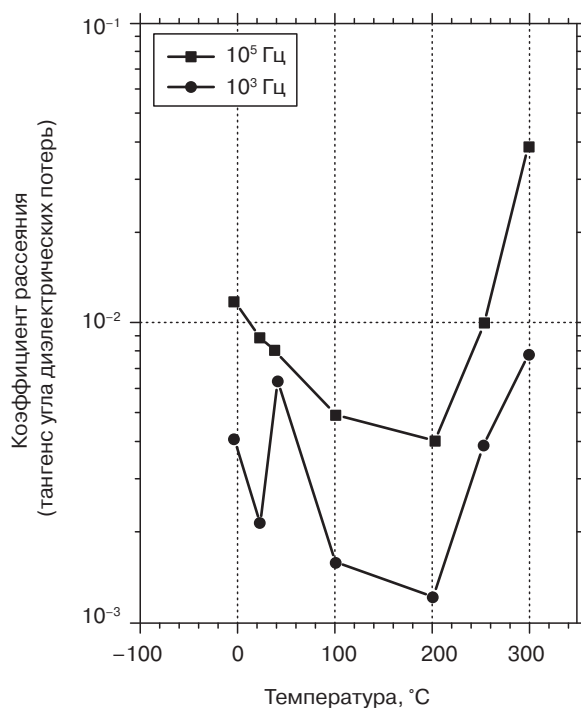


Рис. 7.34. Зависимость коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм от температуры [11]

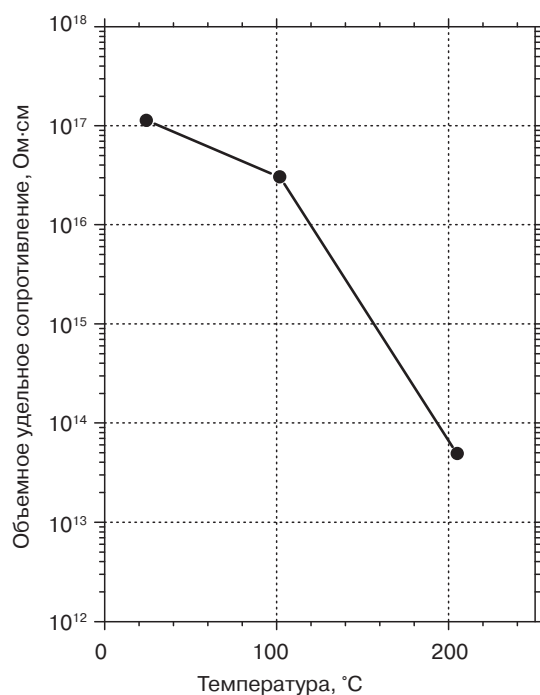


Рис. 7.35. Зависимость объемного удельного сопротивления полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм от температуры [11]

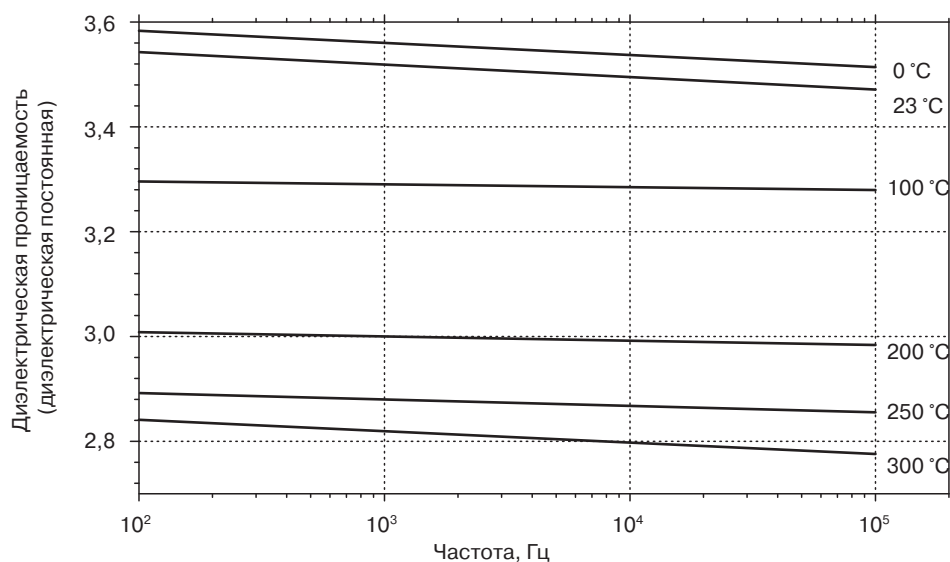


Рис. 7.36. Зависимость диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм при различных значениях температуры от частоты [11]

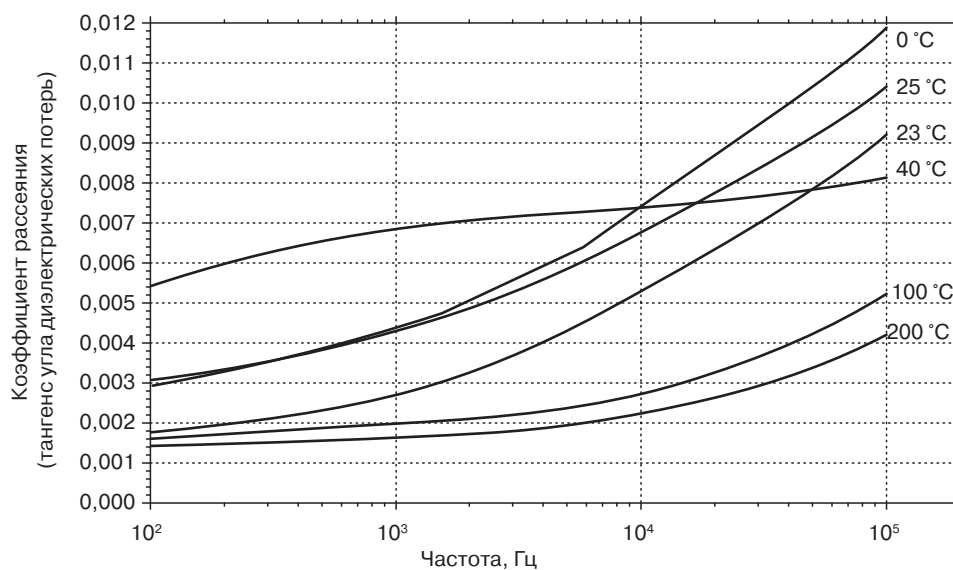


Рис. 7.37. Зависимость коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 25 мкм при различных значениях температуры от частоты [11]

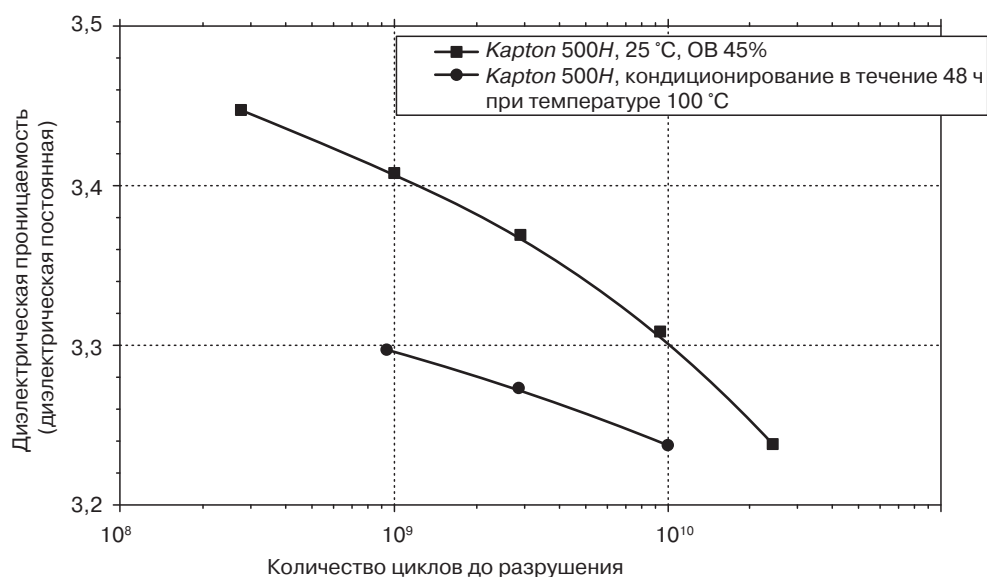


Рис. 7.38. Зависимость диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 125 мкм от частоты [11]

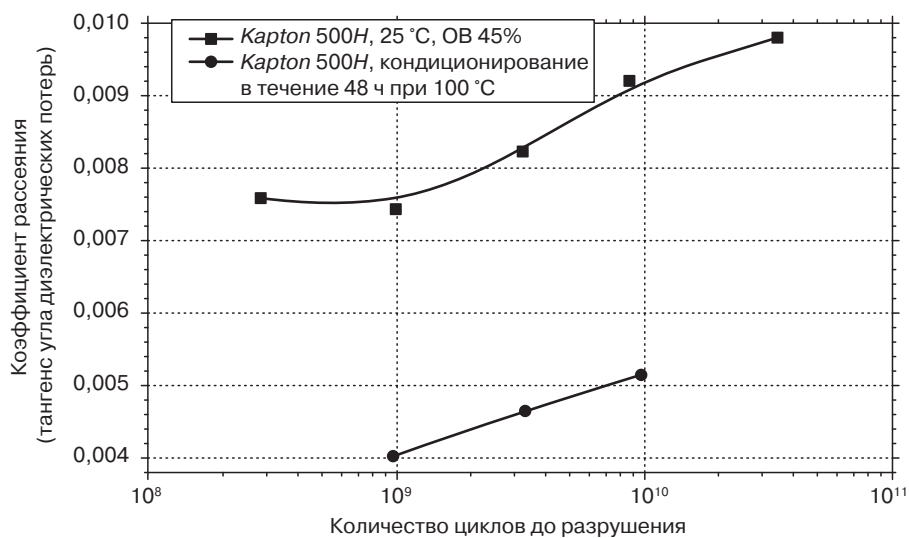


Рис. 7.39. Зависимость коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* толщиной 125 мкм от частоты [11]

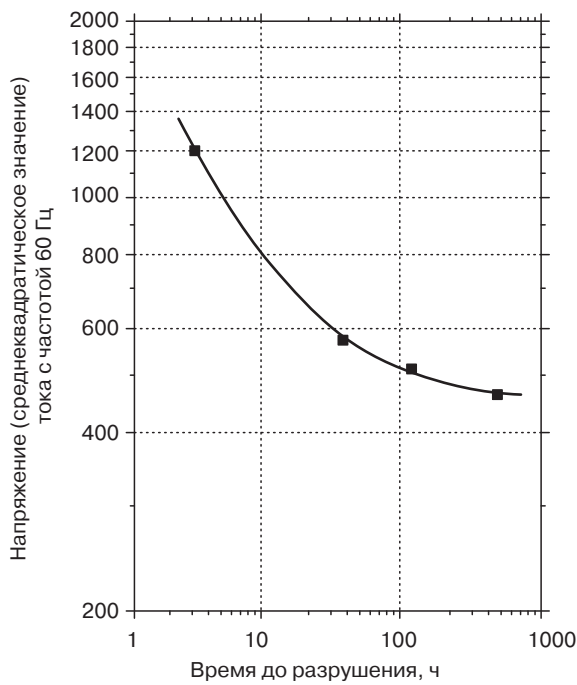


Рис. 7.40. Срок службы полиимидной пленки *Kapton* типа *HN* компании *DuPont* в зависимости от напряжения [11]

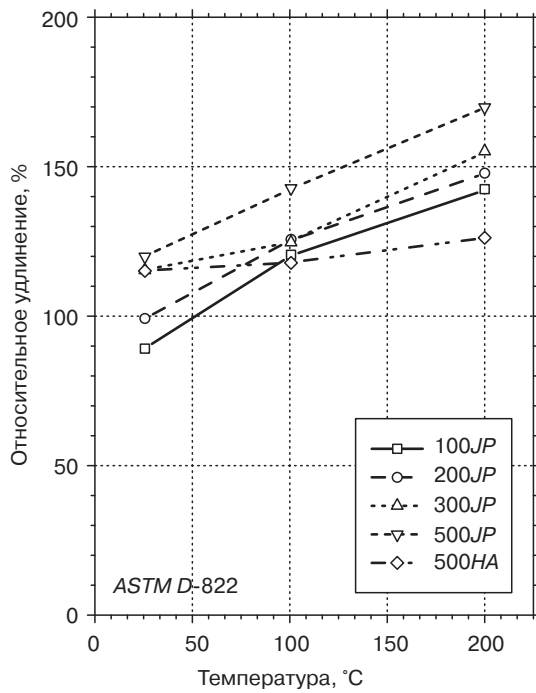


Рис. 7.41. Зависимость величины относительного удлинения при разрыве пленок *Kapton* типа *JP* компании *DuPont* от температуры [10]

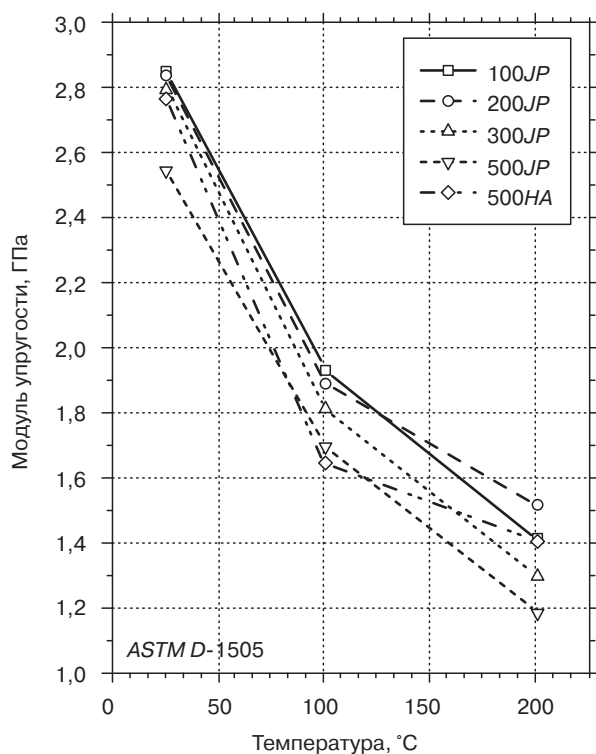


Рис. 7.42. Зависимость величины модуля упругости пленок *Kapton* типа *JP* компании *DuPont* от температуры [10]

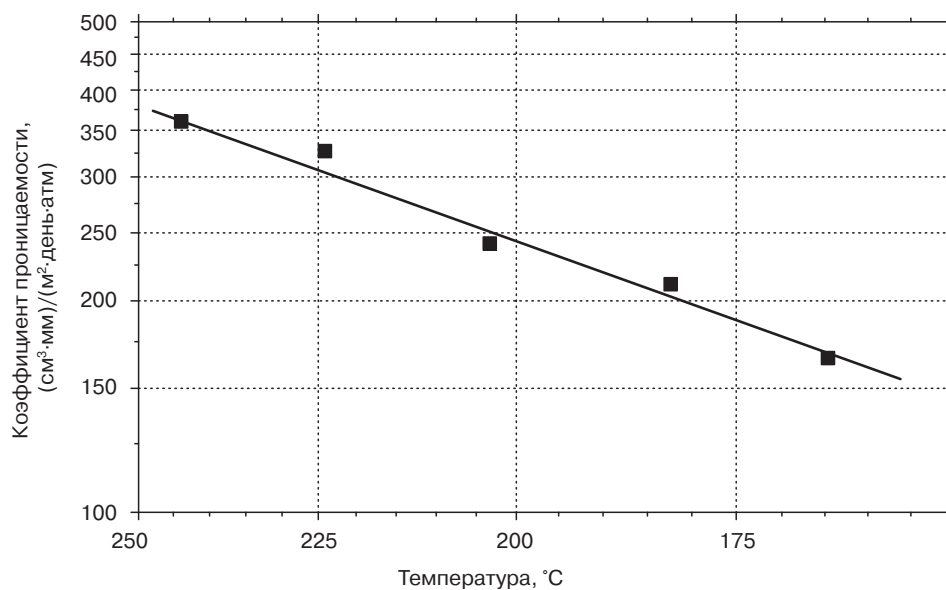


Рис. 7.43. Зависимость величины коэффициента проницаемости пленок *Kapton* компании *DuPont* по отношению к кислороду от температуры [15]

7.3.2. Полиимидные пленки *Upilex* компании *UBE Industries*

Указанная компания выпускает три типа полиимидных пленок, которые реализуются под торговой маркой *Upilex*:

- Пленки *Upilex-S* — это полиимидные (ПИ) пленки с превосходными механическими характеристиками. Пленки *Upilex-S* широко используются в промышленности при производстве изделий, для которых необходимо обеспечить очень высокую надежность, например печатных плат высокой плотности.
- Пленки *Upilex-RN* — это полиимидные пленки, которые характеризуются очень хорошей перерабатываемостью (в частности методами штамповки и тиснения). Такие пленки используются при изготовлении изделий, характеризующихся очень высокой стойкостью к действию факторов окружающей среды.
- Пленки *Upilex-VT* — это полиимидные пленки, которые очень легко подвергаются термосвариванию. Получаются они по той же технологии, которая используется для производства пленок *Upilex-S*. Пленки *Upilex-VT* характеризуются превосходной термосвариваемостью и физическими свойствами, а поэтому очень широко используются в качестве основания для многослойных ламинированных структур, таких как гибкие печатные платы (FPC) с металлическим основанием (табл. 7.19–7.28 и рис. 7.44–7.51).

Таблица 7.19. Марки пленок *UPILEX-S* [12]

Марка полимерного материала	Толщина, мкм	Ширина, мм	Выход пленки (удельная площадь), м ² /кг
12,5SN	12,5	508/1016	54,4
25S	25	508/1016	27,2
50S	50	508/1016	13,6
75S	75	508/1016	9,1
125S	125	508/1016	5,4

Таблица 7.20. Марки пленок *UPILEX-RN* [13]

Марка полимерного материала	Толщина, мкм	Ширина, мм	Выход пленки (удельная площадь), м ² /кг
25RN	25	508/1016	28,8
50RN	50	508/1016	14,4
75RN	75	508/1016	9,6
125RN	125	508/1016	5,8

Таблица 7.21. Механические характеристики полиимидных пленок *Upilex-S* компании *UBE Industries* [12]

Свойства	Едини- цы из- мерения	<i>UPILEX-25S</i>				<i>UPILEX-75S</i>		Метод испытаний
		–269 °C	–196 °C	25 °C	300 °C	25 °C	200 °C	
Предел прочности при растяжении, НЭ	МПа	735	647	520	294	363	275	ASTM D882
Напряжения при величии не относительного удли- нения 5%, НЭ	МПа	—	—	255	88	206	108	ASTM D882

Таблица 7.21, окончание

Свойства	Единицы измерения	UPILEX-25S			UPILEX-75S			Метод испытаний
		–269 °C	–196 °C	25 °C	300 °C	25 °C	200 °C	
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	10	15	42	67	50	80	ASTM D882
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), НЭ	МПа	—	—	9121	3727	6963	3825	ASTM D882
Прочность при начале разрыва (по Грэйвсу), НЭ	Н	—	—	226	—	294	—	ASTM D1004
Прочность при продолжении разрыва (по Элмендорфу), НЭ	Н	—	—	3,24	—	4,22	—	ASTM D1922
Сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ)	Количество циклов	—	—	> 100 000	—	> 25 000	—	ASTM D2176
Плотность	г/см ³			1,47				ASTM D1505
Кинетический коэффициент трения (пленка/пленка)	—			0,4				ASTM D1894

Таблица 7.22. Механические характеристики полиимидных пленок *Upilex-RN* компании *UBE Industries* [13]

Свойства	Единицы измерения	25 мкм	50 мкм	75 мкм	125 мкм	Метод испытаний
Предел прочности при растяжении	МПа	402	373	379	349	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве	%	172	142	153	138	ASTM D882
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	3932	3491	3716	3658	ASTM D882
Прочность при начале разрыва (по Грэйвсу)	Н	344	647	929	1391	ASTM D1004
Плотность	г/см ³	—	1,39	—	—	—
Кинетический коэффициент трения (пленка/пленка)	—	0,4	—	—	—	—

Таблица 7.23. Теплофизические характеристики полиимидных пленок *Upilex-S* компании *UBE Industries* [12]

Свойства	UPILEX-25S	UPILEX-75S	Условия испытаний (метод испытания)
Усадка при нагревании, %	0,1	0,01	Температура 200 °C, 2 ч, стандарт JIS C2318
Коэффициент линейного термического расширения в диапазоне температур от 20 до 200 °C, промилле (миллионная доля)/K	12	20	Значения определялись на устройстве для измерения линейного расширения при скорости нагрева 5 °C/мин
Температура плавления, °C	Отсутствует		—
Удельная теплоемкость, Дж/(г·K)	1,13		Дифференциальная сканирующая калориметрия
Индекс температуры, °C	290		Термообработка: 20 000 ч

Таблица 7.23, окончание

Свойства	UPILEX-25S	UPILEX-75S	Условия испытаний (метод испытания)
Воспламеняемость (горючесть)	UL94 VTM-0 (превышает 7,5 м)		UL94, стандарт № 48133
Кислородный индекс, %	66		JIS K7201
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,29		Метод с использованием импульсов лазера

Таблица 7.24. Теплофизические характеристики полиимидных пленок *Upilex-RN* компании *UBE Industries* [13]

Свойства	Единицы измерения	25 мкм	50 мкм	75 мкм	125 мкм	Условия испытания
Усадка при нагревании	%	0,03	0,03	0,06	0,09	Температура 200 °С, 2 ч, стандарт JIS C2318
Коэффициент линейного термического расширения в диапазоне температур от 50 до 200 °С	Промилле (миллионная доля)/К	43	43	43	45	Значения определялись на устройстве для измерения линейного расширения при скорости нагрева 5 °С/мин
Точка плавления (температура размягчения)	°С	Отсутствует				—
Удельная теплоемкость	Дж/(г·К)	1,09				Дифференциальная сканирующая калориметрия
Индекс температуры	°С	270				Термообработка: 20 000 ч
Температура стеклования	°С	> 285				—
Воспламеняемость (горючесть)	—	UL94 V-0 (ПВ-0)				UL94, стандарт № 48133
Кислородный индекс	%	55				JIS K7201
Коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	0,24				Метод с использованием импульсов лазера

Таблица 7.25. Диэлектрические характеристики полиимидных пленок *Upilex-S* компании *UBE Industries* [12]

Свойства	Единицы измерения	UPILEX-25S		UPILEX-75S		Условия испытания	Метод испытаний
		25 °С	200 °С	25 °С	200 °С		
Диэлектрическая прочность	кВ	6,8	6,8	11	11	50 Гц	ASTM D149
Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость)	—	3,5	3,3	3,3	3,2	10 ³ Гц	ASTM D150
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь)	—	0,0013	0,0078	0,0038	0,0056	10 ³ Гц	ASTM D150
Объемное удельное сопротивление	Ом·см	10 ¹⁵	10 ¹³	10 ¹⁴	10 ¹⁴	Постоянный ток (DC), 100 В	ASTM D257
Поверхностное удельное сопротивление	Ом	> 10 ¹⁷	10 ¹⁵	> 10 ¹⁶	10 ¹⁵	Постоянный ток (DC), 100 В	ASTM D257

Таблица 7.26. Диэлектрические характеристики полиимидных пленок *Upilex-RN* компании *UBE Industries* [13]

Свойства	Единицы измерения	25 мкм	50 мкм	75 мкм	125 мкм	Условия испытания	Метод испытаний
Диэлектрическая прочность	кВ	6,5	12,0	13,8	15,6	50 Гц	ASTM D149
Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость)	—	3,2	3,2	3,4	3,5	10 ³ Гц	ASTM D150
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь)	—	0,0018	0,0017	0,0023	0,0018	10 ³ Гц	ASTM D150
Объемное удельное сопротивление	Ом·см	4·10 ¹⁶	6,7·10 ¹⁶	5,3·10 ¹⁶	5,9·10 ¹⁶	Постоянный ток, 100 В	ASTM D257

Таблица 7.27. Проницаемость пленок *Upilex* компании *UBE Industries* по отношению к кислороду, азоту, диоксиду углерода (углекислому газу) и гелию при температуре 30 °С [14]

Материал	Материал <i>UPILEX R</i> компании « <i>UBE</i> »				Материалы <i>UPILEX S</i> и <i>VT</i> компании « <i>UBE</i> »			
Проникающее вещество	Кислород	Азот	Диоксид углерода (углекислый газ)	Гелий	Кислород	Диоксид углерода (углекислый газ)		
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/ (м ² ·день·атм)	2,54	0,76	2,92	55,9	0,02	0,03		

Толщина пленки 0,025 мм.
Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

Таблица 7.28. Скорость проникновения паров воды через пленки *Upilex* компании *UBE Industries* при температуре 38 °С и относительной влажности (ОВ) 90% [14]

Материал	Материал <i>UPILEX R</i> компании <i>UBE</i>	Материалы <i>UPILEX S</i> и <i>VT</i> компании <i>UBE</i>
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	0,56	0,04

Толщина пленки 0,025 мм.
Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

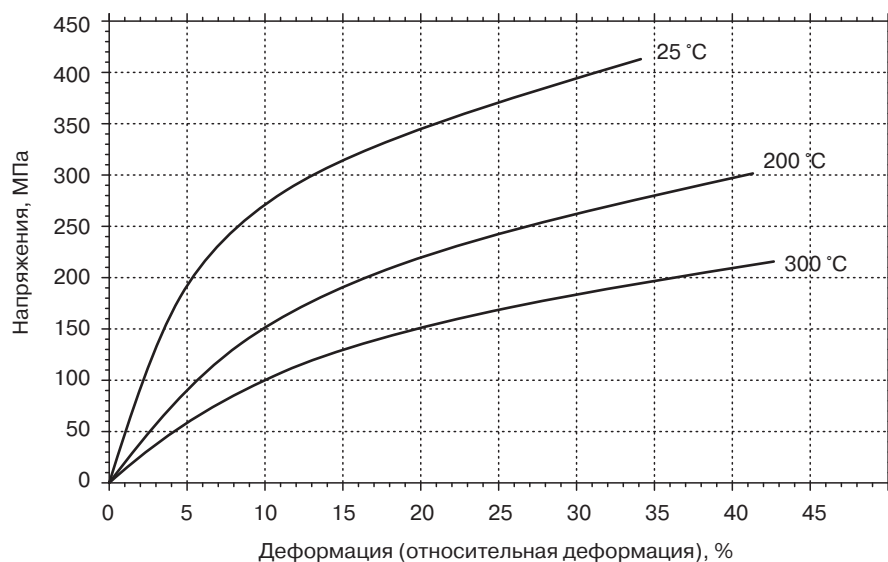


Рис. 7.44. Кривая зависимости напряжений от деформации (деформационная кривая) для полиимидных пленок *Upilex-S* компании *UBE Industries* [12]

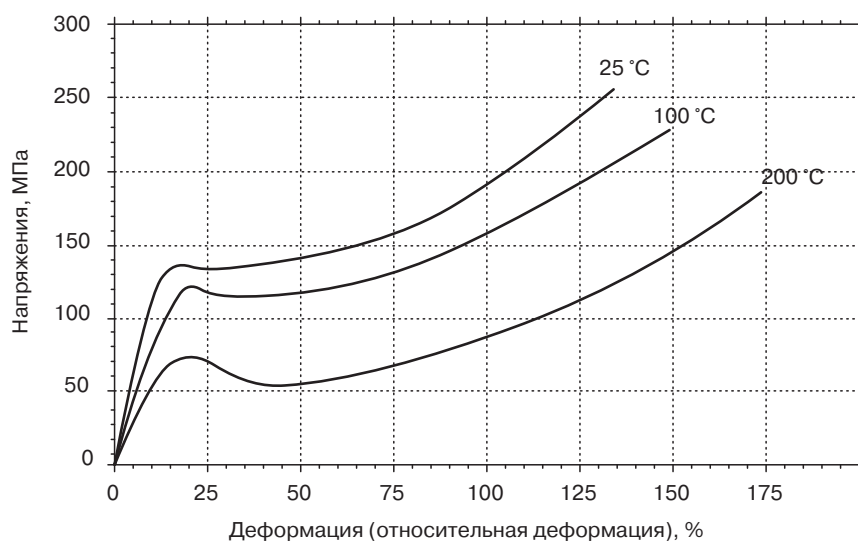


Рис. 7.45. Кривая зависимости напряжений от деформации (деформационная кривая) для полиимидных пленок *Upilex-RN* компании *UBE Industries* [12]

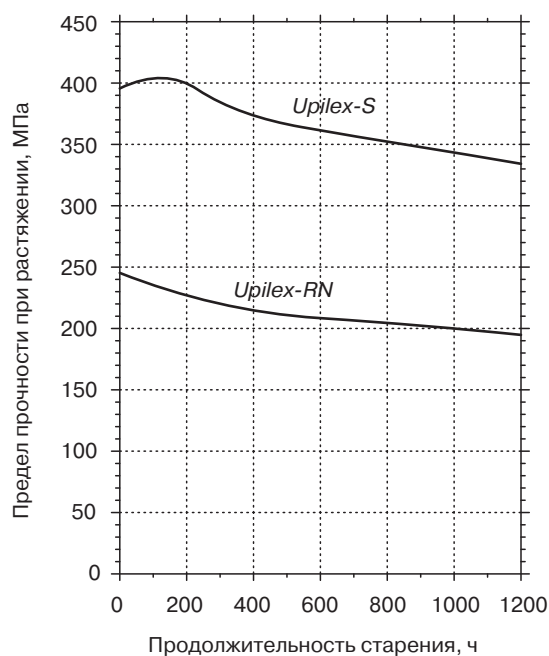


Рис. 7.46. Изменение предела прочности полиимидных пленок *Upilex* компании *UBE Industries* при старении [12]

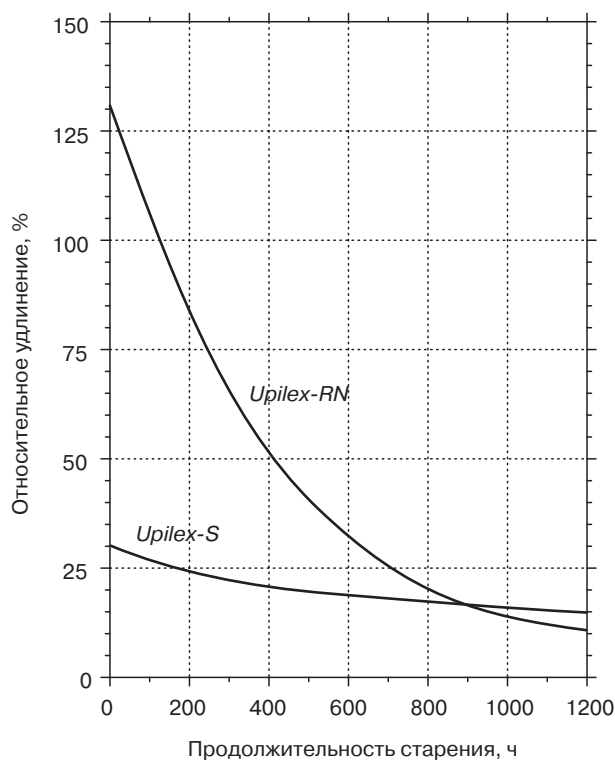


Рис. 7.47. Изменение величины относительного удлинения при разрыве полиимидных пленок *Upilex* компании *UBE Industries* при старении [12]

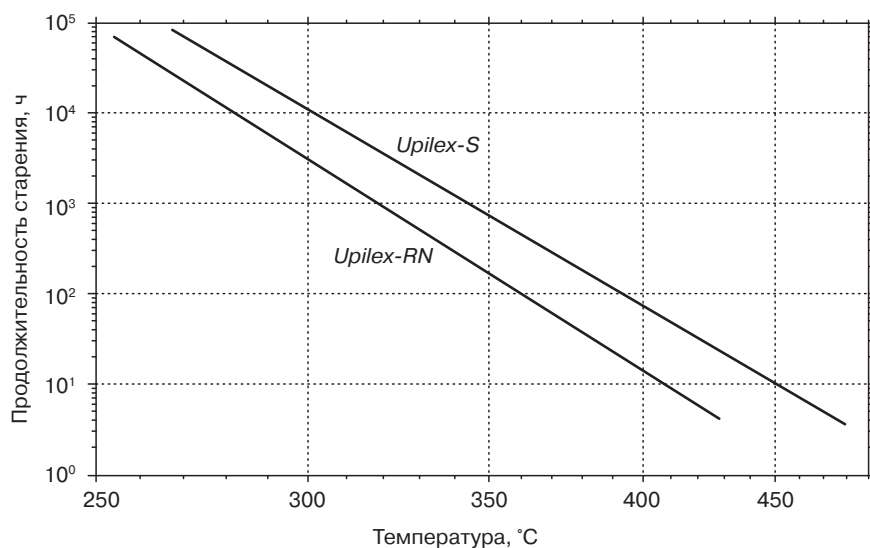


Рис. 7.48. Зависимость продолжительности старения полиимидных пленок *Upilex* компании *UBE Industries*, после которого на 50% снижается величина предела прочности при растяжении этих пленок, от температуры [12]

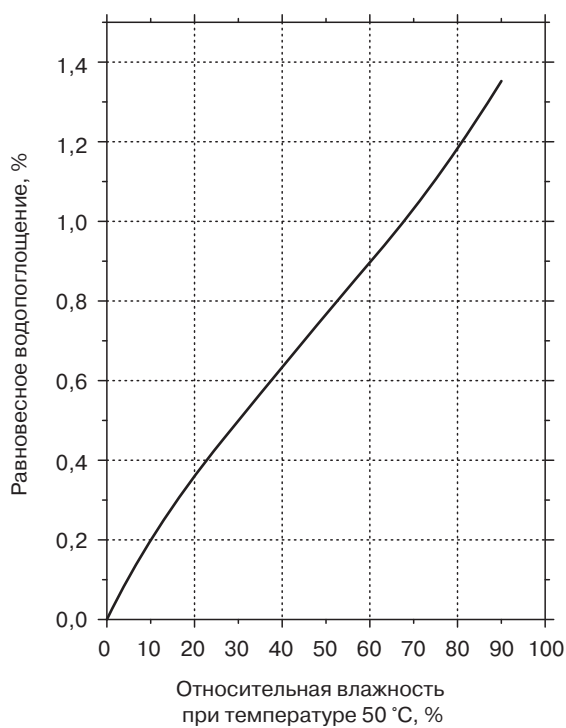


Рис. 7.49. Зависимость величины равновесного водопоглощения полиимидных пленок *Upilex-S* компании *UBE Industries*, от относительной влажности (ОВ) при температуре 50 °C [12]

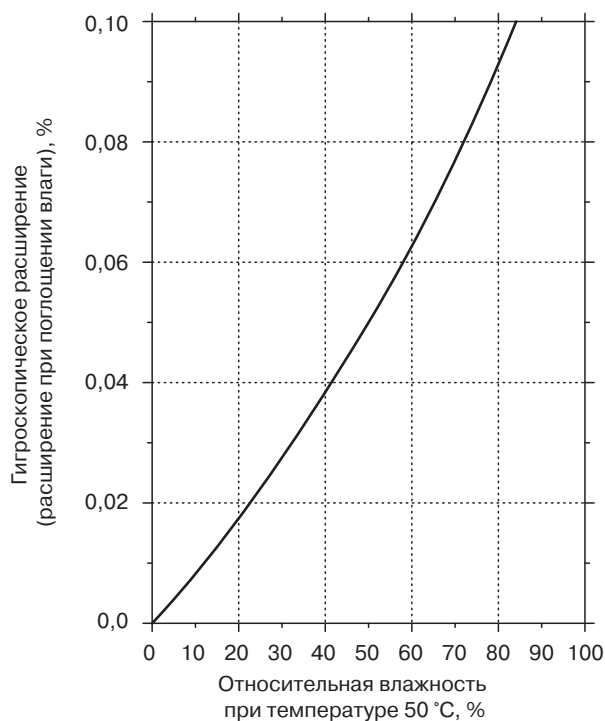


Рис. 7.50. Зависимость величины коэффициента гигроскопического расширения (расширения при поглощении влаги) полиимидных пленок *Upilex-S* компании *UBE Industries*, от относительной влажности (ОВ) при температуре 50 °C [12]

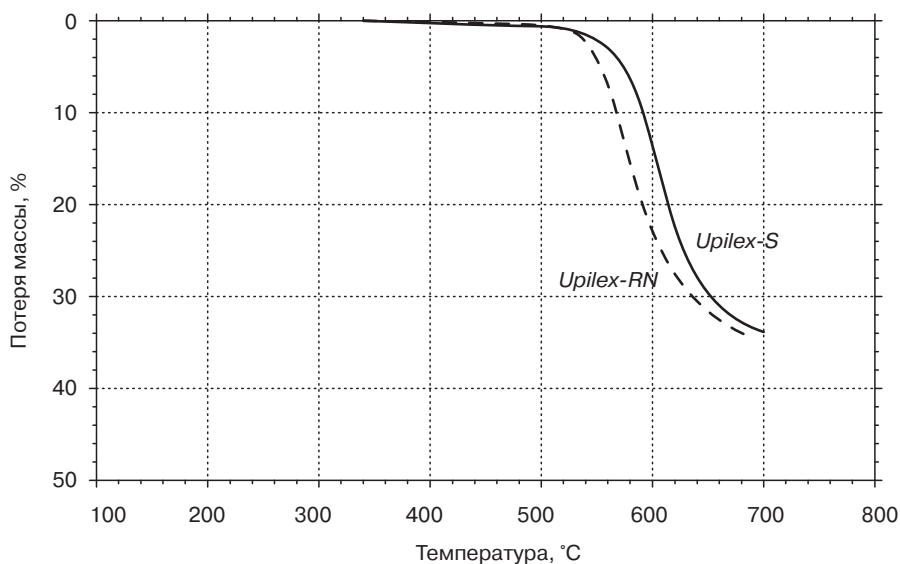


Рис. 7.51. Потеря массы полиимидных пленок *Upilex* компании *UBE Industries* при нагревании их до определенной температуры [12]

Литература

1. Cao X, Lu F. Structure/permeability relationships of polyamide-imides. *J Appl Polym Sci* 1994; 54:1965–70.
2. Kresse I, et al. Gas transport properties of soluble poly(amide-imide)s. *J Polym Sci B Polym Phys* 1999; 37:2183-93.
3. Ultem film, SABIC-SFS-68O. SABIC Innovative Plastics; 2008.
4. Tempalux film product bulletin. Westlake Plastic Products; 2001.
5. Oxygen and water permeability data. SABIC Innovative Plastics; 2008.
6. Xia J, Liu S, Pallathadka PK, Chng ML, Chung T. Structural determination of ExtemXH1015 and its gas permeability comparison with polysulfone and ultem via molecular simulation. *Ind Eng Chem Res*; 2010. 100722143436002. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie901906p>.
7. DuPont Kapton PC9101 polyimide film, technical data sheet; 2011.
8. DuPont Kapton PC9102 polyimide film, technical data sheet; 2011.
9. DuPont Kapton PC9103 polyimide film, technical data sheet; 2011.
10. Technical Information Kapton JP. DuPont, H-62026-2; 1998.
11. Kapton summary of Properties. Dupont, H-34892-2; 2006.
12. UPILEX-S-564. UBE Europe GmbH; 2005.
13. UPILEX-S-566. UBE Europe GmbH; 2005.
14. Ube ultra-high heat-resistant polyimide film Upilex. Supplier marketing literature. Ube Industries, Ltd.
15. Koros WJ, Wang J, Felder RM. Oxygen permeation through FEP teflon and kapton polyimide. *J Appl Polym Sci* 1981; 26(8):2805-9. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1981.070260832>.

8. Полиамиды (найлоны)

Высокомолекулярные полиамиды очень часто называются найлонами. Полиамиды являются кристаллическими полимерами, которые обычно получают в результате реакции поликонденсации из двухосновных кислот и диаминов. Существует несколько типов полиамидов (ПА), и при этом каждый тип обозначается различными числами, например полиамид-6,6 (ПА-6,6) или найлон-6,6. Числа, присутствующие в обозначении ПА, указывают на количество атомов углерода в составе молекул аминов и кислот, из которых получен этот полиамид (в том случае, если в обозначении полимера имеется только одно число, то это указывает на то, что молекула мономера, из которого получен ПА, одновременно содержит и аминные, и кислотные группы).

В табл. 8.1 представлены названия наиболее широко распространенных ПА, а также мономеров, из которых они получают.

Таблица 8.1. Мономеры, использующиеся при получении некоторых ПА (найлонов)

Тип ПА (найлона)	Мономер, использующийся при получении полимера
ПА-6, найлон-6	Капролактam
ПА-11, найлон-11	Аминоундекановая кислота
ПА-12, найлон-12	Аминолауриновая кислота (аминододекановая кислота)
ПА-6,6, найлон-6,6	1,6-гексаметилендиамин и адипиновая кислота
ПА-6,10, найлон-6,10	1,6-гексаметилендиамин и себациновая кислота
ПА-6,12, найлон-6,12	1,6-гексаметилендиамин и 1,12-додекандикарбоновая кислота
ПА-6/6,6, найлон-6/6,6	Сополимер на основе ПА-6 и ПА-6,6
ПА-4,6, найлон-4,6	1,4-диаминобутан и адипиновая кислота
Аморфный полиамид (6-3-Т)	Триметилгексаметилендиамин и терефталевая кислота
Полифталамид (ПФА)	Любой диамин и изофталевая и/или терефталевая кислота

На рис. 8.1 представлена типичная химическая реакция, в результате которой получают полиамиды.

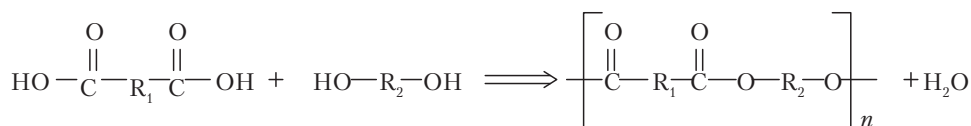


Рис. 8.1. Обобщенная реакция образования ПА

Кислотная группа $-\text{COOH}$ способна вступать в реакцию с аминной группой $-\text{NH}_2$, в результате чего и образуется амидная группировка. Кроме того, при образовании молекулы ПА в качестве побочного продукта выделяется также и молекула воды. Свойства полимера определяются характером заместителей R и R' , входящих в состав мономеров. Так, например, в случае ПА-6,6 $\text{R} = 6\text{C}$, а $\text{R}' = 4\text{C}$, поскольку в состав дикарбоновой кислоты входит не только четыре атома углеводородного заместителя, но и две карбоксильных группы, которые также содержат по одному атому углерода, а следовательно, в общей сложности кислота содержит в своем составе 6 атомов углерода.

Химическое строение диаминов, которые чаще всего используются в качестве мономеров при производстве ПА, представлено на рис. 8.2, а химическое строение дикарбоновых кислот — на рис. 8.3. На рис. 8.4 представлено химическое строение наиболее часто используемых аминокислот (и их производных), то есть мономеров, которые содержат в своем составе одновременно две функциональные группы. В указанных структурах символами обозначены только функциональные группы, а метиленовые перемины (CH_2) для упрощения представлены в виде узлов, от которых отходят химические связи.

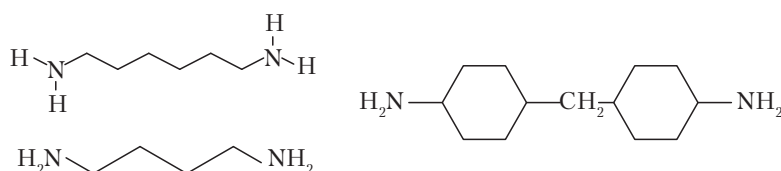


Рис. 8.2. Химическое строение некоторых диаминов, которые используются при получении ПА

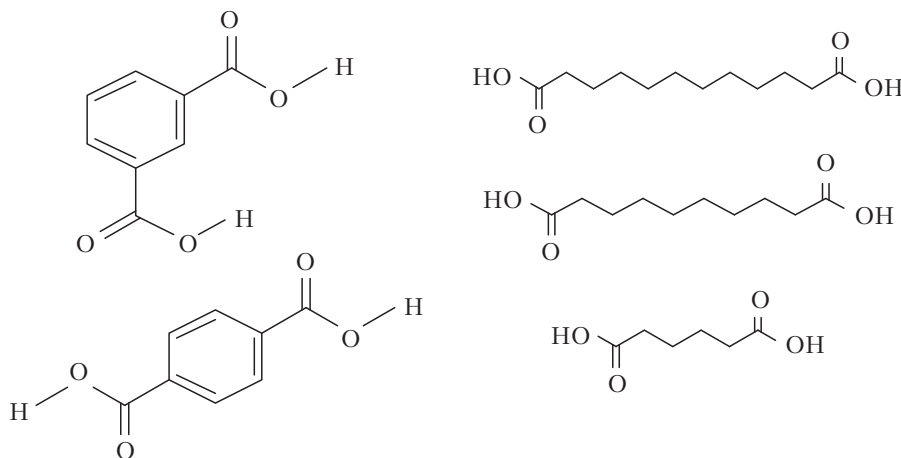


Рис. 8.3. Химическое строение некоторых дикарбоновых кислот, которые используются при получении ПА

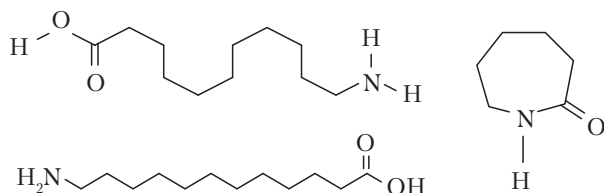


Рис. 8.4. Химическое строение некоторых аминокислот (и их производных), которые используются при получении ПА

Все ПА способны поглощать достаточно большое количество влаги, которая оказывает существенное влияние на характеристики полимеров. Ввиду этого свойства ПА очень часто указываются в полностью высушенном состоянии или после кондиционирования при определенных условиях (обычно в равновесном состоянии после выдержки при температуре 23 °С и относительной влажности (ОВ) 50%). Поглощаемая материалом влага выступает в качестве пластификатора, и при этом может оказывать существенное влияние на пластичность материала.

8.1. Полиамид-6 (наylon-6)

Полиамид-6 (ПА-6, наylon-6) получается из капролактама, молекула которого представляет собой циклическую структуру. Уникальность получения ПА-6 из капролактама состоит в том, что при поликонденсации происходит раскрытие цикла в молекуле мономера, а поэтому для такого процесса не требуется каких-либо дополнительных реагентов. Вследствие того что в молекуле капролактама содержится шесть атомов углерода, то из такого мономера получается именно ПА-6. Структура ПА-6 очень похожа на структуру ПА-6,6, который будет более подробно описываться в разделе 8.5. Химическое строение ПА-6 представлено на рис. 8.5, на котором в квадратных скобках указано элементарное повторяющееся звено. ПА-6 имеет CAS-номер 628-02-4.

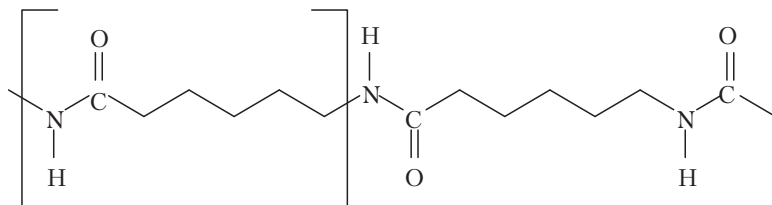


Рис. 8.5. Химическое строение ПА-6

Среди наиболее важных характеристик ПА-6 следует упомянуть:

- превосходную комбинацию механических характеристик;
- превосходные прочностные характеристики даже во влажном (равновесное содержание влаги) состоянии;
- превосходную химическую стойкость и стойкость к действию масла;
- превосходную стойкость к истиранию и абразивному изнашиванию;
- практически все марки этого полимера являются самозатухающими; огнестойкие марки полимера соответствуют категории *UL 94V0* (ПВ-0);
- превосходную долгосрочную термостойкость (при длительном нагревании материала в диапазоне температур от 80 до 150 °С);
- армированные марки полимера, содержащие в своем составе стеклянные волокна и другие материалы, обладают превосходными прочностными характеристиками и высоким значением модуля упругости;
- материал, обладающий очень низкой проницаемостью по отношению к парам бензина, а также превосходными барьерными свойствами по отношению к различным газам;
- наиболее высокую скорость поглощения влаги и наибольшее равновесное значение влагосодержания (8% и даже более);
- превосходное качество поверхности полиамидных изделий даже при получении их из армированных марок материала;
- плохую химическую стойкость к действию сильных кислот и щелочей.

Производители и торговые марки: материал *Ultramid B* компании *BASF*; материалы *Capran* и *Aegis* компании *Honeywell*; материал *Grilon* компании *EMS-Grivory*; материал компании *UBE Industries*.

Методы переработки и получения пленок. Полиамидные пленки могут получаться методом экструзии, наноситься в виде покрытий методом экструзии, а также получаться методом экструзии с последующим раздувом (рукавным методом). Полиамидные пленки могут легко перерабатываться методом термоформования, а также достаточно легко подвергаются двухосной ориентации (вытяжке).

Сферы применения материала: многослойные упаковочные материалы для пищевых продуктов и медицинских препаратов, покрытие или основание для других покрытий, гибкая (пакеты) и жесткая упаковки.

Свойства различных марок ПА-6 представлены ниже и классифицированы по производителям, которые получают эти марки полимера.

8.1.1. Материалы компании *Honeywell*

- Материал *Aegis H73ZP* — это экструзионная гомополимерная марка ПА-6 с низким значением вязкости расплава, из которой можно получать пленки плоскощелевым и рукавным методом.
- Материал *Aegis H86MP* — это экструзионная гомополимерная марка ПА-6 со средним значением вязкости расплава, содержащая в своем составе смазывающие добавки и нуклеирующие агенты, из которой можно получать пленки плоскощелевым и рукавным методом.
- Материал *Aegis H100MP* — это экструзионная гомополимерная марка ПА-6 со средним значением вязкости расплава, содержащая в своем составе смазывающие добавки и нуклеирующие агенты, из которой можно получать пленки плоскощелевым и рукавным методом.
- Материал *Aegis H7135MP* — это экструзионная гомополимерная марка ПА-6 с высоким значением вязкости расплава, содержащая в своем составе смазывающие добавки и нуклеирующие агенты, из которой можно получать пленки плоскощелевым и рукавным методом.
- Материал *Aegis H155MP* — это экструзионная гомополимерная марка ПА-6 с высоким значением вязкости расплава, содержащая в своем составе смазывающие добавки и нуклеирующие агенты, из которой можно получать пленки плоскощелевым и рукавным методом.
- Материал *Capran* — это многофункциональные пленки ПА-6, получаемые плоскощелевым методом, которые можно использовать как в качестве упаковки для пищевых продуктов, так и в технических целях (табл. 8.2–8.7).

Таблица 8.2. Свойства пленок из полиамида-6 марки *Aegis* компании *Honeywell* [1]

Механические характеристики при температуре 23 °С	Единицы измерения	<i>H73ZP</i>		<i>H85MP</i>		<i>H100MP</i>		Метод испытаний
		НЭ	ПН	НЭ	ПН	НЭ	ПН	
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	710	620	630	500	700	590	ASTM D882
Предел текучести	МПа	40	30	30	30	30	30	ASTM D882
Предел прочности при растяжении	МПа	90	90	90	90	90	80	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве	%	339	359	340	370	340	340	ASTM D882
Прочность на разрыв (по Грэйвсу)	Н	3530	3290	2750	2470	2140	2070	ASTM D1004

Таблица 8.2, окончание

Механические характеристики при температуре 23 °С	Единицы измерения	H73ZP		H85MP		H100MP		Метод испытаний
		НЭ	ПН	НЭ	ПН	НЭ	ПН	
Прочность на разрыв (по Элмендорфу)	Н	590	530	770	810	880	950	ASTM D1922
Прочность на прокол	г	1043	—	960	—	960	—	ASTM D1306
Удельная прочность на прокол	г/мил	501	—	390	—	470	—	ASTM D1306

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направлению (поперечное направление). Образцы для испытания были получены из неориентированной пленки толщиной 51 мкм, полученной плоскощелевым методом.

Таблица 8.3. Свойства пленок из ПА-6 других марок Aegis компании Honeywell [1]

Механические характеристики при температуре 23 °С	Единицы измерения	H7135MP		H155MP		Метод испытаний
		НЭ	ПН	НЭ	ПН	
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	640	610	630	570	ASTM D882
Предел текучести	МПа	30	30	30	30	ASTM D882
Предел прочности при растяжении	МПа	100	100	90	70	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве	%	350	360	330	290	ASTM D882
Прочность на разрыв (по Грэйвсу)	Н	2540	2230	2510	2590	ASTM D1004
Прочность на разрыв (по Элмендорфу)	Н	840	1140	730	920	ASTM D1922
Прочность на прокол	г	940	—	990	—	ASTM D1306
Удельная прочность на прокол	г/мил	480	—	400	—	ASTM D1306

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направлению (поперечное направление). Образцы для испытания были получены из неориентированной пленки толщиной 51 мкм, полученной плоскощелевым методом.

Таблица 8.4. Свойства пленок из ПА-6 марки Capran 75 компании Honeywell [2]

Механические характеристики при температуре 23 °С и относительной влажности (ОВ) 50%	Единицы измерения	Материал Capran 75		Метод испытаний
		НЭ	ПН	
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	620–827	690–1034	ASTM D882
Предел текучести	МПа	34–41	34–41	ASTM D882
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	100–138	90–117	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве	%	300–375	350–400	ASTM D882
Прочность на разрыв (по Грэйвсу)	г/мил	630–750	630–750	ASTM D1004
Прочность на разрыв (по Элмендорфу)	г	15–30	30–70	ASTM D1922

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление). Образцы для испытания были получены из неориентированной пленки толщиной 38 мкм, полученной плоскощелевым методом.

Таблица 8.5. Проницаемость по отношению к различным газам при различной температуре пленок из ПА-6 марки *Capron* компании «*Honeywell Plastics*» [2]

Проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)		
	0°С	23°С	50°С
Кислород	0,2	1,02	5,5
Азот	0,08	0,35	4,7
Диоксид углерода (углекислый газ)	0,24	1,8	17,3

Толщина пленки 0,0254 мм. ОВ (относительная влажность) 0%.

Таблица 8.6. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из ПА-6 марки *Capron* компании *Honeywell Plastics* [2]

Температура, °С	23	23	37,8	37,8
Толщина пленки, мм	0,019	0,0254	0,019	0,0254
ОВ (относительная влажность)	50	50	90	90
Скорость проникновения водяных паров, (г·мм)/(м ² ·день)	0,24	0,24	7,1–7,7	5,6–5,9

Таблица 8.7. Проницаемость по отношению к различным газам при температуре 23 °С и относительной влажности (ОВ) 0% пленок из ПА-6 марки *Aegis* компании *Honeywell Plastics* [1] (данные применимы для материалов марок *H73QP, H73ZP, H86MP, H85NP, H85QP, H100MP, H100QP, H100ZP, H135KQP, H135MP, H135QP, H135WP, H135ZP, H155MP, H155QP, H155WP, H155ZP, H205QP*)

Проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мил)/(м ² ·день·атм)
Кислород	1,02
Азот	0,36
Диоксид углерода (углекислый газ)	1,85

8.1.2. Материалы компании *EMS-Grivory*

- Материал марки *Grilon F 34* компании *EMS-Grivory*
- Материал *Grilon FG 34 NL natural 6023* (натуральной окраски) является модифицированным ПА-6 со средней величиной вязкости, который подходит для производства многослойной рукавной пленки (метод соэкструзии с последующим раздувом), а также одно- и многослойных пленок, получаемых методом плоскощелевой экструзии и соэкструзии.
- Материал *Grilon FG 40 NL natural 6018* (натуральной окраски) является модифицированным ПА-6 с большой величиной вязкости, который подходит для производства однослойных и многослойных рукавных пленок (метод экструзии/соэкструзии с последующим раздувом), а также одно- и многослойных пленок, получаемых методом плоскощелевой экструзии и соэкструзии (табл. 8.8–8.10).

Таблица 8.8. Свойства пленок из ПА-6 марки *Grilon* компании *EMS-Grivory* [3]

Механические характеристики при температуре 23 °С	Единицы измерения	F 34		FG 34 NL		FG 40 NL		Метод испытаний
		НЭ	ПН	НЭ	ПН	НЭ	ПН	
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	750	—	1100	—	1100	—	ISO 527-2
Предел текучести	МПа	35	30	40	40	40	40	ISO 527
Относительное удлинение при пределе текучести	%	15	15	10	10	10	10	ISO 527-3
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	100	90	100	90	100	90	ISO 527
Относительное удлинение при разрыве	%	700	700	600	600	600	900	ISO 527-3
Прочность на разрыв (по Элмендорфу)	Н	10	10	15	15	15	15	ISO 6383-2
Прочность на разрыв при раздвоенном разрыве	Н/мм	30	30	50	40	50	50	ISO 6383-1

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление). Образцы для испытания были получены из неориентированной пленки толщиной 51 мкм, полученной плоскощелевым методом.

Таблица 8.9. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу) и азоту пленок из ПА-6 марки *Grilon F 34* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °С [4]

Проникающее вещество	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	0	1,26
	85	5,05
Азот	0	0,5
Диоксид углерода (углекислый газ)	0	3,28

Примечание. Толщина 0,05 мм. Методы испытаний: стандарты *DIN 53380* и *DIN 53122*.

Таблица 8.10. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу), азоту и водяным парам пленок из ПА-6 марки *Grilon F 50* компании *EMS*

Проникающее вещество	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	0	1,26
	85	3,53
Азот	0	0,5
Диоксид углерода (углекислый газ)	0	4,04
	85	12,6

Примечание. Толщина 0,05 мм. Методы испытаний: стандарты *DIN 53380* и *DIN 53122*.

8.1.3. Материалы компании *UBE*

Общие характеристики материалов, реализуемых компаниями, представлены в табл. 8.11 и 8.12.

Таблица 8.11. Свойства пленок из полиамида *UBE Nylon 6 T-Die*, полученных плоскощелевым методом (температура охлаждающего валька 50 °С) [5]

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытаний	Обозначение материала <i>Ube Nylon 6</i>			
			1022 <i>B</i>	1030 <i>B</i>	1022 <i>FDX99</i>	1022 <i>C2</i>
Механические свойства:						
предел текучести	МПа	<i>ASTM D882</i>	30–32	30–32	30–32	36–38
предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	<i>ASTM D882</i>	105–110	105–110	100–105	95–100
относительное удлинение при разрыве	%	<i>ASTM D882</i>	550–600	550–600	500–550	400–450
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	ГПа	<i>ASTM D882</i>	0,60–0,65	0,55–0,65	0,60–0,65	1,00–1,05
прочность на прокол	Н/мм	<i>JAS P-1019</i>	850–950	1000–1100	850–950	950–1050
относительное удлинение при прокалывании	мм	<i>JAS P-1019</i>	13–14	14–15	13–14	11–12
Оптические свойства:						
матовость	%	<i>ASTM D1003</i>	0,5	0,5	0,5	1,5
глянец	%	<i>ASTM D523</i>	155	155	155	140
Диэлектрические характеристики:						
поверхностное удельное сопротивление	Ом	Метод компании <i>UBE</i>	> 1·10 ¹⁵	> 1·10 ¹⁵	> 1·10 ¹⁵	> 1·10 ¹⁵
Другие свойства:						
коэффициент трения покоя (коэффициент статического трения)	—	<i>ASTM D1894</i>	> 1,0	> 1,0	> 1,0	0,3–0,4
кинетический (динамический) коэффициент трения	—	<i>ASTM D1894</i>	> 1,0	> 1,0	> 1,0	0,3–0,4

Таблица 8.12. Проницаемость по отношению к кислороду и водяным парам ПА-6 компании *UBE Industries* [5]

Марка полимерного материала	Кислород	Водяные пары
	Коэффициент проницаемости (информация из официальных документов), см ³ /(м ² ·день)	Коэффициент проницаемости (информация из официальных документов), г/(м ² ·день)
Метод испытаний	<i>ASTM D3985</i>	<i>JIS Z-0208</i>
1022 <i>B</i>	41	125
1030 <i>B</i>	41	125
1022 <i>FDX99</i>	41	125
1022 <i>C2</i>	25	65

8.1.4. Общие сведения о полиамиде-6

Наиболее общие характеристики полиамида-6 (ПА-6) представлены в табл. 8.13 и на рис. 8.6–8.8.

Таблица 8.13. Проницаемость по отношению к кислороду ориентированных и неориентированных пленок из ПА-6 [6]

Температура, °C	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
	Ориентированная пленка	Неориентированная пленка
5	0,19	0,57
23	0,7	2
35	1,3	3,9

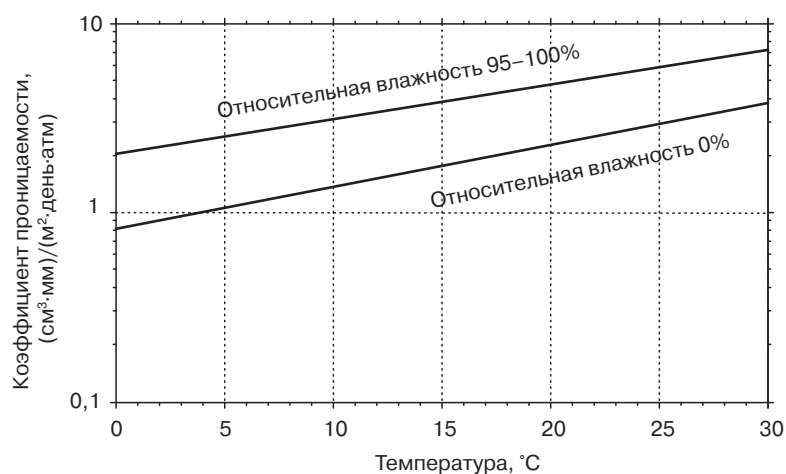


Рис. 8.6. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) пленок ПА-6 от температуры при величине относительной влажности (ОВ) 10 и 95%

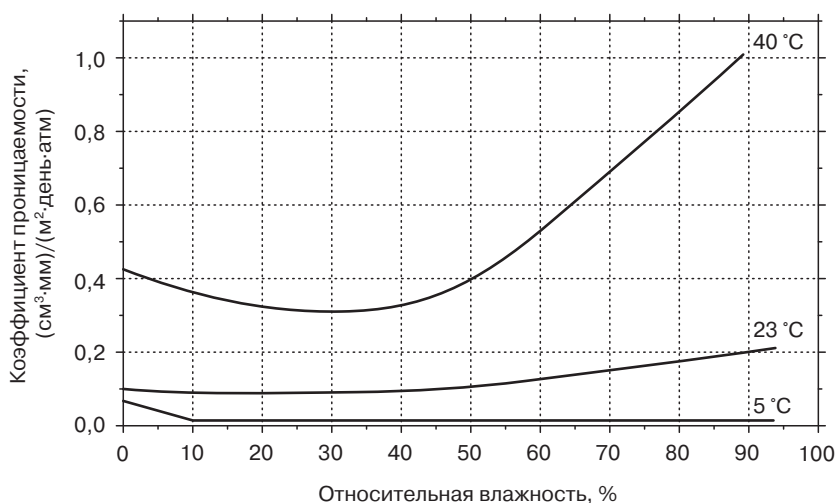


Рис. 8.7. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок ПА-6 компании DSM от величины относительной влажности при различных значениях температуры

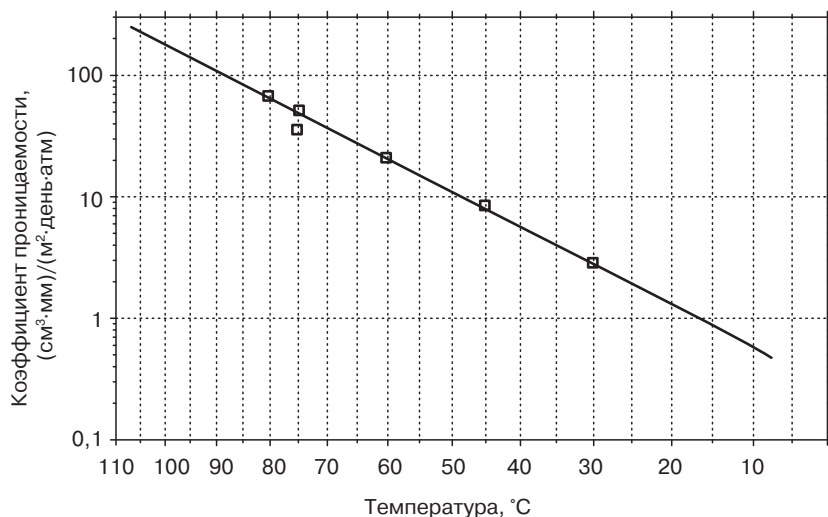


Рис. 8.8. Зависимость проницаемости по отношению к сероводороду пленок ПА-6 компании *DuPont* от температуры [29]

8.2. Полиамид-12 (наилон-12)

Полиамид-12 (ПА-12, найлон-12) получается всего из одного мономера — аминотреиновоу кислоты. На одном конце молекулы этого мономера располагается аминная группа, а на втором конце — кислотная группа. За счет наличия этих двух функциональных групп молекулы мономера могут взаимодействовать между собой, и в результате реакции поликонденсации образуется ПА, между двумя атомами соседних амидных групп которого располагается 12 атомов углерода. Структура этого полимера представлена на рис. 8.9.

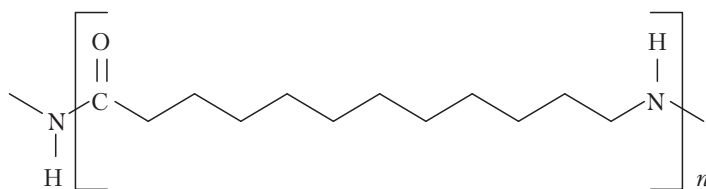


Рис. 8.9. Химическое строение ПА-12

Свойства частично кристаллизующихся (полукристаллических) ПА определяются содержанием (концентрацией) амидных групп в составе макромолекул. ПА-12 характеризуется наименьшим содержанием амидных групп среди всех ПА, выпускаемых в промышленном масштабе, что, несомненно, сказывается и на характеристиках полимера:

- ПА-12 по сравнению с другими полиамидами характеризуется наименьшей величиной водопоглощения (~2%): изделия из этого полимера характеризуются наибольшей степенью стабильности размеров при эксплуатации их в условиях изменяющейся влажности;
- превосходная ударная вязкость образцов как с надрезом, так и без него даже при достаточно низких отрицательных температурах;
- хорошая или даже очень хорошая стойкость к действию различных смазок, масел, топлива, гидравлической жидкости, различных растворителей, растворов солей и других химических реагентов;

- превосходная стойкость к растрескиванию, в том числе под действием металлических компонентов, которые могут заформовываться в изделия при получении его методом литья под давлением, либо могут размещаться в изделии уже после формования;
- превосходная стойкость к абразивному изнашиванию;
- низкое значение коэффициента трения скольжения;
- материал обладает способностью гасить шумы и вибрацию;
- хорошее сопротивление усталостному разрушению при большой частоте циклических воздействий переменных нагрузок;
- материал характеризуется хорошей перерабатываемостью;
- материал имеет достаточно высокую стоимость;
- наиболее низкие прочностные характеристики и низкая термостойкость по сравнению с любыми другими немодифицированными полиамидами.

Производители и торговые марки: материал *Rilsan A* компании *Arkema*, материал *Grilamid* компании *EMS-Grivory*.

Сферы применения материала: материал *Grilamid L 25* используется при производстве оболочки для сосисок а также упаковочных пленок для пищевых продуктов, подвергаемых глубокой заморозке (табл. 8.14–8.16). Характеристики некоторых марок ПА-12 представлены также на рис. 8.10 и 8.11.

Таблица 8.14. Проницаемость ПА-12 *UBE 303 XA* [7]

Проникающее вещество	Кислород	Водяные пары
Метод испытаний	<i>ASTM D3985</i>	<i>JIS Z-0208</i>
Единицы измерения (информация из официальных документов)	см ³ /(м ² ·день)	г/(м ² ·день)
Материал 303XA	1050	50

Примечание. Материал марки *Grilamid L 25* компании *EMS-Grivory* может использоваться при производстве одно- и многослойных пленок как рукавым методом, так и методом плоскощелевой экструзии/соэкструзии.

Таблица 8.15. Свойства пленок из ПА-12 марки *Grilamid L 25* компании *EMS-Grivory* [5]

Характеристика	Условия испытания	Метод испытаний	Единицы измерения	Значение
Теплофизические (термические) свойства:				
точка плавления (температура размягчения)	ДСК	<i>ISO 11357</i>	°C	178
объемный показатель текучести расплава (ПТР)	275 °C/5 кг	<i>ISO 1133</i>	см ³ /10 мин	20
Общие свойства:				
плотность	—	<i>ISO 1183</i>	г/см ³	1,01
величина водопоглощения	23 °C/насыщенный пар	<i>ISO 62</i>	%	1,5
влагопоглощение	23 °C/относительная влажность (ОВ) 50%	<i>ISO 62</i>	%	0,7
глянец	60°	<i>ISO 2813</i>	—	150

Таблица 8.15, окончание

Характеристика	Условия испытания	Метод испытаний	Единицы измерения	Значение
Механические свойства:				
модуль упругости при растяжении	—	ISO 527-2	МПа	1100
предел текучести	НЭ	ISO 527-3	МПа	35
предел текучести	ПН	ISO 527-3	МПа	35
относительное удлинение при пределе текучести	НЭ	ISO 527-3	%	6
относительное удлинение при пределе текучести	ПН	ISO 527-3	%	6
предел прочности	НЭ	ISO 527-3	МПа	80
предел прочности	ПН	ISO 527-3	МПа	70
относительное удлинение при разрыве	НЭ	ISO 527-3	%	850
относительное удлинение при разрыве	ПН	ISO 527-3	%	900
прочность на разрыв (сопротив- ление раздиру)	НЭ	ISO 6383-1	Н/мм	20
прочность на разрыв (сопротив- ление раздиру)	ПН	ISO 6383-1	Н/мм	25
прочность на разрыв (по Элмен- дорфу)	НЭ	ISO 6383-2	Н	10
прочность на разрыв (по Элмен- дорфу)	ПН	ISO 6383-2	Н	10
Ударная вязкость по Шарпи, обра- зец с надрезом	23 °С	ISO 179/2-1eA	кДж/м ² (конд.)	10
Ударная вязкость по Шарпи, обра- зец с надрезом	−30 °С	ISO 179/2-1eA	кДж/м ² (конд.)	7

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 8.16. Проницаемость пленок из ПА-12 марки Grilamid L 25 компании EMS-Grivory [8]

Проникающее вещество	Условия испытания	Метод испытаний	Коэффициент проница- емости, (г·мм)/(м ² ·день)
Водяные пары	Температура 23 °С, относительная влажность 85%	DIS 15106-1/-2	0,4 (см ³ ·мм)/(м ² ·день·бар)
Кислород	Температура 23 °С, относительная влажность 0%	DIS 15105-1/-2	17,7
	Температура 23 °С, относительная влажность 85%	DIS 15105-1/-2	18,7
Диоксид угле- рода (углеки- слый газ)	Температура 23 °С, относительная влажность 0%	DIS 15105-1/-2	76
	Температура 23 °С, относительная влажность 85%	DIS 15105-1/-2	81

Примечание. Толщина 0,05 мм.

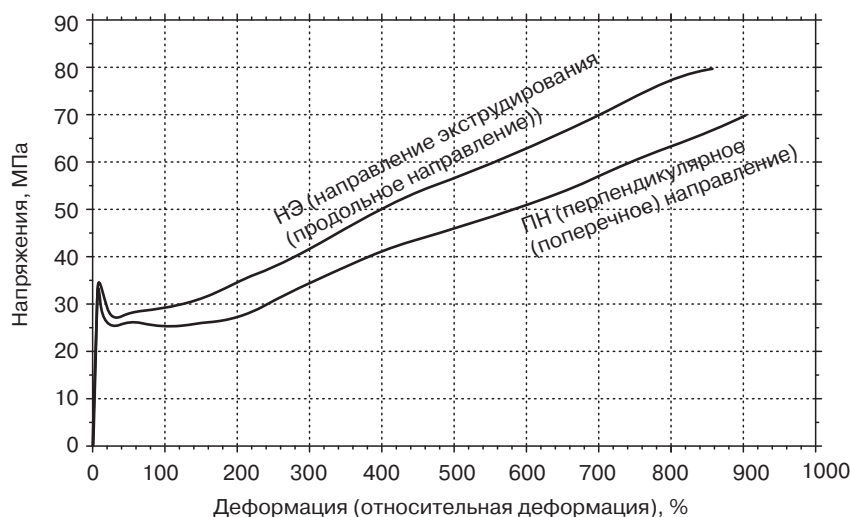


Рис. 8.10. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая), характерная для пленок из ПА-12 марки *Grilamid L 25* компании *EMS-Grivory* [5]

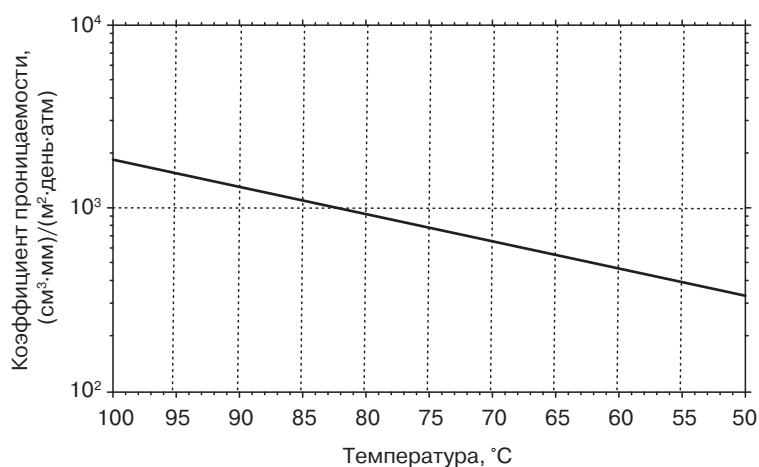


Рис. 8.11. Зависимость проницаемости по отношению к природному газу (состав — 85% метана, 8% пропана и 2% бутана) материала *Rilsan AESNO P40TL* от температуры [30]

8.3. Полиамид-6,6 (наylon-6,6)

Структура ПА-6,6 (ПА-6,6, найлон-6,6 представлена на рис. 8.12. ПА-6,6 имеет CAS-номер 32131-17-2.

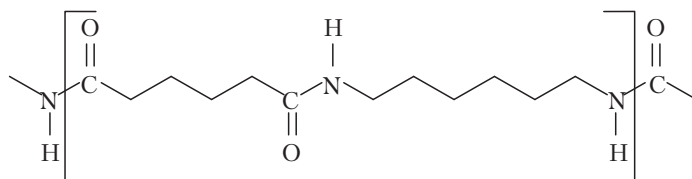


Рис. 8.12. Химическое строение ПА-6,6

Среди наиболее важных характеристик ПА-6,6 следует упомянуть:

- превосходную комбинацию механических характеристик;
- превосходные прочностные характеристики даже во влажном (равновесное содержание влаги) состоянии;
- превосходную химическую стойкость и стойкость к действию масла;
- превосходную стойкость к истиранию и абразивному изнашиванию;
- практически все марки этого полимера являются самозатухающими; огнестойкие марки полимера соответствуют категории *UL 94V0* (ПВ-0);
- превосходную долгосрочную термостойкость (при длительном нагревании материала в диапазоне температур от 80 до 150 °С);
- армированные марки полимера, содержащие в своем составе стеклянные волокна и другие материалы, обладают превосходными прочностными характеристиками и высоким значением модуля упругости;
- материал обладает очень низкой проницаемостью по отношению к парам бензина, а также превосходными барьерными свойствами по отношению к различным газам;
- высокую степень адсорбции (поглощения) влаги;
- плохую химическую стойкость к действию сильных кислот и щелочей.

Производители и торговые марки: материал *Dartek* компании *Exopack Performance Films Inc.*, материал *Zytel* компании *DuPont*, материал *Ultramid A* компании *BASF*.

Сферы применения материала: упаковка для мяса и сыра, изделия промышленного (технического) назначения, мешки и пакеты, жесткая упаковка, упаковка для холодных закусок, приправ и специй, нарезанного сыра и кофе. Может использоваться при производстве обертки для мелкой декоративной продукции, питьевой воды.

Компания *Exopack Performance Films Inc.* производит следующие материалы:

- материал *Dartek B-601* — это прочная прозрачная полиамидная пленка, на одну из сторон которой нанесено покрытие поливинилиденхлорида (ПВДХ).
- материал *Dartek B-602* — это прочная прозрачная полиамидная пленка, на одну из сторон которой нанесено покрытие ПВДХ.
- материал *Dartek F-101* — это прозрачная полиамидная пленка, полученная методом плоскощелевой экструзии, которая легко подвергается термоформованию с получением изделий необходимой геометрии.
- материал *Dartek N-201* — это пленка, полученная из ПА-6,6.
- материал *Dartek O-401* — это пленка из ПА-6,6, ориентированная в направлении экструдирования.
- материал *Dartek UF-410* — это одноосно ориентированная пленка из ПА-6,6, характеризующаяся хорошей гладкостью поверхности (высокая скользкость) (табл. 8.17–8.21).

Таблица 8.17. Свойства пленок ПА-6,6 марки *Dartek* компании *Exopack Performance Films Inc.* [3]

Характеристика	Едини- цы изме- рения	Марка материала <i>Dartek</i>							Метод испытаний
		<i>B-601</i>	<i>F-101</i>	<i>O-401</i>	<i>UF-410</i>	<i>B-602</i>	<i>N-201</i>	<i>SF-502</i>	
Физические свойства:									
плотность	г/см ³	1,15	1,13	1,14	1,14	1,15	1,13	1,13	—
измеренная толщина пленки	мкм	25	25	15	15	38	25	76	—
Механические свойства:									
относительное удлинение при разрыве пленки, НЭ	%	300	300	50	50	300	200	370	<i>ASTM D882-64T</i>

Таблица 8.17, окончание

Характеристика	Едини- цы изме- рения	Марка материала <i>Dartek</i>							Метод испытаний
		<i>B-601</i>	<i>F-101</i>	<i>O-401</i>	<i>UF-410</i>	<i>B-602</i>	<i>N-201</i>	<i>SF-502</i>	
относительное удлинение при разрыве пленки, ПН	%	300	300	250	250	300	200	400	<i>ASTM D882-64T</i>
момент сопротивления сечения (секущий модуль), НЭ	ГПа	0,69	0,69	2,26	2,26	0,69	0,62	0,965	<i>ASTM D882</i>
момент сопротивления сечения (секущий модуль), ПН	ГПа	0,69	0,69	2,26	1,93	0,69	0,62	0,965	<i>ASTM D882</i>
кинетический (динамический) коэффициент трения (пленка/покрытие)	—	0,40	0,45	—	—	0,45	—	—	<i>ASTM D1894-63</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	г/мкм	1,4	1,4	3,0	3,0	1,4	1,0	1,8	<i>ASTM D1922-67</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	г/мкм	1,2	1,2	5,0	5,0	1,2	0,80	2,2	<i>ASTM D1922-67</i>
испытание падением груза	г	600	600	—	—	600	400	—	<i>ASTM D1709-62T</i>
предел прочности пленки при растяжении, НЭ	МПа	62	65	240	240	70	52	79	<i>ASTM D882</i>
предел прочности пленки при растяжении, ПН	МПа	62	65	17	17	70	48	76	<i>ASTM D882</i>
предел текучести пленки, НЭ	МПа	—	—	—	—	—	—	45	<i>ASTM D882</i>
предел текучести пленки, ПН	МПа	—	—	—	—	—	—	45	<i>ASTM D882</i>
Оптические свойства:									
Матовость	%	1,0	1,0	1,0	3,0	1,5	8	0,5	—
Глянец	%	150	150	150	140	150	65	150	—

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 8.18. Проницаемость по отношению к кислороду и водяным парам пленок ПА-6,6 марки *Dartek* компании *Exorack Performance Films Inc.* [3]

Марка материала <i>Dartek</i>	Особенности	Толщина, мм	Коэффициент проницаемости по отношению к кислороду, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	Скорость проникновения водяных паров, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
<i>B-601</i>	С одной стороны пленки имеется покрытие ПВДХ	0,025	0,19	0,23
<i>B-602</i>	С одной стороны пленки имеется покрытие ПВДХ	0,038	0,29	0,34
<i>F-101</i>	Пленка получена плоскощелевым методом	0,025	1,4	7,38

Таблица 8.18, окончание

Марка материала <i>Dartek</i>	Особенности	Толщина, мм	Коэффициент проницаемости по отношению к кислороду, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	Скорость проникновения водяных паров, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
N-201	Пленка для изготовления мешков и пакетов	0,025	1,4	7,38
O-401	Пленка ориентирована в направлении экструдирования	0,015	0,59	2,18
SF-502	Пленка превосходно подвергается термоформованию	0,076	3,6	—
UF-412	Ориентированная пленка, характеризующаяся повышенной скользкостью	0,015	0,59	2,18

Таблица 8.19. Проницаемость по отношению к кислороду и диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПА-6,6 марки *Ultramid A5* компании *BASF*

Проникающее вещество	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	40	0,61–0,71
Диоксид углерода (углекислый газ)	0	4,6

Примечание. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*. Толщина 0,02 мм.

Таблица 8.20. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из ПА-6,6 марки *Ultramid A5* компании *BASF*

Тип пленки	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Пленка, полученная плоскощелевым методом	1,1–1,2
Пленка, полученная рукавным методом	0,8

Примечание. ОВ (относительная влажность), %: 85–0 (градиент). Метод испытания: стандарт *DIN 53122*.

Таблица 8.21. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из ПА-6,6 марки *Zytel 42* компании *DuPont* при температуре 23 °С и относительной влажности (ОВ) 50% [5, 6]

Проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	0,8
Диоксид углерода (углекислый газ)	3,5
Азот	0,3
Гелий	59,1

8.4. Полиамид-6,6/6,10 (наилон-6,6/6,10)

ПА-6,6/6,10, найлон-6,6/6,10 является сополимером, который получается из гексаметилендиамина, адипиновой и себациновой кислот. Структура этого полимера представлена на рис. 8.13.

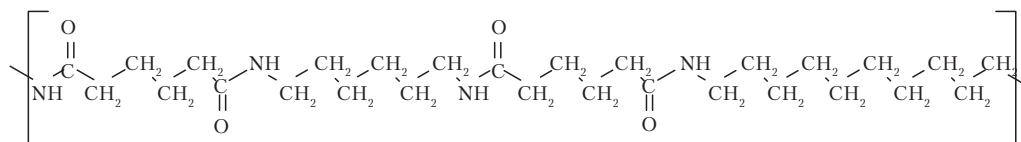


Рис. 8.13. Химическое строение ПА-6,6/6,10

Производители и торговые марки: материал *Grilon* компании *EMS-Grivory*.

Сферы применения материала: гибкие упаковочные материалы для пищевых продуктов, упаковка для изделий и материалов медицинского назначения, например пакетов для внутривенного вливания (табл. 8.22 и 8.23). Дополнительная информация представлена также на рис. 8.14.

Таблица 8.22. Свойства пленок ПА-6,6/6,10 марки *Grilon BM 20 SGB* компании *EMS-Grivory* [10]

Механические характеристики при температуре 23 °С	Единицы измерения	Материал марки <i>BM 20 SGB</i>		Метод испытаний
		НЭ	ПН	
Общие свойства				
Плотность	г/см³	1,09	—	ISO 1183
Водопоглощение при температуре 23 °С и ОВ 100%	%	6	—	ISO 62
Водопоглощение при температуре 23 °С и ОВ 50%	%	2,5	—	ISO 62
Степень глянца, угол падения света 60°	—	130	—	ISO 2813
Механические свойства				
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	650	—	ISO 527-2
Предел текучести	МПа	30	28	ISO 527
Относительное удлинение при пределе текучести	%	10	10	ISO 527-3
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	70	60	ISO 527
Относительное удлинение при разрыве	%	900	900	ISO 527-3
Прочность на разрыв (по Элмендорфу)	Н	20	20	ISO 6383-2

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление). Образцы для испытания были получены из двухосно-ориентированной пленки толщиной 50 мкм.

Таблица 8.23. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу), азоту и водяным парам пленок материала марки *Grilon BM 20 SBG* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °С [10]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	ISO 15105-1	0	1,3
Кислород	ISO 15105-1	85	3,5
Диоксид углерода (углекислый газ)	ISO 15105-2	0	4,1
Диоксид углерода (углекислый газ)	ISO 15105-2	85	12,7
Азот	DIN 53380	0	0,8
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)			
Водяные пары	ISO 15106-1	85	1

Примечание. Толщина 0,050 мм.

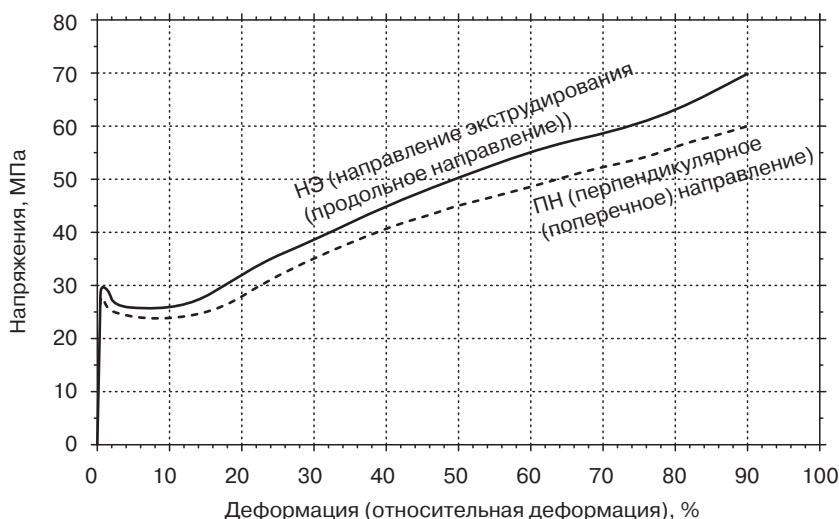


Рис. 8.14. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая) для пленок ПА-6,6/6,10 марки *Grilon BM 20 SGB* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [10]

8.5. Полиамид-6/12 (наylon-6/12)

Структура ПА-6/12, найлона-6/12 представлена на рис. 8.15. ПА-6/12 имеет CAS-номер 24936-74-1.

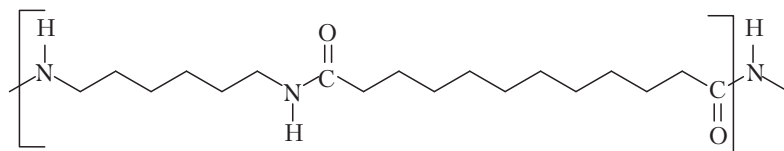


Рис. 8.15. Химическое строение ПА-6/12

Среди наиболее важных характеристик ПА-6/12 следует упомянуть:

- высокое значение ударной вязкости;
- очень хорошую стойкость к действию различных смазок, масел, топлива, гидравлической жидкости, воды, щелочей и солей;
- очень хорошую стойкость к растрескиванию, даже если материал подвергается действию агрессивных химических сред или наносится в виде покрытия на металлические детали;
- низкое значение коэффициента трения скольжения и высокую стойкость к абразивному изнашиванию (истиранию) даже в случае работы без дополнительных смазывающих элементов;
- высокое значение температуры тепловой дисторсии (температура прогиба под действием нагрузки) (температура плавления материала примерно на 40 °C превышает температуру плавления ПА-12);
- повышенные механические характеристики при растяжении и изгибе;
- высокую степень восстановления первоначальных размеров после деформирования и повышенная прочность материала даже в мокром (влажном) состоянии.

Сферы применения материала: многослойная упаковка для пищевых продуктов, которые можно варить прямо в пакете.

Материалы компании *EMS-Grivory*:

- материал *Grilon CF 6S* лучше всего подходит для изготовления пакетов, выдерживающих кипячение;
- материал *Grilon CA 6E* может использоваться в качестве среднего (промежуточного) слоя в многослойных структурах;
- материал *Grilon CF7* может использоваться при получении пленок как плоскощелевым методом, так и рукавным методом (метод экструзии с раздувом);
- материал *Grilon CR 8* может использоваться при получении многослойных пленок как плоскощелевым методом (метод соэкструзии), так и рукавным (метод соэкструзии с последующим раздувом);
- материал *Grilon CR 9* может использоваться при производстве многослойных пленок, применяемых в качестве упаковки для некоторых пищевых продуктов, в частности, сухих, нежирных продуктов;
- материал *Grilon CR 9 HV* идеально подходит для производства пленок, которые впоследствии перерабатываются в изделия методом термоформования и подвергаются при этом очень значительной вытяжке (табл. 8.24–8.30). Дополнительная информация представлена также на рис. 8.16–8.20.

Таблица 8.24. Свойства пленок из ПА-6/12 марки *Grilon* компании *EMS-Grivory* [13–16]

Механические характеристики при температуре 23°С	Единицы измерения	CF 6S		CA 6E		CF 7		CF 8		CF 9		Метод испытаний
		НЭ	ПН	НЭ	ПН	НЭ	ПН	НЭ	ПН	НЭ	ПН	
Общие свойства												
Плотность	г/см³	1,05	—	1,06	—	1,08	—	1,10	—	1,10	—	ISO 1183
Водопоглощение при температуре 23 °С и ОВ 100%	%	5	—	5	—	7	—	8	—	9	—	ISO 62
Водопоглощение при температуре 23 °С и ОВ 50%	%	2	—	2	—	2	—	2	—	2	—	ISO 62
Степень глянца, угол падения света 60°	—	130	—	130	—	130	—	130	—	130	—	ISO 2813
Механические свойства												
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	400	—	350	—	400	—	500	—	550	—	ISO 527-2
Предел текучести	МПа	30	28	20	18	30	28	28	28	30	30	ISO 527
Относительное удлинение при пределе текучести	%	15	8	15	15	15	8	10	10	10	10	ISO 527-3
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	85	55	90	60	95	50	70	70	80	76	ISO 527
Относительное удлинение при разрыве	%	800	900	900	900	800	900	900	900	800	900	ISO 527-3
Прочность на разрыв при раздвоенном разрыве	Н/мм	—	—	65	65	65	65	65	65	65	65	ISO 6383-1
Прочность на разрыв (по Элмендорфу)	Н	80	80	80	80	80	80	20	20	20	20	ISO 6383-2

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление). Образцы для испытания были получены из двухосно-ориентированной пленки толщиной 80 мкм.

Таблица 8.25. Проницаемость по отношению к кислороду и диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПА-6/12 марки *Grilon CF 6* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [11]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	ISO 15105-1	0	6
	ISO 15105-1	85	10
Диоксид углерода (углекислый газ)	ISO 15105-2	0	20
	ISO 15105-2	85	41

Примечание. Толщина 0,050 мм.

Таблица 8.26. Проницаемость по отношению к кислороду и диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПА-6/12 марки *Grilon CA 6* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [11]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	ISO 15105-1	0	8
	ISO 15105-1	85	13
Диоксид углерода (углекислый газ)	ISO 15105-2	0	23
	ISO 15105-2	85	43

Примечание. Толщина 0,050 мм.

Таблица 8.27. Проницаемость по отношению к кислороду и диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПА-6/12 марки *Grilon CF 7* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [12]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	ISO 15105-1	0	6
	ISO 15105-1	85	7
Диоксид углерода (углекислый газ)	ISO 15105-2	0	20
	ISO 15105-2	85	41

Примечание. Толщина 0,050 мм.

Таблица 8.28. Проницаемость по отношению к кислороду и диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПА-6/12 марки *Grilon CR 8* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [13]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	ISO 15105-1	0	4,1
	ISO 15105-1	85	4,6
Диоксид углерода (углекислый газ)	ISO 15105-2	0	15
	ISO 15105-2	85	41

Примечание. Толщина 0,050 мм.

Таблица 8.29. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу) и азоту пленок из ПА-6/12 марки *Grilon CR 9* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °С [14]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	ISO 15105-1	0	2,8
	ISO 15105-1	85	3,8
Диоксид углерода (углекислый газ)	ISO 15105-2	0	10
	ISO 15105-2	85	18
Азот	DIN 53380	0	0,8

Примечание. Толщина 0,050 мм.

Таблица 8.30. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из ПА-6/12 марки *Grilon CF 6* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °С [13–17]

Марка материала <i>Grilon</i>	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
CF 6	0,8
CA 6	1,0
CF 7	0,8
CR 8	0,8
CR 9	0,8

Примечание. Толщина 0,050 мм. Относительная влажность 85%.

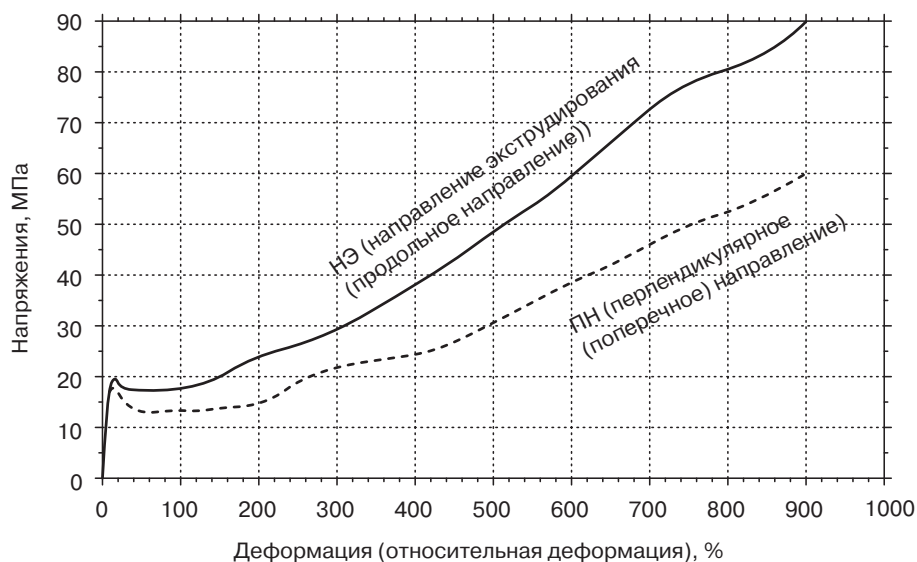


Рис. 8.16. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая) для пленок ПА-6/12 марки *Grilon CA 6E* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °С [11]

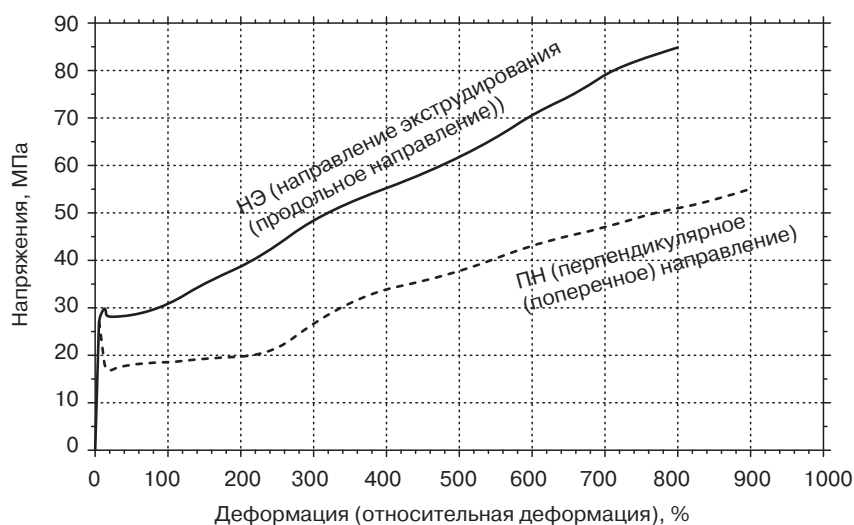


Рис. 8.17. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая) для пленок ПА-6/12 марки *Grilon CA 6S* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [11]

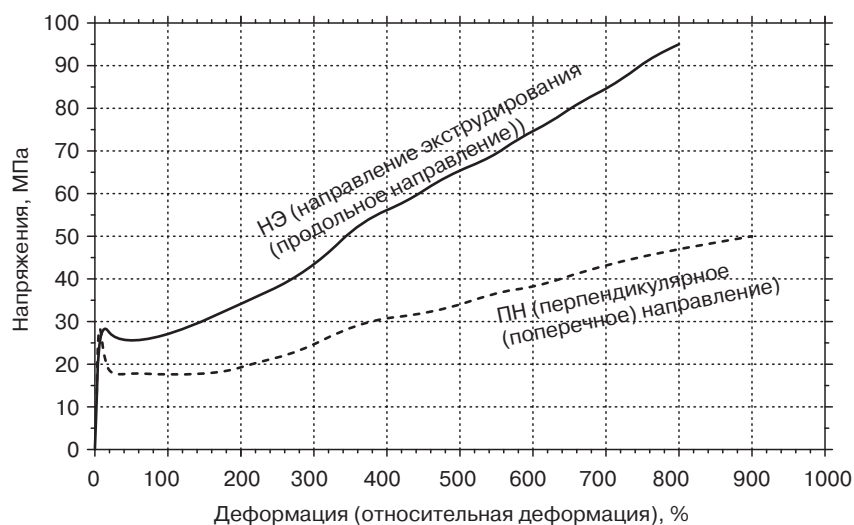


Рис. 8.18. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая) для пленок ПА-6/12 марки *Grilon CF 7E* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [12]

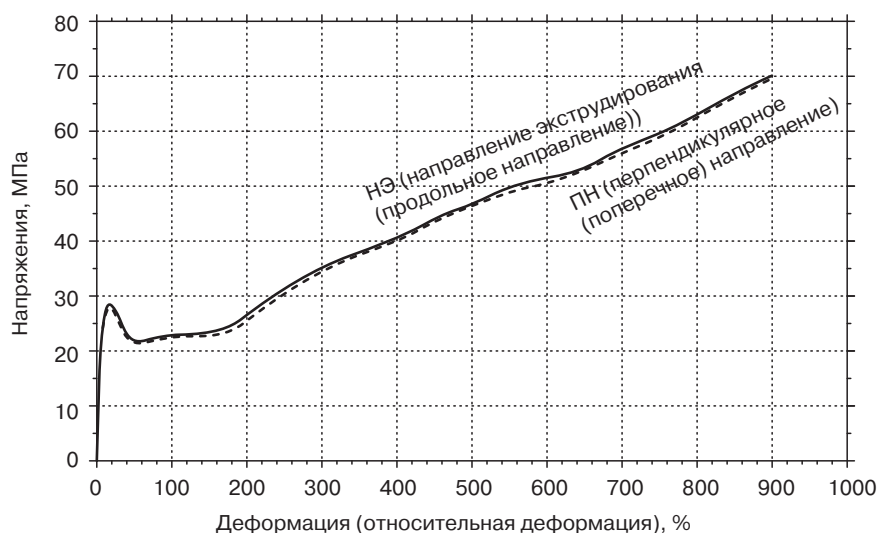


Рис. 8.19. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая) для пленок ПА-6/12 марки *Grilon CF 8* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [13]

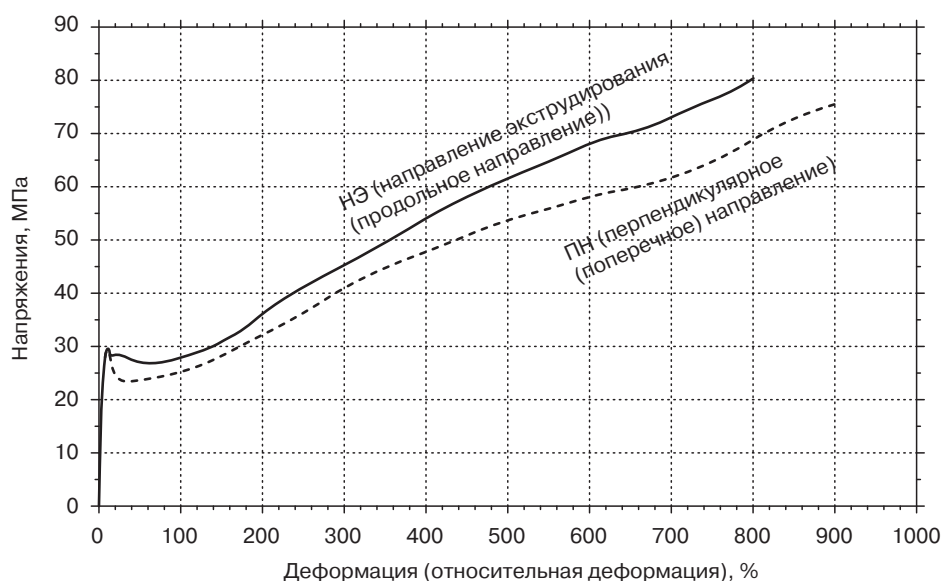


Рис. 8.20. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая) для пленок ПА-6/12 марки *Grilon CF 9* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [14]

8.6. Полиамид-6/6,6 (наylon-6/6,6)

Под названием ПА-6/6,6 (ПА-6/6,6, найлон-6/6,6) реализуются сополиамиды, в состав молекул которых входят блоки ПА-6 и ПА-6,6. Точное химическое строение подобного сополиамида изобразить на письме невозможно.

Производители и торговые марки: материал *Aegis* компании *Honeywell*, материалы компании *UBE Industries*, материал *Ultramid C* компании *BASF* (табл. 8.31–8.35).

Таблица 8.31. Стандартные свойства пленок из полиамида-6/6,6 марки *Ultramid C Blown* [15]

Характеристика	Параметры	Единицы измерения	Значение
Температура плавления	ДСК	°С	196
Плотность	—	г/см ³	1,12
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	НЭ	МПа	1 400
Предел прочности	НЭ	МПа	80
Предел прочности	ПН	МПа	80
Относительное удлинение при разрыве	НЭ	%	450
Относительное удлинение при разрыве	ПН	%	450
Коэффициент проницаемости кислорода	23 °С/относительная влажность 50%	(см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	0,54
Коэффициент проницаемости диоксида углерода (углекислого газа)	23 °С/относительная влажность 0%	(см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	4,6
Скорость проникновения водяных паров	23 °С/относительная влажность 85%	(г·мм)/(м ² ·день)	1,3

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление). Толщина пленки 25 мкм.

Таблица 8.32. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту и диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПА-6/6,6 марки *Aegis* компании *Honeywell* [16]

Проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	1,0
Азот	8,8
Диоксид углерода (углекислый газ)	113

Таблица 8.33. Проницаемость по отношению к кислороду пленок из ПА-6/6,6 марки *UBE 5033B* компании *UBE Industries LTD.* при температуре 23 °С и различных значениях ОВ [17]

ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
0	1,3
65	1,4
100	5,0

Таблица 8.34. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу), азоту и водяным парам пленок из ПА-6/6,6 марки *Ultramid C35* компании *BASF* при температуре 23 °С [18]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	DIN 53380	40	0,8–0,9
Диоксид углерода (углекислый газ)	DIN 53380	0	4,0–4,6
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)			
Водяные пары	—	85–0 (градиент)	1,5–1,8

Примечание. Толщина 0,02–0,1 мм.

Таблица 8.35. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу), азоту и водяным парам пленок из ПА-6/6,6 марки *Capran* компании *Honeywell* при температуре 23 °С [19]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относительная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	<i>ASTM D3985</i>	0	0,94
		90	5,91
Диоксид углерода (углекислый газ)	<i>ASTM D1434</i>	0	2,88
Азот	<i>ASTM D1434</i>	0	0,2
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)			
Водяные пары	—	90	8,7

Примечание. Толщина 0,0254 мм.

8.7. Полиамид-6/6,9 (наилон-6/6,9)

Подобный сополимер идеально подходит для изготовления тех изделий, для которых необходимо обеспечить превосходные прочностные характеристики и повышенную стойкость к абразивному износу (истиранию).

Производители и торговые марки: материал *Isocor* компании *Shakespeare Monofilaments and Specialty Polymers*, материал *Grilon* компании *EMS-Grivory*.

Сферы применения материала: гибкие упаковочные материалы для пищевых продуктов, в частности упаковка для созревающих сыров, термоусаживающаяся упаковка для мяса, сыров, колбас и рыбы.

Материалы компании *EMS-Grivory*:

материал *Grilon BM 13 SBG* представляет собой многокомпонентный материал на основе полиамидов, который характеризуется средней величиной вязкости и низким значением температуры плавления (табл. 8.36–8.38). Дополнительная информация представлена также на рис. 8.21–8.23.

Таблица 8.36. Свойства пленок из ПА-6/6,9 марки *Grilon* компании *EMS-Grivory* [20]

Механические характеристики при температуре 23°С	Единицы изме- рения	Материал марки <i>BM 17 SBG</i>		Материал марки <i>BM 13 SBGX</i>		Материал марки <i>BM 13 SBG</i>		Метод испы- таний
		НЭ	ПН	НЭ	ПН	НЭ	ПН	
Общие свойства:								
Плотность	г/см ³	1,09	—	1,09	—	1,09	—	ISO 1183
Водопоглощение при температуре 23 °С и ОВ 100%	%	10	—	10	—	10	—	ISO 62
Водопоглощение при температуре 23 °С и ОВ 50%	%	3	—	3	—	3	—	ISO 62
Степень глянца, угол падения света 60°	—	130	—	80	—	100	—	ISO 2813
Механические свойства:								
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	600	—	300	—	300	—	ISO 527-2

Таблица 8.36, окончание

Механические характеристики при температуре 23°С	Единицы изме- рения	Материал марки BM 17 SBG		Материал марки BM 13 SBGX		Материал марки BM 13 SBG		Метод испы- таний
		НЭ	ПН	НЭ	ПН	НЭ	ПН	
предел текучести	МПа	30	30	25	20	20	20	ISO 527
относительное удлинение при пре- деле текучести	%	10	8	20	10	15	10	ISO 527-3
предел прочности (максимальная ве- личина напряжений)	МПа	70	65	80	60	70	55	ISO 527
относительное удлинение при раз- рыве	%	700	900	700	900	900	900	ISO 527-3
прочность на разрыв при раздвоен- ном разрыве	Н/мм	40	40	60	60	60	60	ISO 6383- 1
прочность на разрыв (по Элмендор- фу)	Н	15	15	80	80	80	80	ISO 6383- 2

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление). Образцы для испытания были получены из двухосно-ориентированной пленки толщиной 80 мкм.

Таблица 8.37. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу), азоту и водяным парам пленок материала марки Grilon BM 13 SBG или Grilon BM 13 SBGX компании EMS-Grivory при температуре 23 °С [21]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относитель- ная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)
Кислород	ISO 15105-1	0	2,5
	ISO 15105-1	85	5,0
Диоксид углерода (углекислый газ)	ISO 15105-2	0	6,5
	ISO 15105-2	85	25
Азот	DIN 53380	0	0,5
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)			
Водяные пары	ISO 15106-1	85	0,8

Примечание. Толщина 0,050 мм.

Таблица 8.38. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу) и водяным парам пленок материала марки Grilon BM 17 SBG компании EMS-Grivory при температуре 23 °С [22]

Проникающее вещество	Метод испытаний	ОВ (относитель- ная влажность), %	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)
Кислород	ISO 15105-1	0	3,3
	ISO 15105-1	85	2,3
Диоксид углерода (углекислый газ)	ISO 15105-2	0	10,3
	ISO 15105-2	85	23,5
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)			
Водяные пары	ISO 15106-1	85	0,9

Примечание. Толщина 0,050 мм.

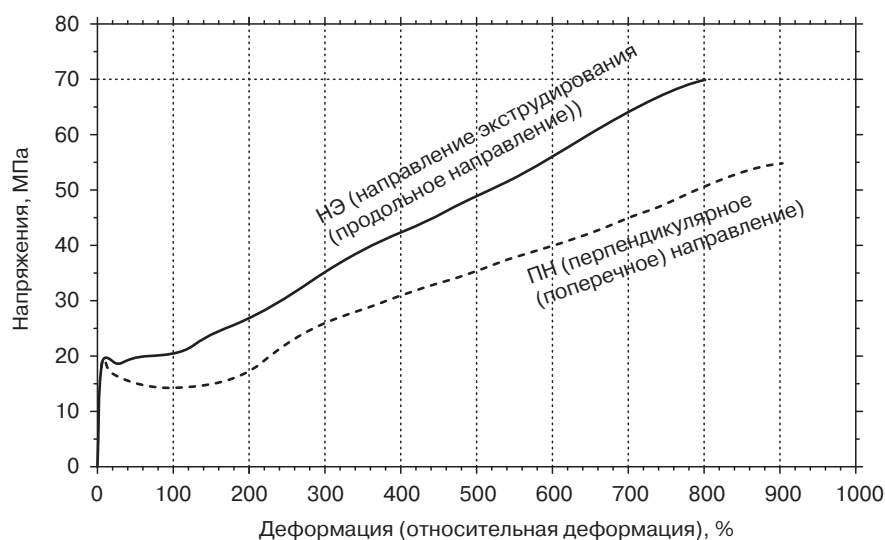


Рис. 8.21. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая) для материала Grilon BM 13 SBG компании EMS-Grivory при температуре 23 °C [20]

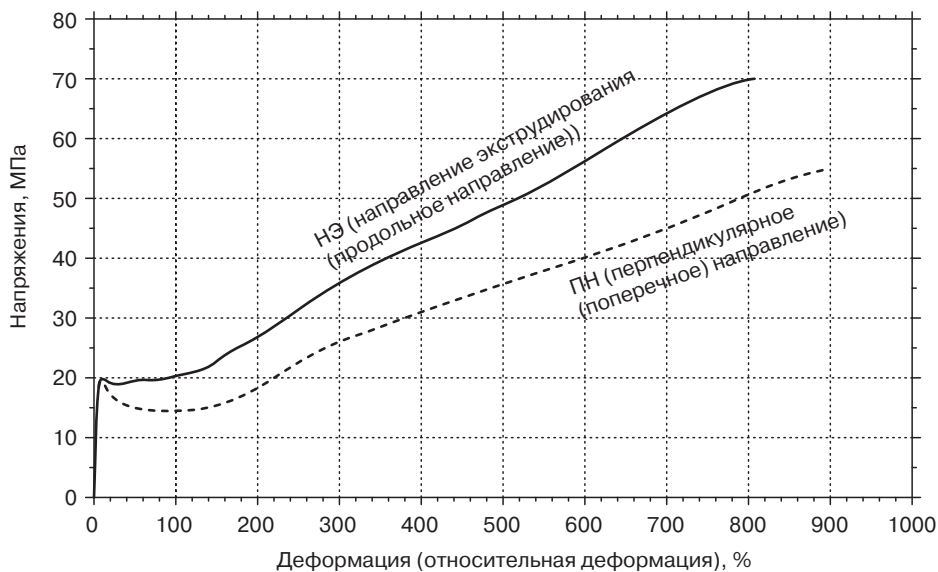


Рис. 8.22. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая) для материала Grilon BM 13 SBGX компании EMS-Grivory при температуре 23 °C [20]

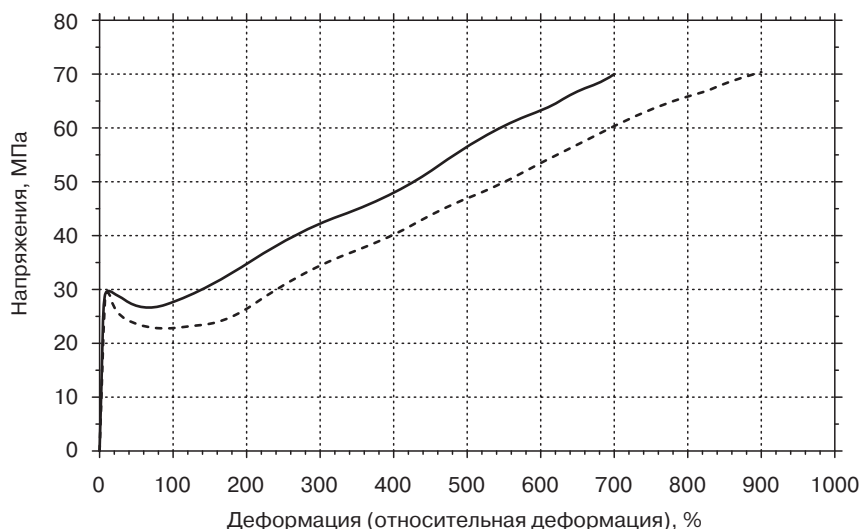


Рис. 8.23. Кривая зависимости деформации от напряжений (деформационная кривая) для материала *Grilon BM 17 SBG* компании *EMS-Grivory* при температуре 23 °C [20]

8.8. Полиамид-10,10 (наylon-10,10)

ПА-10,10, найлон-10,10 получается в результате реакции поликонденсации 1,10-декаметилендиамина и 1,10-декандикарбоновой кислоты (себациновая кислота). Химическое строение этого полимера представлено на рис. 8.24. Оба мономера, использующихся при синтезе указанного полиамида, получаются в результате экстракции из касторового масла, а поэтому ПА-10,10 может получаться исключительно из природных возобновляемых ресурсов. С технической точки зрения ПА-10,10 занимает некое промежуточное положение между длинноцепными, высокомолекулярными полиамидами с повышенными эксплуатационными характеристиками, такими как ПА-12 и ПА-12,12, а также стандартными полиамидами, такими как ПА-6 и ПА-6,6, которые характеризуются намного меньшей длиной цепи. ПА-10,10 является частично кристаллизующимся (полукристаллическим) полимером, и именно поэтому он обладает повышенными механическими (прочностными) характеристиками, а также повышенной химической стойкостью. Полимер поглощает очень небольшое количество влаги, а поэтому даже в случае колебания влажности окружающей среды механические свойства и размеры изделий, полученных из этого полимера, также изменяются в очень малой степени. Несмотря на то что ПА-10,10 характеризуется достаточно высокой степенью кристалличности, из этого материала все равно можно изготавливать довольно прозрачные пленки по сравнению с пленками, изготовленными из других частично кристаллизующихся полиамидов. ПА-10,10 характеризуется высоким значением температуры плавления, а поэтому ему присуще также и высокое значение температуры тепловой дисторсии (температура прогиба под действием нагрузки), что может быть достаточно выгодно для некоторых случаев применения материала. Таким образом, материал обладает уникальными химическими и физическими характеристиками, а учитывая также и то, что его можно получить из сырья растительного происхождения, ПА-10,10 становится довольно перспективной альтернативой традиционным длинноцепным полиамидам. Кроме того, спрос на этот материал увеличивается вследствие того, что в последнее время наметилась тенденция к более широкому использованию материалов, полученных из возобновляемых сырьевых материалов, т. е. «экологических» материалов.

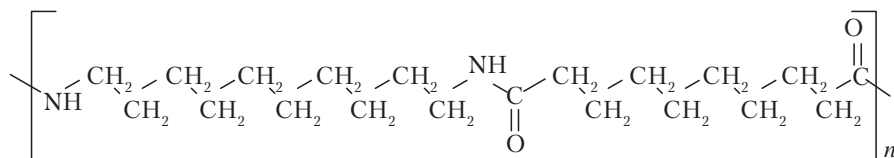


Рис. 8.24. Химическое строение ПА-10,10

Производители и торговые марки: материал *VESTAMID Terra* компании *Evonik Degussa AG*; материал *Zytel RS* компании *DuPont* (табл. 8.39).

Таблица 8.39. Свойства ПА-10,10 марки *Vestamid Terra DS* (материал со средним значением вязкости) компании *Evonik Degussa* [23]

Характеристика	Единицы измерения	Значение	Метод испытаний
Водопоглощение (температура 23 °С, насыщенные водяные пары)	%	2,0	Метод компании <i>Evonik</i>
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	1700	<i>ISO 527-2</i>
Предел текучести	МПа	54,0	<i>ISO 527-2</i>
Относительное удлинение при пределе текучести	%	5,0	<i>ISO 527-2</i>
Относительное удлинение при пределе прочности	%	> 100	<i>ISO 527-2</i>

Примечание. Сферы применения материала пока разрабатываются.

8.9. Полиамиды специального назначения

В настоящем разделе представлена информация о разнообразных полиамидах специального назначения, среди которых наибольший интерес представляют так называемые аморфные полиамиды и полиариламиды (ПАА).

8.9.1. Аморфные полиамиды

Аморфные полиамиды имеют такую полимерную структуру, что их молекулярные цепочки не имеют возможности образовывать кристаллические области. Структура одного из таких аморфных ПА представлена на рис. 8.25.

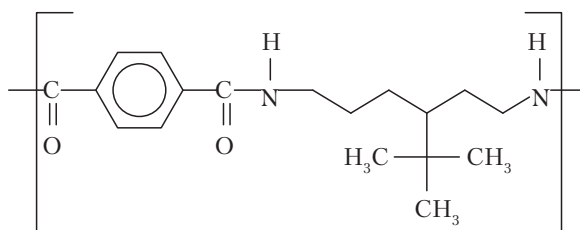


Рис. 8.25. Химическое строение аморфного полиамида — ПА-6-3-Т

Третичная бутильная группа, присоединенная к молекуле амина, является очень громоздким заместителем, а поэтому наличие этой группы в полимерной цепочке препятствует

кристаллизации ПА. Иногда представленный аморфный ПА обозначают как ПА-6-3-Т, найлон-6-3-Т. Аморфные полимеры могут обладать свойствами, которые существенно отличаются от свойств кристаллических аналогов. Одним из таких свойств является оптическая прозрачность, которая присуща аморфным полимерам, но не характерна для кристаллических аналогов.

Среди наиболее важных характеристик аморфных полиамидов следует упомянуть:

- высокую степень оптической прозрачности («кристальная» прозрачность);
- высокие механические характеристики;
- высокое значение деформационной теплостойкости;
- высокое значение ударной вязкости;
- хорошую химическую стойкость по сравнению с другими пластмассами;
- хорошие диэлектрические свойства;
- низкое значение усадки материала при формовании.

Еще одним примером аморфного ПА является ПА-6,И/6,Т, который представляет собой смесь двух типов полиамидных сегментов, которые представлены на рис. 8.26.

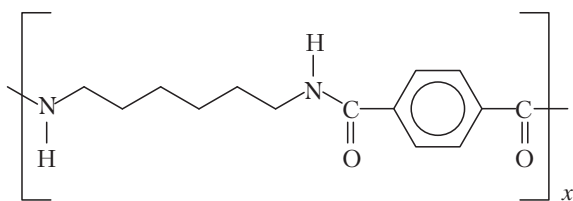


Рис. 8.26. Химическое строение сегментов в ПА-6,И/6,Т

За счет введения достаточно малого количества (всего до 20%) ПА-6,И/6,Т марки *Selar PA* в ПА-6, ПА-6,6 и другие сополиамиды можно придать первоначально кристаллическим полиамидам свойства аморфных аналогов. Подобные смеси обладают всеми преимуществами ПА *Selar PA*, а механические характеристики смесей сопоставимы с механическими характеристиками частично кристаллизующихся полиамидов.

Производители и торговые марки: материал *Selar PA* компании *DuPont*, материалы *Grivory G16* и *Grivory G21* компании *EMS Chemie*.

Сферы применения материала: подобные материалы могут использоваться как при производстве однослойных структур, так и в качестве компонентов многослойных упаковочных материалов для мяса и сыров, а также при производстве жесткой однослойной или многослойной упаковки. Из таких полиамидов получают прозрачные полые емкости (бутылки), пленки упаковочного назначения, а также листы, характеризующиеся высокой степенью вытяжки. Характеристики подобных материалов представлены в табл. 8.40–8.45 и на рис. 8.27–8.31.

Таблица 8.40. Проницаемость по отношению к кислороду аморфных ПА марок *Grivory G16* и *Grivory G21* компании *EMS Chemie* при температуре 23 °С [24]

Марка полимерного материала	G16	G21	G16	G21
ОВ (относительная влажность), %	0	0	85	85
Метод испытаний	ASTM D3985	DIN 53380	ASTM D3985	DIN 53380
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	1,54	1,5	0,512	0,4

Таблица 8.41. Проницаемость по отношению к водяным парам аморфных ПА марок *Grivory G16* и *Grivory G21* компании *EMS Chemie* при температуре 23 °C [24]

Марка полимерного материала	G16	G21
ОВ (относительная влажность), %	0	85
Метод испытаний	ASTM D3985	DIN 53122
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	0,005	0,35

Примечание. Толщина 0,05 мм.

Таблица 8.42. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) и азоту аморфных ПА марок *Grivory G16* и *Grivory G21* компании *EMS Chemie* при температуре 23 °C [24]

Проникающее вещество	Диоксид углерода (углекислый газ)		Азот
ОВ (относительная влажность), %	0	85	0
Метод испытаний	Метод компании EMS	Метод компании EMS	DIN 53380
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	4,57	2,05	0,512

Таблица 8.43. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) аморфного ПА-6,И/6,Т марки *Selar PA* компании *DuPont* от температуры и величины относительной влажности [25]

Температура, °C	0		30	
ОВ (относительная влажность), %	0–5	95–100	0–5	95–100
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	2,16	4,8	7,07	3,85

Таблица 8.44. Проницаемость по отношению к водяным парам аморфного ПА-6,И/6,Т марки *Selar PA* компании *DuPont* при относительной влажности 90% [26]

Температура, °C	37,8	40
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	0,47	0,55

Таблица 8.45. Проницаемость по отношению к кислороду смеси аморфного ПА-6,И/6,Т марки *Selar PA* компании *DuPont* и ПА-6 [27]

Температура	ОВ (относительная влажность)	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)					
		Содержание полиамида марки <i>Selar PA3426</i> в смеси, %					
		0	20	30	50	80	100
0	0–5	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3
0	95–100	1,5	0,8	0,5	0,2	0,2	0,1
30	0–5	1,6	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
30	95–100	5,9	5,5	4,7	3,6	2,2	0,6

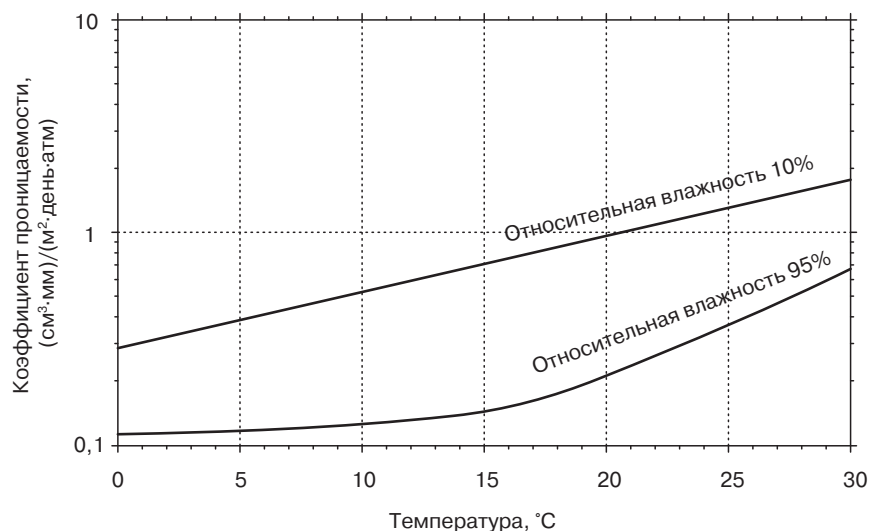


Рис. 8.27. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду аморфного ПА-6,И/6,Т марки Selar PA компании DuPont от температуры при относительной влажности 10 и 95% [25]

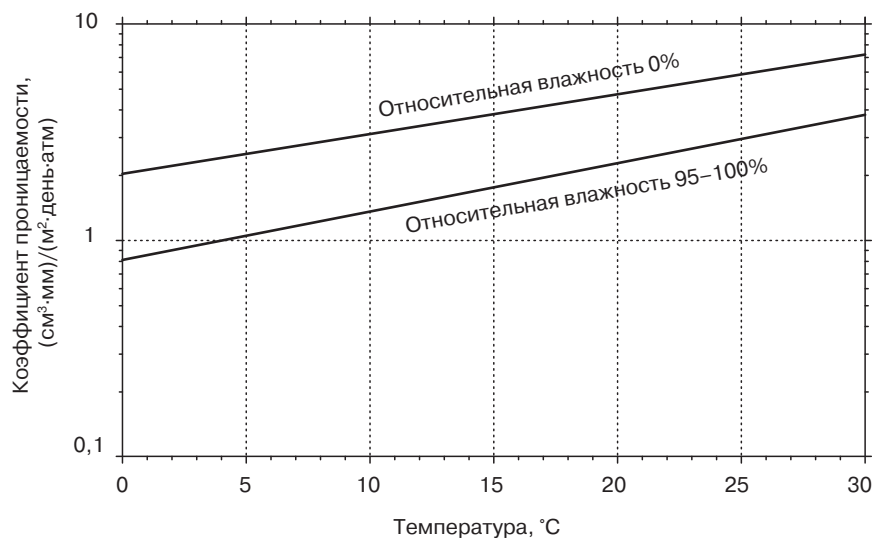


Рис. 8.28. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) смеси аморфного ПА-6,И/6,Т марки Selar PA и ПА-6 от температуры при относительной влажности 95% [25]

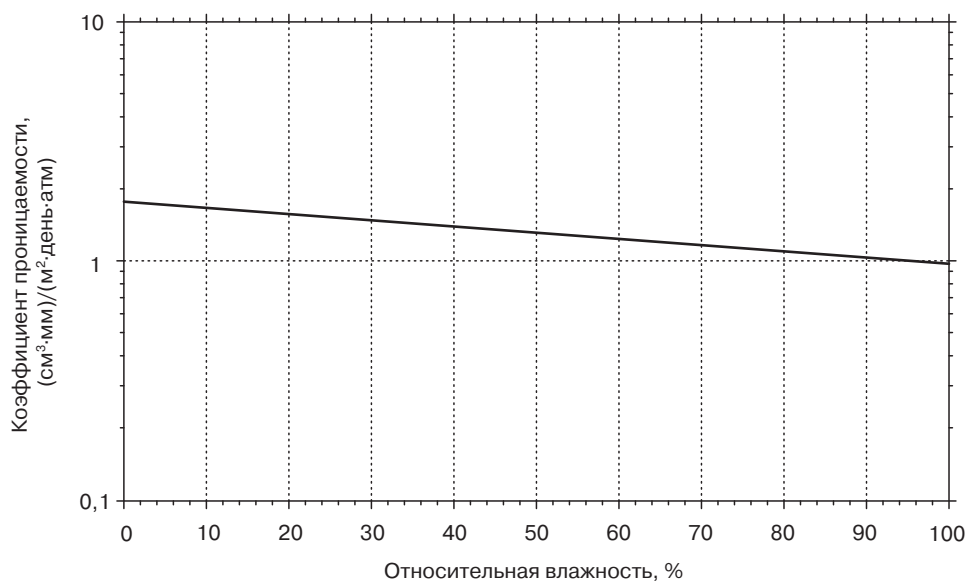


Рис. 8.29. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) аморфного ПА-6,И/6,Т марки *Selar PA* компании *DuPont* от величины относительной влажности [26]

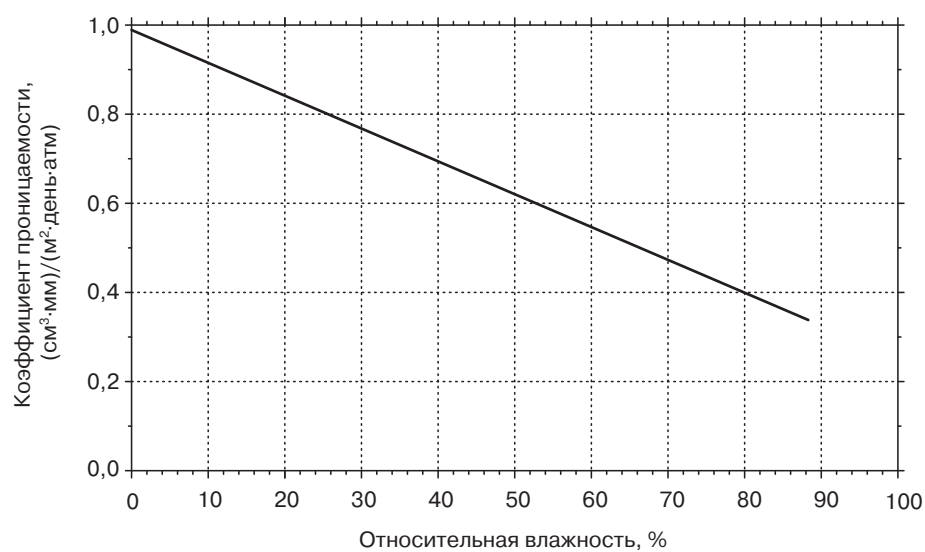


Рис. 8.30. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду аморфного ПА-6,И/6,Т марки *Selar PA* компании *DuPont* от величины относительной влажности [31]

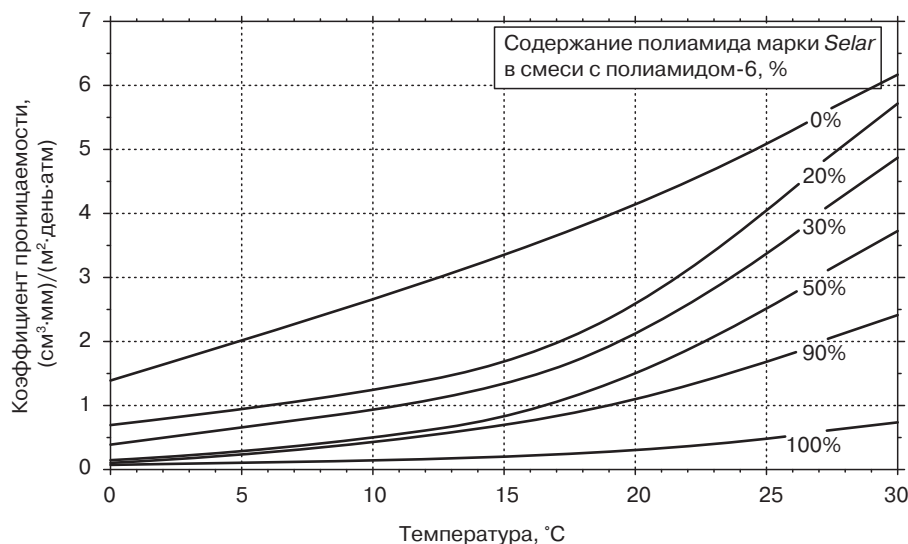


Рис. 8.31. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду смеси аморфного ПА-6,И/6,Т марки Selar PA компании DuPont от температуры [25]

8.9.2. Полиамид ПАЦМ-12

Полиамид ПАЦМ-12 образуется по реакции поликонденсации в результате взаимодействия бис(пара-аминоциклогексил)метана и додекандикарбоновой кислоты. Структура подобного полимера представлена на рис. 8.32.

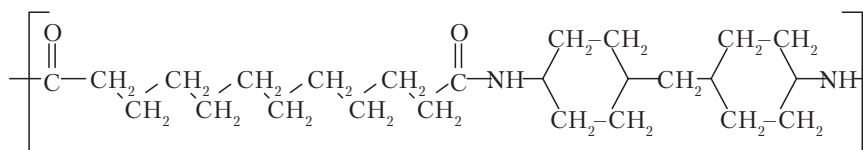


Рис. 8.32. Химическое строение полиамида ПАЦМ-12

Среди наиболее важных характеристик ПАЦМ следует упомянуть:

- высокую степень оптической прозрачности («кристальная» прозрачность); высокую степень светопропускания;
- превосходную химическую стойкость и стойкость к растрескиванию под действием внутренних напряжений;
- высокую степень стойкости к действию УФ-излучения;
- низкую степень поглощения влаги, а следовательно, механические свойства подобного материала при изменении влажности окружающей среды, сохраняющие на постоянном уровне;
- высокую стабильность размеров (формоустойчивость);
- сбалансированное сочетание механических характеристик;
- большую величину ударной вязкости даже при достаточно низких температурах;
- высокий уровень динамических прочностных характеристик (например, изделия, испытывающие действие внутреннего давления);
- высокую стойкость к абразивному изнашиванию (истиранию) и образованию трещин;
- высокое значение температуры стеклования материала;
- очень низкую степень изотропной усадки;
- легкость переработки материала.

Производители и торговые марки: материал *Trogamid TCR* компании *Evonik Industries*.

Сферы применения материала: ламинация — нанесение пленок полимера на твердые поверхности, что позволяет защищать детали от действия химических реагентов и факторов окружающей среды.

- Пленки из материала *TROGAMID TCR* специально разработаны таким образом, что могут легко подвергаться ламинированию, т. е. могут наноситься на другие поверхности;
- материал *Trogamid CX9710 AG* является прозрачным ПА со средней величиной вязкости, он длительное время сохраняет свою прозрачность и может легко перерабатываться в изделия методами литья под давлением или экструзии, кроме того, в своем составе материал содержит внутреннюю смазку для форм;
- материал *Trogamid CX9701 AG* является прозрачным ПА с высоким значением вязкости, он длительное время сохраняет свою прозрачность и может легко перерабатываться в изделия методами экструзии, в своем составе материал содержит также внешнюю смазку для форм;
- материал *Trogamid CX7323 AG* является прозрачным ПА со средней величиной вязкости, длительное время сохраняет свою прозрачность и может легко перерабатываться в изделия методами литья под давлением или экструзии (табл. 8.46 и 8.47).

Таблица 8.46. Свойства пленок из материала *Trogamid TCR* компании *Evonik Industries* [6]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	мкм		
Плотность при температуре 23 °С	ISO 1183	г/см³	1,02		
Механические свойства:					
испытание на растяжение, скорость растяжения 100 мм/мин					
предел прочности при растяжении, НЭ	ISO 527-3	МПа	80	80	80
предел прочности при растяжении, ПН	ISO 527-3	МПа	70	50	55
предел текучести, НЭ	ISO 527-3	МПа	40	50	50
предел текучести, ПН	ISO 527-3	МПа	40	50	45
относительное удлинение при разрыве, ПН	ISO 527-3	%	> 100	> 100	> 50
относительное удлинение при разрыве, НЭ	ISO 527-3	%	> 100	> 100	> 100
относительное удлинение при пределе текучести, НЭ	ISO 527-3	%	7,9	10,0	11,5
относительное удлинение при пределе текучести, ПН	ISO 527-3	%	5,7	9,0	10,8
Теплофизические (термические) свойства:					
температура размягчения по Вика	ISO 306, метод В, 50 Н	°С	130	—	—
температура стеклования	—	°С	140	—	—
коэффициент линейного термического расширения (в диапазоне температур от 23 до 80 °С)	ISO 11359	промилле (миллионная доля)/К	90	—	—
Оптические свойства:					
степень светопропускания (длина волны 400–960 нм), [D65/10°]	DIN 5036	%	91,75	91,75	91,75
индекс желтизны, [D65/10°]	ASTM D1925	—	< 1	< 1	< 1
Матовость	ASTM 1003	%	—	2,2	2,5
Уровень глянца R, угол падения света 20°	—	—	—	84,9	85,1

Таблица 8.46, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	мкм
Уровень глянца R , угол падения света 60°	—	—	93,4
Уровень глянца R , угол падения света 85°	—	—	98,3

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 8.47. Свойства пленок из материала *Trogamid* компании *Evonik Industries*

Физические свойства	Материал CX9701 AG	Материал CX9710 AG	Материал CX7323 AG	Единицы измерения	Метод испытаний
Плотность	1,02	1,02	1,02	г/см ³	ISO 1183
Механические свойства:					
твёрдость по Шору (шкала D)	81	80	81	—	ISO 868
предел прочности (максимальная величина напряжений)	> 50,0	> 50,0	> 50,0	МПа	50 мм/мин; ISO 527-1/2
предел текучести	60,0	60,0	60,0	МПа	50 мм/мин; ISO 527-1/2
относительное удлинение при разрыве	> 150	> 150	> 150	%	50 мм/мин; ISO 527-1/2
относительное удлинение при пределе текучести	8,00	8,00	8,00	%	50 мм/мин; ISO 527-1/2
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	1,50	1,40	1,40	ГПа	ISO 527-1/2
модуль упругости при изгибе	1,70	1,65	1,70	ГПа	ISO 178
предел прочности при изгибе	50,0	50,0	50,0	МПа	5 мм/мин при величине относительной деформации (прогиба) 3,5%; ISO 178
Диэлектрические характеристики:					
объёмное удельное сопротивление	> $1,0 \cdot 10^{17}$	> $1,0 \cdot 10^{17}$	> $1,0 \cdot 10^{17}$	Ом·см	IEC 60093
поверхностное удельное сопротивление	> $1,0 \cdot 10^{13}$	> $1,0 \cdot 10^{13}$	> $1,0 \cdot 10^{13}$	Ом	IEC 60093
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 МГц	3,20	3,20	3,20	—	IEC 60250
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 100 Гц	3,60	3,60	3,60	—	IEC 60250
коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь), 100 Гц	0,0115	0,0120	0,0115	—	IEC 60250
коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь), 1 МГц	0,0325	0,0325	0,0325	—	IEC 60250
Теплофизические (термические) свойства:					
коэффициент линейного термического расширения (в диапазоне температур от 23 до 80 °С)	90,0	90,0	90,0	мкм/(м·°С)	Продольное направление; ISO 11359
коэффициент линейного термического расширения (поперечное направление по отношению к направлению течения расплава)	90,0	90,0	90,0	мкм/(м·°С)	ISO 11359

Таблица 8.47, окончание

Физические свойства	CX9701 AG	CX9710 AG	CX7323 AG	Единицы измерения	Метод испытаний
Коэффициент теплопроводности	—	0,280	0,250	Вт/(м·К)	—
Точка плавления (температура раз- мягчения)	250	250	250	°C	—
Температура стеклования ($T_{ст}$)	140	140	140	°C	—

8.9.3. Полиариламид

Еще одним частично ароматическим полиамидом с повышенными эксплуатационными характеристиками является ПА (ПАА). Основным представителем этого класса полимеров является полиамид ПА-МКД,6 (PAMXD6), который образуется в результате взаимодействия метаксilenдиаминa и адипиновой кислоты. Структура указанного полимера представлена на рис. 8.33. Указанный ПА является частично кристаллизующимся (полукристаллическим) полимером. Наиболее важными характеристиками материала являются:

- очень высокая жесткость;
- повышенная прочность;
- очень низкая ползучесть;
- превосходное качество поверхности даже в случае изделий из армированного материала, содержащего достаточно большое количество стеклянных волокон;
- легкость переработки материала;
- хорошая стабильность размеров (формоустойчивость);
- низкая скорость поглощения влаги.

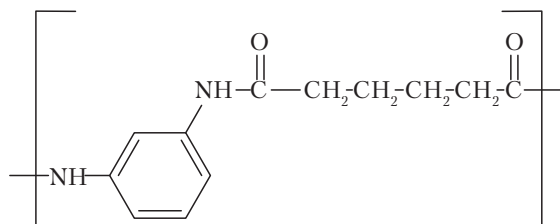


Рис. 8.33. Химическое строение ПАА ПА-МКД,6 (PAMXD6)

В выше расположенных разделах представлены различные графические зависимости всевозможных свойств полиамидов от температуры, величины влагосодержания и некоторых других факторов. Все полиамиды (в различной степени) способны поглощать влагу, и в результате поглощения происходит изменение свойств материала, а поэтому при указании свойств этих материалов рекомендуется указывать их в высушенном состоянии или, лучше, в сухом состоянии после формования. Некоторые показатели свойств указанных материалов определяются на кондиционированных образцах. Равновесное влагосодержание материалы приобретают в результате выдержки их при температуре 23 °C в среде с относительной влажностью 50%.

Производители и торговые марки: материал *Ixef* компании *Solvay Advanced Polymers*, материал *Nylon-MXD6* компании *Mitsubishi Gas Chemical Co.*, материал *Imperm* компании *Nanocor*.

Сферы применения материала: элементы топливных систем автомобилей и упаковка (табл. 8.48). Характеристики некоторых марок ПАА представлены также на рис. 8.34 и 8.35.

Таблица 8.48. Проницаемость по отношению к компонентам топлива марки *CE 10* ПАА марки *Ixef PAMXD6* (ПА-МКД,6) компании *Solvay Advanced Polymers* при температуре 60 °C [28]

Проникающее вещество	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)
Этанол	0,83
Толуол	0,003
Изооктан	0,001

Примечание. Состав топлива марки *CE 10* — 45% изооктана, 45% толуола и 10% этанола.

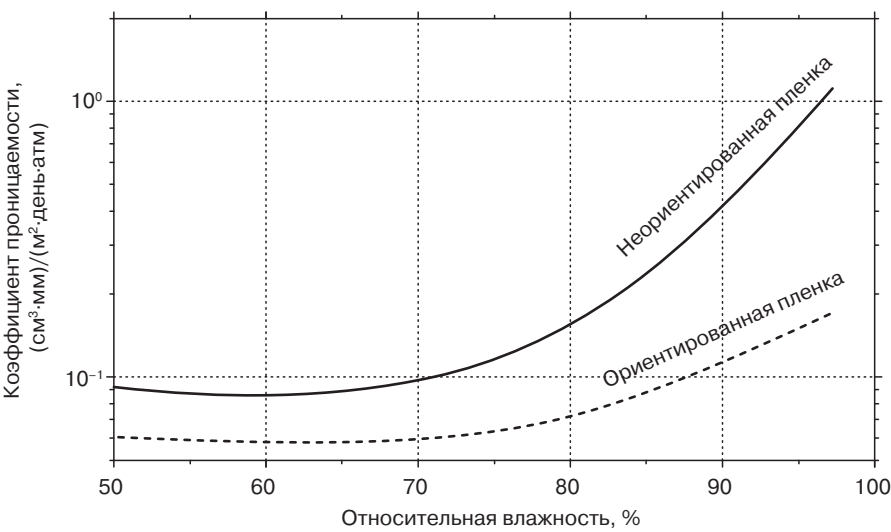


Рис. 8.34. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок ПАА марки *nylon-MXD6* (ПА-МКД,6) компании *Mitsubishi Gas Chemical* от величины относительной влажности при температуре 23 °C [32]

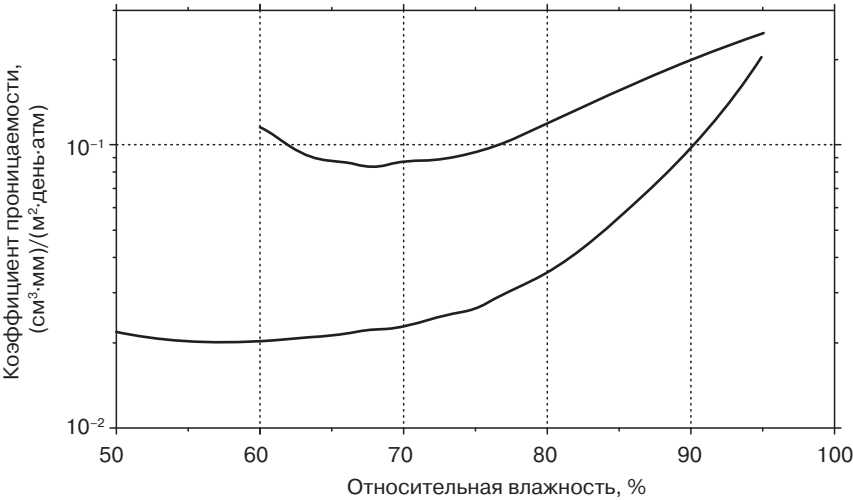


Рис. 8.35. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок ПАА марки *Imperm 105 nylon-MXD6* (ПА-МКД,6), наполненного частичками наноглины, компании *Nanocor* от величины относительной влажности [33].

Литература

1. Aegis product specifications. Honeywell; 2008–2009.
2. Capran nylon films. Supplier technical report. Allied Signal Inc.
3. Specifications, campus database. EMS Grivory; 2010.
4. Data sheets, characteristics of Grivory G16, characteristics of Grivory G21. EMS Chemie; July, 2000.
5. UBE nylon extrusion application; 2005.
6. Gas barrier properties of EVAL resins - technical bulletin no. 110. Supplier technical report. EVAL Company of America; 2010.
7. Heilman W. Tammela V, Meyer J, Stannett V, Szwarc M. Permeability of polymer films to hydrogen sulfide gas. Ind Eng Chem 1956; 48: 821-4.
8. Technical data sheet, Grilamid L 25. EMS Grivory; 2006.
9. Rilsan PA11: created from a renewable source. Arkema; 2005.
10. Dartek product specification sheets, DuPont packaging polymers (Product line sold in 2007).
11. Zytel/Minlon design guide - module II. 232409D. DuPont Engineering Polymers; 1997.
12. Technical data sheet - Grilon BM 20 SBG. EMS-Grivory; 2002.
13. Technical data sheet - Grilon CF 6. EMS-Grivory; 2007.
14. Technical data sheet - Grilon CF 7. EMS-Grivory; 2002.
15. Technical data sheet - Grilon CR 8. EMS-Grivory; 2002.
16. Technical data sheet - Grilon CR 9. EMS-Grivory; 2002.
17. Ultramid grades in extrusion. BASF; 2011.
18. Specification sheet. Honeywell Aegis HCA73MP Nylon 6/6,6 extrusion grade copolymer.
19. Specification sheet. UBE 5033B Nylon 6/66 Film.
20. Ultramid nylon resins product line, properties, processing, supplier design guide (B 568/1e/4.91). BASF Corporation; 1991.
21. Capron nylon resins for films – operating manual. Supplier technical report (SFF-08). Allied Signal Inc; 1992.
22. Technical data sheets. EMS-Grivory; 2002.
23. Technical data sheet - Grilon BM 13 SBG. EMS-Grivory; 2002.
24. Technical data sheet - Grilon BM 17 SBG. EMS-Grivory; 2002.
25. Vestamid Terra DS specifications sheet. Evonik Degussa AG; 2005.
26. Data sheets, Grivory G16 and G21. EMS Chemie; 2010.
27. DuPont Sellar PA3426 blends with nylon 6 - general information; 2005.
28. DuPont Sellar PA3426 blends with Nylon 6 - general information 2005; 2007.
29. Sellar PA 3426 barrier resin. Supplier technical report (E-73974). DuPont Company; 1985.
30. Chemical-resistant surfaces with TROGAMID TCR film. Evonik Industries; 2010.
31. Solvay Advanced Polymers unveils newly formulated Ixef polyarylamide barrier material for automotive fuel systems. News release, Solvay Advanced Polymers, 2007.
32. Mitsubishi Gas Chemical Website, http://www.gasbarriertechnologies.com/ds_gasbar.html, 2010.
33. Technical bulletin NC105-O1E, Imperm Grade 105. NANOCOR, INC; 2008.

9. Полиолефины

В настоящей главе рассматриваются полимеры, при получении которых в качестве мономеров используются углеводороды, в молекулах которых имеется двойная (кратная) углерод-углеродная связь. Таким образом, полимеры получаются по механизму полимеризации, который описывается в разделе 2.1, в результате раскрытия этой двойной связи. Алкены, которые в промышленности называются также олефинами, являются химическими соединениями, в состав молекул которых входят только атомы углерода и водорода, а также как минимум одна двойная углерод-углеродная связь. Наиболее простыми алкенами являются соединения всего с одной двойной связью и без каких-либо дополнительных функциональных групп. Подобные соединения образуют гомологический ряд углеводородов с общей химической формулой C_nH_{2n} . Двумя первыми и наиболее простыми представителями этого гомологического ряда являются этилен и пропилен. При полимеризации два этих алкена образуют такие полимеры, как полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП), которые и описываются, в частности, в настоящей главе. Несколько более сложным по структуре алкеном является 4-метилпентен-1, из которого получается поли(метилпентен), реализуемый под торговой маркой *TPX*.

Химическое строение мономеров, использующихся при производстве полиолефинов, представлено на рис. 9.1. Химическое же строение полимеров, получаемых из этих мономеров, будет более подробно рассматриваться в соответствующих разделах, в которых будут представлены также и показатели свойств этих материалов.

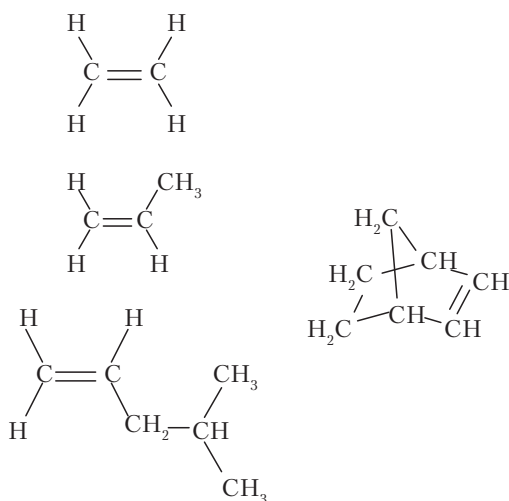


Рис. 9.1. Химическое строение некоторых мономеров, использующихся при производстве полиолефинов

9.1. Полиэтилен

ПЭ может изготавливаться несколькими различными способами. Многие физические свойства полимера определяются именно способом, которым он был получен. Кроме того, в структуре цепочек ПЭ может присутствовать незначительное количество звеньев сомономеров, которые также влияют на структуру и свойства полимера.

Согласно стандарту *ASTM D1248*, выделяют несколько типов ПЭ:

- ПЭ сверхнизкой плотности (ПЭСНП, *ultra-low-density polyethylene, ULDPE*), величина плотности которого составляет от 0,890 до 0,905 г/см³; в составе полимерных цепей имеются звенья сомомера;
- ПЭ очень низкой плотности (ПЭОНП, *very-low-density polyethylene, VLDPE*), величина плотности которого составляет от 0,905 до 0,915 г/см³; в составе полимерных цепей имеются звенья сомомера;
- линейный ПЭ низкой плотности (ЛПЭНП, *linear low-density polyethylene, LLDPE*), величина плотности которого составляет от 0,915 до 0,935 г/см³; в составе полимерных цепей имеются звенья сомомера;
- ПЭ низкой плотности (ПЭНП, *low-density polyethylene, LDPE*), величина плотности которого составляет примерно от 0,915 до 0,935 г/см³;
- ПЭ средней плотности (ПЭСП, *medium-density polyethylene, MDPE*), величина плотности которого составляет от 0,926 до 0,940 г/см³; в составе полимерных цепей могут как иметься, так и отсутствовать звенья сомомера;
- ПЭ высокой плотности (ПЭВП, *high-density polyethylene, HDPE*), величина плотности которого составляет от 0,940 до 0,970 г/см³; в составе полимерных цепей могут как иметься, так и отсутствовать звенья сомомера.

На рис. 9.2 графически изображены различия в строении указанных типов ПЭ. Как видно из рисунка, цепочки ПЭ различного типа имеют разное количество ответвлений различной длины, вследствие чего ПЭ различных типов отличаются по величине плотности и температуры плавления.

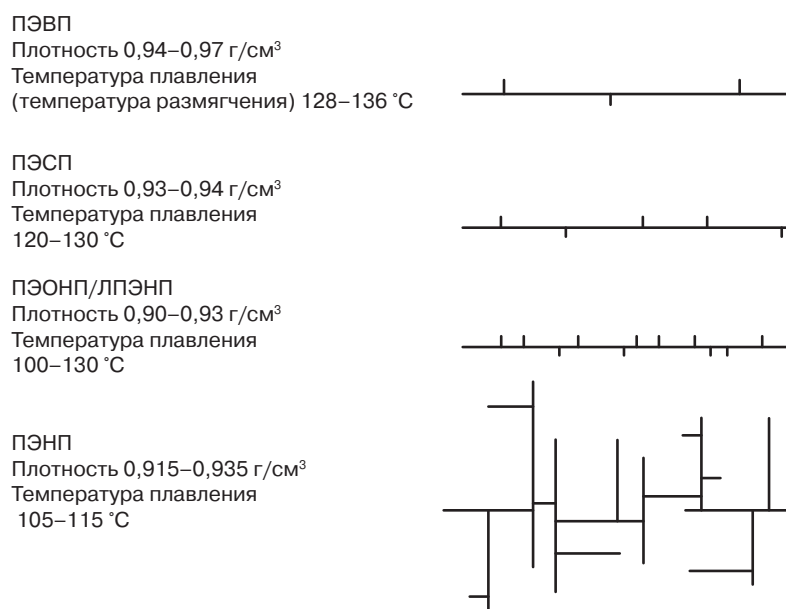


Рис. 9.2. Графическое сравнительное изображение цепочек ПЭ различного типа

Разветвленность полимерных цепочек влияет также и на степень кристалличности полимерного материала. На рис. 9.3 представлено схематическое изображение кристаллической структуры ПЭ. Можно себе представить, каким образом разветвленность полимерных цепочек препятствует образованию кристаллических областей. Кристаллические области характеризуются высокой степенью упорядоченности, при этом цепочки укладываются в таких областях в виде прямоугольников, как это представлено на рис. 9.3. Высокая степень разветвленности полимерных молекул приводит к тому, что такие цепочки смогут образовывать кристаллические области намного меньшего размера, что приводит к уменьшению степени кристалличности полимерного материала.

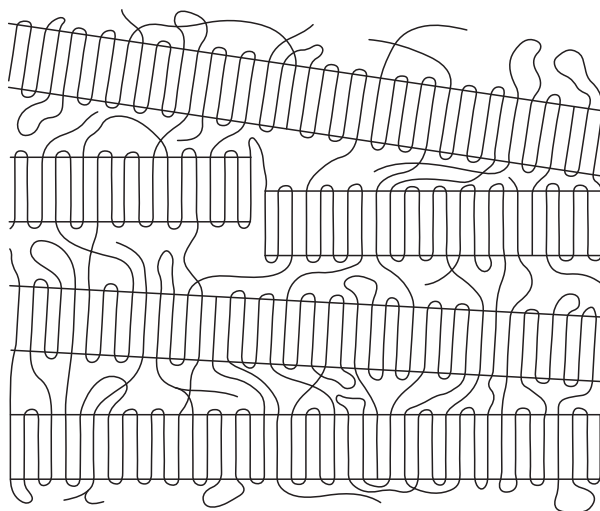


Рис. 9.3. Графическое изображение кристаллической ПЭ

Производители и торговые марки: в настоящее время производством ПЭ занимается огромное множество компаний. Некоторыми примерами подобных полимеров являются материал *Attane* компании *Dow*; материал *Marlex* компании *Chevron Philips*; полиолефины компании *LyondellBasell*.

Сферы применения материала: ПЭСНП используется при производстве высокопрочных пакетов (для грузов большой массы), пакетов для торфа и грунта, одноразовых потребительских пакетов, упаковки для сыров, мяса, кофе и всевозможных моющих средств, оберточных материалов для силосного хранения, пленок для мульчирования, а также экструдированных мембран. ПЭВП применяется, в основном, при производстве упаковки для пищевых продуктов, таких как молочные продукты, а также упаковки для бутилированной воды, косметических средств, медицинских материалов и изделий, а также бытовой химии.

Ниже в настоящем разделе представлены всевозможные графики и таблицы с данными, в которых представлены характеристики, классификация базовых типов ПЭ, описанных чуть выше, а также наиболее общая информация о ПЭ (неклассифицированный ПЭ) и данные о молекулярной массе цепочек этого полимера, которые будут представлены в самых первых подразделах.

9.1.1. Неклассифицированный полиэтилен

Наиболее общие характеристики ПЭ представлены на рис. 9.4–9.9.

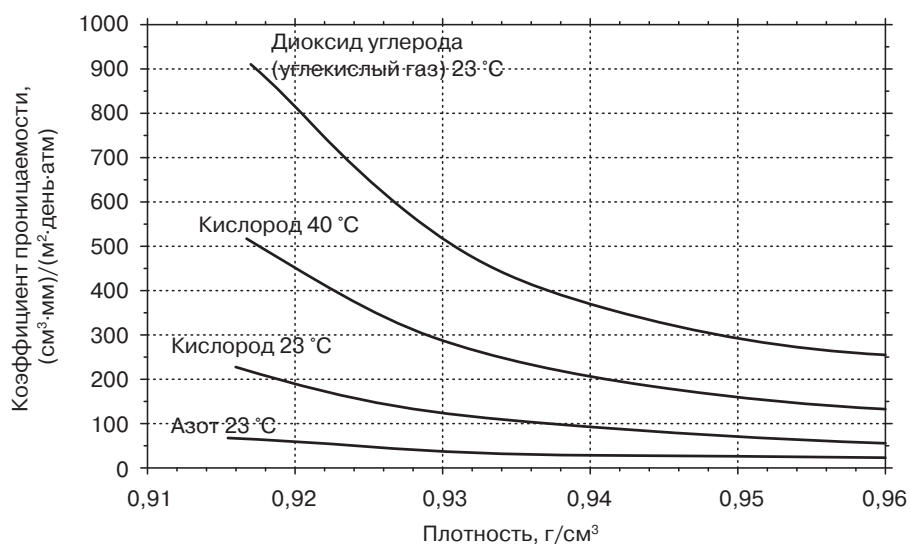


Рис. 9.4. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам пленок из ПЭ компании *LyondellBasell* от плотности полиолефинов [19]

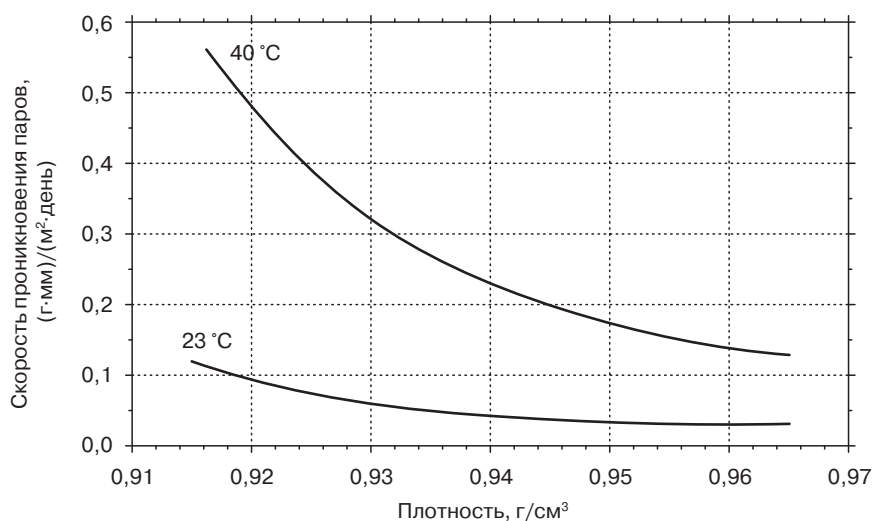


Рис. 9.5. Зависимость скорости проникновения водяных паров (проницаемость по отношению к водяным парам) через пленки из ПЭ компании *LyondellBasell* от плотности полиолефинов [19]

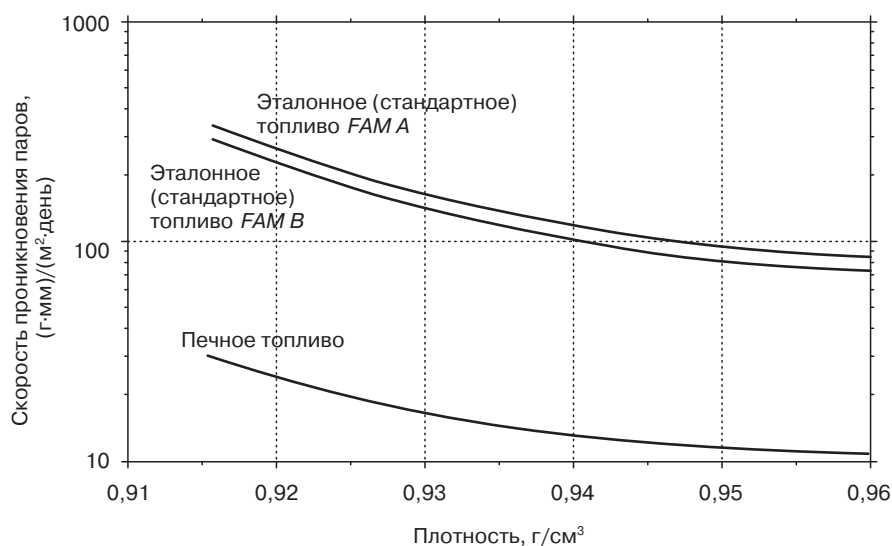


Рис. 9.6. Зависимость скорости проникновения паров различного топлива (проницаемость по отношению к парам топлива) через пленки из ПЭ компании *LyondellBasell* от плотности полиолефинов [19]

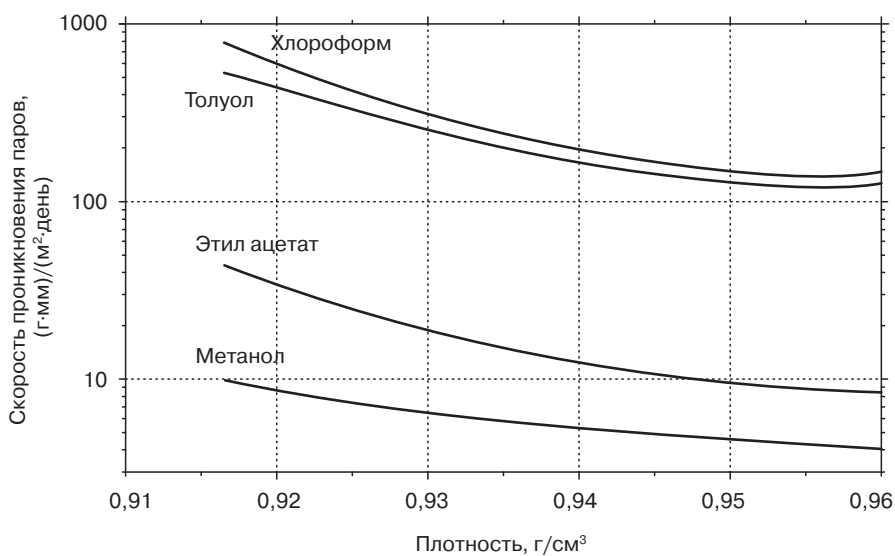


Рис. 9.7. Зависимость скорости проникновения паров различных растворителей (проницаемость по отношению к парам растворителей) через пленки из ПЭ компании *LyondellBasell* от плотности полиолефинов [19]

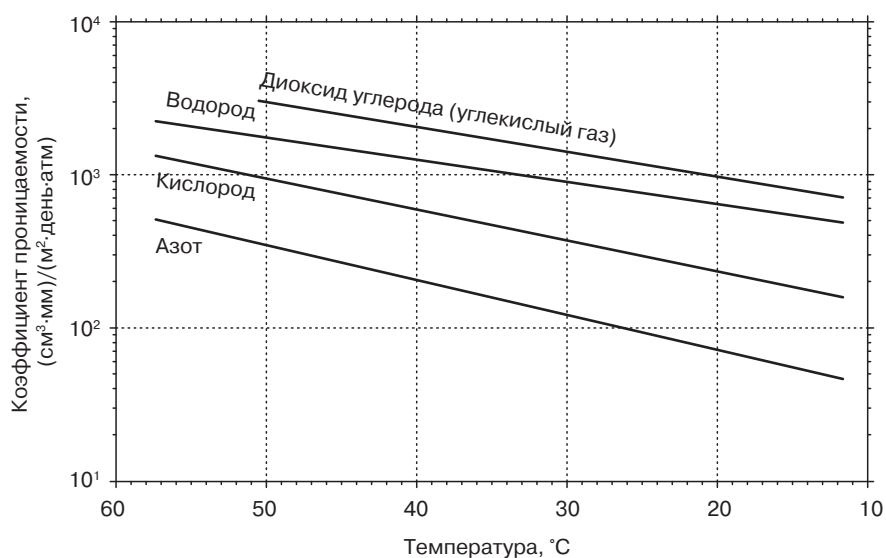


Рис. 9.8. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам пленок из ПЭ от температуры [20]

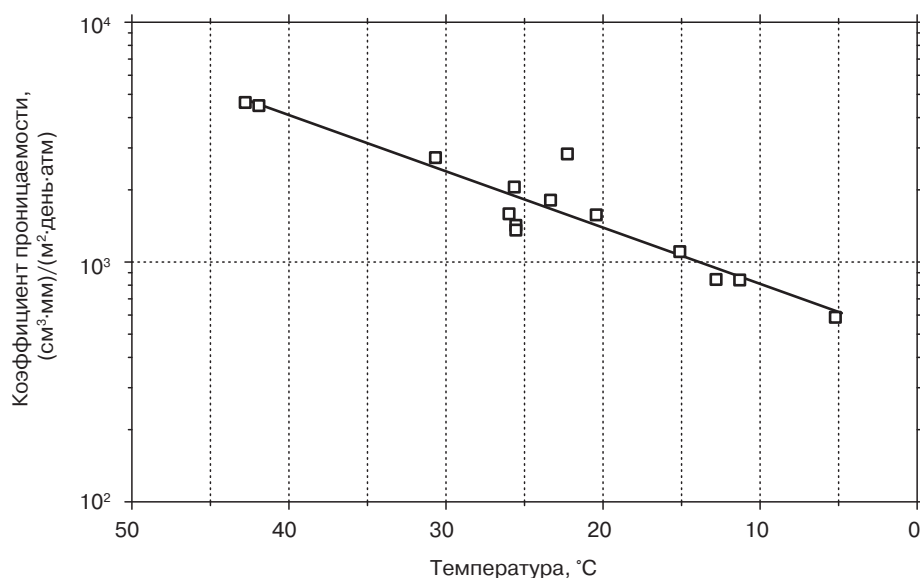


Рис. 9.9. Зависимость проницаемости по отношению к сероводороду пленок из ПЭ от температуры [21]

9.1.2. Полиэтилен сверхнизкой плотности (ПЭСНП)

ПЭСНП ATTANE 4401 компании *Dow* используется при производстве пленок рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом).

ПЭСНП ATTANE 4402 компании *Dow* используется при производстве пленок плоскощелевым методом.

Характеристики подобных марок ПЭ представлены в табл. 9.1–9.4.

Таблица 9.1. Свойства пленок из ПЭСНП марки ATTANE компании Dow

Характеристика	4401	4402	Единицы измерения	Примечания
Физические свойства:				
плотность	0,912	0,912	г/см ³	—
толщина пленки	38,0	25,0	мкм	—
показатель текучести расплава (ПТР)	1,00	3,30	г/10 мин	При массе груза 2,16 кг
Механические свойства:				
предел текучести пленки, НЭ	—	6,9	МПа	—
предел текучести пленки, ПН	—	6,2	МПа	—
предел прочности пленки при растяжении, НЭ	—	56,5	МПа	—
предел прочности пленки при растяжении, ПН	—	36,5	МПа	—
относительное удлинение при разрыве пленки, НЭ	—	580	%	—
относительное удлинение при разрыве пленки, ПН	—	780	%	—
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	650	400	г	—
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	826	590	г	—
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	17,1	16,0	г/мкм	—
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	21,7	23,6	г/мкм	—
ударная прочность полимерных пленок падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар)	≥ 21,8	18,4	г/мкм	—
Теплофизические (термические) свойства:				
температура размягчения по Вика	95,0	90,0	°C	—
Оптические свойства:				
матовость	—	0,8	%	—
глянец	—	95	%	—

Таблица 9.2. Проницаемость по отношению к кислороду рукавных пленок из ПЭ марки Attane компании Dow Chemical при температуре 23 °C и величине относительной влажности 50% [1]

Марка материала Attane	4201	4201	4202
Толщина пленки, мм	0,02	0,05	0,02
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	281	279	273

Примечание. Метод испытаний: стандарт ASTM F1249.

Таблица 9.3. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) рукавных пленок из ПЭ марки Attane компании Dow Chemical при температуре 23 °C и величине относительной влажности (ОВ) 50% [1]

Марка материала Attane	4201	4202
Толщина пленки, мм	0,05	0,02
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	1233	1312

Примечание. Метод испытаний: стандарт ASTM F1249.

Таблица 9.4. Проницаемость по отношению к водяным парам рукавных пленок из ПЭ марки *Attane* компании *Dow Chemical* при температуре 23 °С и величине относительной влажности 50% [1]

Марка материала <i>Attane</i>	4201	4201	4202
Толщина пленки, мм	0,02	0,05	0,02
Коэффициент проницаемости, (г·мм)/(м ² ·день·атм)	0,62	0,55	0,84

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM F1249*.

9.1.3. Линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП)

Сверхпрочные (*Super Strength*) пленки из ЛПЭНП марки *Sclairfilm MPP-1* компании *Exorack*

Пленки из ЛПЭНП марки *Sclairfilm LX-1* используются для ламинирования.

Характеристики подобных марок ПЭ представлены в табл. 9.5–9.7.

Таблица 9.5. Свойства пленок из ЛПЭНП марок *Sclairfilm* компании «*Exorack*»

Характеристика	Материал марки		Единицы изме- рения	Примечания
	MPP-1	LX-1		
Физические свойства:				
плотность	0,918	0,918	г/см³	—
толщина пленки	25	38,1	мкм	—
Механические свойства:				
предел прочности пленки при растяжении, НЭ	82,7	41	МПа	ASTM D882
предел прочности пленки при растяжении, ПН	38,0	—	МПа	ASTM D882
относительное удлинение при разрыве пленки, НЭ	80	600	%	ASTM D882
относительное удлинение при разрыве пленки, ПН	800	—	%	ASTM D882
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	200	—	г	ASTM D1004
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	> 800	—	г	ASTM D1004
ударная прочность полимерных пленок падающим за- остренным грузом (испытание на мгновенный удар)	200	125	г	—
Оптические свойства:				
матовость	6	8	%	—
глянец	90	90	%	—

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.6. Проницаемость по отношению к водяным парам и кислороду пленок из ЛПЭНП марки *Sclairfilm LX-1* компании *Exorack* [2]

Толщина пленки, мм	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	Коэффициент проницаемости по отноше- нию к кислороду, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
0,0762	0,36	236
0,0508	0,47	193
0,0381	0,47	236

Таблица 9.7. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) и кислороду пленок из ЛПЭНП марок *Sclairfilm SL1* и *SL3* компании *Ехораск* [3]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	3,81
Диоксид углерода (углекислый газ)	35,6

Примечание. Толщина: 0,0254 мм. Метод испытаний: стандарт *ASTM D3985*.

9.1.4. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)

Пленки *BFI 345* компании *Blueridge* представляют собой пленки из гомополимерного материала с превосходной прозрачностью. Характеристики пленок подобного типа представлены в табл. 9.8–9.10 и на рис. 9.10.

Таблица 9.8. Свойства пленок из ПЭНП марки *BF 345* компании *Blueridge*

Характеристика	Стандартные значения	Единицы измерения	Примечания
Физические свойства:			
Плотность	0,921	г/см ³	<i>ASTM D1505</i>
Показатель текучести расплава	1,8	г/10 мин	<i>ASTM D1238</i>
Механические свойства:			
предел прочности пленки при растяжении, НЭ	2,8	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел прочности пленки при растяжении, ПН	23,4	МПа	<i>ASTM D882</i>
относительное удлинение при разрыве пленки, НЭ	300	%	<i>ASTM D882</i>
относительное удлинение при разрыве пленки, ПН	500	%	<i>ASTM D882</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	360	г	<i>ASTM D1922</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	200	г	<i>ASTM D1922</i>
ударная прочность полимерных пленок падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар)	90	г	—
Оптические свойства:			
матовость	5	%	<i>ASTM D1003</i>
глянец	70	%	<i>ASTM D2457</i>

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.9. Проницаемость по отношению к различным газам ПЭНП компании *Dow Chemical* при температуре 24 °C [4]

Проникающее вещество	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Кислород	98
Азот	39
Диоксид углерода (углекислый газ)	394–787

Таблица 9.10. Проницаемость по отношению к парам различных растворителей ПЭНП компании *Dow Chemical* при температуре 24 °C [4]

Проникающее вещество	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Метилвый спирт	2,4–3,1
Этиловый спирт	0,8–1,6
<i>n</i> -Гептан	118–197
Этил ацетат	11,8–118
Формальдегид	0,8–2,0
Тетрахлорэтилен	197–295
Ацетон	3,9–15,8
Бензол (35 °C)	236
Вода	0,39–0,59

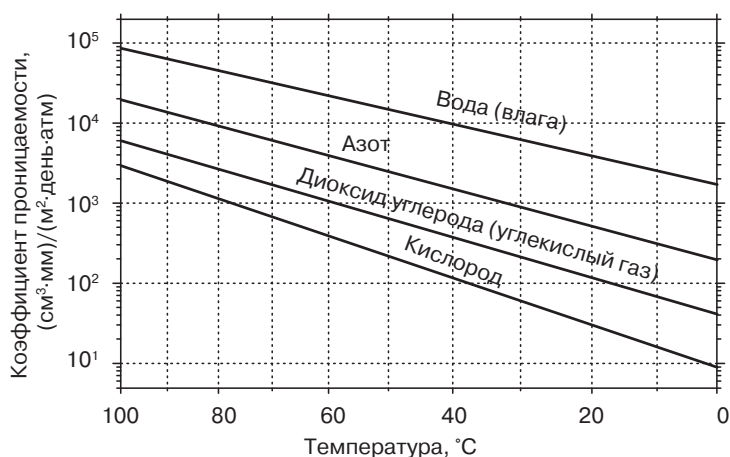


Рис. 9.10. Зависимость коэффициента проницаемости по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу), азоту и водяным парам пленок из ПЭНП от температуры [22]

9.1.5. Полиэтилен средней плотности (ПЭСП)

Материал *Petrothene NA271009* компании *LyondellBasell*.

Материал *Petrothene NA285003* компании *LyondellBasell*.

Общие характеристики материалов, реализуемых компаниями, представлены в табл. 9.11 и 9.12.

Таблица 9.11. Свойства пленок из ПЭСП марок *Petrothene* компании *LyondellBasell*

Характеристика	Материал		Единицы измерения	Примечания
	NA271009	NA285003		
Физические свойства:				
плотность	0,930	0,930	г/см ³	ASTM D1505
толщина пленки	31,8	31,8	мкм	—

Таблица 9.11, окончание

Характеристика	Материал		Единицы измерения	Примечания
	NA271009	NA285003		
показатель текучести расплава (ПТР)	1,20	6,2	г/10 мин	ASTM D1238
Механические свойства:				
предел прочности пленки при растяжении, НЭ	24,8	30,3	МПа	ASTM D882
предел прочности пленки при растяжении, ПН	22,1	29,0	МПа	ASTM D882
относительное удлинение при разрыве пленки, НЭ	400	500	%	ASTM D882
относительное удлинение при разрыве пленки, ПН	500	600	%	ASTM D882
ударная прочность полимерных пленок падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар)	60	60	г	—
Оптические свойства:				
матовость	7	7	%	ASTM D1003
глянец (падение света под углом 60°)	90	65	%	ASTM D2457

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.12. Проницаемость по отношению к кислороду и водяным парам пленок из ПЭСП марок *Sclairfilm LWS-1* и *LWS-2* компании *Exorpack*, использующихся для целей ламинирования [5]

Марка полимерного материала	Толщина пленки, мм	Коэффициент проницаемости по отношению к водяным парам, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	Коэффициент проницаемости по отношению к кислороду, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Материал марки <i>Sclairfilm LWS-1</i>	0,0508	0,26	132
Материал марки <i>Sclairfilm LWS-1</i>	0,0381	0,27	133
Материал марки <i>Sclairfilm LWS-2</i>	0,0508	0,26	132
Материал марки <i>Sclairfilm LWS-2</i>	0,0381	0,27	133

9.1.6. Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)

ПЭВП является высококристаллическим, достаточно прочным материалом. Высокомолекулярные марки ПЭВП (ВМ-ПЭВП, *HMW-HDPE*) представляют собой особый класс линейных полимеров с молекулярной массой в пределах 200 000–500 000. Для обеспечения хорошей перерабатываемости материала и при этом повышенных эксплуатационных характеристик получаемых из него изделий необходимо очень тщательно контролировать характер молекулярно-массового распределения материала. Некоторые предлагаемые на рынке материалы характеризуются бимодальным молекулярно-массовым распределением, что позволяет добиться оптимального сочетания свойств полимера.

Производители и торговые марки: материалы *Alathon* и *Petrolene* компании *LyondellBasell*; материалы *Paxon* и *Pax-Plus* компании *ExxonMobil*; материал *Marlex* компании *Chevron Philips*; материал *Sclair* компании *NOVA Chemicals*.

Методы переработки и производства пленок: ПЭВП может перерабатывать в изделия практически всеми известными методами; в большинстве случаев пленки из этого полимера получают рукавным методом, т. е. методом экструзии с последующим раздувом.

Применение материала и пленок: упаковка для пищевых продуктов, в частности для молочных продуктов, а также упаковка для бутилированной воды, косметических средств, медицинских материалов и изделий, а также бытовой химии.

9.1.6.1. Материалы компании *LyondellBasell*

- Материал марки *Alathon L 4912* — это высокомолекулярный сополимер высокой плотности с широким и бимодальным молекулярно-массовым распределением.
- Материалы марок *Alathon L 5876, L 5885, M 6210, M 6001 и M 6020* — это гомополимерные материалы высокой плотности со средним значением молекулярной массы.
- Материалы марок *Alathon M 6030, M 606 и M 5865* — это гомополимерные материалы высокой плотности со средним значением молекулярной массы и очень низким содержанием гель-фракций. Подобный полимер характеризуется повышенной жесткостью и достаточно узким молекулярно-массовым распределением, а поэтому очень часто используется при получении пленок плоскощелевым методом.
- Материал марки *Alathon L 4903* — это высокомолекулярный сополимер высокой плотности с широким и бимодальным молекулярно-массовым распределением. Подобный полимер обладает превосходной прочностью на разрыв в направлении экструдирования, а также очень низким содержанием гель-фракций.
- Материал марки *Alathon L 5005* — это высокомолекулярный сополимер высокой плотности, который характеризуется широким, бимодальным молекулярно-массовым распределением, высокой жесткостью, повышенной прочностью и хорошей термосвариваемостью.
- Материал марки *Alathon L 4907* — это высокомолекулярный сополимер высокой плотности с широким и бимодальным молекулярно-массовым распределением. Подобный полимер обладает высокой плотностью и жесткостью и может перерабатываться в оборудовании с гофрированными (шероховатыми) элементами подачи материала и гладкой поверхностью загрузочного отверстия.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 9.13–9.15.

Таблица 9.13. Физические свойства ПЭВП марок *Alathon* компании *LyondellBasell*, которые используются при производстве внутренней оболочки для картонных коробок [19]

Марка полимерного материала	Единицы измерения	<i>L</i> 5876	<i>L</i> 5885	<i>M</i> 6210	<i>M</i> 6001	<i>M</i> 6020	Метод испытаний
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	г	36	18	21	16	22	<i>ASTM D1922</i>
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	г	600	900	500	450	500	
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	600	—	700	—	860	<i>ASTM D882</i>
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	800	—	750	—	850	
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), НЭ	МПа	827	862	827	862	827	
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), ПН	МПа	965	1000	1034	1000	1069	
Предел прочности, НЭ	МПа	44	—	—	—	—	
Предел прочности, ПН	МПа	38	—	—	—	—	
Предел текучести, НЭ	МПа	26	26	27	26	23	
Предел текучести, ПН	МПа	19	26	27	26	21	

Примечание. Толщина образца 0,051 мм.

НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.14. Физические свойства ПЭВП марок *Alathon* компании *Equistar Chemicals*, которые используются при производстве пленок плоскощелевым методом [19]

Марка полимерного материала	Единицы измерения	M 6030	M 6060	M 5865	Метод испытаний
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	г	20	—	—	ASTM D9122
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	г	500	—	—	
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	860	820	900	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	850	650	800	
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), НЭ	МПа	690	793	793	
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), ПН	МПа	827	1034	1034	
Предел текучести, НЭ	МПа	22	24	24	
Предел текучести, ПН	МПа	21	26	25	

Примечание. Толщина образца 0,051 мм. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.15. Физические свойства ПЭВП марок *Alathon* компании *Equistar Chemicals*, которые используются при производстве пленок [19]

Марка полимерного материала	Единицы измерения	L 4903	L 5005	L 4907	Метод испытаний
Ударная прочность полимерных пленок при испытании падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар), общая величина энергии	Н·м	2,4	2,8	2,7	ASTM D3420
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	г	20	14	11	ASTM D1922
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	г	18	35	50	
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	390	300	380	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	260	420	420	
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), НЭ	МПа	1152	793	1069	
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), ПН	МПа	979	965	1048	
Предел прочности, НЭ	МПа	65	59	58	
Предел прочности, ПН	МПа	67	35	47	
Предел текучести, НЭ	МПа	41	26	31	
Предел текучести, ПН	МПа	34	23	27	

Примечание. Толщина образца: 0,125–0,0125 мм. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

9.1.6.2. Материалы компании *ExxonMobil*

- Материал марки *Raxon 4700* — это гомополимерный ПЭВП со средним значением молекулярной массы, который используется при производстве пленок. Подобный полимер может перерабатываться на обычном экструзионном оборудовании.
- Материал марки *Raxon 3201* — это пленочная марка ПЭ, модифицированного каучуком. Материал характеризуется превосходной ударной вязкостью и повышенной стойкостью к растрескиванию. Указанный материал используется в основном при производстве пленок,

в частности в тех случаях, когда материал должен обладать хорошей прочностью на разрыв и способностью к ламинированию.

- Материал марки *Raxon 3204* — это пленочная марка ПЭВП, модифицированного каучуком. Полимер используется чаще всего при производстве пленок, для которых необходимо обеспечить повышенную ударную прочность (ударную вязкость). Подобные пленки имеют такой состав и строения, что обычно они достаточно легко разрываются в направлении экструдирования.

- Материал марки *Raxon 3208* — это пленочная марка ПЭВП, модифицированного каучуком. Указанный материал обладает хорошими физическими свойствами и легко подвергается переработке. Кроме того, полимер характеризуется высокой прочностью, стойкостью к растрескиванию под действием напряжений, а также низким значением скорости проникновения водяных паров.

Характеристики пленок подобного типа представлены в табл. 9.16.

Таблица 9.16. Физические свойства рукавных пленок, полученных из различных марок ПЭВП компании *ExxonMobil*

Характеристика	Единицы измерения	Марка материала <i>Raxon</i>	Марки материала <i>Pax-Plus</i>			Метод испытаний
Марка полимерного материала		4700	3201	3204	3208	
Физические свойства:						
толщина пленки	мкм	51	51	51	51	—
плотность	г/см ³	0,963	0,936	0,941	0,936	ASTM 4883
показатель текучести расплава (ПТР), 2,16 кг, 190 °С	г/10 мин	0,730	0,200	0,300	0,100	Метод компании <i>ExxonMobil</i>
показатель текучести расплава (ПТР), 10 кг, 190 °С		11,0	4,00	5,80	2,60	—
Механические свойства:						
предел текучести пленки, НЭ	МПа	38,6	11,6	14,0	11,9	ASTM D882
предел текучести пленки, ПН	МПа	34,5	12,1	15,2	13,1	
относительное удлинение при разрыве пленки, НЭ	%	900	700	700	630	
относительное удлинение при пределе текучести пленки, НЭ	%	900	900	900	750	
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	г/мкм	1,38	1,38	0,984	1,38	ASTM 1922
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	г/мкм	15,2	15,2	4,72	11,2	
испытание падением груза	г	320	320	240	250	ASTM 1709
предел прочности пленки при растяжении, НЭ	МПа	37,2	26,8	29,8	25,7	ASTM D882
предел прочности пленки при растяжении, ПН	МПа	30,3	23,1	26,6	23,6	
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 1%, НЭ	МПа	1030	325	399	325	
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 1%, ПН	МПа	1140	387	484	406	

Примечание. Толщина пленки 51 мкм. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

9.1.6.3. ПЭВП компании NOVA Chemicals

- ПЭВП марки *Sclair 15A* используются при процессах ламинирования и соэкструзии, содержит большое количество высокоэффективных стабилизаторов технологического процесса.
 - ПЭВП марки *Sclair 19A* используются при процессах соэкструзии и смешения, содержит стабилизатор технологического процесса.
 - ПЭВП марки *Sclair 19C* используется при производстве барьерных пленок, при получении изделий методом соэкструзии, при производстве упаковки для сухих пищевых продуктов, а также при смешении, содержит стабилизатор технологического процесса и процессинговые (технологические) добавки.
 - ПЭВП марки *Sclair 19G* используется при производстве барьерных пленок, при получении изделий методом соэкструзии, при производстве упаковки для сухих пищевых продуктов, а также при смешении, содержит стабилизатор технологического процесса.
 - ПЭВП марки *Sclair 19H* используется при процессах соэкструзии и смешения, содержит стабилизатор технологического процесса.
- Характеристики пленок подобного типа представлены в табл. 9.17–9.23 и на рис. 9.11.

Таблица 9.17. Физические свойства пленок, полученных из ПЭВП марок *Sclair* компании NOVA Chemicals

Характеристика	Единицы измерения	Марка полимерного материала					Метод испытаний
		15A	19A	19C	19G	19H	
Физические свойства:							
толщина пленки	мкм	38	38	38	38	38	—
плотность	г/см ³	0,942	0,962	0,958	0,960	0,960	ASTM D4883
показатель текучести расплава (ПТР), 2,16 кг, 190 °С	г/10 мин	0,33	0,72	0,95	1,2	0,38	ASTM D1238
Механические свойства:							
твердость по Шору (шкала D)	—	59	69	68	69	68	ASTM D2240
предел текучести пленки, НЭ	МПа	21	27	25	25	26	ASTM D882
предел текучести пленки, ПН	МПа	22	22	27	23	23	
относительное удлинение при разрыве пленки, НЭ	%	430	650	560	—	—	
относительное удлинение при разрыве пленки, ПН	%	900	800	890	—	—	
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	г/мкм	0,60	0,55	0,63	0,63	0,47	ASTM D1922
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	г/мкм	26	12,42	18,7	11,8	47,4	
испытание падением груза, F50	г/мкм	1,31	0,89	1,16	0,76	—	ASTM D1709
предел прочности пленки при растяжении, НЭ	МПа	43	39	42	38	53	ASTM D882
предел прочности пленки при растяжении, ПН	МПа	39	22	40	23	23	
момент сопротивления сечения (секунций модуль), НЭ	МПа	510	830	840	840	830	
момент сопротивления сечения (секунций модуль), ПН	МПа	690	1330	1180	1270	1330	

Таблица 9.17, окончание

Характеристика	Единицы измерения	Марка полимерного материала					Метод испытаний
		15A	19A	19C	19G	19H	
Оптические свойства:							
матовость	%	—	78	36	41	81	ASTM D1003
глянец (угол падения света 45°, толщина пленки 1 мил)	%	—	5	23	14	5	ASTM D1894

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.18. Проницаемость по отношению к кислороду и водяным парам пленок из ПЭВП марок *Sclair* компании *NOVA Chemicals*

Обозначение марки <i>Sclair</i>	Толщина пленки, мм	Скорость проникновения водяных паров, (г·мм)/(м ² ·день)	Коэффициент проницаемости по отношению к кислороду, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
15A	0,038	0,21	91
19A	0,038	0,13	65
19C	0,038	0,10	57
19G	0,038	0,11	62
19H	0,038	0,24	65

Примечание. Метод испытаний: стандарты ASTM E96 и ASTM D3985 [6].

Таблица 9.19. Проницаемость по отношению к различным газам ПЭВП марки *Marlex* компании *Chevron Philips*

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Диоксид углерода (углекислый газ)	136
Водород	126
Кислород	44
Гелий	97
Этан	93
Природный газ	44
Фреон-12 (<i>Freon 12</i>)	37
Азот	21

Примечание. Метод испытаний: стандарт ASTM D1434 [7].

Таблица 9.20. Зависимость проницаемости по отношению к водороду ПЭВП-пленок от величины температуры и давления [8]

Температура, °C	–15	25	68	–16	25	67	–18	25	67
Градиент давления, кПа	1724			3447			6895		
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	31,9	156	761	30,6	154	748	27,9	161	740

Примечание. Толщина 0,030 мм. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами Химической Лаборатории (*Chemistry Laboratory*) компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 9.21. Зависимость проницаемости по отношению к азоту ПЭВП-пленок от величины температуры и давления [8]

Температура, °С	−10	25	72	−19	25	69	−17	25	68
Градиент давления, кПа	1724			3447			6895		
Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)	1,6	15,5	173	0,95	14,0	128	0,99	14,7	150

Примечание. Толщина 0,030 мм. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами Химической Лаборатории (*Chemistry Laboratory*) компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 9.22. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду ПЭВП-пленок от величины температуры и давления [8]

Температура, °С	−16	25	51	−15	25	52
Градиент давления, кПа	1724			3447		
Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)	5,0	50,3	218	5,2	49,4	178

Примечание. Толщина 0,030 мм. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами Химической Лаборатории (*Chemistry Laboratory*) компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 9.23. Зависимость проницаемости по отношению к аммиаку ПЭВП-пленок от величины температуры и давления [8]

Температура, °С	−15	25	68
Градиент давления, кПа	965		
Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)	32,5	122,6	623

Примечание. Толщина 0,030 мм. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами Химической Лаборатории (*Chemistry Laboratory*) компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

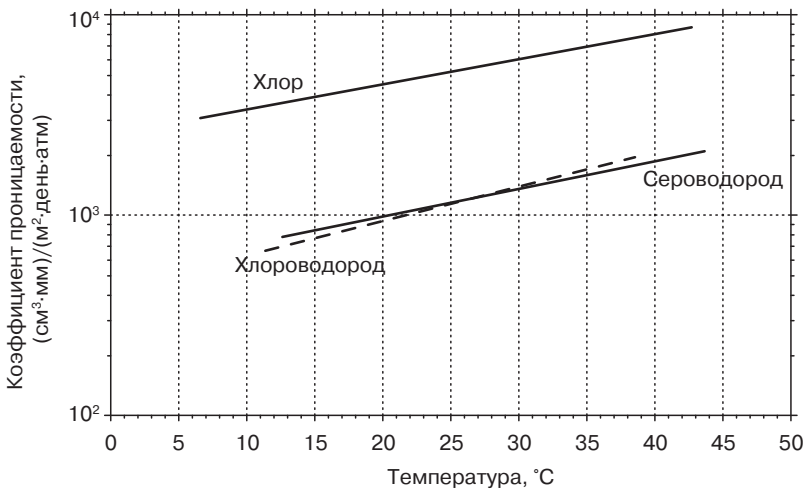


Рис. 9.11. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам ПЭВП от температуры [23]

9.2. Полипропилен

Обычно на практике используется три типа полипропилена (ПП):

- Гомополимерные марки полипропилена получают в одном реакторе, в который помещается пропилен и катализатор. Гомополимерный ПП является наиболее жестким типом ПП. Кроме того, подобная разновидность полимера характеризуется также наиболее высоким значением предела текучести. В своем натуральном виде (без добавления красителей) материал является прозрачным, и сохраняет свою превосходную прозрачность даже при контакте с жидкостями. По сравнению с двумя другими типами ПП, гомополимерный ПП характеризуется несколько более низким значением ударной вязкости, особенно при пониженных температурах (ниже 0 °С).

- Случайные или статистические сополимеры пропилена (рандом-сополимеры, однофазные или гомофазные сополимеры) изготавливаются также в одном реакторе, однако в этом случае в реакционную смесь добавляется небольшое количество (< 5%) этилена, что позволяет снизить степень кристалличности полимера. Ввиду этого рандом-сополимеры пропилена самые прозрачные полимеры среди всех типов ПП. Этот тип ПП является наиболее гибким и характеризуется самым низким значением предела прочности при растяжении среди всех трех типов ПП. Материал характеризуется несколько более высокой величиной ударной вязкости при средних значениях температуры по сравнению с гомополимерными марками ПП, однако при пониженных температурах материал также имеет низкое значение ударной вязкости.

- Ударопрочные сополимерные марки ПП (гетерофазный или многофазный сополимер) известны также как блок-сополимеры. Такие марки ПП получают в системе с двумя реакторами — в первом реакторе получается гомополимерная матрица, которая впоследствии переносится во второй реактор, в котором происходит совместная полимеризация этилена и пропилена, в результате чего получается этилен-пропиленовый каучук (СКЭП) в виде микроскопических капель, распределенных в фазе гомополимерной матрицы. Наличие подобных капель существенно влияет на свойства полимерного материала, в частности на величину его ударной вязкости как при нормальных условиях, так и при условиях пониженных температур. Подобный материал обладает средними (по сравнению с двумя другими типами ПП) показателями жесткости и средним значением предела прочности. Кроме того, материал характеризуется некоторой степенью матовости. Обычно при увеличении содержания звеньев этилена в подобном сополимере увеличивается величина ударной вязкости материала, но одновременно снижается жесткость и величина предела прочности.

ПП также очень часто используется при получении ориентированных и многослойных пленок.

Производители и торговые марки: ПП компании *Ineos*; материалы *Adflex* и *Mophen* компании *LyondellBasell*; материалы *Bicor* и *OPPalylte* компании *ExxonMobil*; материалы компании *Dow Chemical*.

Сферы применения материала:

- Гомополимер. Процессы термоформования, пленки, разрезаемые на узкие ленты, ориентированные волокна, изделия, для которых необходимо обеспечить высокую степень прозрачности, товары народного потребления, шприцы, а также всевозможные крышки.

- Статистический (случайный) сополимер или рандом-сополимер. Упаковка для пищевых продуктов, бытовой химии, средств личной гигиены, прозрачные контейнеры и элементы бытовой техники.

- Ударопрочные марки сополимера (ударопрочный ПП). Изделия для сферы автомобилестроения, листы, профили, пленки бытового назначения, лотки медицинского назначения, устойчивые к действию повышенного давления, а также двухстенные изделия.

Пленки из гомополимерного ПП с повышенной ударной вязкостью марки *BFI 3271* компании *Blueridge Films*, получаемые рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом);

Пленки из сополимерного ПП с высокой ударной вязкостью марки *BFI 4170* компании *Blueridge Films*;

Пленки из ПП серии *HP 100* компании *Blueridge Films*, получаемые плоскощелевым методом.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 9.24–9.27.

Таблица 9.24. Свойства пленок из сополимерного ПП с повышенной ударной вязкостью марки *BFI* компании *Blueridge Films*, получаемых рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом)

Характеристика	Материал марки <i>BFI 4170</i>	Единицы измерения	Примечания
Физические свойства:			
плотность	0,905	г/см ³	<i>ASTM D1505</i>
показатель текучести расплава	0,75	г/10 мин	<i>ASTM D1238</i> , 230°С/2160 г
Механические свойства:			
предел прочности пленки при растяжении, НЭ	58,6	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел прочности пленки при растяжении, ПН	37,9	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел текучести пленки, НЭ	26,2	МПа	—
предел текучести пленки, ПН	24,8	МПа	—
относительное удлинение при разрыве пленки, НЭ	750	%	<i>ASTM D882</i>
относительное удлинение при разрыве пленки, ПН	770	%	<i>ASTM D882</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	55	г	<i>ASTM D1922</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	300	г	<i>ASTM D1922</i>
ударная прочность полимерных пленок падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар)	350	г	<i>ASTM D1709</i>
Оптические свойства:			
матовость	1,0	%	<i>ASTM D1003</i>

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.25. Проницаемость по отношению к различным газам ПП компании *Ineos* [9]

Проникающее вещество	Температура, °С	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Вода	25	335
Кислород	30	151
Диоксид углерода (углекислый газ)	30	230
Водород	20	2692
Азот	30	18

Таблица 9.26. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) ПП марки *Adflex* компании *LyondellBasell* [10]

Марка материала <i>Adflex</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
Толщина пленки, мм	0,025	0,050
<i>Q401F</i>	865	754
<i>KS089P</i>	884	833
<i>KS353P</i>	2240	2162

Таблица 9.27. Проницаемость по отношению к кислороду ПП марки *Adflex* компании *LyondellBasell* [10]

Марка материала <i>Adflex</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
Толщина пленки, мм	0,025	0,050
<i>Q401F</i>	39	35
<i>KS089P</i>	185	188
<i>KS353P</i>	377	373

9.3. Полибутен-1 (полибутилен)

Полибутилен (полибутен-1, полибут-1-ен, ПБ-1) производится по реакции полимеризации из бутена-1 с использованием катализаторов Циглера–Натта (*Ziegler-Natta*). Схема подобной реакции полимеризации представлена на рис. 9.12. ПБ-1 является высокомолекулярным, линейным, изотактическим и частично кристаллизующимся (полукристаллическим) полимером. Полибутилен очень часто смешивается с другими полимерами. Кроме того, в промышленности используются также сополимеры на основе бутилена и таких сомономеров, как этилен или пропилен.

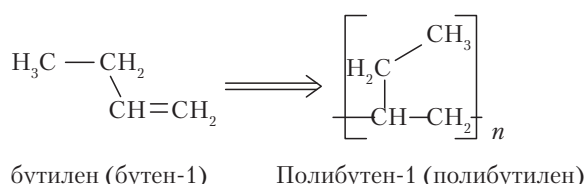


Рис. 9.12. Схема получения полимерного ПБ-1 из мономерного бутилена (бутена-1)

Пленки из полибутилена получают рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом), плоскошелевым методом, а также экструзионным методом нанесения покрытия.

Производители и торговые марки: полибутилен (полибутен-1) компании *LyondellBasell*.

Сферы применения материала: полибутилен обычно используется в двух основных сферах:

- Легко отслаивающаяся, легко открывающаяся упаковка. В этом случае ПБ-1 используется чаще всего в виде смеси с ПЭ, что позволяет регулировать прочность на отрыв (сопротивление отслаиванию) и легкость отслаивания пленок. Чаще всего такие системы используются в качестве потребительской упаковки и упаковки для медицинских материалов и изделий.
- Материал используется для снижения температуры начала сваривания пленок на основе ПП, которые применяются на высокоскоростных линиях для упаковки. За счет

смешения ПБ-1 и ПП можно получать материалы с величиной температуры начала сваривания на уровне 65 °С, что облегчает переработку подобных полимерных материалов. Кроме того, подобные системы обладают хорошими оптическими свойствами.

Компания *LyondellBasell* изготавливает гибкие пленки из полибутилена (полибутена-1) следующих марок:

- материал марки *DP 0401M* является частично кристаллизующимся (полукристаллическим) гомополимером;
- материал марки *DP 8220M* является рандом-сополимером (статистическим сополимером) на основе бутилена (бутена-1) со средним содержанием этиленовых звеньев;
- материал марки *DP 9217M* является экспериментальным высокомодифицированным сополимером на основе бутилена (бутена-1);
- материал марки *PB 0110M* является частично кристаллизующимся (полукристаллическим) гомополимером;
- материал марки *PB 0300M* является частично кристаллизующимся (полукристаллическим) гомополимером;
- материал марки *PB 8340M* является рандом-сополимером (статистическим сополимером) на основе бутилена (бутена-1) с низким содержанием этиленовых звеньев;
- материал марки *PB 8640M* является рандом-сополимером (статистическим сополимером) на основе бутилена (бутена-1) с низким содержанием этиленовых звеньев.

Характеристики указанных марок полибутилена представлены в табл. 9.27.

Таблица 9.28. Свойства различных марок полибутилена (полибутена-1) компании *LyondellBasell*

Характеристика	Единицы измерения	Материал марки						
		<i>DP 0401M</i>	<i>DP 8220M</i>	<i>DP 9217M</i>	<i>PB 0110M</i>	<i>PB 0300M</i>	<i>PB 8340M</i>	<i>PB 8640M</i>
Плотность	г/см ³	0,915	0,901	0,899	0,914	0,915	0,911	0,906
Показатель текучести расплава (ПТР) (при температуре 190 °С и нагрузке 10 кг)	г/10 мин	—	46	46	12	70	100	28
Показатель текучести расплава (ПТР) (190 °С/2,16 кг)	г/10 мин	15	2,5	2,5	0,4	4	4	1
Модуль упругости при изгибе	МПа	450	140	187	450	450	270	250
Температура плавления	°С	114	85	102	117	116	97	97
Предел текучести	МПа	22	10	—	19,5	19,5	—	—
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	29	32	37	35	35	30	30
Относительное удлинение при разрыве	%	300	300	450	300	300	300	300

9.4. Полиметилпентен

Полиолефин на основе 1-метилпентена-1 является низкомолекулярным, функционализированным полимером, который обладает уникальным сочетанием физических характеристик, что объясняется спецификой его молекулярной структуры — в состав молекулярных цепочек этого полимера входят громоздкие боковые заместители, как это показано на рис. 9.13. Полиметилпентен (ПМП) обладает рядом характеристик традиционных полиолефинов, например, имеет превосходные электроизоляционные свойства и повышенную стойкость к гидролизу. Кроме того, материал характеризуется низкими диэлектрическими свойствами, превосходной прозрачностью, проницаемостью по отношению к некоторым газам, высокой теплостойкостью и химической стойкостью, а также хорошими смазочными свойствами. ПМП имеет CAS-номер 89-25-8.

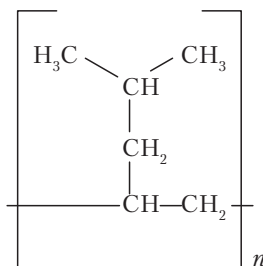


Рис. 9.13. Химическое строение ПМП

Производители и торговые марки: материал *TPX Opulent* компании *Mitsui Chemiclс*, материал *PMP* компании *Honeywell*; материал *Crystalor* компании *Chevron Philips* (больше не производится).

Сферы применения материала: материал может перерабатываться методом экструзии и может использоваться для производства пленок, а также методами литья под давлением и раздувного формования. Из материала получают, в частности, следующие изделия:

- нанесение покрытий на бумагу и изоляционных слоев на картон;
- снимаемые (отслаиваемые) листы пленок и бумаги;
- высокочастотные пленки;
- упаковка для пищевых продуктов, например упаковка, проницаемая по отношению к газам для фруктов и овощей.

9.4.1. Полиметилпентен серии R компании Honeywell

Общие характеристики материалов этой марки представлены в табл. 9.28 и 9.29.

Таблица 9.29. Свойства пленок из ПМП / серии R компании *Honeywell* [11]

Типичные свойства	Единицы измерения	Материал марки			
		R100	R1180	R1500	R2000
Удельный вес (относительная плотность)	г/см ³	0,91	0,91	0,91	0,91
Поверхностная плотность пленки	м ² /кг	43,4	36,8	28,9	21,7
Стабильность размеров пленки, НЭ	%	< 2% (усадка)	< 2% (усадка)	< 2% (усадка)	< 2% (усадка)

Таблица 9.29, окончание

Типичные свойства	Единицы измерения	Материал марки			
		R100	R1180	R1500	R2000
Стабильность размеров пленки, 300 F/177 °C/ 10 мин, ПН	%	< 1,5% (усадка)	< 1,5% (усадка)	< 1,5% (усадка)	< 1,5% (усадка)
Предел текучести, НЭ	МПа	39,3–53,1	35,9–49,6	27,6–44,8	39,3–53,1
Предел прочности, ПН	МПа	21,4–39,3	31,0–43,4	26,2–34,5	21,4–39,3
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	150–210	200–300	200–300	150–210
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	380–500	330–400	300–400	380–500
Модуль упругости, НЭ	МПа	552–648	627–724	572–758	552–648
Модуль упругости, ПН	МПа	621–703	627–724	621–793	621–703
Прочность на разрыв (по Грейвсу), НЭ	г/25 мкм	220–280	220–280	275–325	220–280
Прочность на разрыв (по Грейвсу), ПН	г/25 мкм	220–280	220–280	250–300	220–280
Коэффициент трения (пленка/нержавеющая сталь)	—	0,5–0,7	0,5–0,7	0,4–0,7	0,5–0,7
Коэффициент трения (пленка/пленка)	—	0,8–1,2	0,8–1,2	0,8–1,2	0,8–1,2

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.30. Скорость проникновения водяных паров через пленки из ПМП / (PMP) серии R компании Honeywell при температуре 38 °C (100 F) и относительной влажности 100% [12]

Обозначение материала	Скорость проникновения паров, г/(м²·день)
Материал марки R100	91
Материал марки R1180	7,8
Материал марки R1500	60
Материал марки R2000	47

Примечание. Толщина пленки не указана.

9.4.2. Пленки *Opulent* из ПМП марки *TPX* компании *Mitsui Chemicals*

Свойства подобных пленок представлены в табл. 9.31 и на рис. 9.14.

Таблица 9.31. Свойства пленок *Opulent* из ПМП марки *TPX* компании *Mitsui Chemicals* [13]

Типичные свойства	Единицы измерения	Материал марки				Метод испытаний
		X-44B	X-88B	X-88BMT4		
Толщина пленки	мкм	50	50	50	100	—
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), НЭ	МПа	1650	2100	2000	2000	ASTM D882
Предел текучести, НЭ	МПа	25	30	28	28	ASTM D882
Предел прочности, НЭ	МПа	30	33	32	28	ASTM D882

Таблица 9.31, окончание

Типичные свойства	Единицы измерения	Материал марки				Метод испытаний
		<i>X-44B</i>	<i>X-88B</i>	<i>X-88BMT4</i>		
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	100	60	50	80	<i>ASTM D882</i>
Температура размягчения по Вика	°C	47	52	52	52	Метод компании <i>Mitsui</i>
Термическое изменение размеров образца, НЭ	%	1,6	1,8	−0,08	0,1	Метод компании <i>Mitsui</i>
Термическое изменение размеров образца, ПН	%	−1,1	−1,3	0,3	−0,2	Метод компании <i>Mitsui</i>
Водопоглощение	%	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	<i>ASTM D570</i>
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 12 ГГц	—	2,1	2,1	2,1	2,1	Метод с использованием объемного резонатора
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь), 12 ГГц	—	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	Метод с использованием объемного резонатора

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

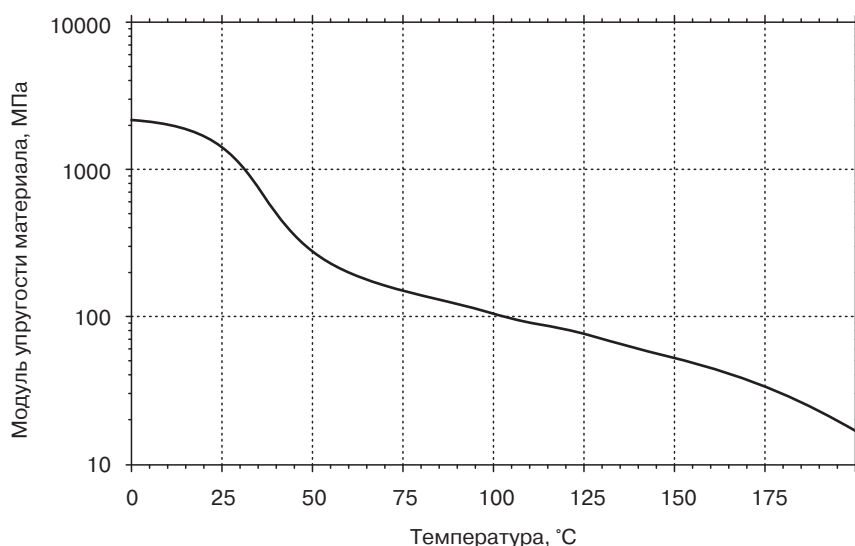


Рис. 9.14. Зависимость модуля упругости пленок *Opulent X-44B* из ПМП марки *TPX* компании *Mitsui Chemicals* от температуры [13]

9.5. Циклический олефиновый сополимер

Циклический олефиновый сополимер (ЦОС) является аморфным полиолефином, который получается в результате реакции сополимеризации с участием этилена и норборнена с различным соотношением сомономеров. Структура этого сополимера представлена на рис. 9.15. Структура норборнена на рис. 9.15 обозначена символом *Y*. Свойства этого сополимера могут

в определенной степени регулироваться за счет изменения соотношения мономеров, использующихся при синтезе, то есть за счет изменения соотношения звеньев различных сомономеров в полимерных цепочках. На рис. 9.16 представлена зависимость, которая описывает влияние содержания звеньев норборнена на величину температуры стеклования полимера. Как было упомянуто выше, полимер является аморфным, а следовательно, изделия из него характеризуются высокой степенью прозрачности. Ниже представлены еще некоторые характеристики указанного сополимера:

- низкая плотность;
- чрезвычайно низкая степень поглощения влаги;
- превосходные барьерные свойства по отношению к водяным парам;
- повышенная жесткость, прочность и твердость;
- корректируемое значение температуры тепловой дилатации (температура прогиба под действием нагрузки), которое может достигать 170 °С;
- очень хорошая стойкость к действию кислот и щелочей.

Свойства этого материала представлены на рис. 9.15 и 9.16.

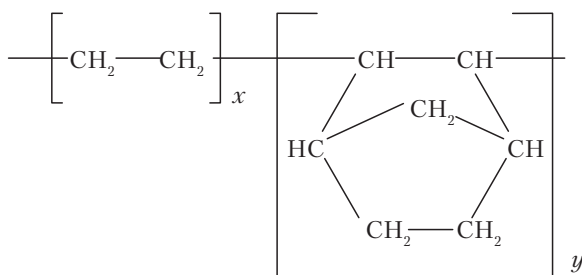


Рис. 9.15. Химическое строение ЦОС

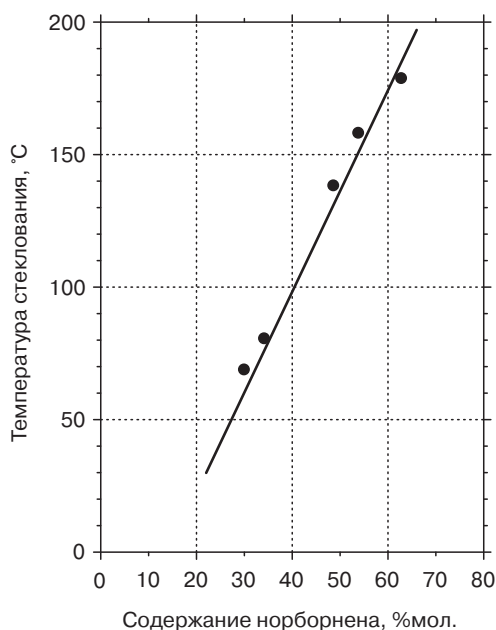


Рис. 9.16. Зависимость величины температуры стеклования ЦОС марки TOPAS от содержания звеньев норборнена в полимерных цепочках [24]

Производители и торговые марки: материал *APEL* компании *Mitsui Chemical*, материал *TOPAS* компании *Topas advanced polymers*.

Сферы применения материала: ЦОС марки *Topas* используется в качестве коркового внешнего слоя в продавливаемой упаковке, как в пятислойных, так и в трехслойных ламинированных пленочных структурах; применяется при производстве гибкой и жесткой упаковки для пищевых продуктов и потребительских товаров, шприцев, ампул и других предварительно заполняемых контейнеров.

9.5.1. Материал *TOPAS* компании *Topas Advanced Polymers*

Компания выпускает следующие стандартные пленки марки *TOPAS*:

- Материал марки *TOPAS 9506F-04*: высокопрозрачная экструзионная марка материала, которая используется при производстве упаковки для пищевых продуктов и медицинских материалов и устройств, а также в качестве отдельного, индивидуального слоя в многослойных пленках. Кроме того, материал часто используется в виде смесей с ПЭ. Материал характеризуется низким значением $T_{ст}$, а также превосходной прозрачностью, жесткостью, барьерными свойствами по отношению к водяным парам, а также хорошей термоформуемостью.

- Материал марки *TOPAS 9506*: материал рекомендуется использовать в качестве отдельных, индивидуальных слоев в пленках, получаемых рукавным методом (методом экструзии с последующим раздувом), так как он обладает более высоким значением молекулярной массы и повышенной прочностью расплава, а следовательно, при формовании образует более стабильный и устойчивый пузырь (рукав).

- Материал марки *TOPAS 8007F-04*: высокопрозрачная экструзионная марка материала, которая используется при производстве упаковки для фармацевтических препаратов, пищевых продуктов и медицинских материалов и устройств. Чаще всего этот материал используется при производстве многослойных пленок методом плоскощелевой соэкструзии, например, блистерных пленок. Материал обладает превосходной прозрачностью, жесткостью, барьерными свойствами по отношению к водяным парам. Кроме того, материал может легко подвергаться термоформованию. Указанная марка материала соответствует большинству требований, указанных в технических нормативных правовых актах, а поэтому может использоваться при изготовлении большой номенклатуры упаковочных материалов.

- Материал марки *TOPAS 8007F-400*: стандартная экструзионная марка материала, которая характеризуется широким диапазоном перерабатываемости методом экструзии (разнообразное оборудование и различные параметры процесса переработки). Рекомендуется использовать этот материал при получении методом экструзии отдельных, индивидуальных слоев, состоящих только из материала *TOPAS* или из смеси с высоким (более 65%) содержанием ЦОС. Кроме того, материал все же рекомендуется перерабатываться в экструдерах с проточками в зоне загрузки материала.

- Материал марки *TOPAS 6013F-04*: высокопрозрачная экструзионная марка материала, которая может легко эксплуатироваться в условиях повышенных температур и используется при производстве упаковки для фармацевтических препаратов, пищевых продуктов и медицинских материалов и устройств. Материал характеризуется высоким значением $T_{ст}$, превосходной прозрачностью, жесткостью, барьерными свойствами по отношению к водяным парам, а также хорошей термоформуемостью. Материал может использоваться при производстве методом соэкструзии пленок для образования отдельного, индивидуального слоя. Кроме того, материал может применяться в виде смесей с ПЭ.

Характеристики этого полиолефина представлены в табл. 9.32–9.34 и на рис. 9.17.

Таблица 9.32. Физические свойства материала *TOPAS* [24]

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытаний	Материал марки			
			9506F-04	8007F-04	8007F-400	6013F- 04
Плотность	кг/м ³	ISO 1183	1020	1020	1020	1020
Объемный показатель текучести расплава (ОПТР) при температуре 230 °С и нагрузке 2,16 кг	см ³ /10 мин	ISO 1133	6,0	12,0	11,0	1,0
ОПТР при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг	см ³ /10 мин	—	1,0	2,0	2,0	—
Показатель текучести расплава (ПТР) при температуре 230 °С и нагрузке 2,16 кг	г/10 мин	*	5,5	11,0	10,1	0,9
ПТР при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг	г/10 мин	*	0,9	1,9	1,8	0,1
Водопоглощение (температура 23 °С, насыщенные водяные пары	%	ISO 62	0,01	0,01	0,01	0,01
Теплофизические (термические) свойства:						
температура стеклования (скорость нагревания 10 °С/мин)	°С	ISO 11357-1, -2, -3	65	78	78	138
Способ получения образцов для испытаний (пленок)						
Вариант процесса экструзии	—	—	Плоско-щелевая	Плоско-щелевая	Плоско-щелевая	Плоско-щелевая
Толщина образца	мкм	—	70	70	70	70
Механические свойства (пленки):						
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), НЭ	МПа	ISO 527-3	1700	2200	2100	2400
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), ПН	МПа	ISO 527-3	2000	1800	1700	2250
предел прочности, НЭ	МПа	ISO 527-3	55	57	55	55
предел прочности, ПН	МПа	ISO 527-3	55	50	50	45
относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	ISO 527-3	2,9	2,9	3,4	2,4
относительное удлинение при разрыве, ПН	%	ISO 527-3	3,6	3,0	3,4	2,2
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	г	ISO 6383-2	230	225	—	9
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	г	ISO 6383-2	240	230	—	9
ударная прочность полимерных пленок при испытании падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар), F50	—	ISO 7765-1	< 36	< 36	—	< 36

Таблица 9.32, окончание

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытаний	Материал марки 9506F-04	Материал марки 8007F-04	Материал марки 8007F-400	Материал марки 6013F-04
Оптические свойства (пленки):						
глянец (падение света под углом 60°)	%	ISO 2813	> 100	> 100	> 100**	> 100
матовость	%	ISO 14782	< 1	< 1	> 2**	< 1
Барьерные свойства (пленки):						
проницаемость по отношению к водяным парам (температура 38 °С, относительная влажность 90%)	(г·мм)/(м ² ·день)	ISO 15106-3	0,08	0,08	0,08	0,13
коэффициент проницаемости по отношению к кислороду (температура 23 °С, относительная влажность 50%)	(см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	ASTM D3985	17,2	20,3	—	28,4

Примечания. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

*Рассчитывается на основании стандарта ISO 1133 из величины объемного показателя текучести расплава (ОПТР), учитывая, что плотность расплава составляет 0,92.

**Степень матовости зависит от условий процесса переработки.

Таблица 9.33. Проницаемость по отношению к водяным парам ЦОС марки *TOPAS* компании *Topas Advanced Polymers* при температуре 23 °С и величине относительной влажности 85% [14]

Марка материала <i>Topas</i>	Деформационная теплостойкость, °С	Скорость проникновения водяных паров, (г·мм)/(м ² ·день)
8077	75	0,023
6013	130	0,035
6015	130	0,035
5013	150	0,030
6017	170	0,045

Примечание. Метод испытаний: стандарт DIN 53122.

Таблица 9.34. Проницаемость по отношению к водяным парам ЦОС марки *TOPAS* компании *Topas Advanced Polymers* при температуре 38 °С и величине относительной влажности 90% [15]

Слой пленки	Толщина слоев пленки, мм	Скорость проникновения паров, г/(день)
ПВХ/материал <i>Topas</i> /ПВДХ	0,060/0,240/неизвестно	0,14
ПП/материал <i>Topas</i> /ПП	0,030/0,300/0,030	0,23
ПВХ/материал <i>Topas</i> /ПВХ	0,035/0,240/0,035	0,28
ПП/материал <i>Topas</i> /ПП	0,030/0,240/0,030	0,28
ПП/материал <i>Topas</i> /ПП	0,030/0,190/0,030	0,35

Примечание. Метод испытаний: стандарт ASTM F1249.

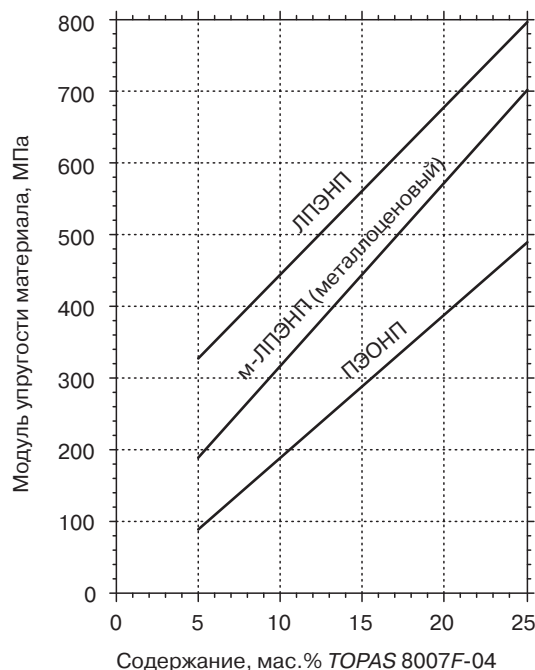


Рис. 9.17. Зависимость модуля упругости смеси материала марки *TOPAS 8007F-04* компании *Toray advanced polymers* и различных марок ПЭ от содержания компонентов в композиции

9.6. Пластомер

Пластомеры (ПЛ) характеризуются достаточно однородным составом и узким молекулярно-массовым распределением. Ввиду этого подобные материалы являются чрезвычайно прочными и особенно прозрачными. Кроме того, такие материалы имеют приятный запах, вкус, цвет и очень легко подвергаются термосвариванию. Чаще всего пластомеры представляют собой сополимеры на основе олефинов, которые получают за счет использования специализированных катализаторов и особых технологических процессов, что, позволяет более точно регулировать молекулярную массу образующихся полимерных цепочек и степень кристалличности получаемого полимерного материала. Уникальное строение молекул пластомеров приводит к тому, что получаемые из них пленки, волокна, листы и литьевые изделия обладают превосходным сочетанием свойств, в частности превосходными оптическими свойствами, хорошей термосвариваемостью, клейкостью в нагретом состоянии, а также упругостью (эластичностью), гибкостью, невысокой твердостью (мягкостью). Кроме того, в смесях такие материалы характеризуются очень хорошей совместимостью с другими компонентами.

Производители и торговые марки: материалы *Versify* и *Affinity* компании *Dow*, материал *Exact* компании *ExxonMobil*, материал *Kernel* компании *Japan Polychem*.

ПЛ марок *VERSIFY* и *AFFINITY* компании *Dow Chemical* являются универсальным, специализированным семейством сополимеров пропилена и этилена, которые получают за счет использования инновационной, революционно новой каталитической системы в сочетании с технологией *INSITE Technology and Solution Process*, разработанной специалистами фирмы *Dow*.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 9.35–9.38.

Таблица 9.35. Свойства пластомера марки *VERSIFY* компании *Dow* [16]

Характеристика	Обозначение материала марки <i>VERSIFY</i>					Единицы измерения	Метод испытаний
	2000	2200	3000	3200	4200		
Физические характеристики:							
плотность	0,888	0,876	0,891	0,876	0,876	г/см ³	<i>ASTM D792, ISO 1183</i>
показатель текучести расплава (ПТР) (230 °C/2,16 кг)	2,0	2,0	8,0	8,0	25	г/10 мин	<i>ASTM D1238, ISO 1133</i>
общая степень кристалличности	35	21	44	30	29	%	Метод компании <i>Dow</i>
Механические свойства (образцы, полученные методом литья под давлением):							
предел прочности (максимальная величина напряжений)*	26,0	20,5	27,3	22,1	22,7	МПа	<i>ASTM D638</i>
относительное удлинение при разрыве*	680	690	730	840	850	%	<i>ASTM D638</i>
модуль упругости при изгибе (момент сопротивления сечения или секущий модуль при деформации 1%)*	359	99,9	389	131	112	МПа	<i>ASTM D790</i>
твёрдость по Шору (шкала <i>A</i> , Дюрометр)*	96	94	96	94	94	—	<i>ASTM D2240</i>
твёрдость по Шору (шкала <i>D</i> , Дюрометр)*	54	42	60	44	42	—	<i>ASTM D2240</i>
Механические свойства (пленки):							
измеренная толщина пленки	—	51	—	—	—	мкм	—
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 2%, НЭ	—	86,6	—	—	—	МПа	<i>ASTM D882</i>
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 2%, ПН	—	94,4	—	—	—	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел текучести, НЭ	—	10,7	—	—	—	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел текучести, ПН	—	10,1	—	—	—	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел прочности, НЭ	—	29,5	—	—	—	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел прочности, ПН	—	26,3	—	—	—	МПа	<i>ASTM D882</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	—	590	—	—	—	г	<i>ASTM D1922, метод B</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	—	1300	—	—	—	г	<i>ASTM D1922, метод B</i>
Теплофизические характеристики:							
температура стеклования (ДСК)	−17	−24	−14	−23	−23	°C	Метод компании <i>Dow</i>
температура размягчения по Вика	94	63,0	105	59	61	°C	<i>ASTM D1525</i>
температура плавления (ДСК)	107	82,2	108	85,0	84	°C	Метод компании <i>Dow</i>
Оптические характеристики:							
степень глянца по Гарднеру, угол падения света 20°, толщина образца 1000 мкм*	108	110	126	125	127	—	<i>ASTM D523</i>
степень глянца по Гарднеру, угол падения света 20°, толщина образца 1000 мкм*	119	128	134	134	134	—	—
матовость, толщина образца 2000 мкм**	18	4,8	9,1	3,9	5,1	%	<i>ASTM D1003</i>

Примечания. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

*Образцы получены методом прессования. **Образцы получены методом литья под давлением.

Таблица 9.36. Свойства пластомера марки *AFFINITY PF* компании *Dow* [17]

Характеристика	Обозначение материала марки <i>Affinity PF</i>			Единицы измерения	Метод испытаний
	1140 G	1146 G	1162 G		
Физические характеристики:					
плотность	0,897	0,899	0,900	г/см ³	ASTM D792
показатель текучести расплава, (190°C/2,16 кг)	1,6	1,0	1,0	г/10 мин	ASTM D1238
Механические характеристики:					
измеренная толщина пленки	51	51	51	мкм	—
энергия прокола пленки	8,18	3,56	—	Дж	Метод компании <i>Dow</i>
усилие, которое необходимо для прокола пленки	83,6	48,9	—	Н	Метод компании <i>Dow</i>
сопротивление пленки прокалыванию	20,3	9,6	—	Дж/см ³	Метод компании <i>Dow</i>
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 2%, НЭ	72,8	51,2	—	МПа	ASTM D882
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 2%, ПН	73,2	55,0	—	МПа	ASTM D882
предел текучести, НЭ	5,79	6,43	5,94	МПа	ASTM D882
предел текучести, ПН	6,34	5,98	5,78	МПа	ASTM D882
предел прочности, НЭ	50,3	37,3	44,2	МПа	ASTM D882
предел прочности, ПН	39,5	42,1	41,6	МПа	ASTM D882
относительное удлинение при разрыве, НЭ	690	550	610	%	ASTM D882
относительное удлинение при разрыве, ПН	700	600	650	—	ASTM D882
ударная прочность полимерных пленок при испытании падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар)	> 850	—	> 850	г	ASTM D1709B
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	470	380	400	г	ASTM D1922, метод B
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	620	460	510	г	ASTM D1922, метод B
теплофизические характеристики					
температура размягчения по Вика	76,7	78,0	76,0	°C	ASTM D1525
температура плавления	96,1	95,0	95,0	°C	Метод компании <i>Dow</i>
Оптические характеристики:					
степень глянца по Гарднеру, угол падения света 20°	134	77	—	—	ASTM D523
прозрачность	70,0	90,0	—	—	ASTM D1746
матовость	1,3	5,5	5,0	%	ASTM D1003

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.37. Свойства пластомера марки *AFFINITY PL* компании *Dow* [17]

Характеристика	Обозначение материала марки <i>Affinity PL</i>						Едини- цы изме- рения	Метод испытаний
	1280 <i>G</i>	1840 <i>G</i>	1850 <i>G</i>	1880 <i>G</i>	1881 <i>G</i>	1888 <i>G</i>		
Физические характеристики:								
плотность	0,900	0,909	0,902	0,902	0,904	0,904	г/см ³	<i>ASTM D792</i>
показатель текучести расплава (190 °C/2,16 кг)	6,0	1,0	3,0	1,0	1,0	1,0	г/10 мин	<i>ASTM D1238</i>
Механические характеристики:								
измеренная толщина пленки	25	51	20	51	51	51	мкм	—
энергия прокола пленки	—	9,16	4,28	8,81	8,09	5,99	Дж	Метод ком- пании <i>Dow</i>
усилие, которое необходимо для прокола пленки	—	93	47,6	92,5	82,3	67,2	Н	Метод ком- пании <i>Dow</i>
сопротивление пленки прока- лыванию	—	25,2	31,4	22,3	21,9	15,6	Дж/см ³	Метод ком- пании <i>Dow</i>
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 2%, НЭ	—	123	108	91,7	97,4	70,2	МПа	<i>ASTM D882</i>
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 2%, ПН	—	123	115	92,4	96,9	68,7	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел текучести, НЭ	5,8	8,76	9,93	7,24	8,07	5,92	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел текучести, ПН	5,3	8,07	5,45	6,89	7,17	5,98	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел прочности, НЭ	48	47,8	44,6	58,6	45,4	49,3	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел прочности, ПН	30	45,4	29,8	44,7	42,5	39,8	МПа	<i>ASTM D882</i>
относительное удлинение при разрыве, НЭ	470	620	350	620	590	600	%	<i>ASTM D882</i>
относительное удлинение при разрыве, ПН	720	580	570	630	630	570	%	<i>ASTM D882</i>
ударная прочность полимерных пленок при испытании падаю- щим заостренным грузом (ис- пытание на мгновенный удар)	290	> 830	> 830	> 830	> 830	> 830	г	<i>ASTM D1709B</i>
прочность на разрыв (по Эл- мендорфу), НЭ	78	560	120	550	560	430	г	<i>ASTM D1922</i> , метод <i>B</i>
прочность на разрыв (по Эл- мендорфу), ПН	410	840	410	720	730	720	г	<i>ASTM D1922</i> , метод <i>B</i>
теплофизические характеристики								
температура размягчения по Вика	81	95	85	86	86	85	°C	<i>ASTM D1525</i>
температура плавления	96	106	98	99	100	98	°C	Метод ком- пании <i>Dow</i>
Оптические характеристики:								
степень глянца по Гарднеру, угол падения света 20°	91	128	144	141	112	81	—	<i>ASTM D2457</i>
прозрачность	—	63	—	83	83	95	—	<i>ASTM D1746</i>
матовость	4	2,5	0,7	1,1	3,2	3,4	%	<i>ASTM D1003</i>

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 9.38. Свойства пластомера марки *Exact* компании *ExxonMobil* [18]

Характеристика	Обозначение матери- ала марки <i>Exact</i>				Едини- цы изме- рения	Метод испытаний
	9061	9071	9361	9371		
Физические характеристики:						
плотность	0,862	0,870	0,864	0,872	г/см ³	<i>ASTM D1505</i>
показатель текучести расплава, (190 °C/2,16 кг)	0,50	0,50	3,5	4,5	г/10 мин	<i>ASTM D1238</i>
твердость по Шору, шкала А	50	68	54	64	—	<i>ASTM D790</i>
Механические свойства образца, полученные методом прессования:						
момент сопротивления сечения (секу- щий модуль), 1%	6,5	12,6	5,3	9,7	МПа	<i>ASTM D790</i>
предел текучести	1,7	2,2	1,4	1,9	МПа	<i>ASTM D412</i>
предел прочности (максимальная вели- чина напряжений)	2,4	4,0	1,4	2,2	МПа	<i>ASTM D412</i>
относительное удлинение при разрыве	1200	1500	740	1200	%	<i>ASTM D412</i>
Теплофизические характеристики:						
температура размягчения по Вика	47	56	42	50	°C	<i>ASTM D1525</i>
температура плавления	41	50	41	55	°C	Метод компании <i>ExxonMobil</i>
энтальпия кристаллизации, H_f	41	52	44	50	Дж/г	Метод компании <i>ExxonMobil</i>
пик температуры кристаллизации	28	38	26	38	°C	Метод компании <i>ExxonMobil</i>
температура стеклования ($T_{ст}$)	−49	−49	−52	−45	°C	Метод компании <i>ExxonMobil</i>

Пластомеры марки *Exact* компании *ExxonMobil* являются сополимерами этилена и α -олефинов. Подобные полимеры занимают некое промежуточное положение между эластомерами и пластмассами — обладают свойствами, которые присущи каучукам, но при этом перерабатываются такими же методами, как и пластмассы, т. е. фактически являются термоэластопластами.

Литература

1. Attane data sheets. Dow Chemical Company; May 2000.
2. Sclairfilm specifications sheets. Exopack; 2010.
3. Sclairfilm polyolefin film - SL-1 and SL-3 laminating film, supplier technical report (H-27763). Canada: DuPont; 1990.
4. Permeability of polymers to gases and vapors, supplier technical report (P302-335-79, D306-115-79). Dow Chemical Company; 1979.
5. Sclairfilm polyolefin film - LWS-1 and LWS-2 film, supplier technical report. Canada: DuPont; 1990.
6. Sclair specification sheets. NOVA Chemicals; 2010.
7. Engineering properties of Marlex resins, PE TSM-I. Chevron Philips; 2002.
8. Adam SJ, David CE. Permeation measurement of fluoropolymers using mass spectrometry and calibrated standard gas leaks. In: 23rd International SAMPE Technical Conference, Conference Proceedings. SAMPE; 1991.

9. Ineos Typical engineering properties of polypropylene; 2010.
10. BOPP film, polypropylene, Form No. 022 PPe 10/01. Basell Polypropylene; 2001.
11. Honeywell barrier films. Honeywell R-Series PMP Film; 2006.
12. Honeywell R Series PMP datasheet; 12/2006.
13. Mitsui Chemicals TPX Film Opulent website; 2011.
14. Topas Cyclic Olefin Copolymer (COC) product brochure; 2006.
15. Zurcher, Jorg, Topas COC in Pharmaceutical Blister Packs; 2004.
16. Versify product data sheets. Dow Chemical; 2011.
17. Affinity product data sheets. Dow Chemical; 2011.
18. Exact product data sheets. ExxonMobil; 2011.
19. Polyethylene products and properties. Basell Polyolefins; 2002.
20. Brubaker DW, Kammermeyer K. Separation of gases by means of permeable membranes. Permeability of plastic membranes to gases. Ind Eng Chem 1952; 44:1465-74.
21. Felder RM, Spence RD, Ferrell JK. Permeation of sulfur dioxide through polymers. J Chem Eng Data 1975; 20:235-42.
22. Wood-Adams P. Permeation: essential factors for permeation; course notes, physical chemistry of polymers. In: Polymer. Concordia University; 2006. p. 1–16.
23. Halar ECTFE. Fluoropolymer coatings for cleanroom exhaust duct systems. Solvay Solexis; 2003.
24. Topas packaging brochure; 2007.

10. Поливиниловые полимеры и полиакрилаты (акриловые полимеры)

В настоящей главе рассматриваются полимеры, при получении которых в качестве мономеров используются соединения, в молекулах которых имеется двойная (кратная) углерод-углеродная связь. Таким образом, полимеры получаются по механизму полимеризации, который описывается в Разделе 2.1, в результате раскрытия этой двойной связи. Алкены, которые в промышленности называются также олефинами, являются химическими соединениями, в состав молекул которых входят только атомы углерода и водорода, а также как минимум одна двойная углерод-углеродная связь. Наиболее простыми алкенами являются соединения всего с одной двойной связью и без каких-либо дополнительных функциональных групп. Подобные соединения образуют гомологический ряд углеводородов с общей химической формулой C_nH_{2n} . Первым и наиболее простым представителем семейства алкенов является этилен. В том случае, если один из атомов водорода в молекуле этилена заменить на атом хлора, то получится соединение, которое имеет название винилхлорид. Винилхлорид используется в качестве мономера при получении поливинилхлорида (ПВХ). В промышленности используется множество других виниловых мономеров, в которых содержатся различные функциональные группы, расположенные непосредственно у двойной углерод-углеродной связи. Важное практическое значение, например, имеет виниловый спирт. Акриловые полимеры или полиакрилаты также получают по реакции полимеризации за счет разрыва двойной (кратной) углерод-углеродной связи. Так, очень важное промышленное значение имеет метилметакрилат, который выступает в качестве мономера при получении полиметилметакрилата (ПММА).

В настоящей главе рассматриваются полимеризационные полимеры, которые получают не из углеводородов, содержащих только атомы углерода и водорода, а из их производных, содержащих различные функциональные группы и заместители.

10.1. Сополимер этилена и винилацетата

Сополимер этилена и винилацетата (СЭВА) получается в результате использования в качестве сомономеров этилена и винилацетата. Структура и схема получения СЭВА представлена на рис. 10.1. СЭВА имеет CAS-номер 24937-78-8. В различных марках СЭВА может содержаться от 7,5 до 33 %масс. звеньев винилацетата. Некоторые марки сополимера, реализуемые в промышленности, содержат в своем составе антиблоки (антиблокирующие добавки) и скользящие добавки. Различные марки материала *Elvax* компании *DuPont* отличаются по содержанию в них звеньев винилацетата.

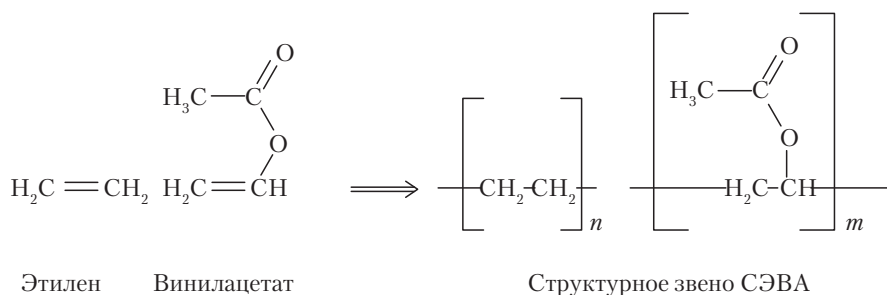


Рис. 10.1. Химическое строение сополимера этилена и винацетата (СЭВА)

Свойства СЭВА также определяются содержанием звеньев винацетата в молекулярных цепочках сополимера.

При увеличении содержания звеньев винацетата в сополимере:

- увеличивается его газопроницаемость;
- увеличивается ударная вязкость материала, сополимер становится более прочным;
- улучшаются оптические свойства полимера, материал становится прозрачным;
- увеличивается стойкость материала к растрескиванию под действием изгибающих нагрузок;
- повышается липкость и клейкость материала;
- увеличивается растворимость сополимера;
- увеличивается коэффициент трения материала;
- снижается величина температуры размягчения материала, за счет чего уменьшается и величина температуры его свариваемости;
- повышается степень кристалличности сополимера;
- снижается жесткость материала;
- уменьшается величина поверхностной твердости полимера.

Производители и торговые марки: материалы *Appeel* и *Elvax* компании *DuPont*, СЭВА марки *Ateva* с повышенными эксплуатационными характеристиками компании *Celeanese*, материалы *Levapren*, *Baymond L* и *Levamelt* компании *Lanxess*.

Сферы применения материала: упаковочные материалы, уплотнительные кольца в крышках, оберточная пленка (стретч-пленка) для товаров, размещаемых на поддонах (паллетах), сфера строительства, упаковка для жидких материалов, герметичные и склеивающие слои в барьерных материалах, использующихся при производстве пакетов для мясной продукции и полуфабрикатов, упаковка для медицинских материалов и изделий.

10.1.1. Материал *Elvax* компании *DuPont*

- Материалы марок *Elvax* 3120, 3121A, 3128, 3129, 3130 и 3136 используются при производстве пленок рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом).
- Материалы марок *Elvax* 3124, 3134 и 3200-1 используются для нанесения покрытий экструзионным способом.
- Материалы марок *Elvax* 3134 и 3174 используются при производстве пленок плоскоцелевым методом.
- Материалы марок *Elvax* 3150, 3165, 3169, 3170, 3174, 3176, 3179, 3190, 3175, 3180 и 3182 используются при получении многослойных структур методом соэкструзии.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 10.1–10.5.

Таблица 10.1. Физические свойства сополимеров СЭВА марок *Elvax* 3120, 3121A, 3128, 3129, 3130 и 3136 компании *DuPont*, которые используются при производстве пленок рукавным методом [1]

Характеристики материалов	Марки 3120, 3121A, 3128, 3129, 3130 и 3136	Марки 3150, 3165, 3169 и 3170	Единицы измерения	Метод испытаний
Содержание звеньев винилацетата	7,5–12	15–18	%	ASTM E168
Температура размягчения по Вика	72–88	69–65	°C	ASTM D1525
Относительное удлинение при разрыве	450–620	575–560	%	ASTM D882
Прочность на разрыв (по Элмендорфу)	17,4–34,3	36,3–38,2	Н/мм	ASTM D1922
Момент сопротивления сечения (секущий модуль)	60–91,7	49,6–40,7	МПа	ASTM D882
Ударная вязкость по Спенсеру (<i>Spencer</i>)	15,1–36,9	31,6–36	Дж/мм	ASTM D3420
Предел прочности при растяжении	21,4–33,7	26,9–28,3	МПа	ASTM D882

Таблица 10.2. Оптические свойства сополимеров СЭВА марок *Elvax* компании *DuPont*, которые используются при производстве пленок [1]

Марка материала	3120	3121A	3128	3129	3130	3136	3150	3165	3169	3170
Степень глянца, угол падения света 20°	17	28	95	121	47	83	109	109	22	107
Матовость, %	14	12	—	42	25	—	3	2	48	3

Таблица 10.3. Проницаемость по отношению к кислороду сополимеров этилена и винилацетата (СЭВА) марок *Elvax* компании *DuPont* [2]

Марка полимерного материала	Содержание звеньев винилацетата, %	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)
3120	7,5	177
3121A	7,5	228
3128	8,9	196
3130	12	157
3130 <i>SB</i>	12	224
3130 <i>SBZ</i>	12	224
3135 <i>X</i>	12	200
3135 <i>SB</i>	12	180
3150	15	196
3165	18	228
3165 <i>SB</i>	18	263
3169	18	196
3170	18	185
3170 <i>SHB</i>	18	210

Примечание. Толщина образца 0,0254 мм. Метод испытаний: стандарт ASTM D3985. Примечания к составу сополимеров: *SB* — материал содержит антиблок (антиблокирующую добавку); *SHB* — материал содержит скользящую добавку и большое количество антиблока.

Таблица 10.4. Проницаемость по отношению к водяным парам СЭВАмарок *Elvax* компании *DuPont* [2]

Марка полимерного материала	Содержание звеньев винилацетата, %	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
3120	7,5	0,74
3121A	7,5	0,74
3128	8,9	0,93
3130	12	1,1
3130 <i>SB</i>	12	1,1
3130 <i>SBZ</i>	12	1,1
3135 <i>X</i>	12	1,1
3135 <i>SB</i>	12	1,2
3150	15	1,6
3165	18	2,1
3165 <i>SB</i>	18	1,8
3169	18	1,7
3170	18	1,9
3170 <i>SHB</i>	18	1,8

Примечание. Толщина образца 0,0254 мм. Метод испытаний: стандарт *ASTM E96*. Примечания к составам сополимеров: *SB* — материал содержит антиблок (антиблокирующую добавку); *SHB* — материал содержит скользящую добавку и большое количество антиблока.

Таблица 10.5. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) и кислороду пленок, полученных рукавным методом из СЭВА [3]

Проникающее вещество	Диоксид углерода (углекислый газ)	Кислород
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	1100	180

Примечание. Характеристики пленок: степень раздува — 2,5. Толщина образца: 0,05 мм. Содержание звеньев винилацетата 12,0%. Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

10.1.2. Материал *Evatane* компании *Arkema*

Характеристики материала представлены в табл. 10.6.

10.1.3. Соплимеры этилена и винилацетата *Ultrathene* компании *LyondellBasell*

Фирма *Equistar Chemicals, LP*, которая входит в состав группы компаний *LyondellBasell*, занимается производством следующих материалов:

- Материал марки *Ultrathene UE624000* обладает превосходной гибкостью и повышенными характеристиками в условиях пониженных температур, а поэтому эта марка идеально подходит для производства пленок средней и большой толщины, а также для получения изделий методами литья под давлением и раздувного формования. В материале не содержится никаких добавок.

Таблица 10.6. Свойства пленок из СЭВА марки Ecovane компании Arkema [4]

Марки материала	Характеристические свойства*				Типичные свойства				
	Содержание звеньев винилацетата, %	Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин	Температура плавления, °С	Температура размягчения по Вика (Vicat), °С	Температура размягчения по методу «колыбания шара», °С	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А	Плотность, г/см³
18-150	17-19	135-175	88	47	102	10	300-500	85	0,94
18-500	17-19	450-550	86	45	94	6	600-900	90	0,94
20-20	19-21	17-23	83	46	127	17	400-600	89	0,95
24-03	23-25	2,5-3,5	80	46	183	27	600-900	83	0,94
28-03	26-28	3-4,5	76	41	166	26	700-1000	82	0,95
28-05	27-29	5-8	72	40	160	24	700-1000	80	0,95
28-25	27-29	22-29	71	<40	120	14	800-1000	75	0,95
28-40	27-29	35-45	70	<40	106	10	800-1000	73	0,95
28-150	27-29	135-175	68	<40	88	6	800-1000	72	0,95
28-420	27-29	370-470	69	<40	82	5	400-600	75	0,95
28-800	30-32	700-900	63	<40	80	3	400-600	60	0,95
33-15	30-33	14-20	64	<40	128	15	800-1000	69	0,96
33-25	32-34	22-29	63	<40	119	11	900-1100	67	0,96
33-45	32-34	38-48	62	<40	107	9	900-1100	63	0,96
33-45 PV	32-34	38-48	62	<40	107	9	900-1100	63	0,96
33-400	32-34	350-450	63	<40	84	4	400-600	67	0,96
40-55	38-41	48-62	54	<40	97	7	900-1100	50	0,96
42-60	41-44	55-80	63	<40	95	5	900-1100	42	0,96
Метод испытаний	ИКФП (ИК-спектрокопия с преобразованием Фурье)	ASTM D1238	ДСК	ASTM D1525	ASTM E28	ASTM D638		ASTM D2240	ASTM D1505

* Показатели свойств измерены лишь приблизительно за счет использования стандартных процедур контроля качества сырья.

• Материал марки *Ultrathene UE672* обладает превосходной ударной вязкостью, хорошими прочностными характеристиками, а также имеет повышенную гибкость. Материал может использоваться при производстве гибких пленок упаковочного назначения для пищевых продуктов и средств личной гигиены, а также упаковки для жидких материалов и пакетов для тяжелых грузов. Кроме того, из такого материала изготавливают стретч-пленку, которой обертывают товары, размещаемые на поддонах (паллетах). В материале содержится антиоксидант и достаточно большое количество скользящих добавок и антиблоков.

• Материал марки *Ultrathene UE637000* характеризуется хорошими прочностными свойствами, гибкостью и прозрачностью. Сферы применения материала: сополимер используется при производстве ламинированных структур и пленок для транспортировки тяжелых грузов, а также при изготовлении изделий методами литья под давлением и раздувного формования. В материале не содержится никаких добавок.

Характеристики различных марок материала представлены в табл. 10.7. Некоторые характеристики материала представлены также на рис. 10.2 и 10.3.

Таблица 10.7. Свойства СЭВА марки *Ultrathene* компании *LyondellBasell*

Характеристика	Материал марки			Единицы измерения	Метод испытания
	UE672	UE637000	UE624000		
Показатель текучести расплава	0,50	3,2	2,1	г/10 мин	ASTM D1238
Содержание звеньев винилацетата, %	13,5	9	18	—	—
Температура плавления (ДСК)	94,4	—	—	°C	—
Температура размягчения по Вика	80	80	65	°C	ASTM D1525
Температура хрупкости	< -76	< -76	< -76	°C	ASTM D746
Толщина пленки	38	50	38	мкм	—
Матовость	1,5	—	—	%	ASTM D1003
Степень глянца, угол падения света 45°	88	—	—	—	ASTM D2457
Малоугловое рассеяние света	78	—	—	—	ASTM D1746
Предел прочности, НЭ	30,5	25,9	4,10	МПа	ASTM D882
Предел прочности, ПН	29,8	18,9	30,3	МПа	ASTM D882
Предел текучести, НЭ	6,6	6,2	4,7	МПа	ASTM D882
Предел текучести, ПН	5,5	5,8	4,3	МПа	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	300	350	410	%	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве, ПН	600	500	563	%	ASTM D882
Относительное удлинение при пределе текучести, НЭ	18	9	9	%	ASTM D882
Относительное удлинение при пределе текучести, ПН	16	11	9	%	ASTM D882
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), 1%, НЭ	90,3	84,8	51,7	МПа	ASTM D882
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), 1%, ПН	91,0	91,0	59,3	фунт/дюйм ²	ASTM D882
Ударная прочность полимерных пленок при испытании падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар), F50	570	404	606	г	ASTM D4272
Твердость по Шору, шкала A	—	94	91	—	ASTM D2240
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	92	—	—	г	ASTM D192

Таблица 10.7, окончание

Характеристика	Материал марки			Единицы измерения	Метод испытания
	UE672	UE637000	UE624000		
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	128	—	—	г	ASTM D192
Скорость переноса водяных паров при температуре 37,8 °С	3,16	—	—	(г·мм)/(м²·день)	ASTM F372
Коэффициент проницаемости по отношению к кислороду при температуре 23 °С	338	—	—	(см³·мм)/(м²·день·атм)	ASTM D3985

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

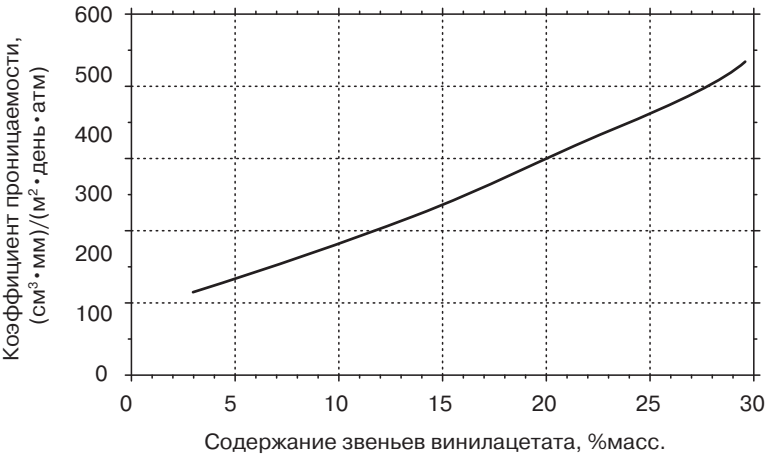


Рис. 10.2. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) марки Lupolen компании LyondellBasel от содержания в сополимере звеньев винилацетата [28]

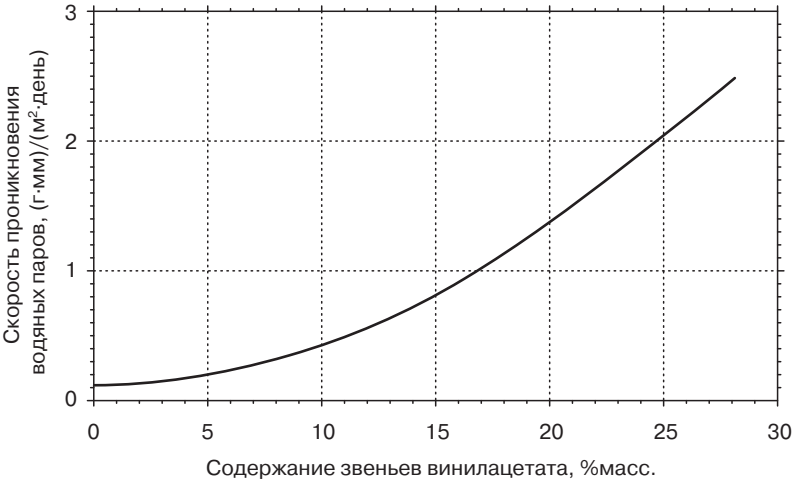


Рис. 10.3. Зависимость проницаемости по отношению к водяным парам СЭВА марки Lupolen компании LyondellBasel от содержания в сополимере звеньев винилацетата [28]

10.2. Сополимер этилена и винилового спирта

СЭВС является сополимером этилена и винилового спирта. На рис. 10.4 представлена структура этого сополимера. СЭВС имеет CAS-номер 26221-27-2. СЭВС являются высококристаллическими материалами. Различные марки СЭВС отличаются по содержанию в них звеньев этилена.

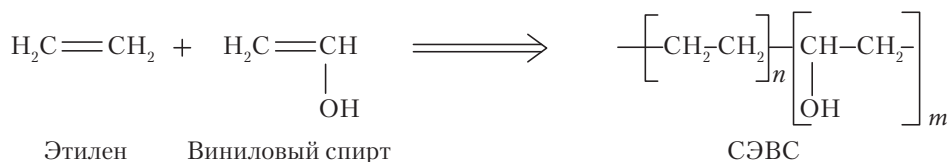


Рис. 10.4. Химическое строение СЭВС

Наиболее представительным материалом этого класса является сополимер марки *EVAL*, выпускаемый компанией *Eval Company of America (Kuraray)*. В табл. 10.8 представлены основные классы материалов марки *EVAL*. Пленки из этого материала очень часто подвергаются термосвариванию, а также зачастую ориентируются. В результате подобных процессов существенно изменяются и свойства полимерных материалов.

Таблица 10.8. Различные классы СЭВС марки *EVAL* [5]

Серии материалов марки <i>EVAL</i>	Содержание звеньев этилена в сополимере, мол. %	Общие характеристики
Серия <i>L</i>	27	Материал характеризуется наименьшим содержанием звеньев этилена среди всех классов СЭВС. Сополимер этой марки может использоваться при производстве изделий со сверх высокими барьерными свойствами в некоторых индивидуальных сферах
Серия <i>F</i>	32	Материал обладает превосходными барьерными свойствами и очень широко используется в сферах автомобилестроения, при производстве бутылок, пленок, шлангов, трубок и тубиков
Серия <i>T</i>	32	Марка материала разработана специально для того, чтобы при процессах термоформования добиваться хорошего распределения слоев. В последнее время материал традиционно очень широко используется при производстве многослойных листов
Серия <i>J</i>	32	При переработке материалов методом термоформования иногда достигаются даже лучшие результаты по сравнению с использованием материалов серии <i>T</i> . Из материалов могут изготавливаться изделия большой глубины и термосвариваемые изделия, получаемые из полимерных листов
Серия <i>H</i>	38	Материал характеризуется сбалансированным сочетанием повышенных барьерных свойств и долговечности. Материал особенно подходит для производства пленок рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом). Предлагаются также особая серия материалов <i>U</i> , которые характеризуются улучшенной перерабатываемостью и долговечностью, даже при получении продукции на относительно старом и несовременном оборудовании

Таблица 10.8, окончание

Серии материалов марки EVAL	Содержание звеньев этилена в сополимере, мол. %	Общие характеристики
Серия E	44	В материалах содержится большее количество звеньев этилена, что в некоторой степени повышает гибкость полимерных цепочек и всего полимера в целом, а также облегчает процесс его переработки. Специалистами предложено множество различных марок материалов этой серии, которые могут использоваться при производстве пленок плоскощелевым и рукавным методом, а также всевозможных труб и шлангов
Серия G	48	В материале содержится максимальное количество звеньев этилена, а поэтому материал лучше всего подходит для процессов производства стретч-пленок и термоусаживающихся пленок

Пленки из СЭВС обладают рядом уникальных свойств, наиболее значимыми из которых являются:

- Антистатические свойства. СЭВС является материалом с повышенными антистатическими свойствами, а поэтому к изделиям, внешняя поверхность стенок которых получена из СЭВС, не притягиваются частички пыли, а следовательно, упакованная продукция не загрязняется.

- Материал имеет высокую степень глянца и характеризуется прозрачностью. СЭВС характеризуются высокой степенью глянца и низкой матовостью, а поэтому изделия, полученные из таких сополимеров, обладают превосходной прозрачностью. СЭВС используется при производстве внешних поверхностных слоев упаковочных материалов (пленок), а поэтому упакованный продукт приобретает некоторый глянец, что еще в большей степени улучшает его внешний вид.

- Возможность нанесения печати. Вдоль длины макромолекулы размещается достаточно большое количество гидроксильных заместителей (группы –ОН), а поэтому на поверхности материалов из этого полимера можно относительно легко наносить печать без необходимости дополнительной обработки поверхности субстрата.

- Материал характеризуется стойкостью к действию масла (нефти и нефтепродуктов) и органических растворителей. Сополимеры этилена и винилацетата характеризуются повышенной стойкостью к действию масел и органических растворителей, а поэтому СЭВС может использоваться при производстве упаковки для жирных продуктов (содержащих большое количество масел), растительного масла, минеральных масел, сельскохозяйственных пестицидов и органических растворителей.

- Атмосферостойкость материалов. СЭВС характеризуются превосходной атмосферостойкостью. Даже при использовании изделий из этого материала в условиях непосредственного воздействия окружающей среды полимер сохраняет свою окраску, не приобретает желтоватого оттенка и не становится матовым в течение очень продолжительного периода времени. Кроме того, при подобном воздействии механические характеристики изменяются также в минимальной степени, что говорит о том, что материал характеризуется превосходной атмосферостойкостью.

- Проницаемость материала. СЭВС обладают превосходными барьерными свойствами по отношению к различным газам, таким как кислород, диоксид углерода (углекислый газ), азот и гелий, и при этом сохраняют свои барьерные свойства в широком диапазоне значений относительной влажности. Барьерные свойства СЭВС по отношению к кислороду в значительной степени зависят от содержания звеньев этилена в цепочках макромолекул сополимера.

Упаковочные материалы, при производстве которых был использован СЭВС, могут достаточно эффективно удерживать ароматы и запахи, предотвращая повреждение упакованного продукта в части изменения его запаха. В то же время за счет подобных свойств вещества с нежелательными запахами не имеют возможности проникать внутрь упаковки.

Производители и торговые марки: материал *EVAL* компании *Eval Company of America (Kuraray)*, материал *Soamol* компании *Soarus L.L.C.*

Методы переработки и изготовления пленок. Однослойные пленки получают методом экструзии (рукавный и плоскощелевой метод), многослойные пленки получают методом соэкструзии (рукавный и плоскощелевой метод). Кроме того, из материала могут получаться многослойные структуры методом раздувного формования. Материал может непосредственно перерабатываться методом соэкструзии или наноситься в виде покрытий на какие-либо основания.

Сферы применения материала. Жесткая упаковка для растительных масел, соков, косметических средств, фармацевтических препаратов, трубы для транспортировки жидкостей, топливные пластиковые баки для автомобилей, а также упаковка для приправ, специй и зубной пасты. Гибкие упаковочные материалы для мясных продуктов, внутренняя оболочка для картонных коробок и ящиков, упаковка для красного мяса, злаков, пестицидов и химических реагентов сельскохозяйственного назначения.

10.2.1. Материал *EVAL* компании *Kuraray*

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 10.9–10.25 и на рис. 10.5–10.9.

Таблица 10.9. Свойства пленок из СЭВС марок *EVAL* компании *Kuraray* [6]

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытания	Условия испытания	Пленки из материала марки <i>EVAL</i>				
				<i>EF-XL</i>	<i>EF-F</i>	<i>EF-E</i>	<i>VM-XL</i>	<i>HF-M</i>
Толщина пленки	мкм	—	—	15	15	20	15	12
Предел прочности, НЭ	МПа	<i>ISO 1184</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	210	110	80	210	40
Предел прочности, ПН	МПа	<i>ISO 1184</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	200	40	40	200	20
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	<i>ISO 1184</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	100	300	330	100	150
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	<i>ISO 1184</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	110	100	140	110	20
Модуль упругости Юнга, НЭ	ГПа	<i>ISO 1184</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	4,0	3,0	2,0	4,0	1,2
Модуль упругости Юнга, ПН	ГПа	<i>ISO 1184</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	3,7	2,8	2,0	3,7	1,1
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	Н/мм	<i>ISO 6383-2</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	4,7	2,3	2,6	4,7	1,3
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	Н/мм	<i>ISO 6383-2</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	4,3	3,7	3,5	4,3	4,4

Таблица 10.9, окончание

Характеристика	Едини- цы изме- рения	Метод испытания	Условия испытания	Пленки из материала марки <i>EVAL</i>				
				<i>EF-XL</i>	<i>EF-F</i>	<i>EF-E</i>	<i>VM-XL</i>	<i>HF-M</i>
Ударная вязкость	Дж	Метод компа- нии <i>Kuraray</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	0,8	0,2	0,5	0,8	0,0
Прочность на прокол	Н	стандарт <i>JAS</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	8,1	4,6	2,9	8,1	0,9
Водопоглощение	%	Метод компа- нии <i>Kuraray</i>	30°С, 24 ч	8,2	10,9	8,3	8,5	7,2
Влагопоглощение	%	Метод компа- нии <i>Kuraray</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	2,4	3,0	2,4	2,4	1,9
Изменение размеров при нагревании, НЭ	%	Метод компа- нии <i>Kuraray</i>	140°С, 1 ч	−4,0	−2,7	−0,8	−4,2	1,0
Изменение размеров при нагревании, ПН	%	Метод компа- нии <i>Kuraray</i>	140°С, 1 ч	−2,2	−1,8	−0,8	−2,2	−2,2
Поверхностное удельное сопротив- ление	Ом	Метод компа- нии <i>Kuraray</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	2·10 ¹⁵	2·10 ¹⁵	2·10 ¹⁵	—	—
Прозрачность (матю- вость)	%	<i>JIS Z7105</i>	Температура 23 °С, ОВ 50%	0,6	1,5	1,5	—	73,0
Скользкость	°С	Метод компа- нии « <i>Kuraray</i> »	Температура 23 °С, ОВ 50%	44	27	27	40	30

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление); ОВ — относительная влажность.

Таблица 10.10. Проницаемость по отношению к кислороду СЭВС марок *EVAL* при температуре 20 °С и величине относительной влажности 65% [5]

Марка полимерного материала	Варианты применения	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
<i>F101B</i>	Бутылки, листы, пленки	0,008
<i>T101B</i>	Листы, перерабатываемые методом термофор- мования	0,01
<i>H101B</i>	Бутылки, листы, пленки	0,014
<i>E105B</i>	Листы, пленки	0,03
<i>F101A</i>	Материал не содержит смазок	0,008
<i>F104B</i>	Повышенная текучесть расплава	0,008
<i>HU101B</i>	Рукавные пленки	0,014
<i>EU105B</i>	Рукавные пленки	0,03
<i>E151B</i>	Низкая текучесть расплава	0,03
<i>L101B</i>	Очень высокие барьерные свойства	0,004
<i>J102B</i>	Листы, перерабатываемые методом термофор- мования	0,012
<i>ES104B</i>	Стретч-пленки и термоусаживающиеся пленки	0,08
<i>G156B</i>	Стретч-пленки и термоусаживающиеся пленки	0,064

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM D3985*.

Таблица 10.11. Изменение проницаемости по отношению к кислороду СЭВС марок *EVAL* серии *F* после ориентации пленок, после их термической обработки и при различной величине относительной влажности [7]

Температура охлаждающего вала, °С	Ориентация	Термообработка	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)	
Относительная влажность			Относительная влажность 0%	Относительная влажность 100%
50	Отсутствует	Отсутствует	0,00315	1,0225
110	Отсутствует	Отсутствует	0,00295	0,845
50	Отсутствует	140	0,00255	0,275
50	Одноосная (в 3 раза)	Отсутствует	0,00295	0,8075
50	Одноосная (в 3 раза)	140	0,00235	0,0975
50	Двухосная (в 3 раза в каждую сторону)	Отсутствует	0,00295	0,7875
50	Двухосная (в 3 раза в каждую сторону)	140	0,00235	0,0575

Таблица 10.12. Проницаемость по отношению в фторзамещенным углеводородам СЭВС марки *EVAL* [8]

Фторзамещенный углеводород	Температура, °C	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
		Материал <i>Eval</i> серии <i>F</i>	Материал <i>Eval</i> серии <i>E</i>
<i>HCFC</i> -22 (<i>R</i> -22)	35	—	НО*
<i>HCFC</i> -22 (<i>R</i> -22)	50	—	НО*
<i>HCFC</i> -22 (<i>R</i> -22)	60	—	0,3
<i>HCFC</i> -22 (<i>R</i> -22)	65	—	0,1
<i>CFC</i> -12 (<i>R</i> -12)	70	0,006	0,2
<i>HFC</i> -134a (<i>R</i> -134a)	70	—	0,14

*Показатель не определялся.

Таблица 10.13. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду СЭВС марок *EVAL* от температуры при величине относительной влажности 0% [6]

Температура, °C	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)			
	5	23	35	50
Материал <i>EVAL</i> серии <i>E</i>	0,01	0,02	0,05	0,14
Материал <i>EVAL</i> серии <i>F</i>	0,0012	0,01	0,01	0,03
Материал <i>EVAL</i> серии <i>G</i>	0,03	0,05	0,07	0,16
Материал <i>EVAL</i> серии <i>H</i>	0,0024	0,01	0,02	0,07
Материал <i>EVAL</i> серии <i>K</i>	0,0024	0,01	0,02	0,07
Материал <i>EVAL</i> серии <i>L</i>	0,00039	0,0024	0,01	0,02

Таблица 10.14. Проницаемость по отношению к различным газам СЭВС марок *EVAL* при величине относительной влажности 0% [5]

Проникающее вещество	Температура, °C	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)		
		Материал марки		
		<i>Eval F101B</i>	<i>Eval H101B</i>	<i>Eval H105B</i>
Азот	25	0,00034	—	0,0026
Кислород	25	0,0054	—	0,0246
Диоксид углерода (углекислый газ)	25	0,0162	—	0,142
Гелий	25	3,2	—	8,2
Аргон	35	—	—	0,032
Аргон	50	0,01	0,07	0,14
Криптон	50	0,008	0,02	0,036

Таблица 10.15. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу), азоту и гелию СЭВС марок *EVAL* при величине относительной влажности 0% и различных значениях температуры [6]

Проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)								
	Диоксид углерода (углекислый газ)			Азот			Гелий		
Температура, °C	5	23	35	23	35	5	23	35	
Материал <i>EVAL</i> серии <i>E</i>	0,02	0,08	0,2	0,0031	0,01	2,6	9,37	14,02	
Материал <i>EVAL</i> серии <i>F</i>	0,0039	0,01	0,03	0,0004	0,0008	1,06	3,66	5,39	
Материал <i>EVAL</i> серии <i>H</i>	0,01	0,03	0,08	0,0016	0,0031	1,81	6,54	9,37	

Таблица 10.16. Проницаемость по отношению к кислороду двухосно ориентированных пленок из СЭВС марки *EVAL EF-XL* от величины относительной влажности [9]

Температура, °C	35	20	20	20
ОВ (относительная влажность), %	0	65	85	100
Метод испытаний	<i>JIS</i>	<i>Z1707</i>	<i>ASTM</i>	<i>D3985</i>
Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)	0,01	0,01	0,03	0,15

Примечание. Толщина образца 0,015 мм.

Таблица 10.17. Проницаемость по отношению к кислороду пленок из СЭВС марки *EVAL* серий *EF-XL*, *EF-F* и *EF-E* от величины относительной влажности при температуре 20 °C [10]

	<i>EF-XL</i>	<i>EF-F</i>	<i>EF-E</i>	<i>EF-XL</i>	<i>EF-F</i>	<i>EF-E</i>	<i>EF-XL</i>	<i>EF-F</i>	<i>EF-E</i>	<i>EF-XL</i>	<i>EF-F</i>	<i>EF-E</i>
Относительная влажность, %	0			65			85			100		
Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)	0,01	0,01	0,06	0,004	0,01	0,03	0,02	0,03	0,07	0,09	0,39	0,2

Таблица 10.18. Изменение проницаемости по отношению к кислороду СЭВС марок *EVAL* серий *E* и *F* при температуре 20 °С и величине относительной влажности 0% после ориентации пленок и после их термической обработки [6]

Температура охлаждающего вала, °С	50	110	50	50	50	50	50
Термообработка, °С	Отсутствует	Отсутствует	140	Отсутствует	140	Отсутствует	140
Ориентация	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Одноосная (в 3 раза)	Одноосная (в 3 раза)	Двухосная (в 3 раза в каждую сторону)	Двухосная (в 3 раза в каждую сторону)
Коэффициент проницаемости материала серии <i>E</i> , (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	0,03	0,026	0,024	0,028	0,024	0,028	0,024
Коэффициент проницаемости материала серии <i>F</i> , (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	0,126	0,118	0,102	0,118	0,094	0,118	0,094

Таблица 10.19. Изменение проницаемости по отношению к кислороду СЭВС марок *EVAL* серий *E* и *F* при температуре 20 °С и величине относительной влажности 100% после ориентации пленок и после их термической обработки [6]

Температура охлаждающего вала, °С	50	110	50	50	50	50	50
Термообработка, °С	Отсутствует	Отсутствует	140	Отсутствует	140	Отсутствует	140
Ориентация	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Одноосная (в 3 раза)	Одноосная (в 3 раза)	Двухосная (в 3 раза в каждую сторону)	Двухосная (в 3 раза в каждую сторону)
Коэффициент проницаемости материала серии <i>E</i> , (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	0,299	0,24	0,16	0,28	0,079	0,28	0,06
Коэффициент проницаемости материала серии <i>F</i> , (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	1,02	0,87	0,28	0,83	0,1	0,79	0,06

Таблица 10.20. Проницаемость по отношению к парам различных растворителей пленок из СЭВС марки *EVAL* серий *EF-E*, *EF-F* и *EF-XL* при температуре 20 °С [9]

Марка полимерного материала	<i>EF-F</i>	<i>EF-E</i>	<i>EF-XL</i>	<i>EF-F</i>	<i>EF-E</i>	<i>EF-XL</i>	<i>EF-F</i>	<i>EF-E</i>	<i>EF-XL</i>
Проникающее вещество	Хлороформ			Ксилол			Керосин		
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	0,04	0,06	0,0024	0,02	0,03	0,01	> 0,0004	0,00098	0,0004

Таблица 10.21. Проницаемость по отношению к парам различных растворителей двухосно ориентированных пленок из СЭВС марки *EVAL* серии *EF-XL* при температуре 20 °С и величине относительной влажности 65% [9]

Проникающее вещество	Хлороформ	Ксилол	Метил-этил кетон	Керосин
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)	0,002	0,007	0,005	< 0,0007

Примечание. Толщина образца 0,015 мм.

Таблица 10.22. Проницаемость по отношению к парам различных растворителей пленок СЭВС марки *EVAL* серии *E* при температуре 20 °С и величине относительной влажности 65% [9]

Проникающее вещество	Хлороформ		Ксилол		Метил-этил кетон		Керосин	
Толщина пленки (образца), мм	0,02	0,032	0,02	0,032	0,02	0,032	0,02	0,032
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)	0,06	0,03	0,03	0,02	0,12	0,01	< 0,001	< 0,002

Таблица 10.23. Проницаемость по отношению к парам различных растворителей пленок из СЭВС марки *EVAL* серии *F* при температуре 20 °С и величине относительной влажности 65% [9]

Проникающее вещество	Хлороформ		Ксилол		Метил-этил кетон		Керосин	
Толщина пленки (образца), мм	0,02	0,032	0,02	0,032	0,02	0,032	0,02	0,032
Скорость проникновения паров (информация из официальных документов), (г)/(100 дюйм²·день)	0,13	0,3	0,07	< 0,003	0,25	0,02	< 0,003	< 0,003
Скорость проникновения паров (приведенное значение), (г·мм)/(м²·день)	0,04	0,2	0,02	< 0,002	0,08	0,01	< 0,001	< 0,002

Таблица 10.24. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из СЭВС марок *EVAL L*, *EVAL F*, *EVAL H*, *EVAL K*, *EVAL E* и *EVAL G* при температуре 40 °С и величине относительной влажности 90% [6]

Марка полимерного материала	Материал марки					
	EVAL L	EVAL F	EVAL H	EVAL K	EVAL E	EVAL G
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)	3,2	1,5	0,8	0,8	0,6	0,6

Таблица 10.25. Проницаемость по отношению к *d*-лимонену СЭВС марки *EVAL* при температуре 20 °С и величине относительной влажности 65% [11]

Марка материала	Материал <i>EVAL</i> серии <i>F</i>	Материал <i>EVAL</i> серии <i>E</i>	Материал <i>EVAL</i> , 5%	Материал <i>EVAL</i> , 7%
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)	0,00098	0,0015	48	55,6

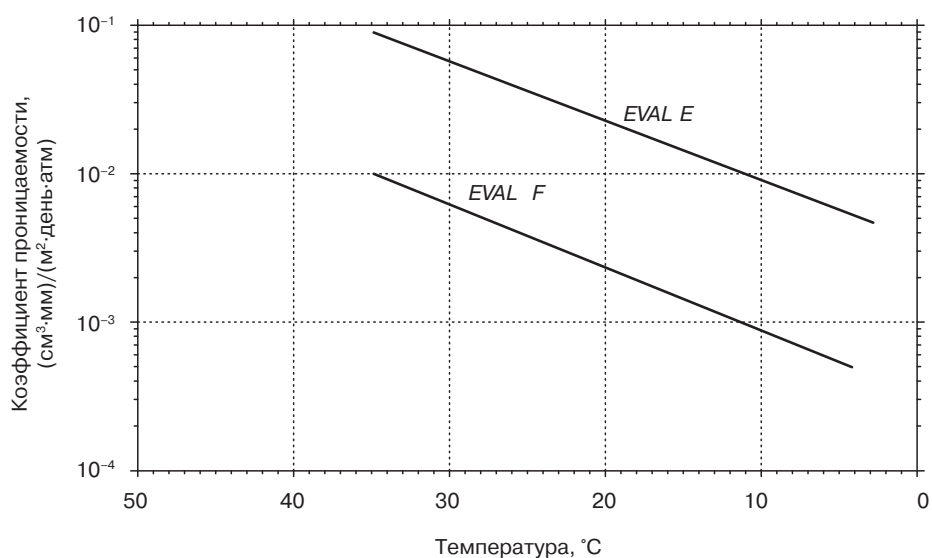


Рис. 10.5. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок из СЭВС марки EVAL от температуры [5]

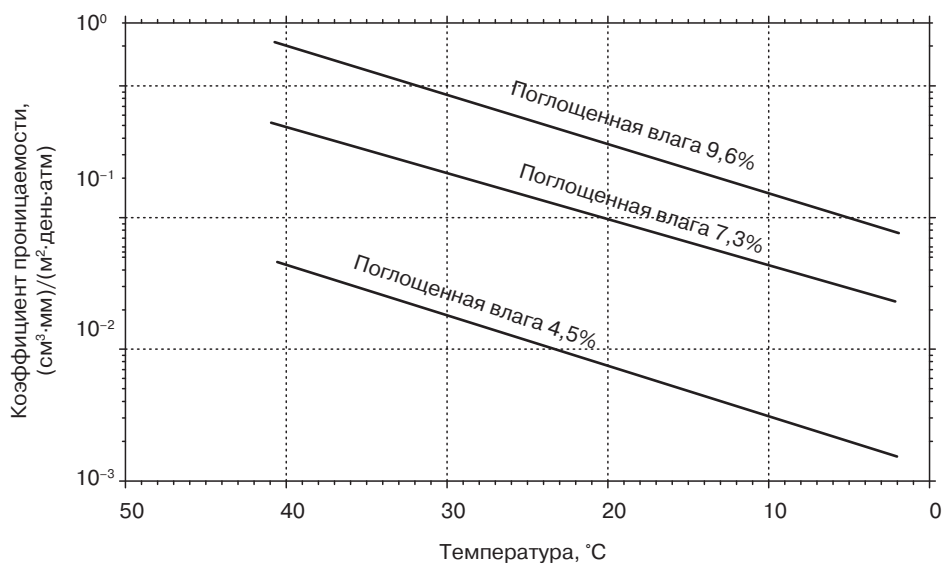


Рис. 10.6. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок из СЭВС марки EVAL от температуры при различной степени поглощения материалом влаги [5]

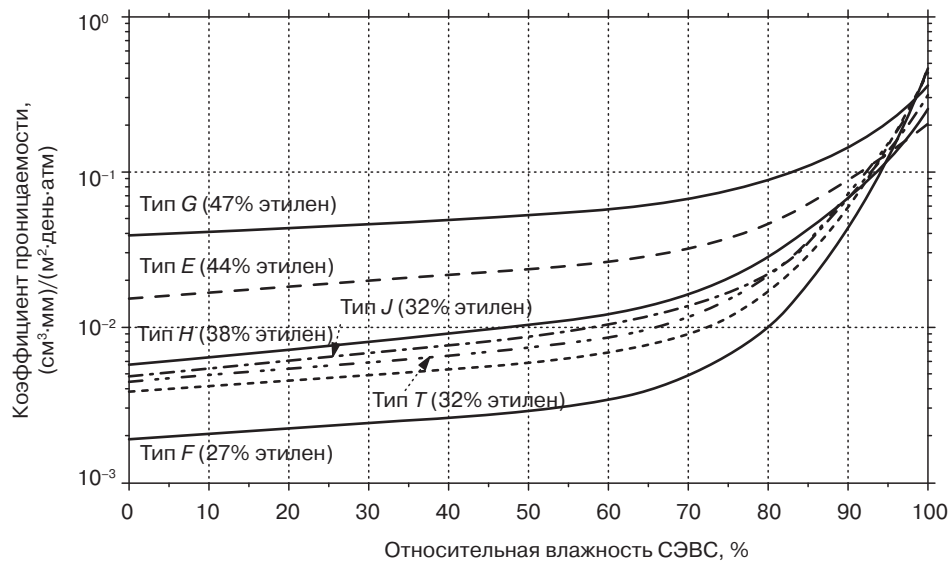


Рис. 10.7. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду СЭВС марок EVAL от величины относительной влажности при температуре 20 °C [5]

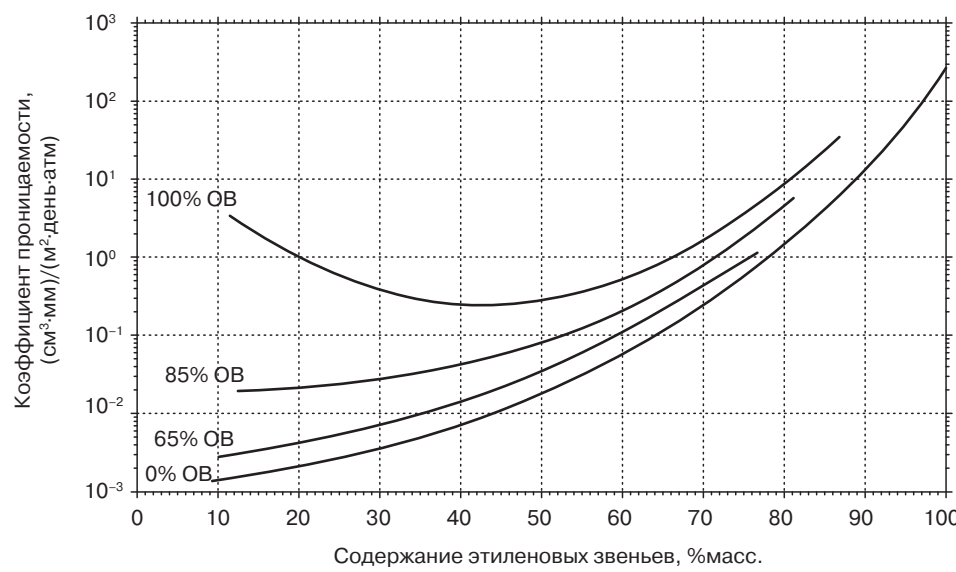


Рис. 10.8. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок из СЭВС марки EVAL от содержания этиленовых звеньев в полимерных цепочках при температуре 20 °C и различной величине относительной влажности [5]

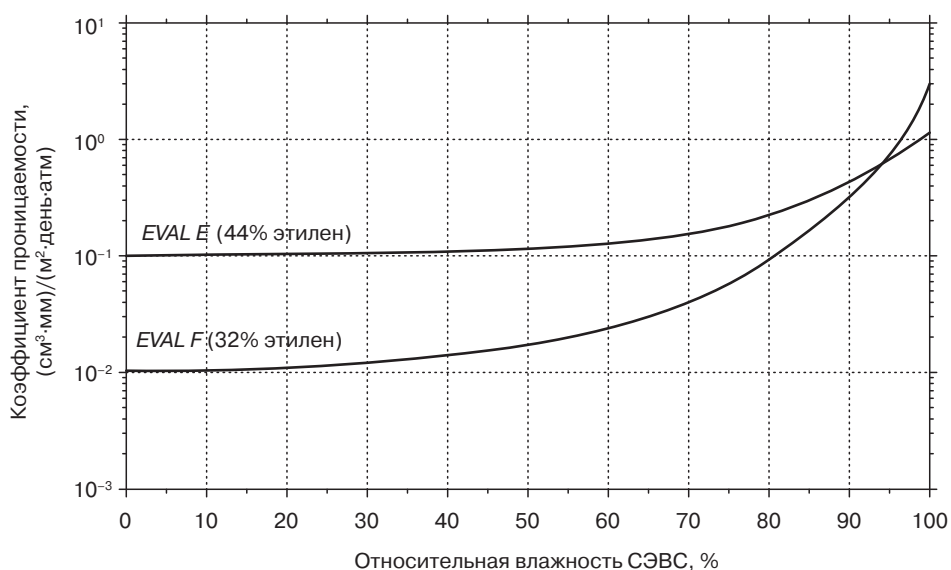


Рис. 10.9. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) СЭВС марки EVAL серий F и E от величины относительной влажности при температуре 20 °С [6]

10.2.2. Материал *Soarnol* компании *Nippon Gohsei*

В таблице 10.26 представлены характеристики стандартных марок материалов, производимых этой компанией.

Таблица 10.26. Свойства стандартных марок СЭВС *Soarnol* компании *Nippon Gohsei*

		Материал марки							
		D2908	DT2904R	DC3212	DC3203F	E3808	ET3803	A4412	AT4403
Содержание этиленовых звеньев	%мол.	29		32		38		44	
Плотность	г/см ³	1,21		1,19		1,17		1,14	
Точка плавления*	°С	188		183		173		164	
Температура кристаллизации*	°С	163		160		152		144	
Температура стеклования*	°С	62		61		58		55	
Показатель текучести расплава	г/10 мин	8	3,8	12	3,2	8	3,2	12	3,5

*Измерено методом ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия).

**Температура 210 и 230 °С.

Характеристики подобных материалов представлены также в табл. 10.27–10.30 и на рис. 10.10–10.13.

Таблица 10.27. Проницаемость по отношению к различным газам СЭВС марки *Soarnol* компании *Nippon Gohsei* при температуре 20 °С [12]

Марка материала	Содержание звеньев этилена в сополимере, %мол.	Азот	Кислород	Диоксид углерода (углекислый газ)	Гелий	Водород
$(\text{см}^3 \cdot \text{мм})/(\text{м}^2 \cdot \text{день} \cdot \text{атм})$						
<i>D2908*</i> , <i>DT2903</i>	29	0,00036	0,0046	0,0098	2,2	0,54
<i>DC3212*</i> , <i>DC3203F</i>	32	0,00048	0,006	0,0124	2,4	0,64
<i>E3808*</i> , <i>ET3803</i>	38	0,00082	0,0106	0,026	3,6	—
<i>A4412*</i> , <i>AT4406*</i> , <i>AT4403</i>	44	0,002	0,024	0,088	6,4	3,9

*Пленки, полученные плоскощелевым методом. Остальные пленки получены рукавным методом.

Таблица 10.28. Проницаемость по отношению к водяным парам СЭВС марки *Soarnol* компании *Nippon Gohsei* при температуре 40 °С и относительной влажности 90% [13]

Марка материала	Содержание звеньев этилена в сополимере, %мол.	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
<i>D2908*</i> , <i>DT2903</i>	29	11–21
<i>DC3212*</i> , <i>DC3203F</i>	32	10–17
<i>E3808*</i> , <i>ET3803</i>	38	7–11
<i>A4412*</i> , <i>AT4406*</i> , <i>AT4403</i>	44	3,6–7,5

Примечание. Толщина пленки 0,03 мм.

*Пленки, полученные плоскощелевым методом. Остальные пленки получены рукавным методом.

Таблица 10.29. Проницаемость по отношению к хлороформу и керосину СЭВС марки *Soarnol* компании *Nippon Gohsei* при температуре 20 °С [14]

Марка материала	Содержание звеньев этилена в сополимере, мол. %	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	
		Хлороформ	Керосин
<i>DC3212*</i> , <i>DC3203F</i>	32	0,0124	< 0,001
<i>A4412*</i> , <i>AT4406*</i> , <i>AT4403</i>	44	0	< 0,001

*Пленки, полученные плоскощелевым методом. Остальные пленки получены рукавным методом.

Таблица 10.30. Проницаемость по отношению к жидкому хлорофторозамещенному углеводороду *R-22* СЭВС марки *Soarnol* компании *Nippon Gohsei* при температуре 30 и 50 °С [15]

Марка материала	Содержание звеньев этилена в сополимере, %мол.	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	
		30 °С	50 °С
<i>D2908*</i> , <i>DT2903</i>	29	0,46	0,82
<i>DC3212*</i> , <i>DC3203F</i>	32	0,75	1,41
<i>E3808*</i> , <i>ET3803</i>	38	1,35	2,21
<i>A4412*</i> , <i>AT4406*</i> , <i>AT4403</i>	44	1,85	2,78

*Пленки, полученные плоскощелевым методом. Остальные пленки получены рукавным методом.

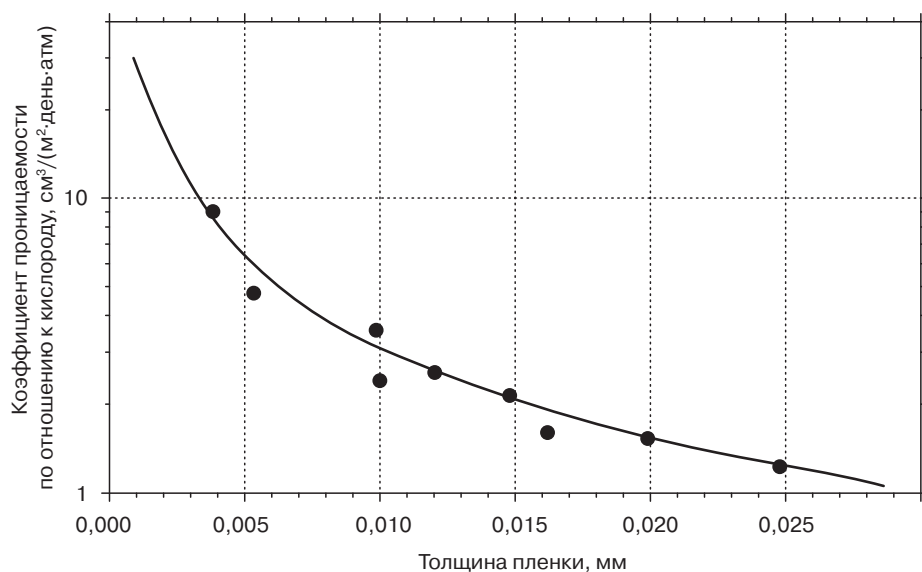


Рис. 10.10. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду СЭВС марок *Soarnol E3808* и *ET3803* компании *Nippon Gohsei* от толщины пленки при температуре 25 °С и величине относительной влажности 75% [29]

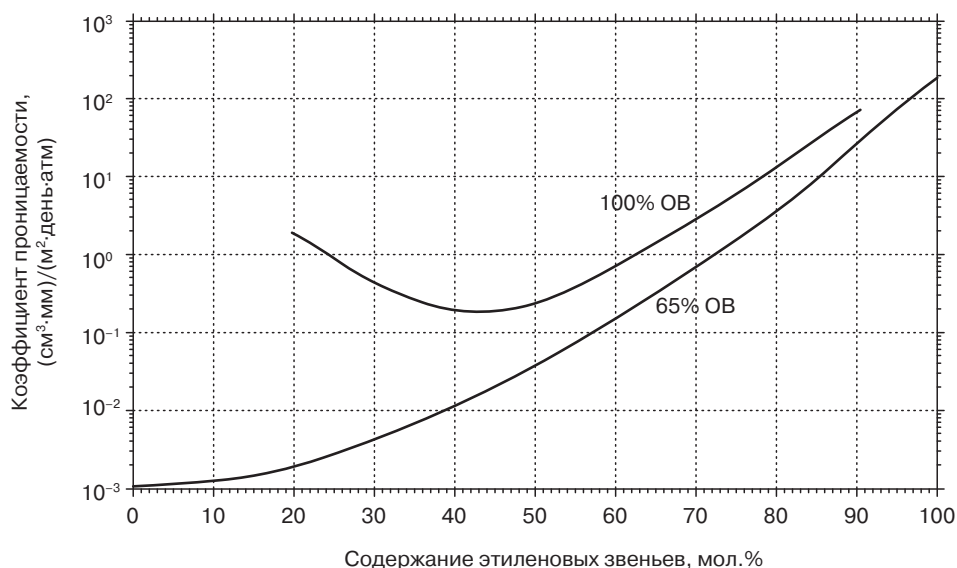


Рис. 10.11. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду СЭВС марки *Soarnol* компании *Nippon Gohsei* от содержания этиленовых звеньев в полимерной цепи при температуре 20 °С [30]

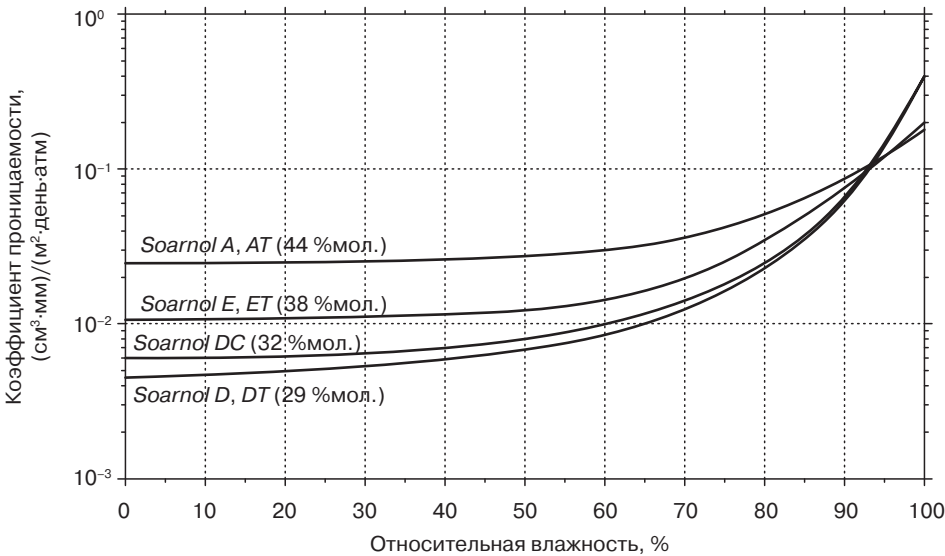


Рис. 10.12. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду СЭВС марки *Soarnol* компании *Nippon Gohsei* от величины относительной влажности при температуре 20 °C [31]

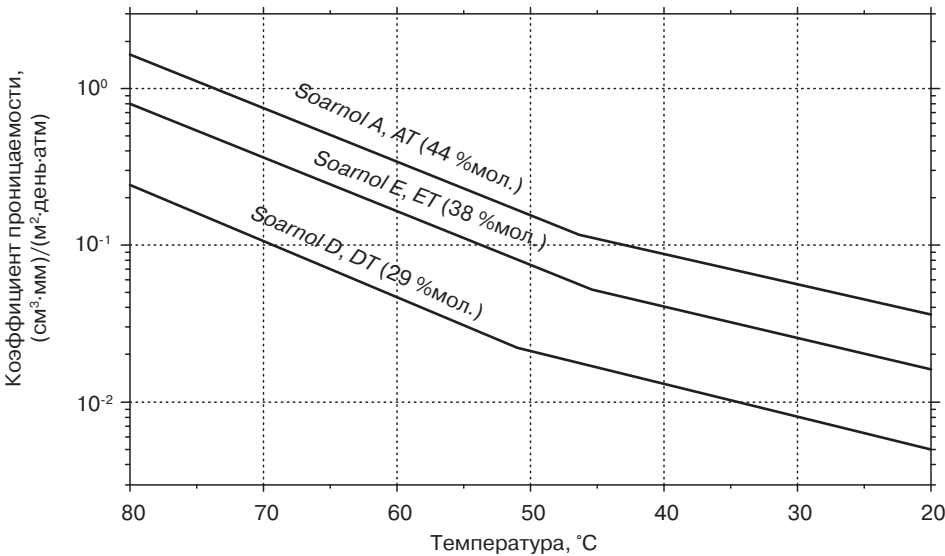


Рис. 10.13. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду СЭВС марки *Soarnol* компании *Nippon Gohsei* от температуры [32]

10.3. Поливиниловый спирт

Чаще всего на практике используется три типа поливинилового спирта (ПВС): полностью гидролизированный, частично гидролизированный и сополимерный. Все типы поливинилового спирта получают в результате алкоголиза поливинилацетата (ПВА). Полностью гидролизированные марки ПВС содержат минимальное количество (если вообще содержат) остаточных ацетатных звеньев, в то время как частично гидролизированные марки ПВС содержат достаточно большое количество таких остаточных ацетатных звеньев (и соответствующие сложноэфирные группы). Частично гидролизированные марки ПВС растворяются в воде даже при комнатной температуре, в то время как полностью гидролизированные марки могут растворяться только в горячей (нагретой до температуры 90 °С) воде, однако после растворения не выпадают в осадок при охлаждении раствора до комнатной температуры.

Сополимерные марки ПВС разработаны специалистами специально для сферы производства упаковочных материалов. Подобные полимерные материалы обладают уникальным сочетанием свойств, что делает их наиболее универсальными материалами по сравнению с другими типами ПВС. Чаще всего сополимерные марки ПВС используются в текстильной промышленности.

Производители и торговые марки: материал *Elvanol* компании *DuPont*, материал *Celvol* компании *Celanese* и материал *Bovlon* компании *Nippon Gohsei*.

Сферы применения материала: водорастворимые пленки. Мешки и пакеты, изготовленные из пленок на основе материала *Elvanol* компании *DuPont*, могут растворяться в холодной или горячей воде, образуя соответствующие водные растворы. Применяются подобные материалы для упаковки химических реагентов, использующихся при водоподготовке (очистка воды), красителей, моющих средств, химических реагентов сельскохозяйственного назначения, дезинфицирующих средств, промышленных моющих средств, а также других материалов, в частности в тех сферах, когда в упаковку помещаются готовые к использованию, предварительно взвешенные дозы материалов. Кроме того, подобная упаковка используется в случае необходимости уменьшения объемов отходов потребления (мусора) в каких-либо сферах.

Характеристики различных марок материала представлены в табл. 10.31. Некоторые характеристики материалов представлены на рис. 10.14 и 10.15.

Таблица 10.31. Основные свойства пленок ПВС марок *Bovlon* компании *Nippon Gohsei*

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытания	Материал марки	
			<i>Bovlon-EX</i>	<i>Bovlon 250</i>
Толщина пленки	мкм	—	12–25	25
Предел прочности при растяжении, НЭ	МПа	<i>JIS K 7127</i>	25	19
Предел прочности при растяжении, ПН	МПа	<i>JIS K 7127</i>	25	20
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	<i>JIS K 7127</i>	50	60
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	<i>JIS K 7127</i>	45	55
Первоначальный модуль упругости, НЭ	МПа	<i>JIS K 7127</i>	590	250

Таблица 10.31, окончание

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытания	Материал марки	
			Bovlon-EX	Bovlon 250
Первоначальный модуль упругости, ПН	МПа	JIS K 7127	610	250
Прочность на разрыв, НЭ	мН/мкм	JIS K 7128	12,7	14,7
Прочность на разрыв, ПН	мН/мкм	JIS K 7128	14,7	13,7
Ударная вязкость	Н/м·10 ⁻³	JIS P 8134	4,5	9,5
Прочность на прокол	Н	—	2,7	5,8
Скорость проникновения влаги, при температуре 20 °С и относительной влажности 65%	г/(м ² ·день)	JIS Z0208	150	110
Коэффициент проницаемости по отношению к кислороду (температура 20 °С, относительная влажность 0%)	см ³ /(м ² ·день)	JIS K 7126	< 0,05	< 0,05
Коэффициент проницаемости по отношению к кислороду (температура 25 °С, относительная влажность 75%)	см ³ /(м ² ·день)	JIS K 7126	1,2	0,7
Равновесное водопоглощение	%	—	12	12
Прозрачность	%	ASTM D1003-61	91,3	91,0
Матовость	%	ASTM D1003-61	1,3	1,5
Точка плавления (температура размягчения)	°С	ДСК	227	227

Примечание: Условия испытаний: температура 20 °С, относительная влажность (ОВ) 65%.

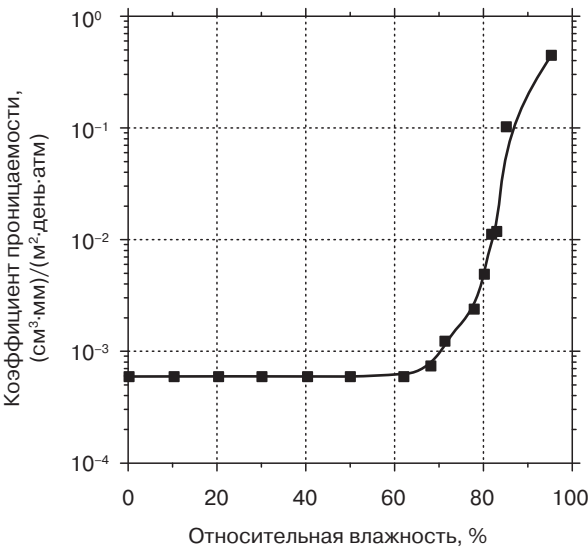


Рис. 10.14. Проницаемость по отношению к кислороду двухосно ориентированных пленок из ПВХ марки Bovlon-EX компании Nippon Gohse

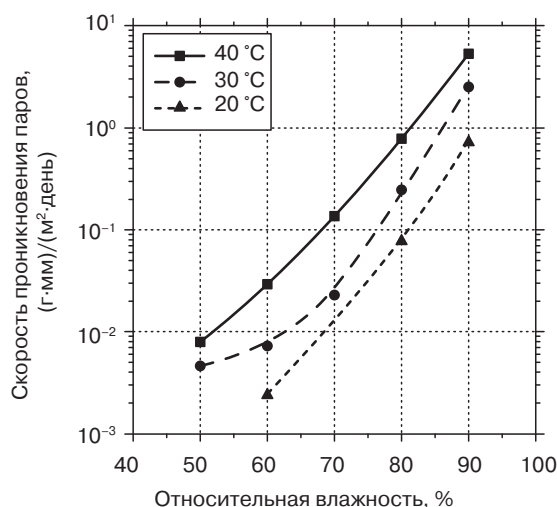


Рис. 10.15. Проницаемость по отношению к водяным парам двухосноориентированных пленок из ПВХ марки *Bovlon-EX* компании *Nippon Gohsei*

10.4. Поливинилхлорид

Поливинилхлорид (ПВХ) является химически нереакционноспособным материалом, который может находиться как в гибком, эластичном, так и в твердом, жестком состоянии. Жесткий ПВХ очень легко подвергается механической обработке, термоформованию, термосвариванию и даже склеиванию под действием растворителей. ПВХ также может относительно легко подвергаться механической обработке такими же методами, которые обычно используются для обработки металлов и при использовании стандартного металлорежущего инструмента. Такими методами можно относительно легко изготавливать изделия достаточно высокой точности, не затрачивая на это значительных усилий. ПВХ обычно используется в виде смесей с какими-либо добавками, такими как модификаторы ударной вязкости и стабилизаторы. Ввиду этого на рынке предлагаются сотни различных марок материалов на основе ПВХ, которые могут очень сильно отличаться по своим эксплуатационным характеристикам.

Жесткие композиции на основе ПВХ обычно подразделяются на три крупных класса материалов: материалы класса II, хлорированный ВПХ (ХПВХ) и материалы класса I. Материалы класса II отличаются от материалов класса I тем, что они характеризуются большей величиной ударной вязкости, но при этом и более низкой химической стойкостью. ХПВХ же обладает более высокой термостойкостью. Подобные материалы называются «непластифицированными», поскольку они являются намного менее гибкими (более жесткими) по сравнению с пластифицированными композициями. ПВХ применяется в очень широком диапазоне сфер, начиная от производства крупнотоннажных изделий строительного назначения, и заканчивая относительно простой электроизоляцией для проводов и всевозможных покрытий. Различные разновидности ПВХ имеют CAS-номера 9002-86-2, 8063-94-3, 51248-43-2 и 93050-82-9.

Производители и торговые марки: материалы *Geon*, *Fiberloc* компании *Polyone*, и материал *Mirrex* компании *VPI LLC*.

Сферы применения материала. Очень большим рынком потребления ПВХ является сфера производства упаковки. Жесткие марки ПВХ перерабатываются методом раздувного формования в такие изделия, как бутылки, а также экструдированы в виде листов, из которых впоследствии методом термоформования получаются коробки и блистерная упаковка. Гибкие композиции на основе ПВХ используются при производстве упаковки для пищевых продуктов,

поскольку такие материалы обладают повышенной прочностью, прозрачностью, а также характеризуются хорошей перерабатываемостью. Кроме того, при получении таких материалов используется относительно дешевое сырье. Пленки ПВХ могут использоваться при производстве окон для морских судов и лодок, автофургонов, окон для палаток, тентов и навесов, промышленных ограждений и окон, окрасочных кабин, крышек и дверц для полок, защитных экранов для сварки, элементов «чистых комнат», крыш машин для игры в гольф, колпачков и покрытий крепежных элементов, устройств для крепления бирок и знаков, меню, элементов одежды, упаковочных материалов и пакетов.

Характеристики материалов подобного рода представлены в табл. 10.32–10.35 и на рис. 10.16–10.18.

Таблица 10.32. Свойства марок ПВХ, использующихся при производстве пленок

Характеристика	Приблизительное значение	Единицы измерения
Предел прочности при растяжении	55–80	МПа
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	3–4	ГПа
Относительное удлинение при разрыве	10–50	%
Предел прочности при изгибе	50–100	МПа
Ударная вязкость, образец с надрезом	3–10	кДж/м ²
Удельная теплоемкость	2,15–2,6	кДж/(кг·°C)
Температура стеклования	87	°C
Деформационная теплостойкость	< 100	°C
Коэффициент термического расширения	6·10 ⁻⁵	°C
Удельный вес (относительная плотность)	1,1–1,3	—
Водопоглощение (относительная влажность 50%)	< 0,1	%

Таблица 10.33. Свойства материала марки *VenFILM* компании *Choice Singapore Polymer*, использующейся при производстве прозрачной рукавной пленки (*TW*) [16]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Значения			
Толщина пленки	—	мкм	26	30	38	50
Плотность	<i>ASTM D792</i>	г/см ³		1,33		
Ударная вязкость	<i>ASTM D1709</i>	кг/см	16	17	20	23
Сопротивление разрыву (взрыву)	<i>ASTM D774</i>	кг/см ²	2,50	2,60	2,75	3,00
Прочность на разрыв, НЭ	<i>ASTM D1922</i>	г	15	20	28	35
Прочность на разрыв, ПН	<i>ASTM D1922</i>	г	22	26	33	41
Прочность при начале разрыва, НЭ	<i>ASTM D1004</i>	г	700	770	880	1010
Прочность при начале разрыва, ПН	<i>ASTM D1004</i>	г	700	770	880	1010
Усадка (85 °C/10 с)	<i>Venfin PA0005</i>	%	10	9,5	9	8
Предел прочности при растяжении, НЭ	<i>Venfin PA0002</i>	кг/см ²	750	725	690	630
Предел прочности при растяжении, ПН	<i>Venfin PA0002</i>	кг/см ²	700	680	650	605
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	<i>Venfin PA0002</i>	%	210	230	250	260
Относительное удлинение при разрыве, ПН	<i>Venfin PA0002</i>	%	230	240	260	270

Таблица 10.33, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Значения			
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), НЭ	Venfin PA0002	кг/см ²	24 000	23 600	22 900	22 100
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), ПН	Venfin PA0002	кг/см ²	23 000	22 500	22 000	21 000
Матовость	ASTM D1003	%	2,3			
Глянец (падение света под углом 60°)	ASTM D2457	—	130			

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 10.34. Проницаемость по отношению к водяным парам ПВХ марки Mirrex 1025 компании VPI при температуре 38 °С и величине относительной влажности 90% [17]

Толщина пленки, мм	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
0,190	0,94
0,254	0,95
0,305	0,95

Примечание. Метод испытаний: стандарт ASTM F372.

Таблица 10.35. Проницаемость по отношению к кислороду ПВХ марки Mirrex компании VPI при температуре 23 °С и величине относительной влажности 100% [17]

Толщина пленки, мм	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
0,190	4,7
0,254	4,7
0,305	4,7

Примечание. Метод испытаний: испытание с использованием прибора Mocon Oxtran.

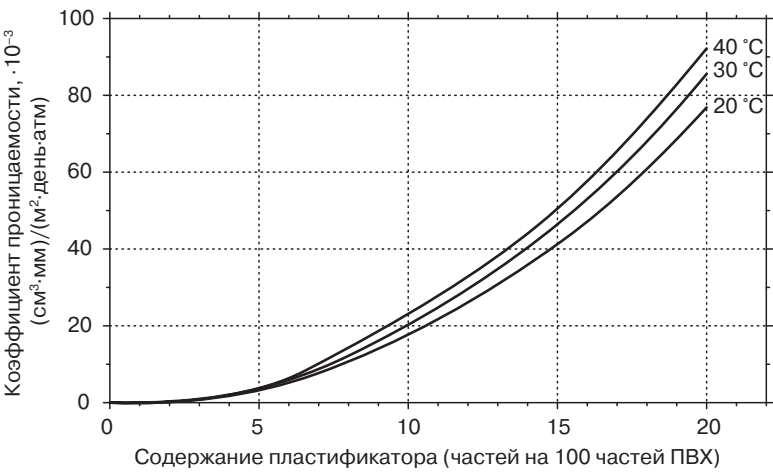


Рис. 10.16. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПВХ марки Geon 101-EP-100 компании Polyone с различным содержанием пластификатора (диэтилгексил фталата) от температуры [33]

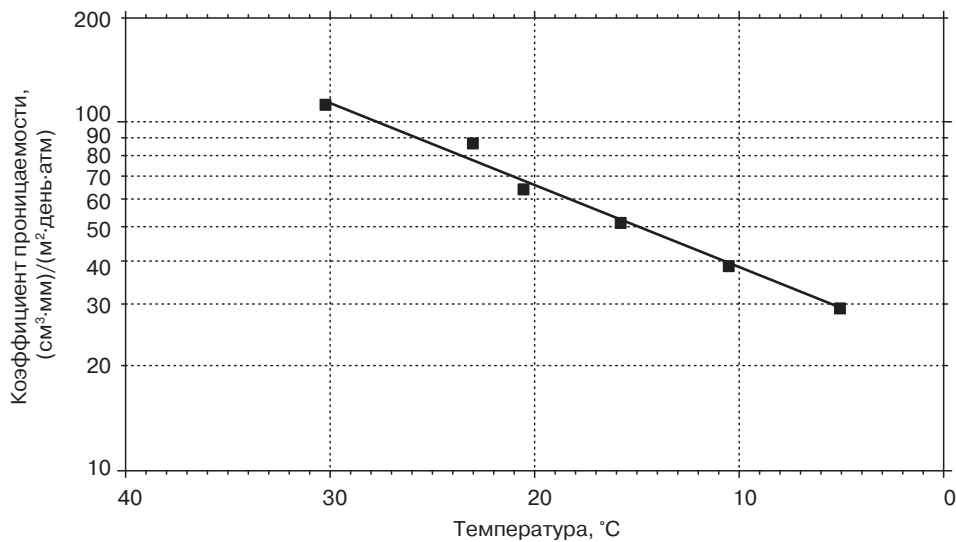


Рис. 10.17. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок из ПВХ от температуры [34]

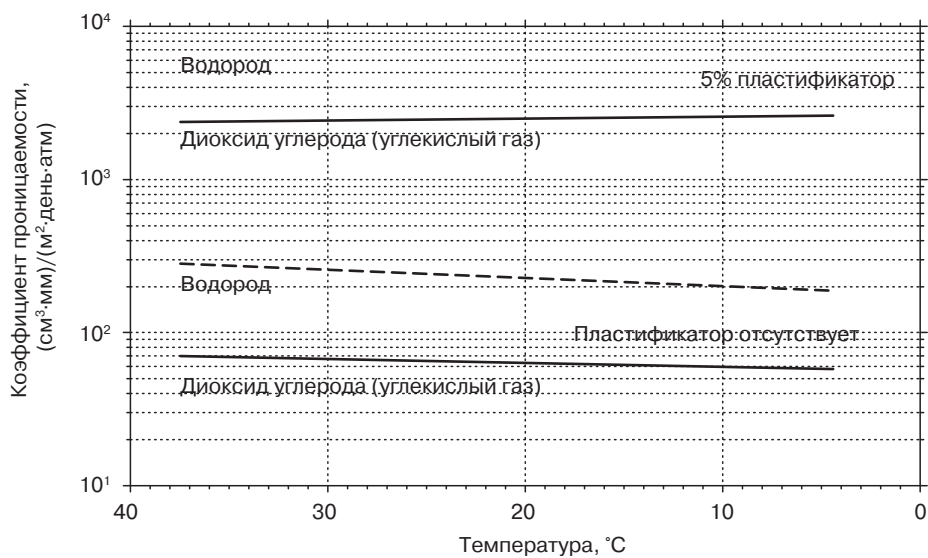
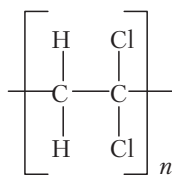


Рис. 10.18. Зависимость проницаемости по отношению к водороду и диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПВХ от температуры и от содержания пластификатора в полимерной композиции

10.5. Поливинилиденхлорид

Поливинилиденхлорид (ПВДХ), структура которого представлена на рис. 10.19, на практике чаще всего используется в виде сополимера винилиденхлорида и винилхлорида или какого-либо другого сомономера. Сополимер винилхлорида и винилиденхлорида марки *Saran*, выпускаемый компанией *Dow Plastics*, чаще всего реализуется в виде белого, свободно сыпучего порошка. ПВДХ имеет CAS-номер 9002-85-1.

**Рис. 10.19.** Химическое строение гомополимерного ПВХ

Производители и торговые марки: материал *Saran* компании *Dow*.

Сферы применения материала. Однослойные пленки (материал *Saran*), которые используются в качестве обертки для пищевых продуктов и упаковочных материалов для медицинских материалов, многослойные пленки и листы (получаемые методом соэкструзии), в которых ПВХ используется в качестве барьерного слоя, использующиеся для упаковки материалов медицинского назначения и пищевых продуктов, таких как сырое мясо, сыр и колбасы. Кроме того, материал в виде покрытия различных контейнеров, предотвращает проникновение внутрь них газов.

Характеристики материалов подобного рода представлены в табл. 10.36–10.42 и на рис. 10.20–10.22.

Таблица 10.36. Свойства пленок из ПВХ марки *Saranex* компании *Dow* [18]

Характеристика	Метод испытаний	Марка материала <i>Saranex</i>					Единицы измерения
		21	23P	450	451	553	
Толщина пленки	ASTM D374	44	51	25	38	76	мкм
Предел прочности при растяжении, НЭ	ASTM D882	19,3	24,1	26,2	26,2	20,7	МПа
Предел прочности при растяжении, ПН	ASTM D882	12,4	17,2	18,6	19,3	20,7	МПа
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	ASTM D882	—	370	400	400	440	%
Относительное удлинение при разрыве, ПН	ASTM D882	—	510	550	440	510	%
Момент сопротивления сечения (секунций модуль), 2%, НЭ	ASTM D882	—	193	—	—	—	МПа
Момент сопротивления сечения (секунций модуль), 2%, ПН	ASTM D882	—	221	—	—	—	МПа
Глянец	ASTM D2457	70	—	—	—	—	—
Кинетический (динамический) коэффициент трения (пленка/пленка)	Метод компании <i>Dow</i>	0,32	—	0,20	0,20	0,20	—

Таблица 10.37. Проницаемость по отношению к кислороду пленок из ПВХ марки *Saran* компании *Dow* при температуре 23 °С и ОВ 75% [19]

Марка материала <i>Saran</i>	Толщина, мм	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
469	—	0,04
516	—	0,04
525	—	0,04
MA 119	—	0,03
MA 123	—	0,03
MA 134	—	0,03
313	—	0,47

Таблица 10.37, окончание

Марка материала <i>Saran</i>	Толщина, мм	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
867	—	0,43
F239	0,01375	0,013
F239	0,025	0,0138
F278	0,01375	0,0075
F278	0,025	0,0079
F310	0,01375	0,032
F310	0,025	0,033
F271	0,01375	0,0149
F271	0,025	0,0138
F279	0,01375	0,0074
F279	0,025	0,00786
F281	0,01375	0,0059
F281	0,025	0,0059

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

Таблица 10.38. Проницаемость по отношению к кислороду пленок из ПВДХ марки *Saranex* компании *Dow* при температуре 23 °С и относительной влажности 50% [18]

Марка материала <i>Saranex</i>	Толщина, мм	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
451	0,038	0,296
450	0,025	0,33
23P	0,051	0,612

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

Таблица 10.39. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из ПВДХ марки *Saranex* 21 компании *Dow* [18]

Проникающее вещество	Температура, °С	Относительная влажность, %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Диоксид углерода (углекислый газ)	23	10	0,95
Азот	23	10	0,07
Кислород	22	4	0,57
Воздух	23	10	0,07

Примечание. Толщина 0,044 мм. Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

Таблица 10.40. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из ПВДХ марки *Saranex* компании *Dow* при температуре 38 °С и величине относительной влажности 90% [18]

Марка материала <i>Saran</i>	Толщина, мм	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
451	0,038	0,194
450	0,025	0,140
553	0,076	0,194
23P	0,051	0,199

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM E96*.

Таблица 10.41. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из ПВДХ марки *Saran* компании *Dow* при температуре 38 °С и величине относительной влажности 90% [18]

Марка материала <i>Saran</i>	Толщина, мм	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
469	—	0,06
516	—	0,06
525	—	0,06
MA 119	—	0,025
MA 123	—	0,025
MA 134	—	0,025
313	—	0,13
867	—	0,10
F239	0,01375	0,255
F239	0,025	0,228
F278	0,01375	0,140
F278	0,025	0,126
F310	0,01375	0,913
F310	0,025	0,786
F271	0,01375	0,197
F271	0,025	0,183
F279	0,01375	0,140
F279	0,025	0,126
F281	0,01375	0,134
F281	0,025	0,118

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM E96*.

Таблица 10.42. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из ПВДХ марки *Saran* компании *Dow* при температуре 23 °С и величине относительной влажности 90% [18]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	0,00425
Азот	0,001
Диоксид углерода (углекислый газ)	0,00625
Воздух	0,00175

Примечание. Толщина: 0,025 мм. Метод испытаний: стандарты *ASTM D1434* и *ASTM F1249*.

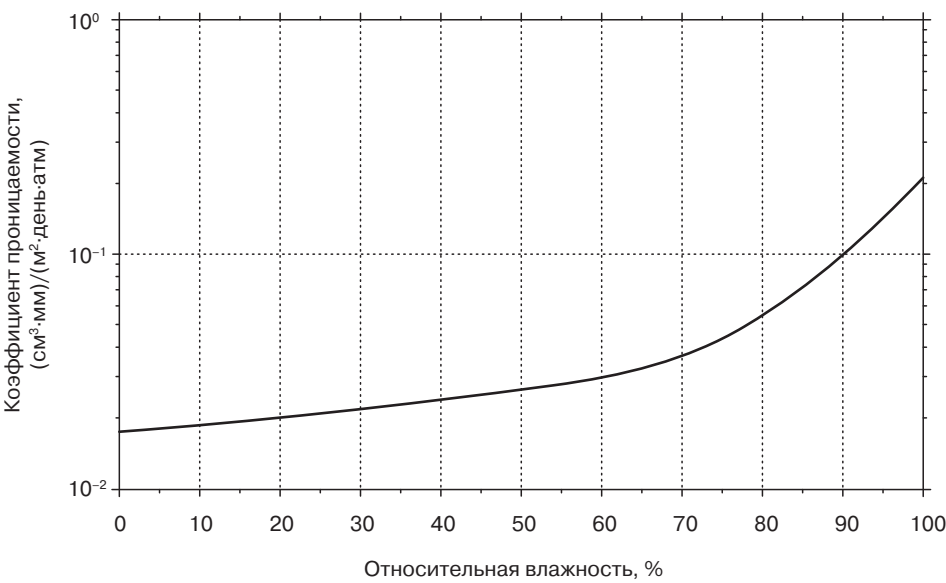


Рис. 10.20. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду ПВХ марки *Saranex* компании *Dow* от величины относительной влажности при температуре 20 °C [5]

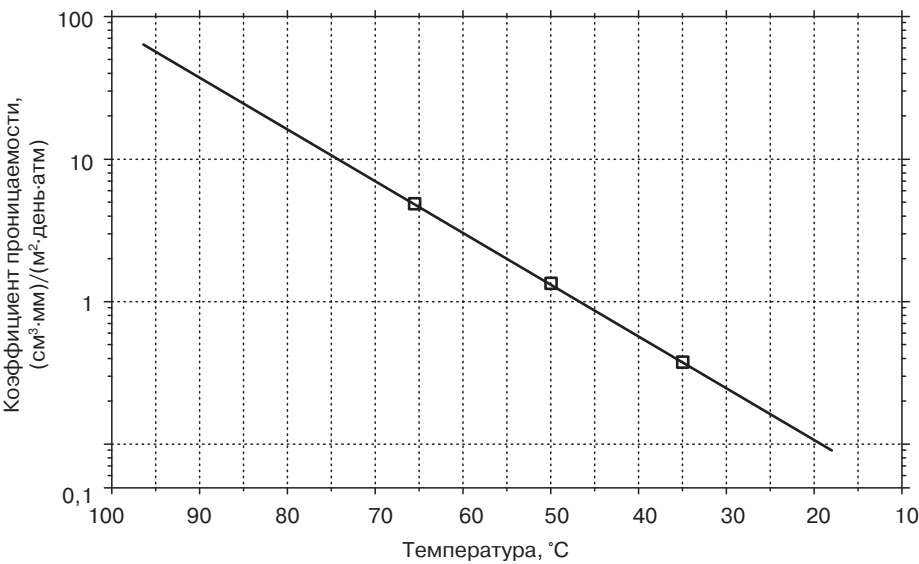


Рис. 10.21. Зависимость проницаемости по отношению к сероводороду ПВХ марки *Saran* компании *Dow* от температуры [35]

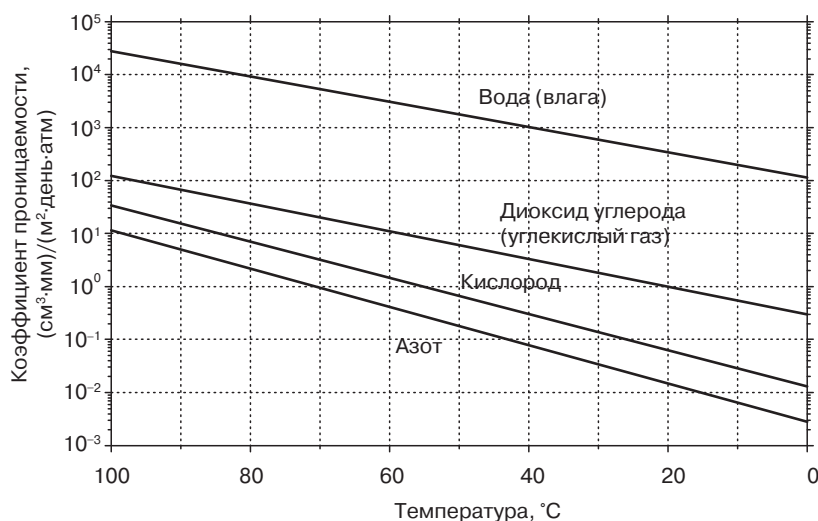


Рис. 10.22. Зависимость проницаемости по отношению к водяным парам, кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу) и азоту ПВХ от температуры [36]

10.6. Полиакрилаты (акриловые полимеры)

В промышленности производится большое количество различных акриловых полимеров или полиакрилатов, однако наибольшее практическое применение нашел такой полимер, как полиметилметакрилат (ПММА). Структура ПММА представлена на рис. 10.23. Практически каждый сталкивался в своей жизни с названием «Плексиглас» (*Plexiglas*). ПММА обладает двумя уникальными свойствами, которые отличают его от многих других полимерных материалов. Во-первых, этот полимер является оптически прозрачным и абсолютно бесцветным. Степень светопропускания материала составляет 92%. При прохождении света через материал с обеих сторон образца рассеивается примерно 4% светового потока, однако такое рассеяние является неизбежным. Во-вторых, образцы материала характеризуются чрезвычайно высокой твердостью. Кроме того, материал характеризуется чрезвычайно высокой атмосферостойкостью. ПММА имеет CAS-номер 9011-14-7.

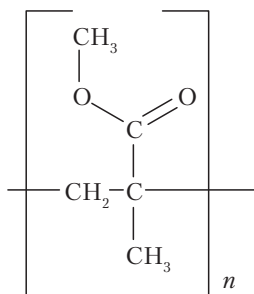


Рис. 10.23. Химическое строение ПММА

Пленки ПММА обладают очень высокой стойкостью к абразивному истиранию (износу), атмосферостойкостью (в случае наличия УФ-абсорбера) и абсолютно бесцветны.

Производители и торговые марки: материалы *Lucite Diakon* и *Perspex* компании *Lucite International*, материалы *Plexiglas*, *Acrylite*, *Europlex* и *Rohaglas* компании *Evonik Industries LLC*, материал *Oroglas* компании *Arkema*, материал *SolaTuf* компании *Rowland Technologies Inc.*, материал *Shinkolite* компании *Mitsubishi Rayon Co., Ltd.*

Сферы применения материала: Детали оптического назначения, элементы дисплеев, трубки и профили, задние фонари и прозрачные элементы (линзы) приборной панели автомобилей, экструдированные листы, копировальное оборудование и рассеиватели света, пленки с повышенной стойкостью к действию УФ-излучения, использующиеся в ламинированных структурах элементов внешней отделки.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 10.43–10.46. Некоторые характеристики материалов представлены также на рис. 10.24 и 10.25.

Таблица 10.43. Номенклатура материалов марки *Plexiglas*, выпускаемых компанией *Evonik Industries* [20]

Материал	Диапазон значений толщины	Примечания
Ламинированные пленки:		
<i>PLEXIGLAS Film 0F008</i>	50–75 мкм	ПВХ-ламинирование
<i>PLEXIGLAS Film 0F016</i>	60–75 мкм	Высокая твердость поверхности, высококачественное ламинирование
<i>PLEXIGLAS Film 0F004</i>	70 мкм	Изделия с матовой/гладкой поверхностью
<i>PLEXIGLAS Film 99836</i>	50 мкм	Одна из сторон пленки оптимизирована для соединения с другим материалом
<i>EUROPLEX Film HC 99710</i>	50 мкм	Структуры с ПММА с одной стороны и ПВХ с другой стороны
<i>EUROPLEX Film HC 99716</i>	50 мкм	ПММА с одной стороны (материал оптимизирован для соединения с этой стороны) и ПВХ с другой
Пленки, получаемые в результате каландрования:		
<i>PLEXIGLAS Film 99524</i>	175, 250, 375, 500, 750 и 1000 мкм	Высокая степень глянца и качество наносимых на пленку графических изображений
<i>PLEXIGLAS Superclear Film 0F022</i>	175 и 250 мкм	Оптическая марка, высокое качество наносимых на пленку графических изображений
<i>PLEXIGLAS Film 0F003</i>	250 мкм	Одна поверхность пленки матовая, а вторая — глянцевая
Светорассеивающие пленки:		
<i>PLEXIGLAS Film white 99547</i>	250 мкм	Освещение мягким (матовым) светом
<i>PLEXIGLAS Film white 99532</i>	500 и 1000 мкм	Освещение мягким (матовым) светом

Таблица 10.44. Свойства пленок из ПММА для ламинирования марки *PLEXIGLAS* компании *Evonik Industries* [20]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Материал марки			
			Film 0F004	Film 0F008	Film 0F016	99836
Механические характеристики:						
предел текучести	ISO 527-3	МПа	32	45	43	52
относительное удлинение при пределе текучести	ISO 527-3	%	4	5	6	5

Таблица 10.44, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Материал марки			
			Film 0F004	Film 0F008	Film 0F016	99836
номинальное относительное удлинение при разрыве	ISO 527-3	%	> 50	> 50	25	12
Теплофизические характеристики:						
температура размягчения по Вика	ISO 306	°C	86	86	96	—
удельная теплоемкость	—	кДж/(кг·K)	1,78	1,5	1,5	1,5
Оптические характеристики:						
степень светопропускания, D65	DIN 5036	%	90	92	92	92
степень пропускания УФ-излучения, длина волны 280–380 нм	DIN 5036	%	< 1	< 1	< 1,5	< 1
матовость	ASTM D1003	%	—	< 1	< 1	< 1,5
индекс желтизны	ASTM D1925	—	< 1	—	< 1,5	< 1
показатель преломления	ISO 489	—	1,49	1,49	1,49	1,49
степень глянца, угол падения света 60°	DIN 67 530	—	17	—	—	—
Диэлектрические характеристики:						
объемное удельное сопротивление	IEC 250	Ом·см	> 10 ¹³	> 10 ¹³	> 10 ¹³	> 10 ¹³
диэлектрическая постоянная (относительная диэлектрическая проницаемость), в диапазоне 100 Гц–1 МГц	IEC 250	—	0,04–0,03	0,04–0,03	0,04–0,03	0,04–0,03
Другие свойства						
поверхностное натяжение	—	мН/м	50	50	50	50
плотность	ISO 1183	г/см ³	1,13	1,14	1,15	1,15

Таблица 10.45. Усредненные свойства пленок из полиакрилата марки *SolaTuf* компании *Rowland Technologies, Inc.*, содержащего модификатор ударной вязкости [21]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Стандартные значения
Физические характеристики:			
удельный вес (относительная плотность)	ASTM D792	—	1,16
твердость по Роквеллу	ASTM D785	Шкала M	40
коэффициент линейного термического расширения	ASTM D696	дюйм/(дюйм· F)	4,5·10 ⁻⁵
водопоглощение, 24 ч	ASTM D570	% (макс.)	0,42
Оптические характеристики:			
светопропускание	ASTM D1003	% (полностью белый свет)	91,7
матовость	—	%	< 1,8

Таблица 10.45, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Стандартные значения
показатель преломления N_D	ASTM D542	—	1,49
Механические характеристики:			
предел прочности при растяжении	ASTM D638	МПа	45
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	ASTM D638	МПа	1760
относительное удлинение при разрыве	ASTM D638	%	38
предел прочности при изгибе	ASTM D790	МПа	61
модуль упругости при изгибе	ASTM D790	МПа	1790
Теплофизические характеристики:			
деформационная теплостойкость: нагрузка 264 фунт/дюйм ² , образец подвергался предварительной термической обработке	ASTM D648	°C	80
температура размягчения по Вика, образец не подвергался предварительной термической обработке	ASTM D1525	°C	108
температура стеклования ($T_{ст}$)	ASTM D3418	°C	108
диапазон температур эксплуатации	—	°C	65–77

Таблица 10.46. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту и диоксиду углерода (углекислому газу) ПММА марки *Lucite Diakon* при температуре 25 °C [22]

Проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Азот	1,5
Кислород	5,8
Диоксид углерода (углекислый газ)	43

Примечание. Толщина пленки 25 мкм

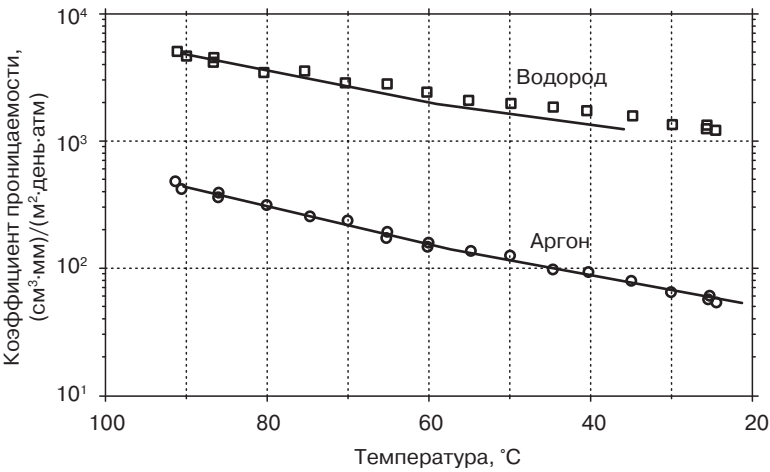


Рис. 10.24. Зависимость проницаемости по отношению к водороду и аргону полиэтилметакрилата от температуры [37]

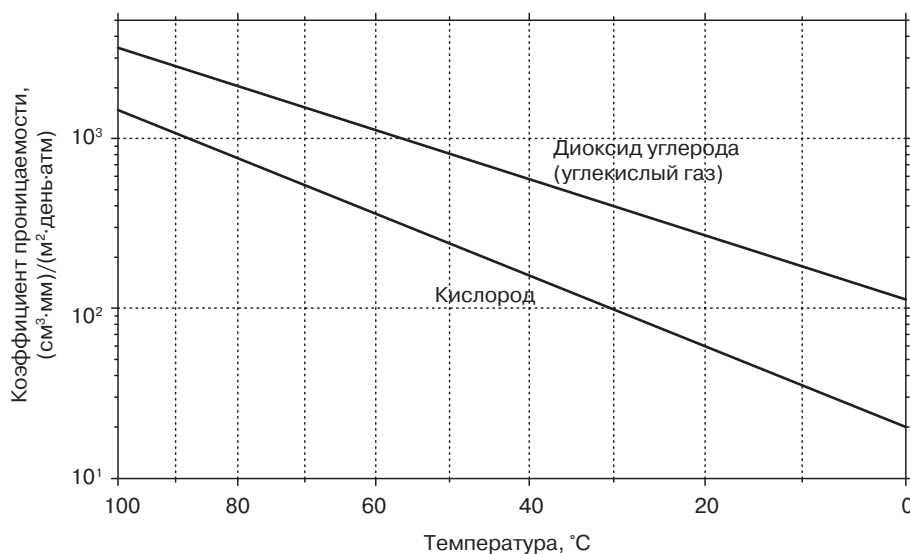


Рис. 10.25. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) и кислороду полиэтилметакрилата от температуры [36]

10.7. Сополимер акрилонитрила и метилакрилата

На рис. 10.26 представлено химическое строение сополимера акрилонитрила и метилакрилата (САМА), представляющего собой цепочку с чередующимися случайным образом заместителями в виде акрилонитрильных и метилакрилатных групп. Соотношение указанных групп, а следовательно, и звеньев использованных сомономеров существенно влияет на свойства полимерных материалов. САМА имеет CAS-номер 24968-79-4.

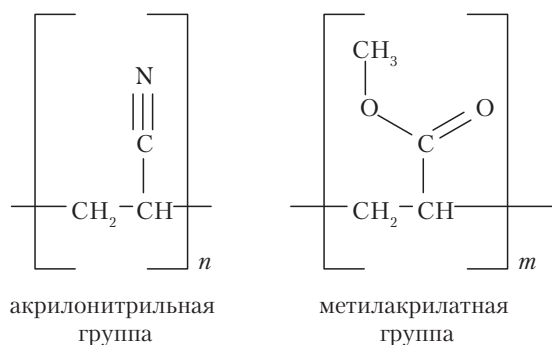


Рис. 10.26. Химическое строение сегментов САМА

Производители и торговые марки: материал *Barex* компании *INEOS*.

Сферы применения материала:

- Упаковка для пищевых продуктов. Мясные продукты, рыба, сыры, приправы и специи, колбасы, экстракты, а также концентрированные соки.
- Упаковка изделий и материалов медицинского назначения. Пакеты для фармацевтических и трансдермальных препаратов и материалов.

- Средства личной гигиены. Упаковка для косметических средств, средств для ухода за полостью рта, а также парфюмерных средств.

- Ниже приведены некоторые пленочные марки материала *Barex* компании *INEOX*:
- Материал марки *Barex 210* представляет собой САМА, содержащий модификатор ударной вязкости. Полимер характеризуется превосходными барьерными свойствами по отношению к различным газам, а также химической стойкостью по отношению к различным реагентам.
 - Материал марки *Barex 214* перерабатывается методом каландрования. Материал представляет САМА, содержащий модификатор ударной вязкости. Полимер характеризуется превосходными барьерными свойствами по отношению к различным газам, а также химической стойкостью по отношению к различным реагентам.
 - Материал марки *Barex 218* перерабатывается методом экструзии. Материал представляет собой САМА, содержащий модификатор ударной вязкости. Полимер характеризуется повышенной гибкостью и повышенной ударной вязкостью по сравнению со стандартной маркой материала *Barex 210*.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 10.47–10.49. Некоторые характеристики материалов представлены также на рис. 10.27 и 10.28.

Таблица 10.47. Типичные свойства экструзионной марки материала *Barex 210* [23]

Характеристика	Материал марки			Единицы измерения	Метод испытаний
	Barex 210	Barex 214	Barex 218		
Общие свойства:					
плотность	1,15	1,13	1,11	г/см ³	ASTM D792
поверхностная плотность пленки	34,2	34,8	35,0	м ² ·25 мкм/кг	—
показатель текучести расплава (при температуре 200 °С)	3	3	3	г/10 мин	ASTM D1238
Механические характеристики:					
предел текучести	65,5	55,2	51,7	МПа	ASTM D638
относительное удлинение при пределе текучести	3	4	4	%	ASTM D638
предел текучести при изгибе	96,5	95,8	94,5	МПа	ASTM D790
модуль упругости при изгибе	3,38	2,96	2,69	ГПа	ASTM D790
ударная вязкость по Изоду, образец с надрезом	267	320	481	Дж/м	ASTM D256
твердость по Роквеллу	M60	M50	M45	—	ASTM D785
Теплофизические характеристики:					
деформационная теплостойкость под нагрузкой, 455 кПа	77	72	71	°С	ASTM D648
деформационная теплостойкость под нагрузкой, 1820 кПа	69	67	66	°С	—
коэффициент теплопроводности	0,25	0,25	0,25	Вт/(м·К)	ASTM C177
удельная теплоемкость (при температуре 20 °С)	0,41	0,41	0,41	Дж/(г·°С)	ASTM C351
коэффициент линейного термического расширения (в диапазоне температур от 20 до 80 °С)	6,65·10 ⁻⁵	6,65·10 ⁻⁵	6,65·10 ⁻⁵	см/(см·°С)	ASTM D696

Таблица 10.47, окончание

Характеристика	Материал марки			Единицы измерения	Метод испытаний
	<i>Barex 210</i>	<i>Barex 214</i>	<i>Barex 218</i>		
Оптические свойства (лист толщиной 254 мкм):					
индекс желтизны, <i>P5-78</i>	2,5	2,8	3,0	—	Метод компании <i>Innovene</i>
матовость, <i>P5-78</i>	2,7	3,0	3,0	%	Метод компании <i>Innovene</i>
глянец, угол падения света 60°, <i>P24-76</i>	120	130	145	—	Метод компании <i>Innovene</i>
степень светопропускания, <i>P5-78</i>	92,5	92,5	92,5	%	Метод компании <i>Innovene</i>

Таблица 10.48. Проницаемость по отношению к различным газам САМА марки *Barex* компании *INEOS* при температуре 73 F (23 °C) и величине относительной влажности 100% [23]

Марка материала/проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Экструзионная марка <i>Barex 210</i>:	
кислород	0,3
азот	0,08
диоксид углерода (углекислый газ)	0,45
марка материала <i>Barex 210</i> для производства пленок	
кислород	0,3
азот	0,08
диоксид углерода (углекислый газ)	0,45
Марка материала <i>Barex 214</i>, перерабатываемая методом каландрования:	
кислород	0,45
азот	0,12
диоксид углерода (углекислый газ)	0,52
экструзионная марка <i>Barex 218</i> с повышенной ударной вязкостью	
кислород	0,6
азот	0,16
диоксид углерода (углекислый газ)	0,6

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM D3985*.

Таблица 10.49. Проницаемость по отношению к водяным парам САМА марки *Barex* компании *INEOS* при температуре 100 F (38 °C) и величине относительной влажности 90% (согласно стандарту *ASTM F1249-90*) [24]

Марка полимерного материала	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Экструзионная марка <i>Barex 210</i>	2,0
Марка материала <i>Barex 210</i> для производства пленок	2,0
Марка материала <i>Barex 214</i> , перерабатываемая методом каландрования	2,5
Экструзионная марка <i>Barex 218</i> с повышенной ударной вязкостью	3,0

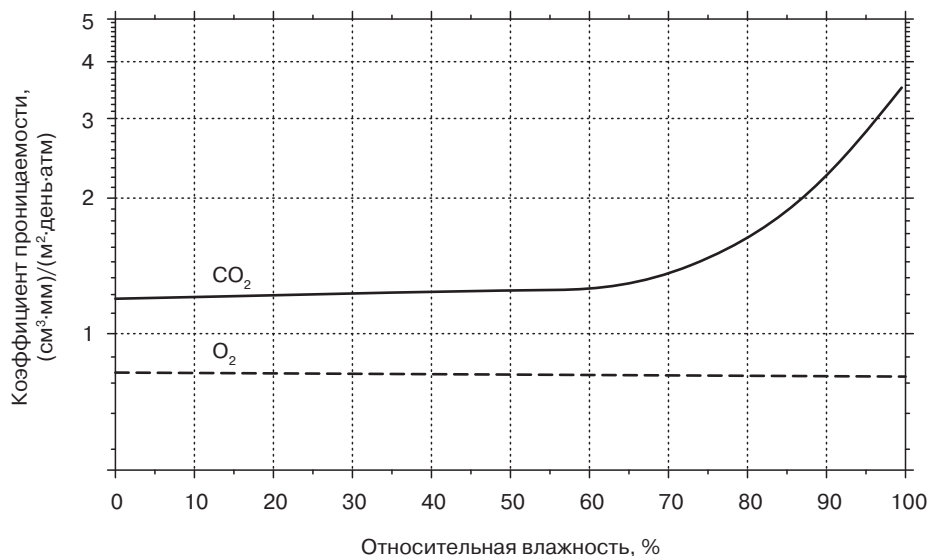


Рис. 10.27. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) и кислороду САМА от величины относительной влажности [24]

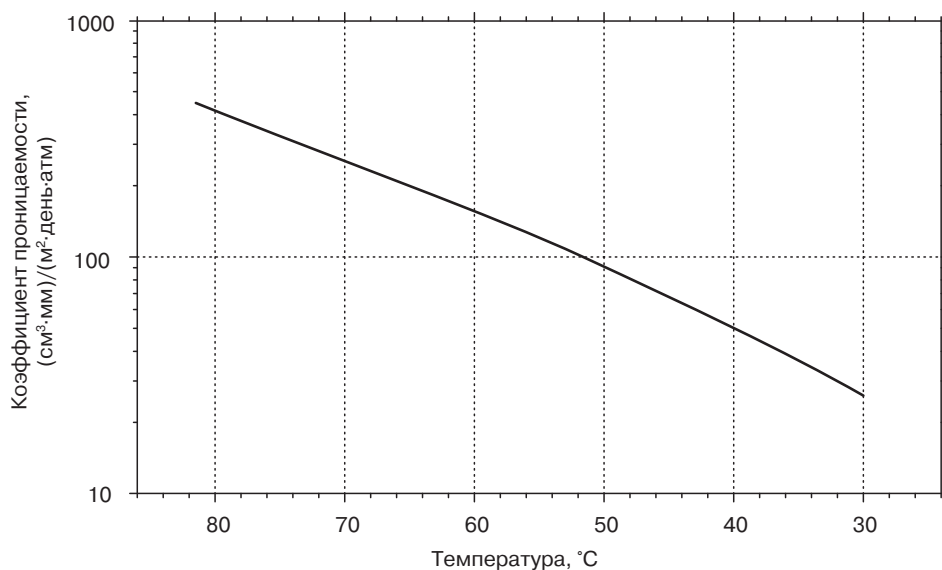


Рис. 10.28. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду САМА от температуры [38]

10.8. Иономеры

Иономерами называются полимеры, молекулы которых состоят из повторяющихся электро-нейтральных звеньев, чередующихся с ионизируемыми звеньями. В настоящем разделе описывается лишь сополимер этилена и акриловой кислоты (СЭАК).

В качестве исходного компонента при получении иономеров используются различные марки сополимеров, например, сополимер этилена и метакриловой кислоты, к которым производители добавляют соли цинка, натрия, лития или других металлов. В результате нейтрализации

кислотных групп (которые, в частности, входят в состав звеньев сополимера этилена и метакриловой кислоты) в образующейся полимерной матрице формируются ионные кластеры (отсюда и название класса материалов — иономеры). Структура и схема процесса получения подобных полимерных материалов представлены на рис. 10.29.

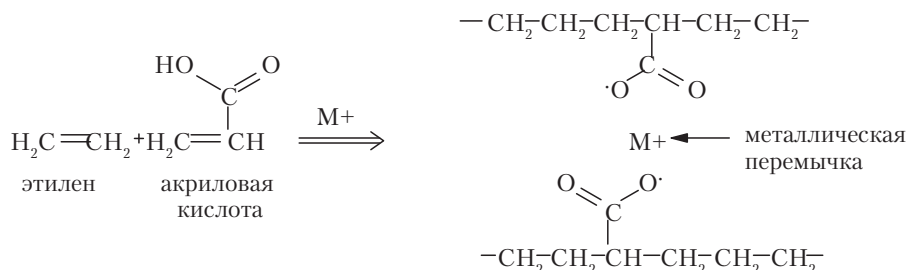


Рис. 10.29. Химическое строение иономера на основе сополимера этилена и акриловой кислоты

Иономерные полимерные материалы обладают рядом свойств исходных сополимеров на основе этилена, например, такой же химической стойкостью, характеризуются тем же диапазоном значений температуры плавления, такой же величиной плотности, а также перерабатываются при аналогичных условиях. Однако за счет преобразований, в результате которых фактически и образуется иономер, существенно улучшаются и некоторые другие свойства материалов, такие как:

- низкотемпературная ударная вязкость (в условиях пониженных температур);
- стойкость к абразивному изнашиванию и истиранию;
- химическая стойкость;
- прозрачность;
- прочность расплава;
- непосредственная адгезия к эпоксидным полимерам и полиуретанам, которые используются для отделки поверхностей, а также к металлам, стеклу и натуральным волокнам для получения ламинированных структур.

Производители и торговые марки: материалы *Surlyn* и *Bexloy* (сополимер этилена и метакриловой кислоты, СЭМАК) компании *DuPont*; материал *Iotek* (сополимер этилена и акриловой кислоты, СЭАК) компании *Exxon*; материал *Nycar* (сополимер бутадиена и акриловой кислоты, СБДАК) компании *Goodrich* (больше не производится); и материал *Amplify* СЭАК компании *Dow*.

Сферы применения материала: пленки упаковочного назначения и уплотнительные элементы, покрытия на стеклянные изделия, стойкие к абразивному изнашиванию поверхности (в частности, покрытия на мячи для гольфа).

10.8.1. Материал *Surlyn* компании *DuPont*

Компания *DuPont* реализует производимые ею иономеры под торговой маркой *Surlyn*. Ниже представлены некоторые марки таких материалов — совершенно прозрачных полимеров, которые могут использоваться как по отдельности, так и в сочетании с другими полимерами:

- Материал марки *Surlyn* 1601. Из этого материала рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом) получают пленки с превосходными оптическими характеристиками.
- Материал марки *Surlyn* 1605. Из этого материала экструзионным методом получают покрытия, а также рукавные пленки. Материал характеризуется повышенной стойкостью

к действию масел и смазок, и при этом может свариваться (склеиваться) при достаточно низких температурах.

- Материал марки *Surlyn* 1650. Из материала получают многослойные рукавные пленки (метод соэкструзии с последующим раздувом). Материал характеризуется хорошим сочетанием прочностных свойств и возможностью свариваться (склеиваться) при относительно низкой температуре.
- Материал марки *Surlyn* 1652. Материал общего назначения для получения покрытий экструзионным способом. Из материала получают также рукавные пленки.
- Материал марки *Surlyn* 1702. Материал для получения покрытий экструзионным способом. Материал характеризуется превосходной способностью свариваться при относительно низкой температуре, а также повышенной клейкостью (липкостью) в нагретом состоянии.
- Материал марки *Surlyn* 1705-1. Материал для получения покрытий экструзионным способом. Материал характеризуется превосходной способностью свариваться при относительно низкой температуре, а также повышенной клейкостью (липкостью) в нагретом состоянии.
- Материал марки *Surlyn* 1802. Из материала получают пленки рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом). Материал характеризуется превосходной способностью свариваться при относительно низкой температуре, а также повышенными прочностными характеристиками.
- Материал марки *Surlyn* 1855. Иономер на основе тройного сополимера (тройной иономер), из которого получают пленки рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом). Материал характеризуется превосходной способностью свариваться при относительно низкой температуре, а также повышенной стойкостью к образованию трещин под действием нагрузок.
- Материал марки *Surlyn* 1857. Иономер на основе тройного сополимера (тройной иономер), из которого получают пленки рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом), а также экструзионным методом наносятся покрытия. Материал характеризуется превосходной способностью свариваться при относительно низкой температуре, а также повышенной адгезией к полиаидам при получении многослойных структур методом соэкструзии.
- Материал марки *Surlyn* 1901. Материал используется для получения пленок рукавным методом (метод экструзии с последующим раздувом). Тройной иономер, аналогичный марке 1601, превосходно сваривается при еще более низкой температуре.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 10.50–10.55.

Таблица 10.50. Свойства пленок из иономера (с противоионами натрия) марки *Surlyn* компании *DuPont* [25]

Свойства	Марка материала <i>Surlyn</i>				Единицы измерения	Метод испытаний
	1601	1605	1802	1901		
Ударная прочность полимерных пленок при испытании падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар)	11,8	9,8	7,9	22,1	г/мкм	<i>ASTM D1709</i>
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	6,9	3,2	16,6	10,6	мН/мкм	<i>ASTM D1922</i>
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	7,3	3,3	16,2	13,4	мН/мкм	
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), НЭ	241	290	214	166	МПа	<i>ASTM D882</i>
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), ПН	262	290	200	162	МПа	

Таблица 10.50, окончание

Свойства	Марка материала <i>Surlyn</i>				Единицы измерения	Метод испытаний
	1601	1605	1802	1901		
Ударная вязкость по Спенсеру	31	—	27	41	Дж/мм	ASTM D3420
Предельное значение растягивающих напряжений, НЭ	33,8	36,5	28,3	41	МПа	ASTM D882
Предельное значение растягивающих напряжений, ПН	40,7	37,9	33,1	35	МПа	
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	350	300	350	460	%	
Относительное удлинение при разрыве, ПН	400	300	400	450	%	
Степень глянца, угол падения света 20°	75	50	95	100	—	ASTM D2457
Матовость	3,0	—	2,0	—	%	ASTM D1003

Примечание. Толщина образца: 0,050 мм. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 10.51. Свойства пленок из иономера (с противоионами цинка) марки *Surlyn* компании *DuPont* [25]

Свойства	Марка материала <i>Surlyn</i>					Единицы измерения	Метод испытаний
	1650	1652	1705-1	1855	1857		
Ударная прочность полимерных пленок при испытании падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар)	9,8	6	7,1	13,8	7,9	г/мкм	ASTM D1709B
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	19,7	37	28	7,3	81,1	мН/мкм	ASTM D1922
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	20,5	37	32	9,7	108,1	мН/мкм	
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), НЭ	276	150	240	159	46	МПа	ASTM D882
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), ПН	276	160	230	152	45	МПа	
Ударная вязкость по Спенсеру	33	22	22	36	31	Дж/мм	ASTM D3420
Предельное значение растягивающих напряжений, НЭ	33,8	24	37	36,5	31,0	МПа	ASTM D882
Предельное значение растягивающих напряжений, ПН	40,7	28	36	35,9	32,4	МПа	
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	400	400	350	350	500	%	
Относительное удлинение при разрыве, ПН	350	400	400	350	450	%	
Степень глянца, угол падения света 20°	25	50	70	45	20	—	ASTM D2457
Матовость	7,0	4,0	3,0	4,5	7,0	%	ASTM D1003

Примечание. Толщина образца 0,050 мм. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 10.52. Проницаемость по отношению к кислороду пленок из иономера (с противоионами цинка) марки *Surlyn* компании *DuPont* [26]

Марка полимерного материала	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
1650	174
1652	142
1702	138
1705	134
F1706	146
F1801	170
F1855	233

Примечание. Толщина пленки (получена рукавным методом) 0,051 мм.

Таблица 10.53. Проницаемость по отношению к кислороду пленок из иономера (с противоионами натрия) марки *Surlyn* компании *DuPont* [26]

Марка полимерного материала	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
1601	209
1603	150
F1605	158
1707	130
F1856	229

Примечание. Толщина пленки (получена рукавным методом) 0,051 мм.

Таблица 10.54. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из иономера (с противоионами натрия) марки *Surlyn* компании *DuPont* [38]

Марка полимерного материала	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
1601	0,63
1603	0,51
F1605	0,63
1707	0,63
F1856	0,95

Примечание. Толщина пленки (получена рукавным методом) 0,051 мм.

Таблица 10.55. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из иономера (с ионами цинка) марки *Surlyn* компании *DuPont* [38]

Марка полимерного материала	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
1650	0,59
1652	0,47
1702	0,55
1705	0,55
F1706	0,55
F1801	0,55
F1855	0,79

Примечание. Толщина пленки (получена рукавным методом) 0,051 мм.

10.8.2. Пленки иономера марки *Iotek* компании *ExxonMobil Chemical*

- Материал *IOTEK 3110* является иономером с противоионами натрия. Материал применяется при производстве пленок экструзионным и соэкструзионным способом.
- Материал *IOTEK 4200* является сополимером этилена и акриловой кислоты, нейтрализованным цинком.

Характеристики указанного материала представлены в табл. 10.56.

Таблица 10.56. Свойства пленок иономера марки *Iotek* компании *ExxonMobil* [27]

Характеристика	Марка материала <i>Iotek</i>		Единицы измерения	Метод испытаний
	3110	4200		
Плотность	0,934	0,946	г/см ³	Метод компании <i>ExxonMobil</i>
Показатель текучести расплава, (190 °C/2,16 кг)	1,3	3,0	г/10 мин	<i>ASTM D1238</i>
Пик температуры плавления	94	94	°C	Метод компании <i>ExxonMobil</i>
Теплофизические характеристики:				
температура размягчения по Вика	71	73	°C	<i>ASTM D1525</i>
свойства пленок				
предел прочности, НЭ	39	32	МПа	<i>ASTM D882</i>
предел прочности, ПН	43	35	МПа	<i>ASTM D882</i>
относительное удлинение при разрыве, НЭ	350	360	%	<i>ASTM D882</i>
относительное удлинение при разрыве, ПН	350	370	%	<i>ASTM D882</i>
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 1%, НЭ	270	190	МПа	<i>ASTM D882</i>
момент сопротивления сечения (секущий модуль), 1%, ПН	250	180	МПа	<i>ASTM D882</i>
ударная прочность полимерных пленок при испытании падающим заостренным грузом (испытание на мгновенный удар),	750	520	г	<i>ASTM D1709A</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	30	200	г	<i>ASTM D1922</i>
прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	30	300	г	<i>ASTM D1922</i>
Оптические свойства				
степень глянца, угол падения света 45°	68	65	—	<i>ASTM D2457</i>
матовость	4,1	5,8	%	<i>ASTM D1003</i>

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Литература

1. Elvax ethylene-vinyl acetate copolymer resins, data sheets and other technical literature. DuPont Packaging, E.I. DuPont de Nemours and Company.
2. Elvax selector guide, Form No. H-42042. DuPont Packaging; 2001.
3. Japan synthetic rubber JSR RB, supplier design guide. Japan Synthetic Rubber Company.
4. GAMME evatane 2010.ppt. Arkema; 2011.

5. EVAL* ethylene vinyl alcohol copolymer explained. EVAL Europe; 2002.
6. EVOH barrier film. EVAL Europe; 2010.
7. Gas barrier properties of EVAL Resins-technical bulletin no. 110. Supplier technical report, rev. 07-00. EVAL Company of America.
8. Chemical and solvent barrier properties of EVAL resins technical bulletin no. 180. Supplier technical report, rev. 07-00. EVAL Company of America; 2001.
9. EVAL film properties comparison. Supplier technical report. Kuraray Co., Ltd.
10. EVAL films the ultimate laminating film for barrier packaging applications-technical bulletin no. 160. Supplier technical report. EVAL Company of America.
11. Flavor and aroma barrier properties of EVAL resins technical bulletin no. 190. Supplier technical report, rev. 07-00. EVAL Company of America.
12. Various gases barrier property of Soarnol. Soarnol technical note. Nippon Gohsei; 2003.
13. Water vapor permeability and moisture absorption/water absorption. Soarnol technical note. Nippon Gohsei; 2003.
14. Organic solvent barrier property of "Soarnol". Soarnol technical note. Nippon Gohsei; 2003.
15. Chlorofluorocarbon (R-22; CHCLF₂) barrier property. Soarnol technical note. Nippon Gohsei; 2003.
16. Specification sheet. Choice Singapore Polymer; 2003.
17. Mirrex product data sheet. VPI; 2010.
18. Technical information down Saranex. Dow; 2010.
19. Saran F resins superior barrier for packaging, Form No. 190-00305-199X SMG. Dow Plastics; 1999.
20. PLEXIGLAS and EUROPLEX films always on top. Evonik Industries; 2009.
21. SolaTuf impact modified acrylic film. Rowland Technologies, Inc; 2007.
22. Lucite diakon technical manual (DTM/E/2Ed/Dec02), <http://www.lucitesolutions.com>; 2002.
23. Ineos barex specification sheets; June 2006.
24. 621 Ways to succeed – 1993–1994 materials selection guide. Supplier technical report (304-00286-1292X SMG). Dow Chemical Company; 1992.
25. Surlyn data sheets and other technical literature. DuPont Packaging; 2002.
26. Surlyn ionomer resin selector guide. Supplier technical report [E-48623 (1/90)]. DuPont Company; 1986.
27. Specification sheets, Iotek ionomers. ExxonMobil chemical; 2011.
28. Lupolen, Lucalen product line, properties, processing, supplier design guide [B 58le/(8127) 10.91]. BASF Aktiengesellschaft; 1991.
29. Thickness and OTR. Soarnol technical note. Nippon Gohsei; 2003.
30. Ethylene content and OTR. Soarnol technical note. Nippon Gohsei; 2003.
31. Relative humidity and OTR. Soarnol technical note. Nippon Gohsei; 2003.
32. Temperature and OTR. Soarnol technical note. Nippon Gohsei; 2003.
33. Brubaker DW, Kammermeyer K. Separation of gases by means of permeable membranes. Permeability of plastic membranes to gases. *Ind Eng Chem* 1952; 44(6): 1465-74. Available from: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/doi/lookup/?10.1021/ie50510a071>.
34. Aiba S, Ohashi M, Huang S. Rapid determination of oxygen permeability of polymer membranes. *Ind Eng Chem Fund* 1968; 7(3): 497-502. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i160027a022>.
35. Heilman W, Tammela V, Meyer J, Stannett V, Szwarc M. Permeability of polymer films to hydrogen sulfide gas. *Ind Eng Chem* 1956; 48:821-4.
36. Wood-Adams P. Permeation: essential factors for permeation; course notes, physical chemistry of polymers. In: Polymer. Concordia University; 2006. p. 1-16.
37. Stannett V. The transport of gases in synthetic polymeric membranes – an historic perspective. *J Memb Sci* 1978; 3(2):97-115. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738800830161>.
38. Barex barrier resins-barrier properties. Supplier technical report (Bx-555). BP Chemicals Inc; 1992.

11. Фторполимеры

Традиционно под термином фторполимеры или фторопласты понимаются полимерные материалы, содержащие в своей структуре атомы углерода (C) и фтора (F). Иногда подобные материалы называются также перфторполимерами или перфторированными полимерами, что позволяет отличать их от частично фторированных полимеров, фторэластомеров и других полимеров, в химической структуре которых также могут присутствовать атомы фтора. Так, например, фторсиликоны (фторированные кремнийорганические полимеры) и фтороакрилатные полимеры (полифтороакрилаты) в действительности не относятся к группе фторполимеров. На рис. 11.1 представлены некоторые мономеры, которые чаще всего используются при получении различных фторполимеров.

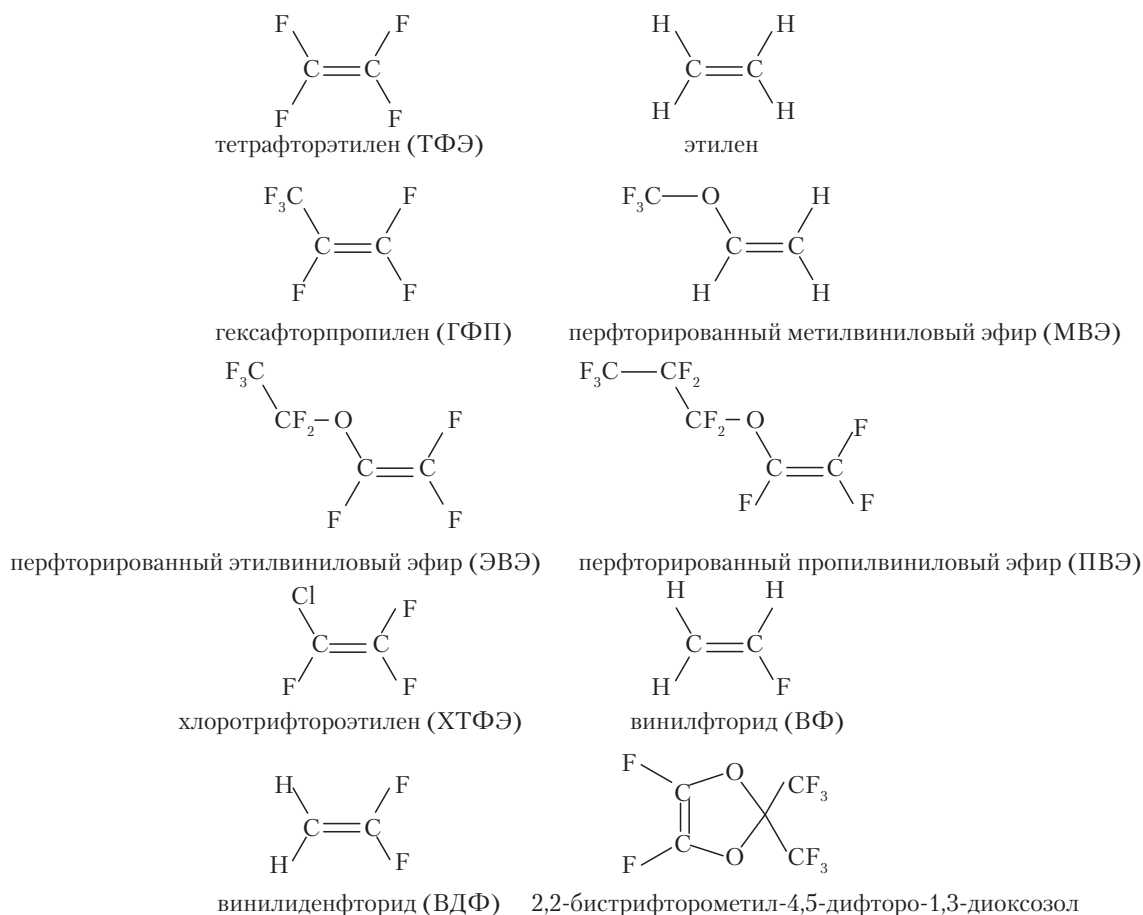


Рис. 11.1. Химическое строение мономеров, использующихся при производстве фторполимеров

В последующих разделах будет представлено более подробное описание каждого класса фторполимеров, которые наиболее широко используются в промышленности. В табл. 11.1 представлены значения температуры плавления фторполимеров, получаемых из представленных выше мономеров.

Таблица 11.1. Диапазоны температур плавления различных фторопластов

Фторполимер (фторопласт)	Температура плавления, °C
ПТФЭ (политетрафторэтилен)	320–340
СЭХТФЭ (сополимер этилена и хлоротрифторэтилена)	240
СЭТФЭ (сополимер этилена и тетрафторэтилена)	255–280
ФЭП (сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена)	260–270
ППФА (полиперфтороалкоксиалкан, сополимер тетрафторэтилена и перфторированного пропилвинилового эфира)	302–310
Полиперфтороалкоксиалкан (сополимер тетрафторэтилена и перфторированного метилвинилового эфира, ПМФА)	280–290
ПХТФЭ (полихлоротрифторэтилен)	210–212
ПВДФ (поливинилиденфторид)	155–170
Материалы марки <i>THV</i>	115–235
Материал марки <i>HTE</i>	155–215

11.1. Политетрафторэтилен

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) является примером линейного фторполимера. Структура этого относительно простого полимера представлена на рис. 11.2. ПТФЭ имеет CAS-номер 9002-84-0.

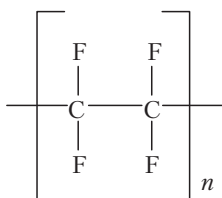


Рис. 11.2. Химическое строение ПТФЭ

Указанный полимер образуется в результате реакции полимеризации при использовании в качестве мономера тетрафторэтилена (ТФЭ) ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$). В полимерной цепочке указанное мономерное звено повторяется много тысяч раз. Фундаментальные свойства фторполимеров определяются спецификой строения атомов фтора и углерода, а также особенностями химических ковалентных связей, образующихся между этими двумя атомами. Основная цепочка таких полимеров представляет собой последовательность углерод-углеродных связей, а связи углерод-фтор лишь примыкают к основной цепи, то есть являются своеобразными ответвлениями. Оба типа связей характеризуются достаточно высокой прочностью. Основные свойства ПТФЭ как раз и определяются тем, что в состав цепочек этого полимера входят такие очень прочные химические связи. Размер атома фтора невелик, в результате чего атомы этого элемента образуют на последовательности углерод-углеродных

связей своеобразное непрерывное, однородное и равномерное покрытие, что минимизирует вероятность воздействия на полимерную цепочку каких-либо внешних химических реагентов. Таким образом, молекулы этого полимера характеризуются повышенной стабильностью, в частности улучшенной химической стойкостью. Изделия из ПТФЭ могут длительное время эксплуатироваться при повышенных температурах, вплоть до 260 °С. ПТФЭ не растворяется ни в одном из известных растворителей. Наличие подобной фторированной оболочки приводит также к тому, что ПТФЭ характеризуется низким значением поверхностной энергии (18 дин/см) и низким значением коэффициента трения (0,5–0,8) (статический коэффициент, коэффициент трения покоя). Кроме того, благодаря наличию равномерной фторированной оболочки молекулы ПТФЭ полностью электрически инертны (или неполярны). Под действием электрических полей молекулярные цепочки этого полимера поляризуются в очень малой степени, а поэтому материал характеризуется высоким значением объемного и поверхностного удельного сопротивления.

Молекула ПТФЭ имеет достаточно простое и упорядоченное строение, а поэтому цепочки этого полимера могут относительно легко ориентироваться и упорядочиваться относительно других молекул или относительно других участков одной и той же молекулы. Участки материала, в которых не наблюдается упорядоченное расположение молекулярных цепочек, называются аморфными областями. Наличие таких областей имеет очень большое значение, поскольку для плавления полимеров, характеризующихся высокой степенью кристалличности, обычно требуется намного большее количество тепловой энергии. Другими словами, высококристаллические полимеры обычно имеют более высокие значения температуры плавления. При упорядочении цепочек в материале образуются кристаллические области. Основная масса цепочек кристаллических полимеров образует структуры в виде плотно упакованных, параллельно расположенных молекул. Высокомолекулярные марки ПТФЭ характеризуются повышенной степенью кристалличности, а следовательно, и более высокими значениями температуры плавления. Обычно температура плавления подобных полимеров лежит в диапазоне от 320 до 342 °С (608–648 F). Степень кристалличности ПТФЭ обычно составляет 92–98%. Кроме того, материал характеризуется очень высоким значением вязкости в расплавленном состоянии (иногда характеристика называется вязкостью ползучести расплава), в результате чего частички высокомолекулярного ПТФЭ не подвергаются течению даже при нагревании их до температуры, превышающей значение температуры плавления. При нагревании частички такого материала в большей степени спекаются и сплавляются между собой, как и частички порошковых металлов. Контактируя друг с другом, частички превращаются в частицы более крупных размеров.

ПТФЭ является гомополимером, поскольку он образуется в результате полимеризации одного мономера. В недавнем прошлом многие производители полимеров при получении ПТФЭ стали добавлять в реакционную среду небольшие количества различных других мономеров. В результате был получен целый ряд новых марок ПТФЭ, которые широко применяются в более специализированных областях. Производители фторполимеров по-прежнему продолжают называть такие материалы модифицированными гомополимерами в том случае, если содержание сомономера в нем не превышает 1%. Подобные материалы производятся, в частности, компанией *DuPont* и реализуются последней под торговой маркой *Teflon NXT*. Материал марки *TFM* компании *Dyneon* представляет собой модифицированный ПТФЭ, в составе которого содержится менее 1% сомономера, в качестве которого используется перфторированный пропилвиниловый эфир (ПВЭ). Компания *Daikin* производит модифицированный ПТФЭ и реализует его под торговой маркой *Polyflon M-111*. Подобный гранулированный модифицированный ПТФЭ сохраняет практически все полезные свойства обычного ПТФЭ, такие как повышенная химическая стойкость, хорошие теплофизические характеристики, пониженная способность к слипанию, а также низкое

значение коэффициента трения, однако при этом обладает и некоторыми другими характеристиками, такими как:

- способность к свариванию;
- улучшенные барьерные свойства (пониженная проницаемость);
- сниженная склонность к ползучести;
- повышенная гладкость, низкая степень пористости поверхности;
- улучшенные изоляционные свойства, в частности для проводников, работающих под высоким напряжением.

Пленки ПТФЭ могут получаться несколькими способами. Кроме того, ПТФЭ может перерабатываться методом прессования (компрессионного формования), а получаемые в результате такого процесса цилиндрические заготовки впоследствии подвергаются механической обработке — строганию. За счет подобной обработки, осуществляемой на токарном станке, из первоначальной заготовки можно получить отдельные листы пленки. Компания *Saint-Gobain* инвестировала значительные средства в разработку новейших методов строгания, с помощью которых потребители могут получать высококачественную, конкурентоспособную продукцию. Строгание ПТФЭ-пленок осуществляется на трех предприятиях, расположенных в США, Германии и Китае. Пленки, получаемые методом строгания, производятся в условиях практически идеальной чистоты, а, следовательно, в таких случаях следует исключать даже малейшую вероятность загрязнения производственной среды. Современные токарные станки, использующиеся для получения пленок методом строгания и изготавливаемые этой компанией, позволяют получать высокоточные пленки с минимальным допуском на толщину. Подобная точность изготовления пленок не достигается ни на одном другом предприятии в мире.

Кроме того, на практике ПТФЭ перерабатывается также методом экструзии в пастообразной форме. Подобные пасты получаются в результате смешения мелких частичек ПТФЭ со смазывающими добавками (пластификаторами), после чего полученная паста продавливается через зазор в экструзионной головке. Окончательная толщина пленки обеспечивается за счет использования многовалкового каландра и сушильной камеры (кожуха), в которых из пленки удаляются остатки смазки и пластификатора. Таким образом, пленка, получаемая методом экструзии пасты, не содержит в своей структуре спеченных, сплавленных частиц.

Пленка из ПТФЭ марки *NORTON CHEMFILM*, получаемая методом плоскощелевой экструзии, является уникальным запатентованным продуктом, который обладает целым рядом преимуществ, а поэтому широко используется в специализированных сферах применения. Подобная пленка может в значительной степени растягиваться, при этом свойства пленок в направлении экструдирования и в поперечном направлении практически не отличаются. В материалы, из которых получают такие пленки, можно достаточно легко вводить пигменты и функциональные наполнители. Кроме того, при использовании такого материала методом плоскощелевой соэкструзии можно получать многослойные пленки, каждый слой которых образован различными полимерами, которые могут легко свариваться (термосваривание) или склеиваться (адгезионное соединение) со слоями ПТФЭ.

Производители и торговые марки: ПТФЭ марки *Teflon* компании *DuPont*, компании *Dyneon*, материал *Polyflon* компании *Daikin*, материал *Norton Chemfilm*, а также многие другие материалы.

Сферы применения материала: герметизирующая лента сантехнического назначения, электротехнические изделия, в частности эксплуатирующие при повышенной температуре, а также изделия, для которых необходимо обеспечивать превосходные диэлектрические свойства. Примером использования подобных материалов в сфере производства изделий электротехнического назначения является изготовление пленок для конденсаторов, жгуты для

соединения проводов, использующихся в сферах автомобилестроения и авиастроения, прокладок для трансформаторов, а также всевозможных других электроизоляционных материалов и изделий, для которых необходимо обеспечить высокую диэлектрическую прочность и повышенную термостойкость.

Компания *Saint-Gobain Performance Plastics Corporation* выпускает и реализует ПТФЭ марки *Norton*:

- Материал марки *NORTON 124* используется для получения ПТФЭ пленок методом экструзии с дополнительным спеканием.
- Материал марки *NORTON 125* используется для получения ПТФЭ пленок методом экструзии без дополнительного спекания.
- Материалы марки *NORTON R128* и *R129* являются высококачественными марками ПТФЭ для получения пленок экструзией.
- Материал марки *NORTON T-100* является высококачественной маркой ПТФЭ для получения пленок методом строгания предварительно спрессованных заготовок.
- Материал марки *NORTON T-300* является стандартной маркой ПТФЭ для получения пленок методом строгания предварительно спрессованных заготовок.

ПТФЭ марки *CHEMFILM DF1100* используется при получении многослойных пленок плоскощелевым методом. При получении таких пленок материал дополнительно подвергается спеканию, и при этом одна из поверхностей пленки модифицируется, в результате чего материал достаточно хорошо совмещается со многими традиционными клеями, эластомерами, полимерными материалами и герметизирующими компаундами.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 11.2–11.23 и на рис. 11.3.

Таблица 11.2. Свойства ПТФЭ пленок из материала марки *NORTON 124*, полученных методом экструдирования с дополнительным спеканием [1]

Общая толщина, мм	Удельный вес, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Диэлектрическая прочность, В
0,051	2,17	37,9	150	6000
0,076	2,17	41,4	250	8000
0,102	2,17	51,7	300	9000
0,127	2,17	41,4	300	11 000
0,254	2,17	37,9	300	15 000

Таблица 11.3. Свойства ПТФЭ пленок из материала марки *NORTON 125*, полученных методом экструзии без дополнительного спекания [1]

Общая толщина, мм	Удельный вес, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
0,051	1,6	12,4	50
0,076	1,6	12,4	50
0,102	1,6	10,3	85
0,254	1,6	5,5	100

Таблица 11.4. Свойства ПТФЭ пленок из высококачественного материала марок *NORTON R128* и *R129*, полученных экструзионным методом [1]

Общая толщина, мм	Удельный вес, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Диэлектрическая прочность, В
0,051	1,6	17,2	75	250
0,076	1,6	15,6	125	275
0,102	1,6	15,2	125	350
0,127	1,6	13,1	150	350
0,254	1,6	6,9	300	375

Таблица 11.5. Свойства ПТФЭ пленок из высококачественных материалов марки *NORTON*, полученных методом строгания предварительно спрессованных заготовок [1]

Характеристика	Единицы измерения	Марка полимерного материала	
		<i>T-100</i>	<i>T-300</i>
Толщина пленки	мм	0,025–3,10	0,051–3,10
Плотность	г/см ³	2,13–2,19	2,13–2,19
Предел прочности при растяжении	МПа (мин)	27	17–25
Относительное удлинение при разрыве	%	280	150
Твердость	по Шору (<i>D</i>)	54	54

Таблица 11.6. Свойства многослойных ПТФЭ пленок из материалов марок *CHEMFILM DF1100* и *DF1200*, полученных методом плоскощелевой соэкструзии [1]

Типичные свойства	Единицы измерения	Метод испытаний	Значение
Механические характеристики:			
предел прочности при растяжении	МПа	<i>ASTM D882-54 T</i>	29,6
относительное удлинение при разрыве	%	<i>ASTM D882-54 T</i>	400
модуль упругости	МПа	<i>ASTM D882</i>	414
коэффициент трения	—	<i>ASTM D194</i>	0,2
Диэлектрические характеристики:			
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) в диапазоне частот 60–10 ⁸ Гц	—	<i>ASTM D150</i>	2,0
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь)	—	<i>ASTM D150</i>	0,009
поверхностное удельное сопротивление	Ом	<i>ASTM D257</i>	2,0·10 ¹⁷
объемное удельное сопротивление	Ом·см	<i>ASTM D257</i>	> 10 ¹⁵
диэлектрическая прочность	В/мил	<i>ASTM D149</i>	4200

Таблица 11.7. Зависимость проницаемости по отношению к водороду пленок из ПТФЭ марки *Teflon* компании *DuPont* от величины температуры и давления [2]

Градиент давления, кПа	1724			3447			6895		
Температура, °C	–16	25	68	–17	25	67	–18	25	63
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	149	555	1646	143	516	1628	139	520	1436

Примечание. Толщина образца 0,03 мм.
Метод испытаний: методы масс-спектро스코пии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.8. Зависимость проницаемости по отношению к азоту пленок из ПТФЭ марки *Teflon* компании *DuPont* от величины температуры и давления [2]

Градиент давления, кПа	1724			3447			6895		
Температура, °C	–23	25	71	–25	25	70	–23	25	68
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	8,3	68,9	254	7,8	69	253	8,3	68,6	251

Примечание. Толщина образца 0,03 мм. Метод испытаний: методы масс-спектро스코пии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.9. Зависимость проницаемости по отношению к аммиаку пленок из ПТФЭ марки *Teflon* компании *DuPont* от величины температуры и давления [2]

Градиент давления, кПа	965		
Температура, °C	–3	25	63
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	41,2	151	755

Примечание. Толщина образца 0,03 мм. Метод испытаний: методы масс-спектро스코пии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.10. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок из ПТФЭ марки *Teflon* компании *DuPont* от величины температуры и давления [2]

Градиент давления, кПа	1724			3447		
Температура, °C	–17	25	51	–17	25	51
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	46,1	223	471	39,8	222	478

Примечание. Толщина образца 0,03 мм. Метод испытаний: методы масс-спектро스코пии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.11. Зависимость проницаемости по отношению к водороду пленок из ПТФЭ марки *Teflon* компании *DuPont*, наполненного углеродными волокнами, от величины температуры и давления [2]

Градиент давления, кПа	1724			3447			6895		
Температура, °C	–15	25	68	–11	25	67	–14	25	65
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	346	1173	3090	395	1112	2994	365	1077	2906

Примечание. Толщина образца 0,05 мм. Метод испытаний: методы масс-спектро스코пии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.12. Зависимость проницаемости по отношению к азоту пленок из ПТФЭ марки *Teflon* компании *DuPont*, наполненного углеродными волокнами, от величины температуры и давления [2]

Градиент давления, кПа	1724			3447			6895		
Температура, °C	–14	25	68	–17	25	71	–17	25	671
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	21,9	128	462	20,5	133	466	20,5	124	4181

Примечание. Толщина образца 0,05 мм. Метод испытаний: методы масс-спектро스코пии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.13. Проницаемость по отношению к кислороду ПТФЭ марки *Dyneon TF 1750* [4]

Температура, °C	20	40	80
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	255	416	849

Примечание. Толщина образца 0,2 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.14. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) ПТФЭ марки *Dyneon TF 1750* [4]

Температура, °C	20	40	80
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	720	1010	1721

Примечание. Толщина образца: 0,2 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.15. Проницаемость по отношению к азоту ПТФЭ марки *Dyneon TF 1750* [4]

Температура, °C	20	40	80
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	89	165	423

Примечание. Толщина образца 0,2 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.16. Сравнительная характеристика проницаемости по отношению к различным жидкостям, парам и газам обычного ПТФЭ и ПТФЭ марки *Teflon NXT* компании *DuPont* [3]

Проникающее вещество	Толщина образца, мм	Пары		Жидкость		Газ	
		ПТФЭ	Материал марки <i>Teflon NXT</i>	ПТФЭ	Материал марки <i>Teflon NXT</i>	ПТФЭ	Материал марки <i>Teflon NXT</i>
Перхлорэтилен	1	5,5	2	13	4	—	—
	2	1,4	0,1	0,019	0,005	—	—
	4	0,08	0,05	0,006	0	—	—
	5	0,055	0,05	—	—	—	—
Гексан	2	3,4	0,2	23,4	0	—	—
	5	0,045	0,015	—	—	—	—
Метил-этил кетон	2	36,3	23,3	49,4	34,2	—	—
	5	22,6	20,8	35,5	25,2	—	—
Соляная кислота (HCl) (20%-ный раствор)	1	0,4	0,1	—	—	—	—
Гелий	2	—	—	—	—	93	1
	5	—	—	—	—	0,18	0,12

Таблица 11.17. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу) и азоту ПТФЭ марки *Dyneon TFM 1700* [4]

Проникающее вещество	Кислород			Диоксид угле- рода (углеки- слый газ)			Азот		
	20	40	80	20	40	80	20	40	80
Температура, °С	20	40	80	20	40	80	20	40	80
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	178	316	720	487	740	1358	64	129	340

Примечание. Толщина образца 0,2 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.18. Проницаемость по отношению к диоксиду серы, хлороводороду и газообразному хлору ПТФЭ марок *Dyneon TFM 1700* и *TF 1750* [5]

Проникающий газ	Температура, °С	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
		Материал марки <i>TFM 1700</i>	Материал марки <i>TF 1750</i>
Диоксид серы	23	213	314
Хлороводород	54	466	648
Хлор	54	162	324

Таблица 11.19. Проницаемость по отношению к водяным парам ПТФЭ марки *Dyneon TFM 1700* [4]

Температура, °С	20	40	80
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	0,0045	0,0174	0,241

Примечание. Метод испытаний: стандарт *DIN 53122*, часть 2.

Таблица 11.20. Проницаемость по отношению к водяным парам ПТФЭ марки *Dyneon TF 1750* [4].

Температура, °С	20	40	80
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	0,0425	0,022	0,30

Примечание. Метод испытаний: стандарт *DIN 53122*, часть 2.

Таблица 11.21. Проницаемость по отношению к водороду ПТФЭ марки *Dyneon* [6]

Температура, °С	23	100
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	64	162

Примечание. Толщина 0,1 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.22. Проницаемость по отношению к хлороводороду ПТФЭ марки *Dyneon TFM* [6].

Температура, °С	23	100
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	45	117

Примечание. Толщина 0,1 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.23. Проницаемость по отношению к парам различных марок топлива ПТФЭ марки *Dyneon* при температуре 60 °С [7]

Марка топлива	Описание	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)	
		ПТФЭ марки <i>Dyneon TFM</i>	ПТФЭ марки <i>Dyneon</i>
CM15	Содержит 15% метанола	2,2	1,5
CE10	Содержит 10% этанола	1,1	0,8
RFC	Условное топливо C	0,6	0,5

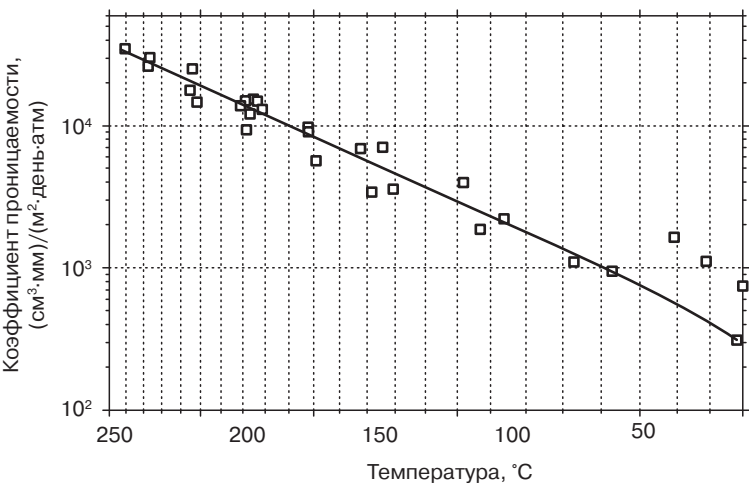


Рис. 11.3. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду серы ПТФЭ от температуры [40]

11.2. Фторированный сополимер этилена и пропилена (сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена)

В том случае, если один из атомов фтора в тетрафторэтилене (ТФЭ) заменить на трифторметильную группу (–CF₃), то получится новый тип мономера, который также может вступать в реакцию полимеризации, — гексафторпропилен (ГФП). В результате проведения реакции сополимеризации с использованием в качестве сомономеров ТФЭ и ГФП получается фторполимер, который называется фторированным сополимером этилена и пропилена (ФЭП, сополимер ТФЭ и ГФП). Количество звеньев ГФП в подобном сополимере обычно составляет 13 %масс. или чуть меньше. Структура подобного сополимера представлена на рис. 11.4. ФЭП имеет CAS-номер 25067-11-2.

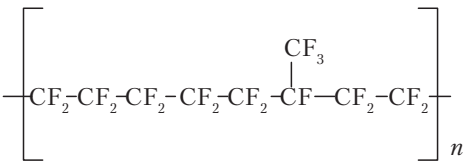


Рис. 11.4. Химическое строение фторированного сополимера этилена и пропилена (ФЭП, сополимера ТФЭ и ГФП)

За счет использования ГФП вдоль длины полимерной цепи появляются своеобразные «неровности» в виде ответвлений. За счет наличия подобных ответвлений существенно снижается степень кристалличности сополимера ФЭП. Так, например, степень кристалличности сополимера ТФЭ и ГФП составляет примерно 70%, в то время как степень кристалличности ПТФЭ составляет 92–98%. В результате этого снижается температура плавления материала. Степень снижения величины температуры плавления сополимера зависит, в первую очередь, от содержания в полимерной цепочке трифторометильных группировок, а во вторую очередь — от величины молекулярной массы полимера. Большинство марок ФЭП имеют температуру плавления примерно 274 °С (525 F), хотя иногда эти сополимеры плавятся и при несколько другой температуре. Однако даже высокомолекулярные марки ФЭП могут плавиться и относительно беспрепятственно течь. Фторированному сополимеру этилена и пропилена присущи такие свойства ПТФЭ, как повышенная химическая стойкость, низкое значение поверхностной энергии, а также хорошие электроизоляционные свойства.

Согласно стандарту *ASTM*, различные марки ФЭП можно классифицировать на несколько типов; в табл. 11.24 представлены характеристики подобных типов сополимеров ТФЭ и ГФП.

Таблица 11.24. Характеристики различных типов ФЭП согласно стандарту *ASTM D2116*.

Характеристика	Тип I	Тип II	Тип III	Тип IV
Показатель текучести расплава, г/10 мин	4,0–12,0	> 12,0	0,8–2,0	2,0–3,9
Температура плавления, °С	260±20	260±20	260±20	260±20
Удельный вес (относительная плотность)	2,12–2,17	2,12–2,17	2,12–2,17	2,12–2,17
Предел прочности при растяжении (при разрыве), при температуре 23 °С, МПа	> 17,3	> 14,5	> 20,7	> 18,7
Относительное удлинение при разрыве, %	> 275	> 275	> 275	> 275
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) (максимальное значение):				
10 ² Гц	2,15	2,15	2,15	2,15
10 ⁶ Гц	2,15	2,15	2,15	2,15
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь) (максимальное значение), %:				
10 ² Гц	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
10 ⁶ Гц	0,0007	0,0009	0,0007	0,0007

Производители и торговые марки: ФЭП марки *Teflon* компании *DuPont*, материал *Dyneon THV*, а также материал *Neoflon* компании *Daikin*.

Сферы применения материала: изготовление изделий с превосходной химической стойкостью, прекрасными диэлектрическими свойствами, эксплуатирующихся в условиях повышенных температур. Снимаемые (защитные) пленки, трубки и тубики, изоляция для кабелей, а также футеровка (оболочки для различных емкостей).

11.2.1. Фторированный сополимер этилена и пропилена марки *Teflon* компании *DuPont*

Все типы пленок, выпускаемых этой компанией, отвечают требованиям ко фторполимерным пленкам, перечисленным в стандарте *ASTM D3368*.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 11.25–11.36 и на рис. 11.5–11.16.

Таблица 11.25. Соотношение типов сополимеров ФЭП согласно стандарту *ASTM D3368* и марок материалов *Teflon* компании *DuPont*

Тип сополимера по стандарту <i>ASTM D3368</i>	Марка материала компании <i>DuPont</i>
Тип I	ФЭП типа <i>A</i>
Тип II, марка 1	ФЭП типа <i>C</i>
Тип II, марка 2	ФЭП типа <i>C-20</i>
Тип III	ФЭП типа <i>L</i>

Таблица 11.26. Свойства пленок из ФЭП типа *A*, *C* и *C-20* марки *Teflon* [8]

Характеристика	Единицы измерения	Фторированный сополимер этилена и пропилена (ФЭП) типа <i>A</i> , <i>C</i> и <i>C-20</i> марки <i>Teflon</i>								Метод испытаний
Толщина пленки	Номер пленки	50	100	200	300	500	750	1000	2000	
Толщина пленки	мкм	12,7	25,4	50,8	76,2	127	190,5	254	508	—
Предел прочности при растяжении	МПа	13,8	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	<i>ASTM D882</i> или <i>D638</i>
Относительное удлинение при разрыве	%	175	200	250	250	250	250	250	250	<i>ASTM D882</i>
Усадка при охлаждении от температуры 200 °С, НЭ	%	±5	±5	±3	±2	±2	±2	±2	±2	—
Усадка при охлаждении от температуры 200 °С, ПН	%	±5	±5	±3	±2	±2	±2	±2	±2	—
Способность к склеиванию, минимальная прочность на отрыв	г/мм ширины	6,7	11,8	29,5	31,5	78,7	78,7	118	—	При использовании адгезива № 68040 компании <i>DuPont</i> , наносимого на листы алюминия <i>Aldine</i> № 1200 (толщина 0,019 дюйма). Испытание на отрыв под углом 180° и со скоростью отрыва 12 дюймов/мин

Таблица 11.27. Свойства пленок из ФЭП типа *L* марки *Teflon* [8]

Характеристика	Единицы измерения	ФЭП типа <i>L</i> марки <i>Teflon</i>										Метод испытаний
Толщина пленки	Номер пленки	500	1000	1500	2000	3000	4500	6000	7500	9000	12 500	
Толщина пленки	мкм	127	254	381	508	762	1143	1524	1905	2286	3175	—
Предел прочности при растяжении	МПа	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	17,2	<i>ASTM D882</i> или <i>D638</i>
Относительное удлинение при разрыве	%	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	<i>ASTM D882</i>
Усадка при охлаждении от температуры 200 °С, НЭ	%	±2	±2	±2	±2	±4	±4	±4	±4	±5	±5	—
Усадка при охлаждении от температуры 200 °С, ПН	%	±2	±2	±2	±2	±4	±4	±4	±4	±5	±5	—

Таблица 11.28. Типичные механические свойства пленок из ФЭП компании *DuPont* [8]

Характеристика*	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	<i>ASTM D882</i>	21	МПа
Относительное удлинение при разрыве	<i>ASTM D882</i>	300	%
Предел текучести	<i>ASTM D882</i>	12	МПа
Модуль упругости	<i>ASTM D882</i>	480	МПа
Напряжения при величине относительного удлинения 5%	<i>ASTM D882</i>	12	МПа
Сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ)	<i>ASTM D2176</i>	10 000	Количество циклов
Прочность при начале разрыва (по Грэйвсу)	<i>ASTM D1004</i>	5,3	Н
Прочность при продолжении разрыва (по Элмендорфу)	<i>ASTM D1922</i>	2,5	Н
Прочность на разрыв под действием внутреннего давления (сопротивление продавливанию)** (по Маллену)	<i>ASTM D774</i>	76	кПа
Плотность	<i>ASTM D1505</i>	2150	кг/м ³
Кинетический коэффициент трения (пленка/стальная поверхность)	<i>ASTM D1894</i>	0,3	—

* Если иного не указано, то при испытаниях использовалась пленка номером 200 (толщина 50,8 мкм).

** Использовалась пленка номером 100 (толщина 25,4 мкм).

Таблица 11.29. Типичные теплофизические свойства пленок из ФЭП компании *DuPont* [8]

Характеристика*	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения
Температура плавления	<i>ASTM D3418</i> (ДТА)	260–280	°C
Максимальная температура эксплуатации, при которой материал может использоваться бесконечно долго	—	205 °C	400 F
Температура, при которой прочность достигает нулевого значения	**	255	°C
Коэффициент теплопроводности	—	0,195	Вт/(м·К)
Коэффициент линейного термического расширения	<i>ASTM D696</i>	$9,4 \cdot 10^{-5}$	—
Класс горючести (огнестойкости)	<i>ANSI/UL</i>	94 VTM-0	—
Кислородный индекс	<i>ASTM D2863</i>	95	%
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 150 °C (302 F), в течение 30 мин, НЭ	—	0,7	%, относительное удлинение
ПН	—	2,2	%, усадка материала в изделии

* Если иного не указано, то при испытаниях использовалась пленка номером 200 (толщина 50,8 мкм).
 ** Температура, при которой пленка может выдерживать нагрузку в 0,14 МПа (20 фунт/дюйм²) в течение 5 секунд.

Таблица 11.30. Типичные диэлектрические свойства пленок из ФЭП компании *DuPont* [8]

Характеристика	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения
Диэлектрическая прочность (электрод размером 6,4 мм (0,25 дюйма), воздушная атмосфера, 60 Гц)	<i>ASTM D149</i>	260	кВ/мм
Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость), 1 кГц	<i>ASTM D150</i>	2,0	—
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь), 1 кГц	<i>ASTM D150</i>	0,0002	—
Объемное удельное сопротивление	<i>ASTM D257</i>	$1 \cdot 10^{18}$	Ом·м
Поверхностное удельное сопротивление	<i>ASTM D257</i>	$1 \cdot 10^{16}$	Ом
Поверхностное сопротивление дуги (дугостойкость)	<i>ASTM D495</i>	> 165	с

Примечание. Толщина пленки 25 мкм.

Таблица 11.31. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу), водороду, азоту и кислороду пленок из фторированного сополимера этилена и пропилена (ФЭП) компании *DuPont* при температуре 25 °C [9]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Диоксид углерода (углекислый газ)	648
Водород	853
Азот	125
Кислород	290

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*. Толщина пленки 25 мкм.

Таблица 11.32. Проницаемость по отношению к парам различных жидкостей пленок из ФЭП компании *DuPont* [10]

Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)		
Температура, °C	23	35	50
Уксусная кислота	—	0,165	—
Ацетон	0,051	0,374	1,295
Ацетофенон	0,185	—	—
Бензол	0,059	0,252	—
н-Бутиловый эфир	0,031	—	0,256
Четыреххлористый углерод	0,043	0,122	—
Декан	0,283	—	0,406
Фреон-12 (<i>Freon</i> 12)	9,4	—	—
Лимонен	0,067	—	0,138
Этил ацетат	0,024	0,303	1,142
Этанол	0,043	0,272	—
Дымящая (кипящая) азотная кислота	5,6	—	—
Гексан	—	0,224	—
Соляная кислота (20%-ный раствор)	< 0,004	—	—
Метанол	—	—	2,209
Пиперидин	0,016	—	—
Гидравлическая жидкость <i>Skydrel</i>	0,020	—	—
Гидроксид натрия (50%-ный раствор)	1,6·10 ⁻⁵	—	—
Соляная кислота (98%-ный раствор)	3,1·10 ⁻⁶	—	—
Толуол	0,146	—	1,154
Вода	0,035	0,177	0,350

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM E-96-53 T*.

Таблица 11.33. Зависимость проницаемости по отношению к водороду пленок из ФЭП марки *Teflon* компании *DuPont* от величины температуры и давления [2]

Температура, °C	–15	25	68	–13	25	67	–16	25	67
Градиент давления, кПа	1724			3447			6895		
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	79,3	386	1637	84,4	381	1550	76,8	385	1576

Примечание. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.34. Зависимость проницаемости по отношению к азоту пленок из ФЭП марки *Teflon* компании *DuPont* от величины температуры и давления [2]

Температура, °C	−9	25	71	−7	25	66	−5	25	68
Градиент давления, кПа	1724			3447			6895		
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	4,4	33,3	332	4,9	33,8	337	5,6	33,7	333

Примечание. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.35. Зависимость проницаемости по отношению к аммиаку пленок из ФЭП марки *Teflon* компании *DuPont* от величины температуры и давления [2]

Температура, °C	0	25	66
Градиент давления, кПа	965	1724	3447
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	29	101	552

Примечание. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.36. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок ФЭП марки *Teflon* компании *DuPont* от величины температуры и давления [2]

Температура, °C	−16	25	52	−16	25	53
Градиент давления, кПа	1724			3447		
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	9,1	116	452	9	101	465

Примечание. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

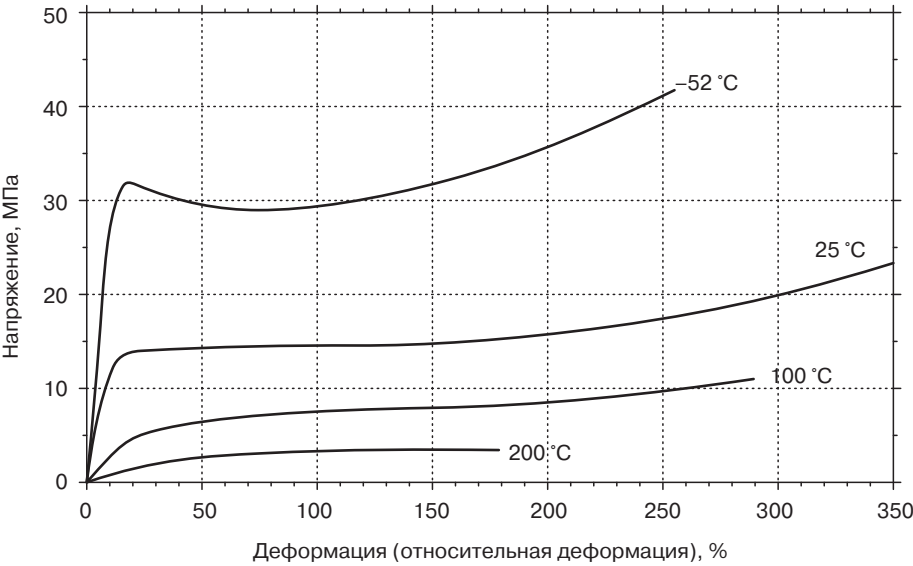


Рис. 11.5. Кривая зависимости напряжения от деформации (деформационная кривая) для пленок из ФЭП компании *DuPont* при различных значениях температуры [8]

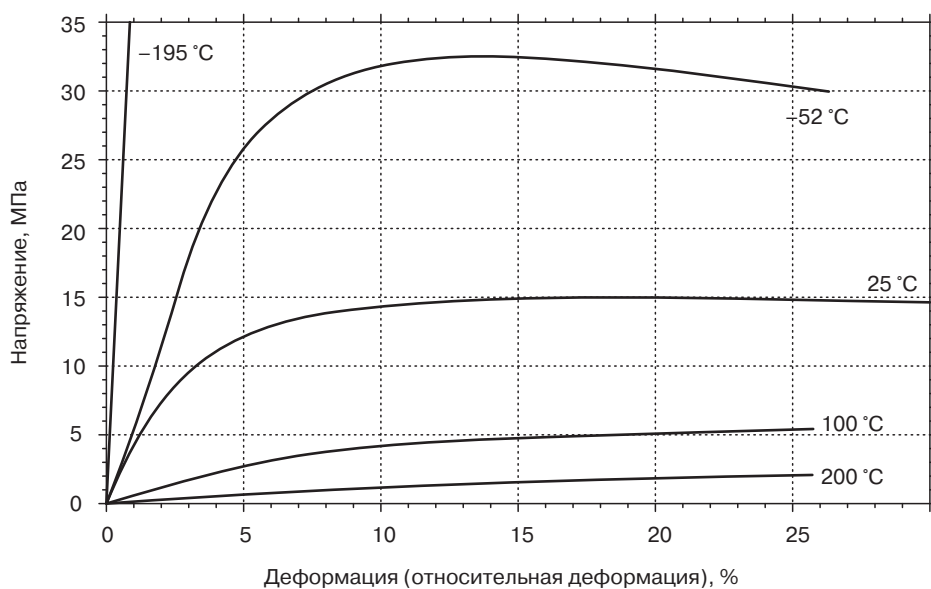


Рис. 11.6. Кривая зависимости напряжения от деформации (деформационная кривая) для пленок из ФЭП компании *DuPont* при различных значениях температуры и при низких значениях деформации [8]

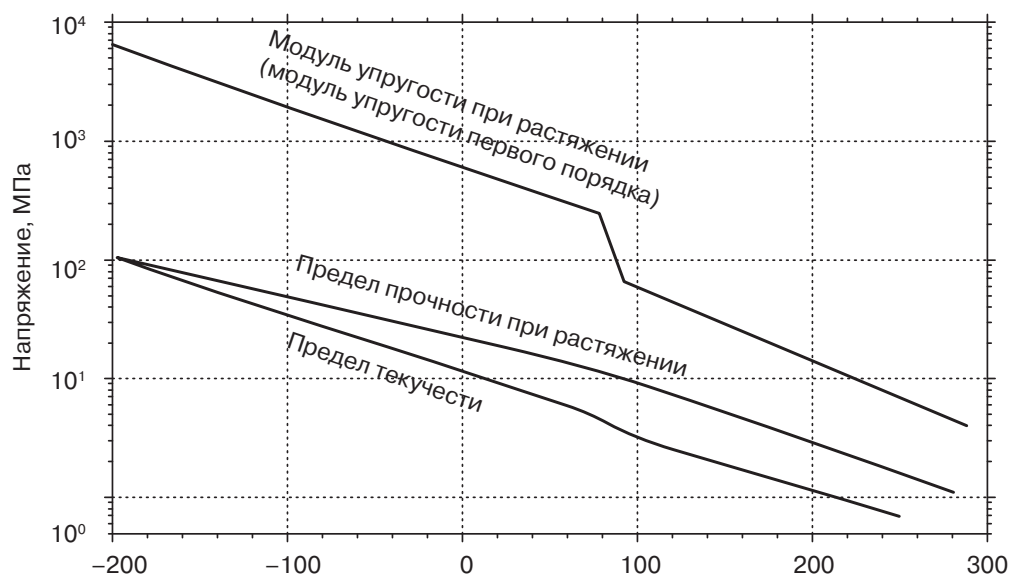


Рис. 11.7. Зависимость механических характеристик при растяжении пленок из ФЭП компании *DuPont* от температуры [8]

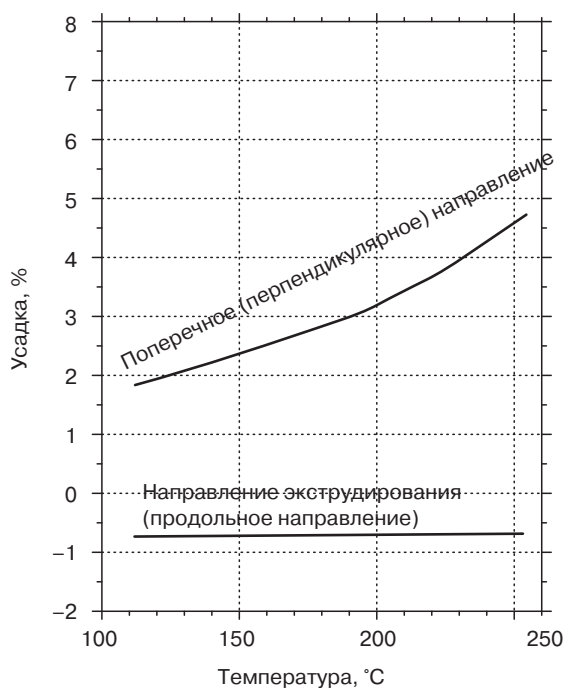


Рис. 11.8. Зависимость величины усадки пленок из ФЭП марки 100А компании *DuPont* от температуры [8]

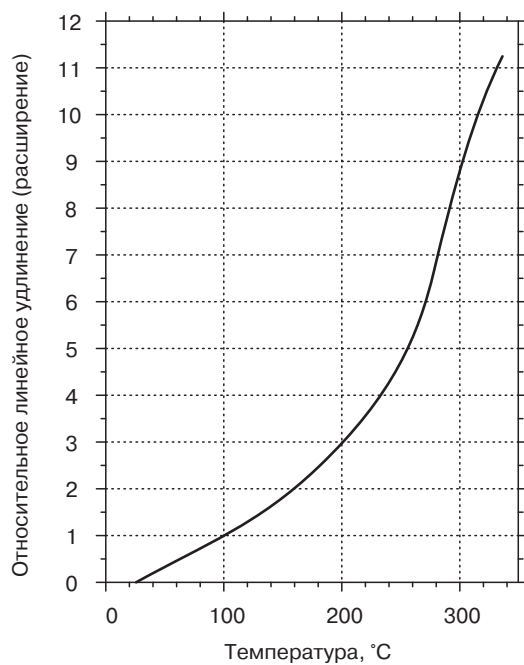


Рис. 11.9. Зависимость величины относительного линейного удлинения (расширения) пленок из ФЭП компании *DuPont* от температуры [8]

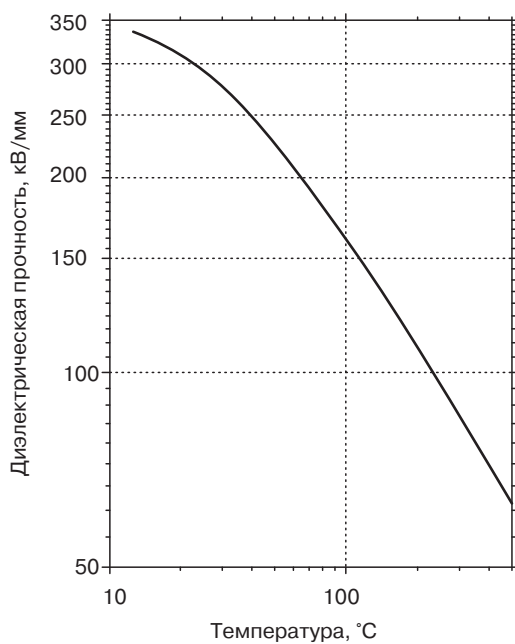


Рис. 11.10. Зависимость величины диэлектрической прочности пленок из ФЭП компании *DuPont* от температуры [8]

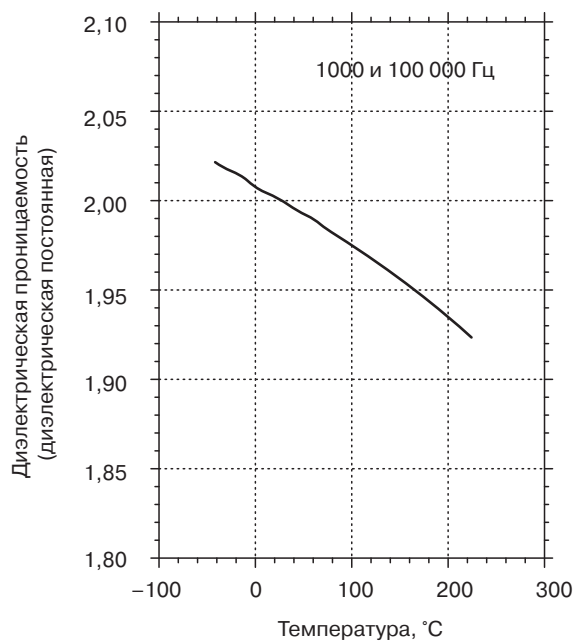


Рис. 11.11. Зависимость величины диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) пленок из ФЭП компании *DuPont* от частоты при температуре 25 °C [8]

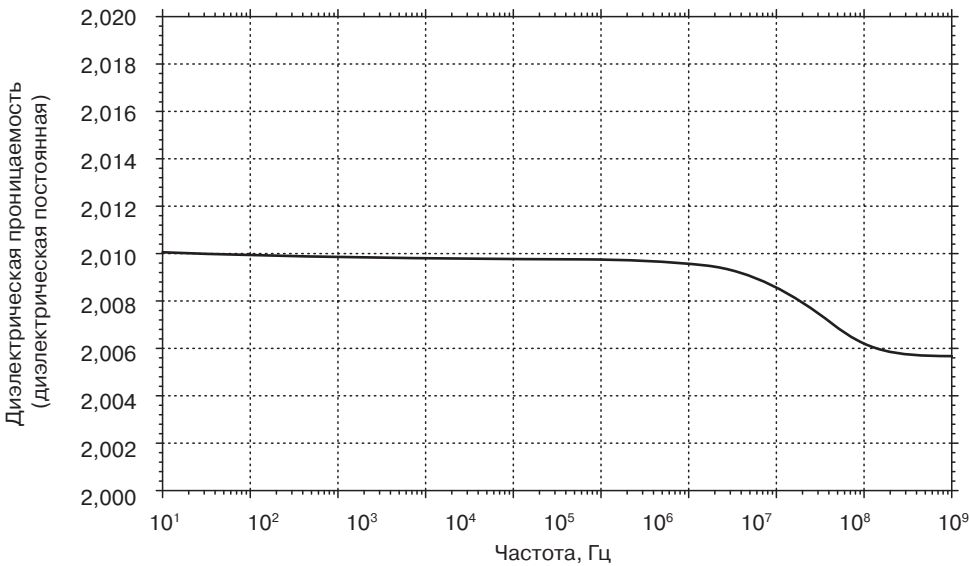


Рис. 11.12. Зависимость величины диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) пленок из ФЭП компании *DuPont* от частоты при температуре 25 °С [8]

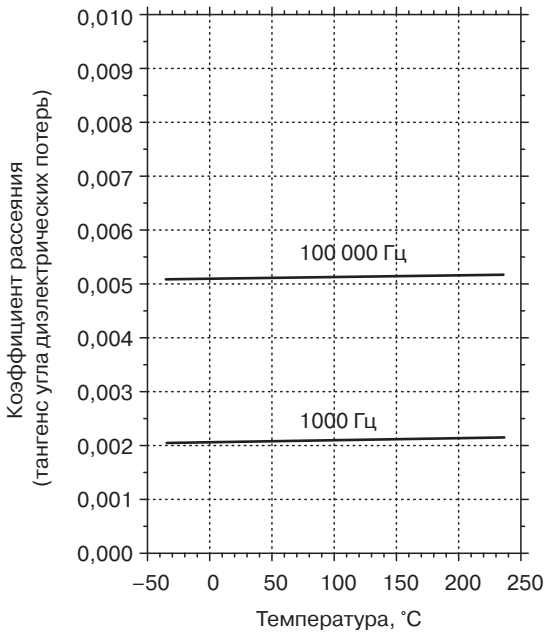


Рис. 11.13. Зависимость величины коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) пленок из ФЭП компании *DuPont* от температуры [8]

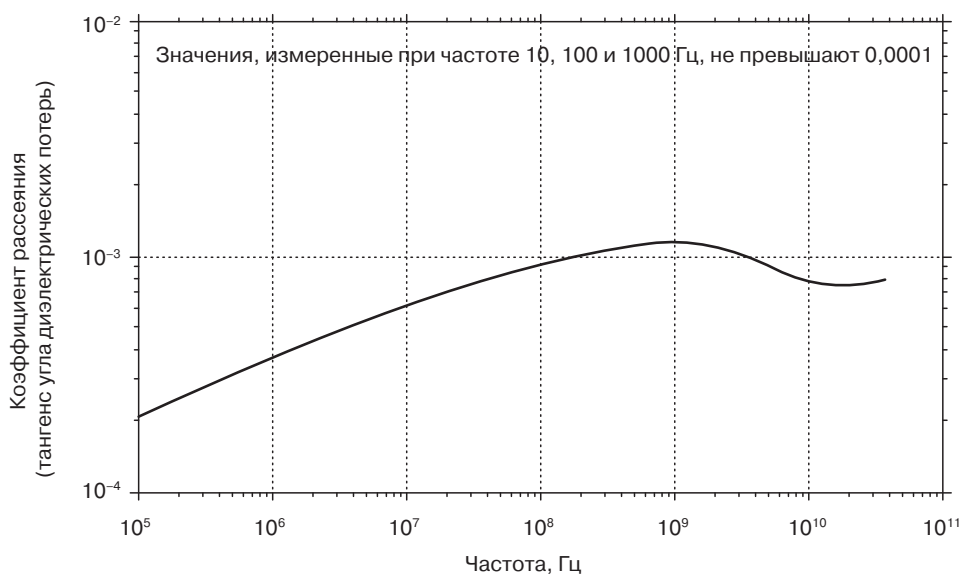


Рис. 11.14. Зависимость величины коэффициента рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь) пленок из ФЭП компании *DuPont* от частоты при температуре 25 °С [8]

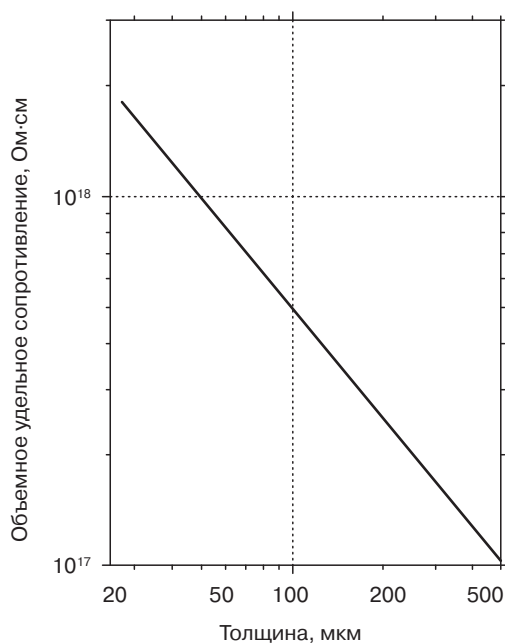


Рис. 11.15. Зависимость величины объемного удельного сопротивления пленок из ФЭП компании *DuPont* от толщины пленки при температуре 175 °С [8]

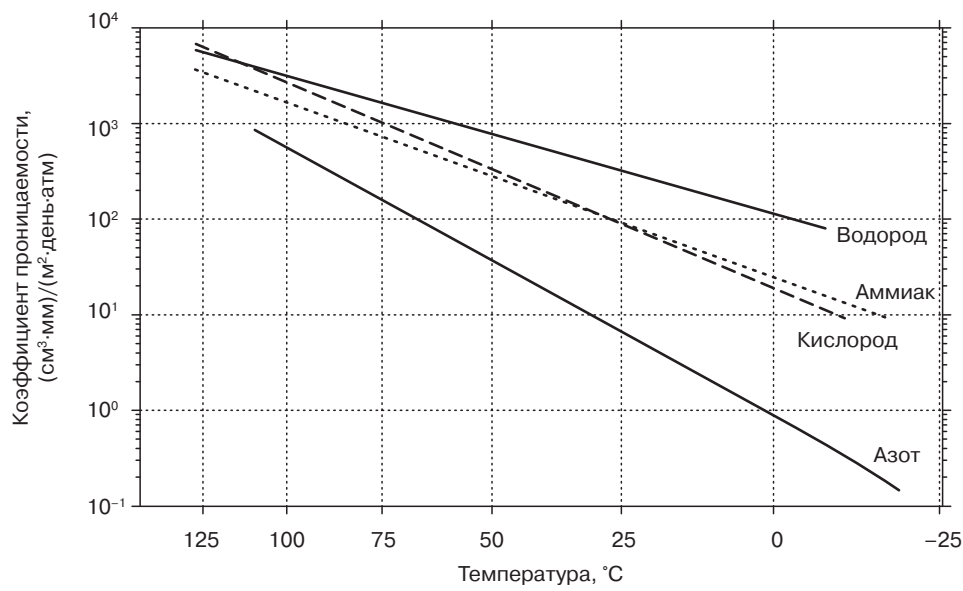


Рис. 11.16. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам пленок из ФЭП марки *Teflon* компании *DuPont* от температуры [9]

11.2.2. Фторированный сополимер этилена и пропилена марки Neoflon компании Daikin

Общие характеристики материалов этой марки представлены в табл. 11.37 и 11.38. Дополнительная информация представлена на рис. 11.17.

Таблица 11.37. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из ФЭП марки *Neoflon* компании *Daikin* при температуре 25 $^{\circ}\text{C}$ [11]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)
Азот	104
Кислород	320
Диоксид углерода (углекислый газ)	838
Метан	57
Этан	29
Пропан	10
Этилен	41

Таблица 11.38. Проницаемость по отношению к парам различных марок топлива ФЭП марки *Dyneon* при температуре 60 $^{\circ}\text{C}$ [7]

Марка топлива	Описание	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)
CM15	Содержит 15% метанола	1,3
CE10	Содержит 10% этанола	0,6
RFC	Условное топливо C	0,3

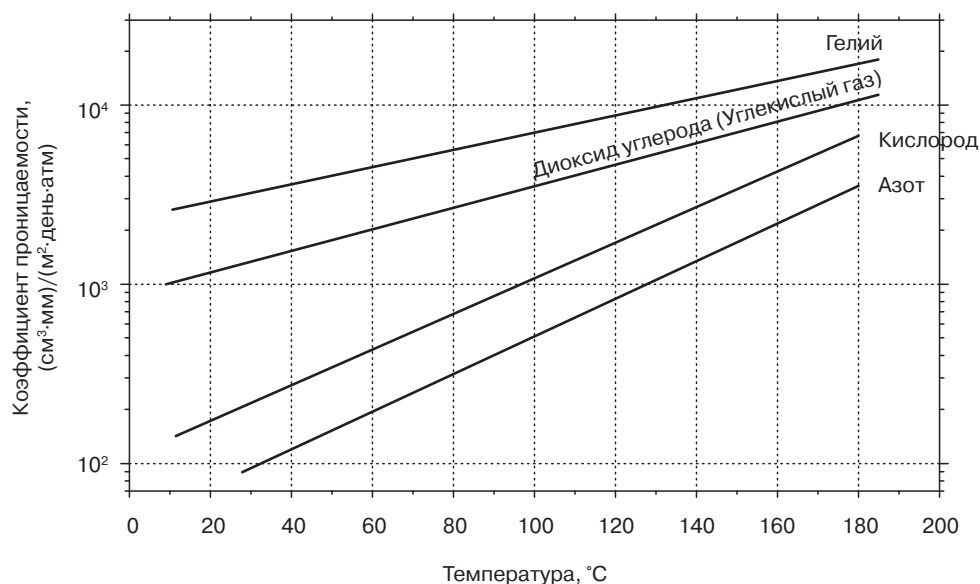


Рис. 11.17. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам пленок из ФЭП марки Neoflon компании Daikin от температуры [10]

11.2.3. Общие свойства фторированного сополимера этилена и пропилена

Свойства этого материала представлены на рис. 11.18 и 11.19.

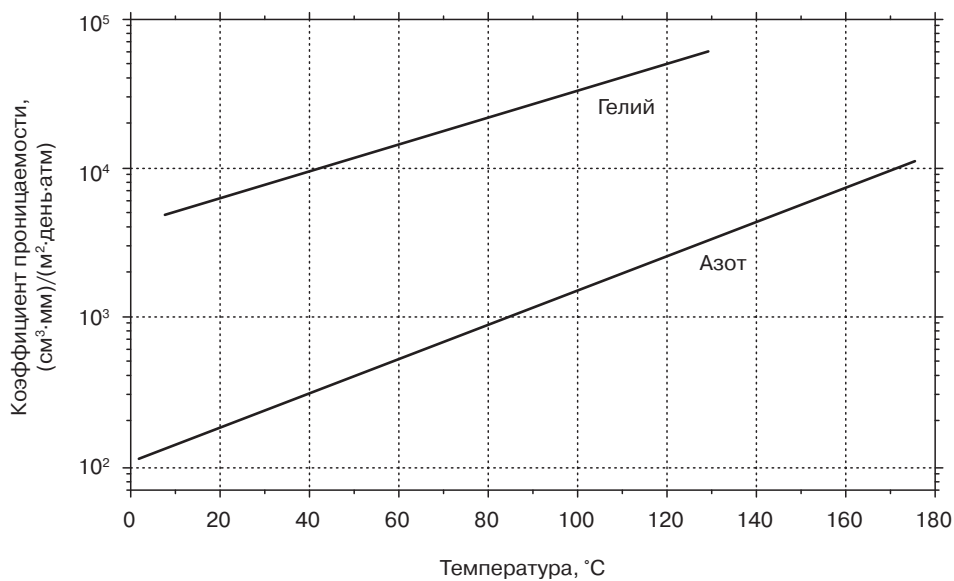


Рис. 11.18. Зависимость проницаемости по отношению к азоту и гелию ФЭП от температуры

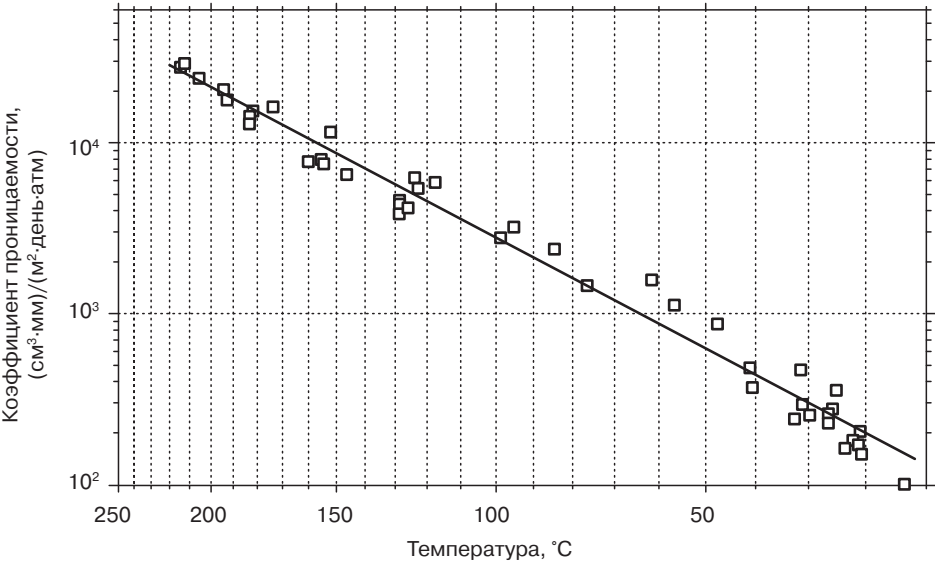


Рис. 11.19. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду серы ФЭП от температуры [40]

11.3. Полиперфтороалкоксиалканы (сополимеры тетрафторэтилена и перфторированных алкилвиниловых эфиров)

В том случае, если внести более существенные изменения в химическое строение боковых заместителей по сравнению с мономером, который был использован при получении ФЭП, то можно получить полимерную цепочку с перфторалкоксильными (ПФА) боковыми заместителями. Подобный заместитель можно охарактеризовать общей формулой $-O-R_f$, где R_f — полностью фторированный углеводородный заместитель, содержащий любое количество атомов углерода. Наиболее часто используемым на практике сомономером является мономер с перфторпропиловым заместителем, химическое строение которого можно представить как $-O-CF_2-CF_2-CF_3$. Однако иногда в промышленности используются и другие сомономеры, некоторые из них представлены в табл. 11.39.

Таблица 11.39. Сомономеры, использующиеся при производстве сополимеров тетрафторэтилена и перфторированного алкилвинилового эфира

Сомономер	Структура
Перфторометил виниловый эфир (МВЭ)	$CF_2=CF-O-CF_3$
Перфторэтил виниловый эфир (ЭВЭ)	$CF_2=CF-O-CF_2-CF_3$
Перфторопропил виниловый эфир (ПВЭ)	$CF_2=CF-O-CF_2-CF_2-CF_3$

Полимеры на основе перфторопропилвинилового эфира (фторированный пропиловиниловый эфир, ПВЭ) называются сополимерами тетрафторэтилена и перфторированного алкилвинилового эфира. В таких сополимерах обычно содержится 3,5% или даже меньше звеньев

фторированный алкилвинилового эфира. В том случае, если в качестве сомономера используется МФА, то полимер будет иметь названия ПМФА (сополимер тетрафторэтилена и перфторированного метилвинилового эфира). Структура сополимера тетрафторэтилена и перфторированного пропилвинилового эфира (ППФА) представлена на рис. 11.20. Сополимер ППФА, при получении которого в качестве сомономера использовался перфторированный пропилвиниловый эфир, имеет CAS-номер 26655-00-5.

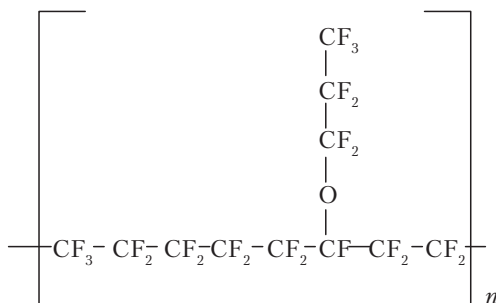


Рис. 11.20. Химическое строение сополимера тетрафторэтилена и ППФА

Наличие больших по размерам боковых заместителей приводит к значительному снижению степени кристалличности материала. Температура плавления подобных сополимеров в большинстве случаев составляет от 305 до 310 °С (581–590 F), в зависимости от молекулярной массы сополимера. Изделия из подобных сополимеров могут длительное время эксплуатироваться при температурах из диапазона от –240 до 260 °С. Вязкость расплава подобных сополимеров также в значительной степени зависит от величины их молекулярной массы. Поскольку сополимер тетрафторэтилена и перфторированного пропилвинилового эфира также является перфторированным полимером (фторопластом), как и ФЭП, то он также обладает повышенной химической стойкостью, характеризуется низким значением поверхностной энергии, а также обладает хорошими электроизоляционными свойствами. На материал практически не оказывают воздействие факторы окружающей среды, а поэтому он может легко эксплуатироваться в условиях прямого воздействия атмосферных факторов. Пленки из сополимера ППФА являются прозрачными, термопластичными пленками, которые могут легко подвергаться термосвариванию, термоформованию, вакуум-формованию, термосклеиванию, сварке, металлизации, ламинированию, а также могут использоваться в качестве высокоэффективного клея-расплава.

Сополимеры ПМФА и ППФА марки *Hyflon* компании *Solvay Solexis* являются полностью фторированными (перфторированными), частично кристаллизующимися (полукристаллическими) фторполимерами, которые могут относительно легко перерабатываться в расплаве. Сополимер ППФА марки *Hyflon* относится к группе сополимеров такого рода, которые характеризуются более низким значением температуры плавления по сравнению со стандартными марками сополимера ППФА и ППФА.

В стандарте *ASTM D3307-10* представлена классификация фторопластов на основе ППФА, которые могут перерабатываться в изделия методами литья под давлением и экструзии, а также приведены характеристики различных типов ППФА. Показатели свойств некоторых типов ППФА представлены в табл. 11.40.

Таблица 11.40. Характеристики различных типов сополимеров тетрафторэтилена и ППФА согласно стандарту *ASTM D3307*

Характеристика	Тип I	Тип II	Тип III
Показатель текучести расплава (ПТР), г/10 мин	7–18	1–3	3–7
Температура плавления, °С	> 300	> 300	> 300
Удельный вес (относительная плотность)	2,12–2,17	2,12–2,17	2,12–2,17
Предел прочности при растяжении (при разрыве), при температуре 23 °С, МПа	> 20,68	> 26,20	> 20,68
Относительное удлинение при разрыве, %	> 275	> 300	> 275
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) (максимальное значение):			
10 ² Гц	2,2	2,2	2,2
10 ⁶ Гц	2,2	2,2	2,2
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь) (максимальное значение), %:			
10 ² Гц	0,0003	0,0003	0,0003
10 ⁶ Гц	0,0005	0,0005	0,0005

Производители и торговые марки: материал *Teflon* компании *DuPont*; материал *Hyflon* компании *Solvay Solexis*; материал *Dyneon* компании *3M*; а также материалы компании *Daikin*.
 Сферы применения материала: уплотнительные элементы и покрытия на перерабатывающее оборудование, футеровка и внутренняя оболочка различных сосудов, емкостей и корпусов, высококачественные емкости для хранения и транспортировки химических реагентов, элементы скважин, применяемые в достаточно агрессивных средах при добыче нефти и газа.

11.3.1. ППФА (перфтороалкоксиалкан, сополимер тетрафторэтилена и перфторированного пропилвинилового эфира)

Характеристики подобных материалов приведены в табл. 11.41–11.47. Некоторые характеристики материалов представлены на рис. 11.21 и 11.22.

Таблица 11.41. Типичные свойства пленок из сополимера тетрафторэтилена и ППФА компании *DuPont* [12]

Характеристика	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения (Международной системы единиц СИ)
Механические свойства:			
предел прочности (максимальная величина напряжений)	<i>ASTM D882</i>	21	Н/мм ²
относительное удлинение при разрыве	<i>ASTM D882</i>	300	%
предел текучести	<i>ASTM D882</i>	12	МПа
модуль упругости	<i>ASTM D882</i>	480	МПа
ударная вязкость	Метод пневматического испытания компании <i>DuPont</i>	6,2·10 ⁴	(кг·см)/мкм
Сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ)	<i>ASTM D2176</i>	100 000	количество циклов

Таблица 11.41, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения (Международной системы единиц СИ)
Прочность при начале разрыва (по Грэйвсу)	ASTM D1004	4,90	Н
Прочность при продолжении разрыва (по Элмендорфу)	ASTM D1922	0,74	Н
Теплофизические (термические) свойства:			
температура плавления	ASTM D3418 (ДТА)	302–310	°С
коэффициент теплопроводности	Измерения на приборе Cenco-Fitch	0,195	Вт/(м·К)
удельная теплоемкость	—	1172	Дж/(кг·К)
стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 150 °С, в течение 30 мин, НЭ	—	1	%, усадка материала
стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 150 °С, в течение 30 мин, ПН	—	1	%, усадка материала
кислородный индекс	ASTM D2863	95	%
Диэлектрические характеристики:			
диэлектрическая прочность мгновенная (за короткий промежуток времени), в воздушной атмосфере, при температуре 23 °С, диаметр электрода 6,35 мм, радиус 0,79 мм, частота 60 Гц, скорость нарастания напряжения 500 В/с, толщина пленки 0,025 мм	ASTM D149, метод А	260	кВ/мм
диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость), при температуре 25 °С, в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц	ASTM D150	2,0	—
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь), при температуре 25 °С, в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц	ASTM D150	0,0002–0,0007	—
объемное удельное сопротивление, в диапазоне температур от –40 до 240 °С	ASTM D257	> 1·10 ¹⁷	Ом·см
Другие свойства			
плотность	ASTM D1505	2,150	г/см ³
кинетический коэффициент трения (пленка/стальная поверхность)	ASTM D1894	0,1–0,3	—
показатель преломления	ASTM D542	1,350	—
светопропускание (по отношению к солнечному свету)	ASTM E424	96	%

Таблица 11.42. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу), азоту и кислороду пленок из фторированного сополимера ППФА марки *Teflon* компании *DuPont* при температуре 25 °С [13]

Проницающее вещество	Диоксид углерода (углекислый газ)	Азот	Кислород
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	700	100	335

Примечание. Толщина образца 0,05 мм. Метод испытаний: стандарт ASTM D1434.

Таблица 11.43. Проницаемость по отношению к кислороду, R22 и хлору фторированного сополимера ППФА марки *Hyflon PFA 420* компании *Solvay Solexis*

Проникающее вещество	Кислород				R22	Хлор
Толщина пленки, мм	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7
Температура, °C	23	23	40	50	10	50
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	380	280	450	570	40	625

Примечание. Метод испытаний: метод Шведского института исследования коррозии (*Swedish Corrosion Institute*).

Таблица 11.44. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу) и азоту сополимера ППФА марки *Dyneon 6510 N* [4]

Проникающее вещество	Кислород			Диоксид углерода (углекислый газ)			Азот		
Температура, °C	20	40	80	20	40	80	20	40	80
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	277	497	1530	876	1276	2978	80	204	484

Примечание. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2. Толщина образца 0,1 мм.

Таблица 11.45. Проницаемость по отношению к водяным парам сополимера ППФА марки *Dyneon 6510 N* [4]

Температура, °C	20	40	80
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	0,002	0,102	1,23

Примечание. Метод испытаний: стандарт *DIN 53122*, часть 2.

Таблица 11.46. Проницаемость по отношению к хлороводороду сополимера ППФА марки *Dyneon* [6]

Температура, °C	23	100
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	16	142

Примечание. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2. Толщина 0,1 мм.

Таблица 11.47. Проницаемость по отношению к различным растворителям сополимера ППФА марки *Hyflon* компании *Solvay Solexis* при температуре 50 °C [14]

Растворитель	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Гексан	0,904
Метиленхлорид	13,010
Диметилацетамид	0,120
Метанол	1,595

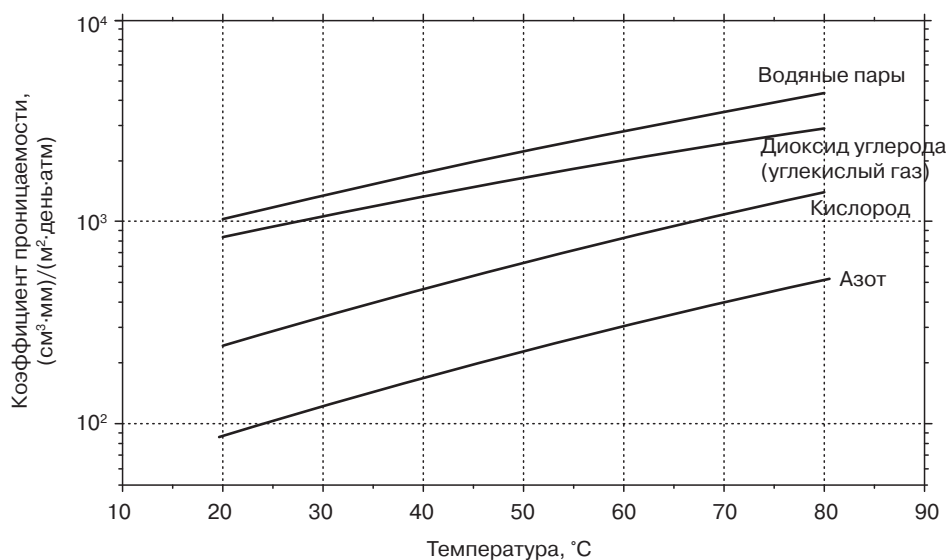


Рис. 11.21. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам сополимера тетрафторэтилена и ППФА марки *Hyflon* компании *Solvay Solexis* от температуры [41]

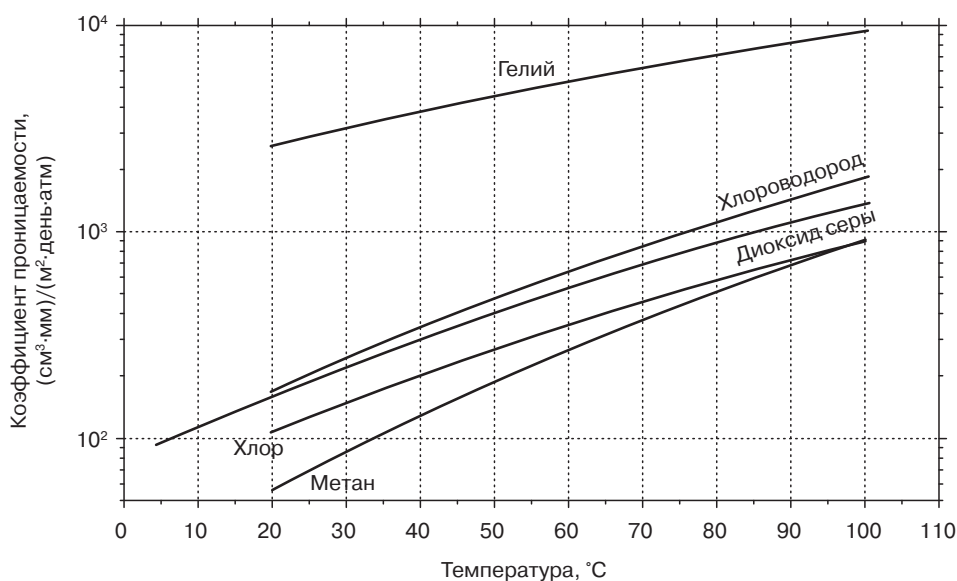


Рис. 11.22. Зависимость проницаемости по отношению к некоторым другим газам сополимера тетрафторэтилена и ППФА марки *Hyflon* компании *Solvay Solexis* от температуры [13]

11.3.2. ПМФА (перфтороалкоксиалкан, сополимер тетрафторэтилена и перфторированного метилвинилового эфира)

Общие характеристики материалов этого типа представлены в таблицах 11.48 и 11.49. Дополнительная информация представлена на рис. 11.23.

Таблица 11.48. Скорость проникновения паров различных жидкостей через сополимер тетрафторэтилена и ПМФА марки *Hyflon* компании *Solvay Solexis* [15]

Химическое соединение	<i>T</i> , °C	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Ацетон	30	< 0,3*
	50	1,6
Метанол	30	< 0,3*
	50	0,8
Толуол	30	< 0,3*
	50	0,5
	80	8,4
Гипохлорит натрия (5%-ный раствор)	70	2,0
Серная кислота (96%-ный раствор)	23	< 0,3**
Соляная кислота (хлороводород) (37%-ный водный раствор)	23	0,1
Серная кислота (96%-ный водный раствор)	23	< 0,001***

* Не было зарегистрировано проникновения вещества после 1000 ч испытания образцов толщиной 0,15 мм.
** Не было зарегистрировано проникновения вещества после 2000 ч испытания образцов толщиной 0,3 мм.
*** Не было зарегистрировано проникновения вещества после 1000 ч испытания образцов толщиной 0,3 мм.

Таблица 11.49. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду, R22 и хлору фторированного сополимера тетрафторэтилена и ПМФА марки *Hyflon MFA 620* компании *Solvay Solexis* от температуры [16]

Толщина пленки (образца), мм	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7
Проникающее вещество	Кислород	Кислород	Кислород	Кислород	R22	Хлор
Температура, °C	23	23	40	50	10	50
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	300	270	380	540	36	567

Метод испытаний: метод Шведского института исследования коррозии (*Swedish Corrosion Institute*).

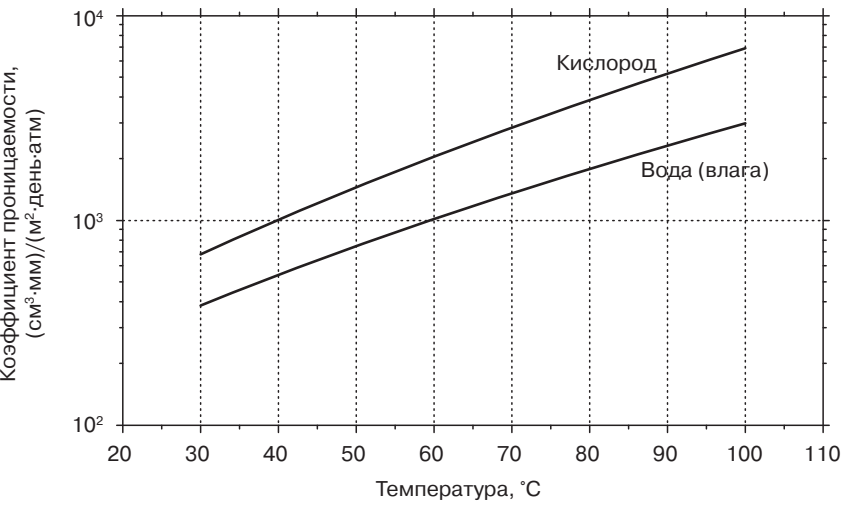


Рис. 11.23. Проницаемость по отношению к кислороду и влаге (воде) сополимера ПМФА марки *Hyflon* компании *Solvay Solexis* [13]

11.4. Аморфный фторполимер марки *Teflon AF*

Перфторированный полимер, производимый компанией *DuPont* и реализуемый под торговой маркой *Teflon AF*, характеризуется практически нулевой степенью кристалличности, а поэтому в названии этой марки и используются символы *AF* (аморфный фторполимер,). Материал представляет собой сополимер, который получается в результате использования в качестве сомономеров 2,2-бистрифторометил-4,5-дифторо-1,3-диоксозола и тетрафторэтилена (ТФЭ). Структура аморфного фторопласта марки *Teflon AF* представлена на рис. 11.24.

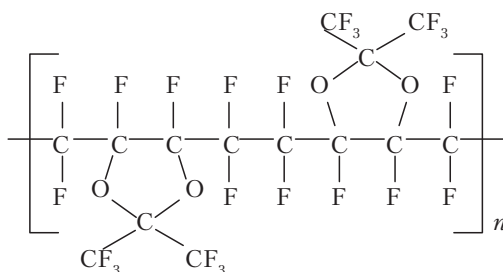


Рис. 11.24. Химическое строение аморфного фторопласта марки *Teflon AF*

Аморфные фторполимеры марки *Teflon AF* по некоторым характеристикам напоминают сополимеры тетрафторэтилена ПТФЭ марки *Teflon*, однако одновременно обладают также и рядом уникальных свойств.

1. Материалы являются истинными аморфными фторопластами.
2. Аморфные фторопласты характеризуются более низким значением коэффициента трения по сравнению с сополимерами тетрафторэтилена и ППФА и ПТФЭ марки *Teflon*.
3. Аморфные фторполимеры характеризуются превосходными механическими и физическими характеристиками, а изделия из них могут длительное время эксплуатироваться при температуре вплоть до 300 °C (572 F).
4. Аморфный фторопласт характеризуется превосходным светопропусканием как по отношению к ультрафиолетовому (УФ), так и по отношению некоторой части ИК-излучения.
5. Очень низкое значение коэффициента преломления.
6. Аморфный фторполимер обладает минимальным значением диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) по сравнению со всеми другими пластмассами даже при значениях частоты в несколько гигагерц.
7. Материал в очень ограниченной степени растворяется лишь в некоторых перфторированных растворителях.

Свойства аморфного фторполимера марки *Teflon AF* могут в некоторой степени корректироваться, в результате чего материал может приобретать способность к растворению в некоторых перфторированных растворителях, но при этом материал все равно остается химически стойким по отношению к действию всех других растворителей и химических реагентов. Обычно растворимость таких полимеров составляет всего 3–15 %масс., однако методом полива из раствора из подобного фторопласта можно получать чрезвычайно тонкие пленки и покрытия субмикронной толщины.

Производители и торговые марки: материал *Teflon AF* компании *DuPont*.

Сферы применения материала. В настоящее время учеными прорабатываются все аспекты и оценивается возможность применения подобных марок фторопластов при получении оболочек для оптических волокон, в сфере фотолитографии, а также в качестве диэлектрического материала для сферы электроники, в частности при производстве высокоскоростных компьютеров нового поколения.

Характеристики материалов подобного рода представлены в табл. 11.50–11.52 и на рис. 11.25–11.28.

Таблица 11.50. Типичные свойства аморфных фторопластов марки *Teflon AF* [17].

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Марка полимерного материала	
			1600	2400
Механические свойства:				
предел текучести, при температуре 23 °С	ASTM D638	МПа	27,4±1,0	26,4±1,9
предел текучести, при температуре 150 °С		МПа	6,7±5,9	—
предел текучести, при температуре 220 °С		МПа	—	8,7±4,0
предел прочности при растяжении, при температуре 23 °С		МПа	26,9±1,5	26,4±1,9
предел прочности при растяжении, при температуре 150 °С		МПа	7,7±6,1	—
предел прочности при растяжении, при температуре 220 °С		МПа	—	4,2±1,8
относительное удлинение при разрыве, при температуре 23 °С		%	17,1±5,0	7,9±2,3
относительное удлинение при разрыве, при температуре 150 °С		%	89,3±13,1	—
относительное удлинение при разрыве, при температуре 220 °С		%	—	8,4±4,1
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)		ГПа	1,6	1,5
Модуль упругости при изгибе (модуль упругости второго порядка), при температуре 23 °С	ASTM D790	ГПа	1,8±0,1	1,6±0,1
модуль упругости при изгибе (модуль упругости второго порядка), при температуре 150 °С		ГПа	1,0±0,1	0,7±0,1
твердость по Роквеллу, при температуре 23 °С	ASTM D785	—	103	97,5
твердость по Шору, при температуре 23 °С	ASTM D1706	шкала D	77	75
твердость по Шору, при температуре 150 °С	ASTM D1706	шкала D	70	—
твердость по Шору, при температуре 220 °С	ASTM D1706	шкала D	—	65
температура стеклования (T _{ст})	ASTM D3418	°С	160	240
удельный вес (относительная плотность)	ASTM D792	—	1,78	1,67
Диэлектрические характеристики:				
диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость)	ASTM D150	—	1,93	1,90
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь)	ASTM D150	—	0,0001–0,0002	0,0001–0,0003
диэлектрическая прочность	ASTM D149	кВ/0,1 мм	2,1	1,9
Оптические свойства:				
коэффициент светопропускания	ASTM D1003	%	> 95	> 95
показатель преломления	ASTM D542	—	1,31	1,29

Таблица 11.51. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из аморфного фторопласта марки *Teflon AF 2400* компании *DuPont*, полученных методом полива из раствора [18] и методом экструзии из расплава [19]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
	Пленка, полученная методом полива из раствора	Пленка, полученная методом формования из расплава
Диоксид углерода (углекислый газ)	256 090	183 859
Гелий	236 391	177 293
Водород	223 258	144 461
Кислород	105 062	65 007
Азот	51 218	32 175
Метан	39 398	22 326
Этан	24 296	11 820

Таблица 11.52. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из аморфного фторопласта марки *Teflon AF* компании *DuPont* [17]

Проникающий газ	Марка аморфного фторопласта <i>AF</i>	
	1600	2400
	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
Вода	74 988	264 363
Кислород	22 326	65 007
Азот	8536	32 175
Диоксид углерода (углекислый газ)	—	183 859

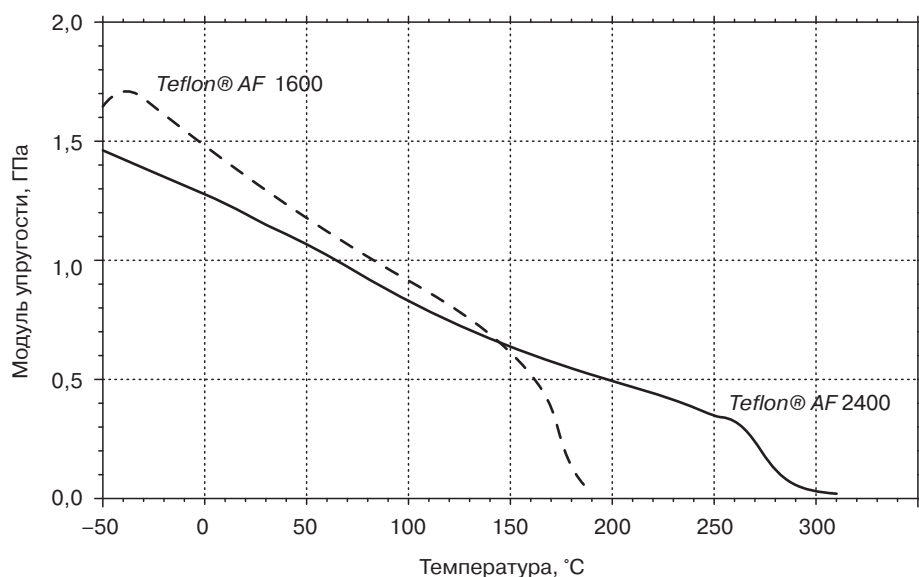


Рис. 11.25. Зависимость величины модуля упругости пленок из аморфного фторопласта марки *Teflon AF* компании *DuPont* от температуры

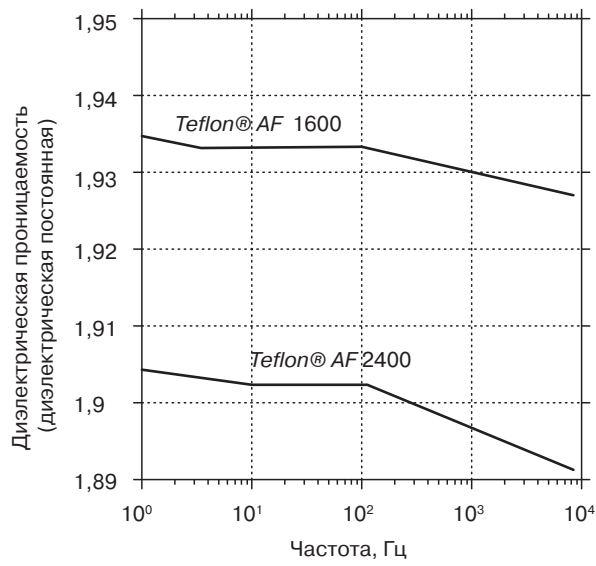


Рис. 11.26. Зависимость величины диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) пленок из аморфного фторопласта марки *Teflon AF* компании *DuPont* от частоты

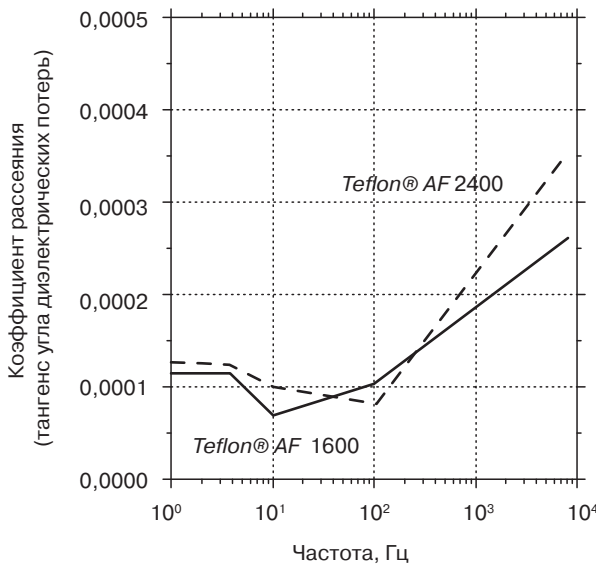


Рис. 11.27. Зависимость величины коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) пленок из аморфного фторопласта марки *Teflon AF* компании *DuPont* от частоты

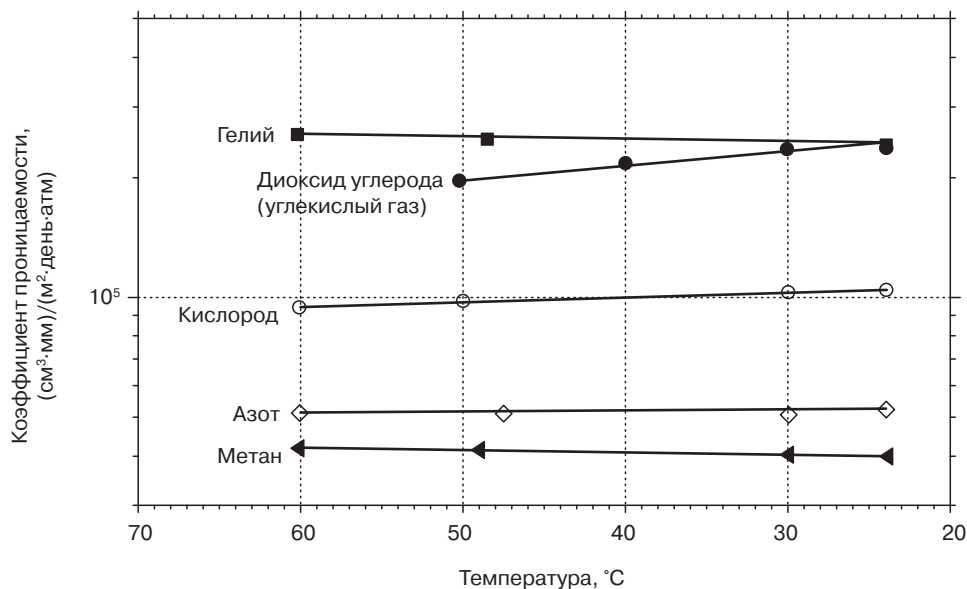


Рис. 11.28. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам пленок из аморфного фторопласта марки *Teflon AF 2400* компании *DuPont* от температуры [17].

11.5. Поливинилфторид

Поливинилфторид (ПВФ) является гомополимером, полученным из винилфторида. На рис. 11.29 представлено строение молекулы ПВФ.

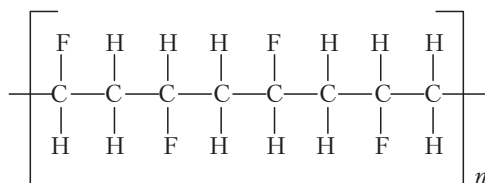


Рис. 11.29. Химическое строение ПВФ.

Единственным производителем полимеров подобного типа является компания *DuPont*. Компания реализует производимый ею ПВФ под торговой маркой *Tedlar*. Представленная выше структура полимерной цепи образована за счет соединения мономерных звеньев друг к другу по принципу «голова к хвосту», а поэтому два соседних атома углерода не могут одновременно иметь атом фтора в качестве заместителя. Однако в действительности при полимеризации винилфторида мономерные звенья могут соединяться друг с другом различным образом, например одновременно и по принципу «голова к голове», и по принципу «голова к хвосту». В выпускаемых в промышленных масштабах марках ПВФ компании *DuPont* содержится 10–12% звеньев, соединенных друг с другом по принципу «голова к голове» и «хвост к хвосту». Изменение принципа соединения мономерных звеньев друг с другом называется инверсией [20]. ПВФ имеет CAS-номер 24981-14-4.

ПВФ обладает превосходной атмосферостойкостью, стойкостью к выцветанию, а также химической стойкостью (за исключением кетонов и сложных эфиров). Подобный полимер очень медленно горит, и характеризуется низкой проницаемостью по отношению к парам. Наиболее

очевидным вариантом использования ПВФ является изготовление элементов внутренней отделки салонов коммерческого воздушного транспорта.

Сферы применения материала:
Антиадгезивы: материал обладает превосходными механическими характеристиками, является инертным по отношению к большинству химических реагентов и растворителей, обладает хорошими антиадгезионными свойствами, а поэтому фторполимер марки *Tedlar* превосходно подходит для изготовления антиадгезионных пленок для композитов на основе эпоксидных, фенолоформальдегидных и полиэфирных смол, а также на основе каучуков.

Строительство: ПВФ характеризуется высокой стойкостью к абразивному истиранию и изнашиванию, а также повышенной атмосферостойкостью и долговечностью окраски, а поэтому этот материал марки *Tedlar* идеально подходит для изготовления поверхностей панелей строительного назначения.

Транспорт: пленки из материалов марки *Tedlar* могут использоваться при изготовлении стеклопластиковых элементов кузова грузовых автомобилей (эти элементы будут обладать повышенной стойкостью к действию солей), а также элементов внутренней отделки салонов самолетов.

Другие сферы применения: производство этикеток и элементов электрической изоляции. Кроме того, материал марки *Tedlar* может использоваться в сочетании с другими пленками при получении ламинированных структур, например, в сочетании с пленками из полиэфиров, ПВХ и т.д. Из получаемых ламинированных структур могут изготавливаться элементы солнечных батарей, декоративные панели, а также дорожные знаки.

11.5.1. Материал *Tedlar* компании *DuPont*

Ориентированные пленки: ориентированные пленки из материала марки *Tedlar* реализуются на рынке в виде 150 различных стандартных вариантов матовых пигментированных, частично прозрачных, а также полностью прозрачных пленок. Различные варианты пленок обладают разными свойствами — некоторые из них имеют повышенные механические характеристики при растяжении и при изгибе (тип 2), а некоторые характеризуются повышенными эластическими свойствами (высокое значение относительного удлинения при разрыве) и повышенной стойкостью к разрыву (тип 5).

Неориентированные пленки марки *Tedlar SP* типов 8 и 9 могут легко наноситься на объекты или субстраты практически любой формы, и при этом характеризуются превосходной долговечностью, повышенной химической стойкостью, а также могут относительно легко очищаться. Подобные пленки получают методом полива из раствора.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 11.53–11.57 и на рис. 11.30–11.47.

Таблица 11.53. Обозначение некоторых наиболее распространенных продуктов марки *Tedlar* компании *DuPont*.

Тип материала	Толщина, мкм	Основная сфера использования
Антиадгезивы:		
<i>TTR10SG3</i>	25	Детали из эпоксидных полимеров
<i>TMR20SM3</i>	50	—
<i>TTR20SG4</i>	50	Детали, формуемые с использованием эластичной диафрагмы
<i>TWH10SS3</i>	25	Обмотка двигателя
<i>TWH20SS3</i>	50	Получение изделий методом заливки

Таблица 11.53, окончание

Тип материала	Толщина, мкм	Основная сфера использования
Строительство:		
<i>TGY07BL2</i>	17,5	Звукоизоляционные и барьерные по отношению к влаге материалы
<i>TUT10BG1</i>	25	Защитные поверхности для стеклопластиковых панелей
<i>TUW10BG1</i>	25	—
<i>TWH10BS1</i>	25	—
<i>(II) (III) 15BL3</i>	37,5	Окрашенные пленки/кровельные материалы
Транспорт:		
<i>TTR10BG3</i>	25	Элементы внутренней отделки салонов самолетов
<i>TWH10BE3</i>	25	—
<i>TWH20BE3</i>	50	—
<i>TTR15BG5</i>	37,5	—
<i>TWH15BS1</i>	37,5	Стеклопластиковые элементы кузова грузовых автомобилей
Другие сферы применения:		
<i>TUT10BG3</i>	25	Деколи и внутренние оболочки (футеровка)
<i>TWH10BS3</i>	25	—
<i>TST20BG4</i>	50	Пакеты для отбора образцов газов и процессы формования с помощью эластичной диафрагмы
<i>TWH20BS3</i>	50	Изоляция кабелей

Таблица 11.54. Расшифровка обозначений пленок марки *Tedlar* компании *DuPont*

<i>T</i>	<i>TR</i>	10	<i>S</i>	<i>G</i>	3
Обозначение материала <i>Tedlar</i>	Окрашенный и/или с улучшенными оптическими характеристиками*	Толщина, мкм	Характер обработки поверхности пленки	Степень глянца поверхности	Тип
	<i>FM</i> — содержит антипирен	10 = 25	<i>S</i> — антиадгезионная пленка	<i>G</i> — глянцевая поверхность	1 — высокая степень усадки (термоусаживающаяся)
	<i>UA/UT</i> — оптическая прозрачная пленка для фильтрации УФ-излучения	15 = 37,5	<i>A</i> — клейкая одна из поверхностей пленки	<i>M</i> — средняя степень глянца	2 — Пленка с высоким значением предела прочности и высокой гибкостью
	<i>MR</i> — наличие антиадгезионных свойств даже при повышенной температуре	20 = 50	<i>B</i> — обе поверхности пленки характеризуются высокой клейкостью	<i>L</i> — низкий уровень глянца	3 — Средние значения предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве
	<i>PC</i> — антиадгезионные свойства по отношению к эпоксидному основанию	30 = 75	—	<i>S</i> — атласный глянец	4 — Высокое значение относительного удлинения при разрыве, хорошая формовость, хорошая способность к термовариванию

Таблица 11.54, окончание

<i>T</i>	<i>TR</i>	10	<i>S</i>	<i>G</i>	3
	<i>UW</i> — оптическая бе- лая прозрачная пленка для фильтрации УФ- излучения	85 = 21,2	—	<i>E</i> — пленка с улучшен- ными харак- теристиками для исполь- зования в сфере авиа- строения	5 — Превосходная формуемость с полу- чением антиадгези- онных материалов, а также возможность ламинации на пласт- массовое или метал- лическое основание
	<i>ST</i> — специализиро- ванная пленка с по- вышенной прозрачно- стью	—	—	<i>H</i> — Высо- кая степень глянца	8 и 9 — Неориентиро- ванные пленки
	<i>TR</i> — прозрачные пленки	—	—	—	—
	<i>WH</i> — белый цвет	—	—	—	—

Пример. Пленка *TTR10SG3* — прозрачная пленка толщиной 25 мкм, обладающая антиадгезионными свой-
ствами, с глянцевой поверхностью, средними значениями предела прочности при растяжении и относитель-
ного удлинения при разрыве.

*Имеется множество вариантов обозначения различных цветов пленок.

Таблица 11.55. Типичные свойства пленок изПВФ марки *Tedlar* [21].

Обозначение	Единицы измерения	Материал				Метод испытаний
		<i>TUT-10BG3</i>	<i>TTR10BG3</i>	<i>TWH-15BL3</i>	<i>TWH-20BS3</i>	
Физические свойства:						
предельное значение растягивающих напряжений (минимальное значение), НЭ	МПа	90	90	55	62	Испытание на установке компании <i>Instron</i> по методу, описанному в стандарте <i>ASTM D882-80</i> , Метод А, при скорости растяжения 100%/мин
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), НЭ	МПа	2138	2075	2103	2655	Испытание на установке компании <i>Instron</i> по методу, описанному в стандарте <i>ASTM D882-80</i> , Метод А, при скорости растяжения 10%/мин
относительное удлинение при разрыве (минимальное значение), НЭ	%	95	95	90	110	Испытание на установке компании <i>Instron</i> по методу, описанному в стандарте <i>ASTM D882-80</i> , Метод А, при скорости растяжения 100%/мин
прочность на разрыв под действием внутреннего давления (сопротивление продавливанию)	МПа/м	15 446	13 057	7845	> 9420	По Маллену, стандарт <i>ASTM D774-67 (1971)</i>

Таблица 11.55, окончание

Обозначение	Единицы измерения	Материал				Метод испытаний
		<i>TUT-10BG3</i>	<i>TTR10BG3</i>	<i>TWH-15BL3</i>	<i>TWH-20BS3</i>	
прочность при продолжении разрыва, НЭ	кН/м	6,6	7,4	8,9	17,8	По Элмендорфу (<i>Elmen-dorf</i>), стандарт <i>ASTM D1922-67</i> (1978)
прочность при продолжении разрыва, ПН	кН/мил	7,3	6,7	7,2	10,3	По Элмендорфу (<i>Elmen-dorf</i>), стандарт <i>ASTM D1922-67</i> (1978)
прочность при начале разрыва, НЭ	кН/м	144	163	129	195	По Грэйвсу (<i>Graves</i>), стандарт <i>ASTM D1004-66</i> (1981)
прочность при начале разрыва, ПН	кН/м	168	185	102	146	По Грэйвсу (<i>Graves</i>), стандарт <i>ASTM D1004-66</i> (1981)
ударная вязкость	кДж/м	90,3	77,9	42,7	71,6	По Спенсеру (<i>Spencer</i>), стандарт <i>ASTM D3420-80</i>
удельный вес (относительная плотность)	—	1,37	1,39	1,46	1,71	<i>ASTM D1505-68</i> (1979)
коэффициент трения (пленка/металлическая поверхность)	—	0,21	0,21	0,18	0,18	<i>ASTM D1894-78</i>
коэффициент абразивного истирания (износа)	—	—	—	385	—	<i>ASTM D658-81</i>
влагопоглощение	%	< 0,5	–0,5	< 0,5	< 0,5	<i>ASTM D570-81</i>
Теплофизические (термические) свойства:						
старение в воздушной атмосфере	часов до приобретения хрупкости	3000	3000	3000	3000	Испытание в печи, нагретой до температуры 300 F
коэффициент линейного термического расширения, НЭ	м/(м·К)	$7,8 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$	<i>ASTM D696-79</i> (при температуре 50–70 °C)
коэффициент линейного термического расширения, ПН	м/(м·К)	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	
усадка (максимальное значение), ПН	%	6 при температуре 150 °C	5 при температуре 170 °C	5 при температуре 170 °C	5 при температуре 170 °C	<i>ASTM D1204-78</i>
удельная теплоемкость	кал/(г·°C)	0,42	0,24	0,26	0,25	Испытание на анализаторе <i>DuPont 990</i>
	кДж/(кг·К)	1,76	1,01	1,09	1,05	

Таблица 11.56. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту и диоксиду углерода (углекислому газу) ПВФ марки *Tedlar* компании *DuPont* при температуре 24 °C [22]

Проникающее вещество	Диоксид угле- рода (углеки- слый газ)	Гелий	Водород	Азот	Кислород
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/ (м ² ·день·атм)	4,4	59,1	22,9	0,1	1,3

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434-75*.

Таблица 11.57. Проницаемость по отношению к различным парам прозрачной пленки из ПВФ с высокой степенью глянца марки *SP TTR10AH9* компании *DuPont* [23].

Проникающее вещество	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(см ² ·день)
Уксусная кислота	18
Ацетон	3937
Бензол	35
Четыреххлористый углерод	20
Этил ацетат	394
Этиловый спирт	14
Гексан	22
Вода	9

Примечание. Толщина 0,0254 мм. Метод испытаний: стандарт *ASTM E96-80*.

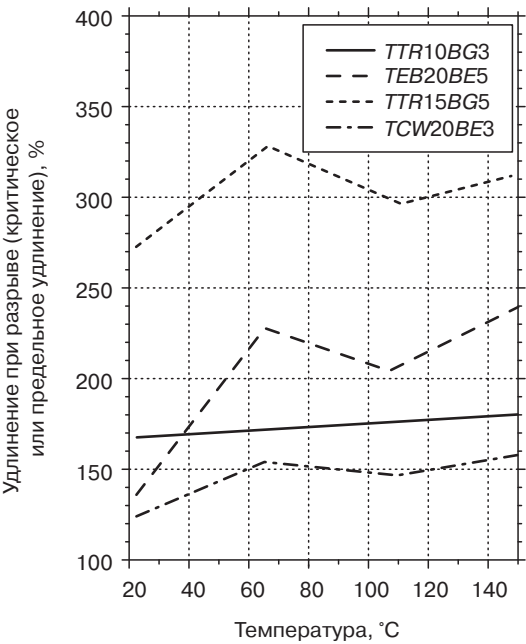


Рис. 11.30. Зависимость величины относительного (предельного) удлинения при разрыве некоторых пленок из ПВФ марки *Tedlar* компании *DuPont* Типа 3 и 5 от температуры [42]

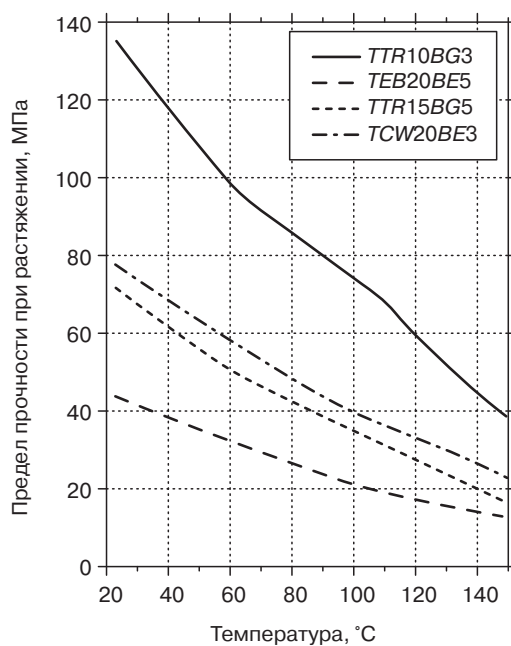


Рис. 11.31. Зависимость величины предела прочности при растяжении некоторых пленок из ПВФ марки *Tedlar* компании *DuPont* Типа 3 и 5 от температуры [42]

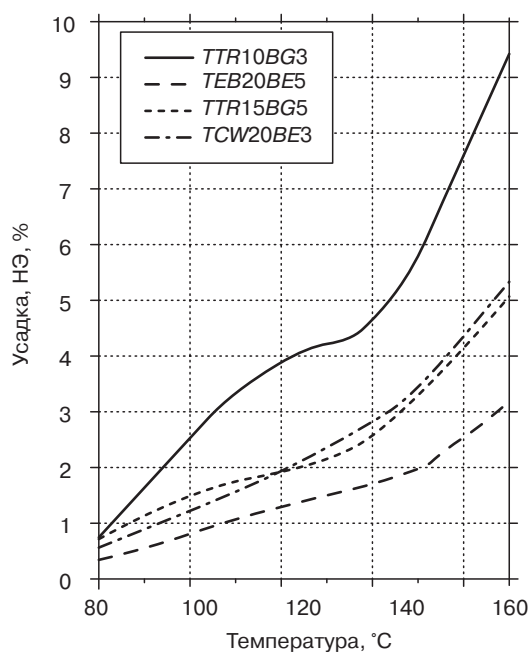


Рис. 11.32. Зависимость величины усадки в направлении экструдирования (продольное направление) некоторых пленок из ПВФ марки *Tedlar* компании *DuPont* Типа 3 и 5 от температуры [42]

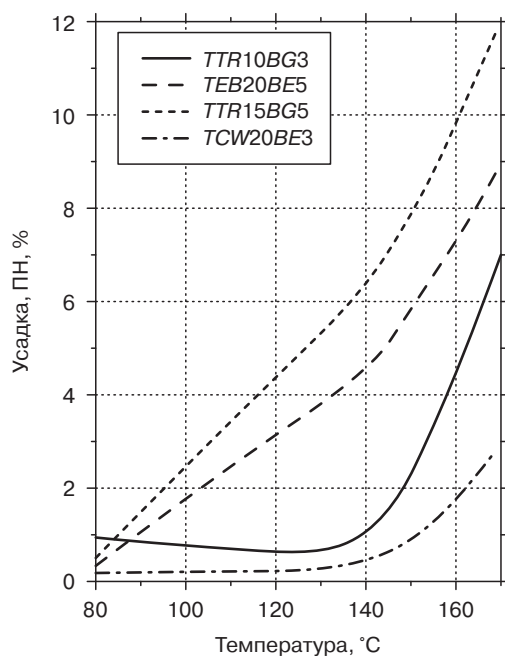


Рис. 11.33. Зависимость величины усадки в поперечном (перпендикулярном) направлении некоторых пленок из ПВФ марки *Tedlar* компании *DuPont* типа 3 и 5 от температуры [42]

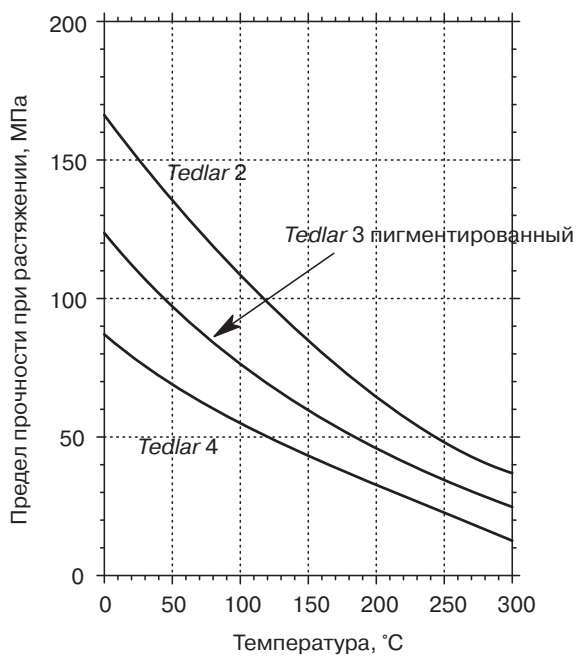


Рис. 11.34. Зависимость величины предела прочности при растяжении некоторых пленок из ПВФ марки *Tedlar* компании *DuPont* от температуры [21]

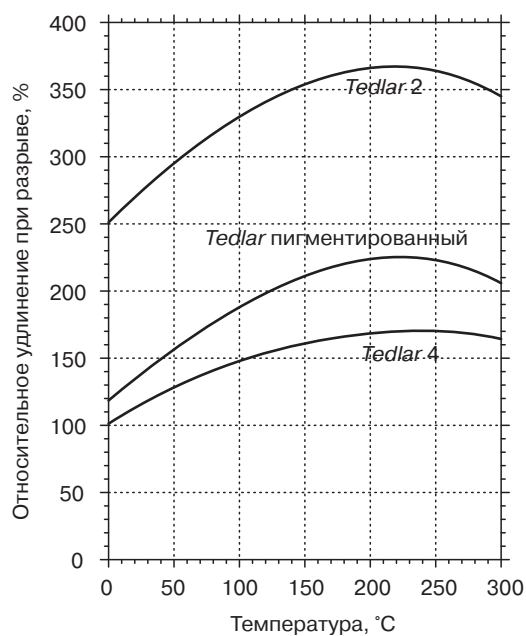


Рис. 11.35. Зависимость величины относительного удлинения при разрыве некоторых пленок из ПВФ марки *Tedlar* компании *DuPont* от температуры [21]

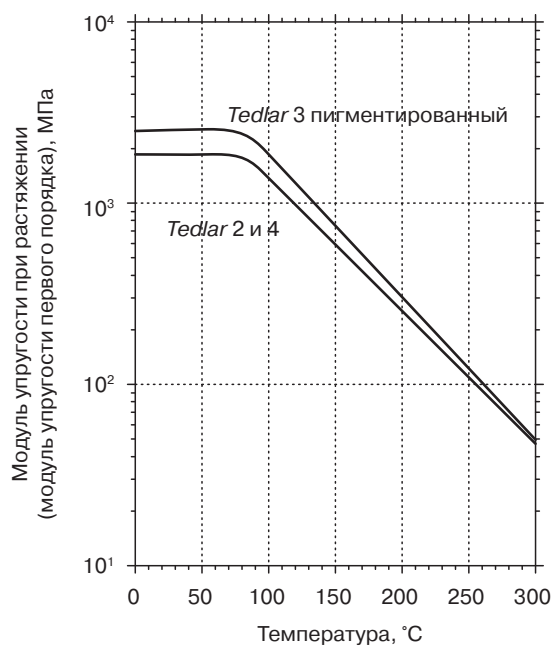


Рис. 11.36. Зависимость величины модуля упругости при растяжении некоторых пленок из ПВФ марки *Tedlar* компании *DuPont* от температуры [21]

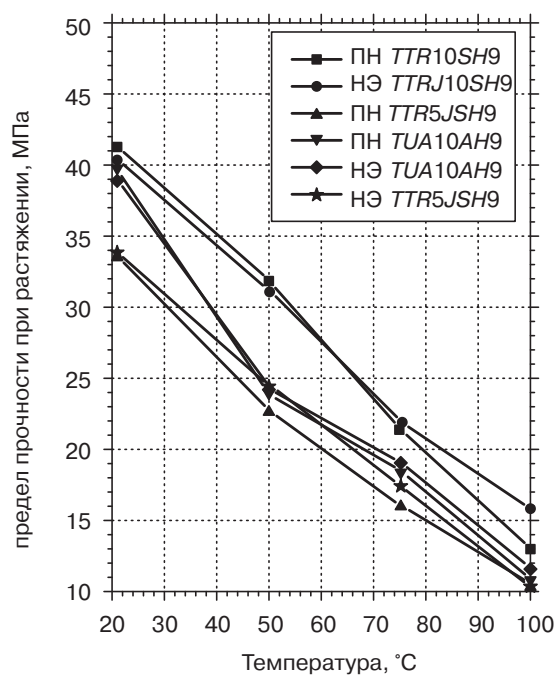


Рис. 11.37. Зависимость величины предела прочности при растяжении некоторых прозрачных бесцветных пленок из ПВФ марки *Tedlar SP* компании *DuPont* от температуры [23]: НЭ (направление экструдирования (продольное направление)); ПН (перпендикулярное (поперечное) направление); НЭ (направление экструдирования (продольное направление)); ПН (перпендикулярное (поперечное) направление)

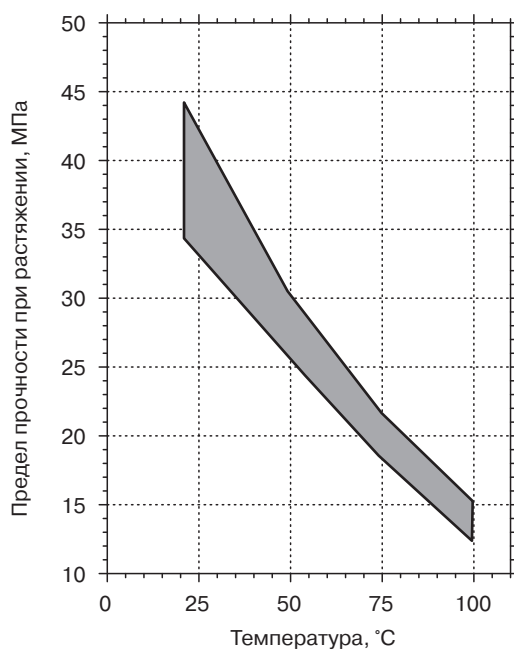


Рис. 11.38. Зависимость величины предела прочности при растяжении некоторых окрашенных пленок из ПВФ марки *Tedlar SP* компании *DuPont* от температуры [23]

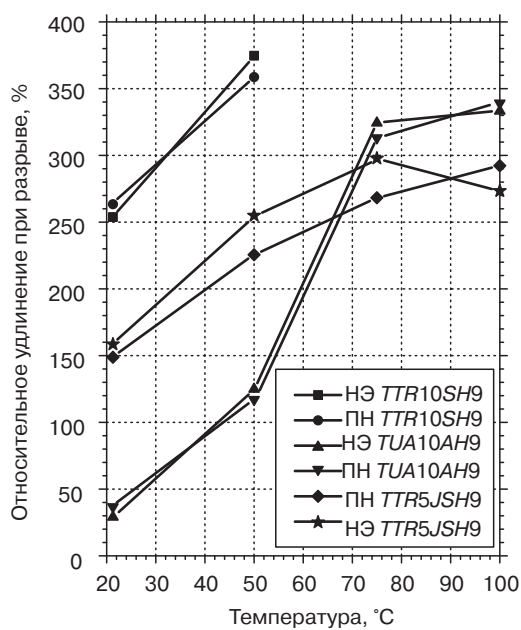


Рис. 11.39. Зависимость величины относительного удлинения при разрыве некоторых прозрачных бесцветных пленок из ПВФ марки *Tedlar SP* компании *DuPont* от температуры [23]

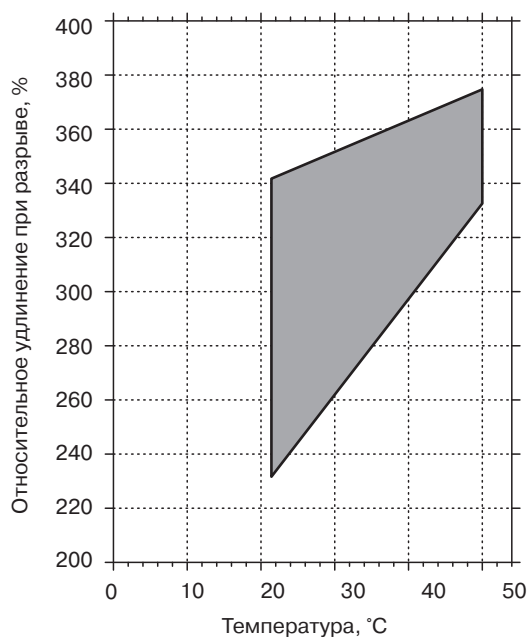


Рис. 11.40. Зависимость величины относительного удлинения при разрыве некоторых окрашенных пленок из ПВФ марки *Tedlar SP* компании *DuPont* от температуры [23]

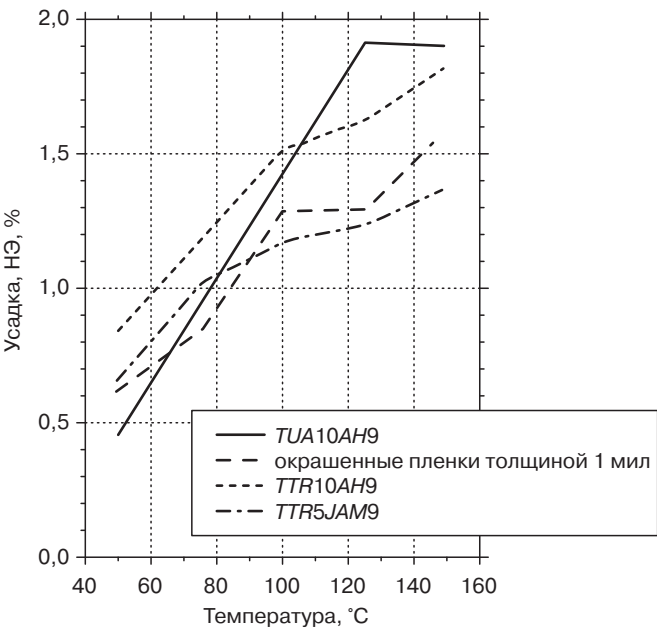


Рис. 11.41. Зависимость величины усадки некоторых пленок из ПВФ марки *Tedlar SP* компании *DuPont* от температуры [23]

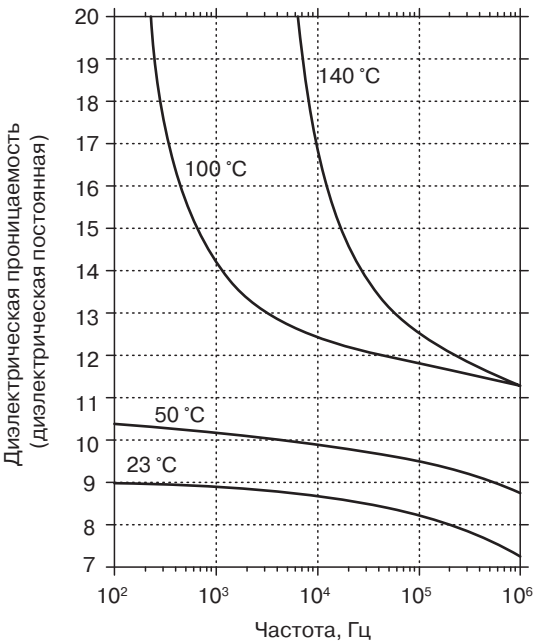


Рис. 11.42. Зависимость величины диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) пленок из ПВФ марки *Tedlar TST20BG4* компании *DuPont* от частоты при различной температуре [43]

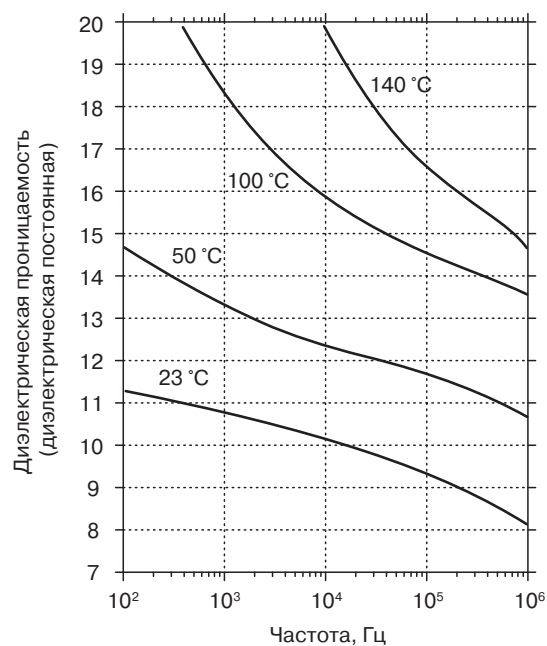


Рис. 11.43. Зависимость величины диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) пленок из ПВФ марки *Tedlar TWH20BS3* компании *DuPont* от частоты при различной температуре [43]

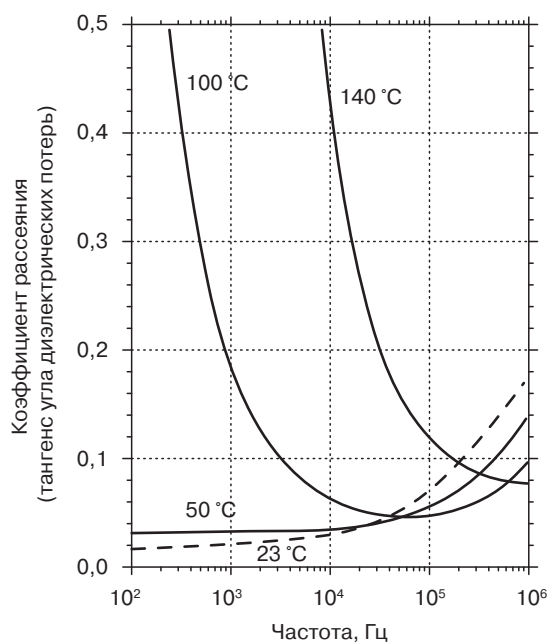


Рис. 11.44. Зависимость величины коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) пленок из ПВФ марки *Tedlar TST20BG4* компании *DuPont* от частоты при различной температуре [43]

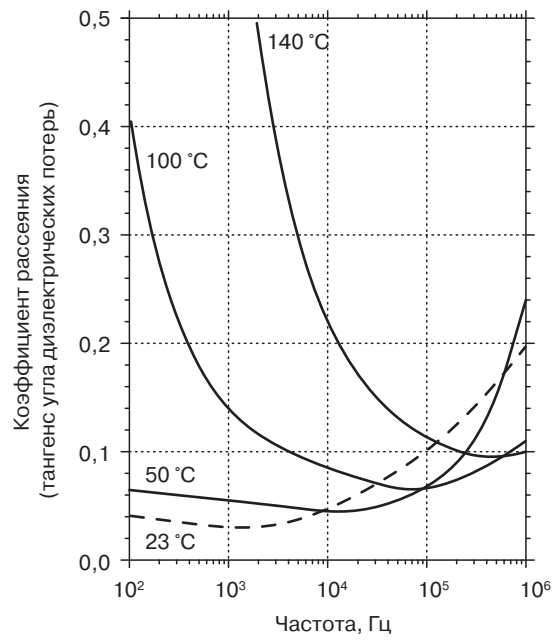


Рис. 11.45. Зависимость величины коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) пленок из ПВФ марки *Tedlar TWH20BS3* компании *DuPont* от частоты при различной температуре [43]

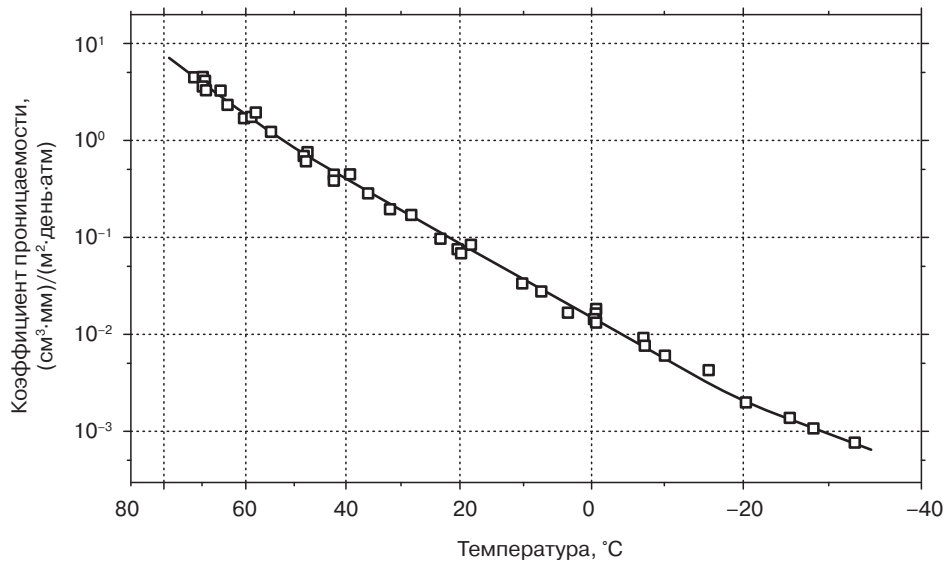


Рис. 11.46. Зависимость проницаемости по отношению к аргону ПВФ от температуры [44]

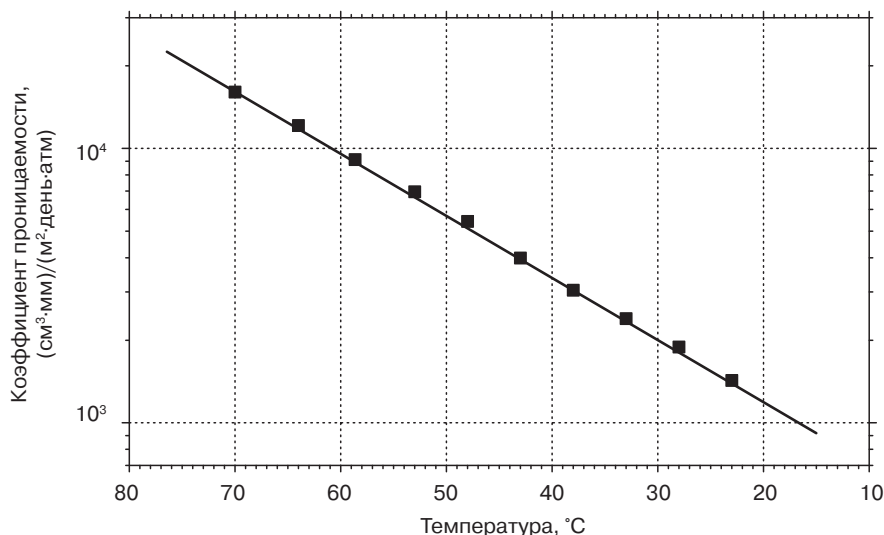


Рис. 11.47. Зависимость проницаемости по отношению к водороду ПВФ от температуры [44]

11.6. Полихлоротрифтороэтилен

Полихлоротрифтороэтилен (ПХТФЭ) является гомополимером, который получается в результате полимеризации хлоротрифтороэтилена. На рис. 11.48 представлена структура указанного гомополимера. ПХТФЭ имеет CAS-номер 9002-83-9.

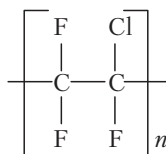


Рис. 11.48. Химическое строение ПХТФЭ

За счет внедрения одного атома хлора (вместо одного атома фтора) в молекулу мономера можно получить полимер, который будет характеризоваться более низким значением вязкости расплава, что облегчает его переработку методами литья под давлением и экструзии. Кроме того, за счет подобных изменений повышается также и прозрачность получаемых из этого материала пленок. Подобный полимерный материал характеризуется превосходной текучестью и повышенной жесткостью. Наличие атомов фтора в составе полимерной цепи обеспечивает химическую инертность ПХТФЭ, а также практически нулевую степень водопоглощения. Таким образом, ПХТФЭ обладает уникальными свойствами. Материал характеризуется повышенным сопротивлением к ползучести (на холоде), превосходной стойкостью размеров (формоустойчивостью), высокой жесткостью, низким значением коэффициента проницаемости по отношению к различным газам, а также низкой величиной коэффициента водопоглощения. По указанным свойствам материал превосходит все другие фторполимеры. Изделия из ПХТФЭ могут эксплуатироваться в условиях пониженных температур. Некоторые марки ПХТФЭ фактически представляют собой сополимеры с очень малым содержанием сомономера.

Производители и торговые марки: материал *Aclar* компании *Honeywell*, материал *VOLTAFLEX* компании *Arkema* и материал *Neoflon CTFE* компании *Daikin Industries*.

Сферы применения материала: упаковка промышленного назначения, а также упаковка для средств электроники, упаковка для фармацевтических препаратов, блистерная упаковка, уплотнительные (герметизирующие) пленки для стерильной упаковки (условия «чистой комнаты»), элементы электролюминесцентных ламп, упаковка для целей военной промышленности. Подобные материалы используются при получении как однослойных пленок, так и ламинированных структур, характеризующихся повышенной химической стойкостью и барьерными свойствами по отношению к влаге.

11.6.1. Пленки из полихлоротрифтороэтилена марки *Aclar* компании *Honeywell*

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 11.58–11.61.

Таблица 11.58. Типичные свойства пленки из ПХТФЭ марки *ACLAR 33C* компании *Honeywell*

Свойства	Стандартные значения	Единицы измерения	Метод испытаний
Удельный вес (относительная плотность)	2,12	—	ASTM D1505
Матовость	< 4,5	%	ASTM D1003
Температура плавления кристаллов	206	°C	ASTM D4591
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 149 °C (300 F), в течение 10 мин, НЭ	< 2	%	ASTM D1204
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 149 °C (300 F), в течение 10 мин, ПН	< 2	%	ASTM D1204
Предел прочности при растяжении, НЭ	21–32	МПа	ASTM D882
Предел прочности при растяжении, ПН	21–32	МПа	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	50–125	%	ASTM D882
Относительное удлинение при разрыве, ПН	50–125	%	ASTM D882
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), НЭ	1276–1379	МПа	ASTM D882
Момент сопротивления сечения (секущий модуль), ПН	1276–1379	МПа	ASTM D882
Прочность на разрыв (по Грейвсу), НЭ	16,8–20,7	г/мкм	ASTM D1004
Прочность на разрыв (по Грейвсу), ПН	16,8–20,7	г/мкм	ASTM D1004
Кислородный индекс	100	—	ASTM D2863

Пленка толщиной 198 мкм; испытания проводились при температуре 73 F и относительной влажности 50%.

Таблица 11.59. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из ПХТФЭ марки *Aclar* компании *Honeywell* при температуре 37,8 °C и величине относительной влажности 100% [24]

Марка полимерного материала	11A	11A	11A	22A	22C	22C	33C	33C
Толщина пленки (образца), мм	0,015	0,0225	0,05	0,0375	0,05	0,125	0,0187	0,195
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)	0,0064	0,006	0,0063	0,013	0,015	0,014	0,008	0,009

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM F1249*.

Таблица 11.60. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из ПХТФЭ марки *Aclar* компании *Honeywell* при различной температуре и различной величине относительной влажности (ОВ) [25]

Темпера- тура, °С	Относительная влажность, %	Марка материала <i>Aclar</i>					
		<i>R</i> ×20 <i>e</i>	<i>R</i> ×160	<i>SupRx</i> 900	<i>UltRx</i> 2000	<i>UltRx</i> 3000	<i>UltRx</i> 4000
Толщина, мм		0,020	0,015	0,023	0,051	0,076	0,102
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)							
25	60	0,000734	0,000765	0,000642	0,000959	0,000942	0,000949
30	60	0,001240	0,001395	0,001070	0,001979	0,001885	0,001581
40	75	0,004660	0,004890	0,004646	0,005202	0,004712	0,004906
37,8	100	0,005900	0,006285	0,006072	0,006069	0,006414	0,006640

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM F1249*.

Таблица 11.61. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу) и азоту пленок ПХТФЭ марки *Aclar* компании *Honeywell* при температуре 25 °С [26]

Марка материала <i>Aclar</i>	33C		22C			22A		
Проникающий газ	Кисло- род	Диоксид углерода (углеки- слый газ)	Кисло- род	Азот	Диоксид углерода (углеки- слый газ)	Кисло- род	Азот	Диоксид углерода (углеки- слый газ)
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	2,8	6,3	5,9	1	15,7	4,7	1	11,8

11.6.2. Пленки из полихлоротрифтороэтилена марки *Neoflon* компании *Daikin Industries*

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 11.62 и 11.63.

Таблица 11.62. Свойства пленок из ПХТФЭ марки *Neoflon DF-0050C1* компании *Daikin Industries* [27].

Характеристика	Единицы измерения	Стандартные значения	Метод испытаний
Средняя толщина	мкм	50	—
Удельный вес (относительная плотность)	—	2,12	<i>ASTM D1505</i>
Матовость	%	0,30	—
Коэффициент теплопроводности	кал/(см·с·°С)	(2,0–2,2)·10 ^{−3}	<i>ASTM C177</i>
Предел прочности при растяжении, НЭ	МПа	49,8	<i>ASTM D882</i>
Предел прочности при растяжении, ПН	МПа	49,5	<i>ASTM D882</i>
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	%	199	<i>ASTM D882</i>
Относительное удлинение при разрыве, ПН	%	279	<i>ASTM D882</i>
Величина термической усадки, НЭ, 150 °С, 10 мин	%	4,1	<i>ASTM D3595-97</i>
Величина термической усадки, ПН, 150 °С, 10 мин	%	−3,4	<i>ASTM D3595-97</i>
Критический кислородный индекс	%об.	> 95	<i>ASTM D2863</i>

Пленка толщиной 50 мкм.

Таблица 11.63. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из ПХТФЭ марки *Neoflon* компании *Daikin Industries* [28]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Азот	0,16
Кислород	1,3
Водород	48,7
Диоксид углерода (углекислый газ)	2,5

11.6.3. Пленки из полихлоротрифторэтилена марки *Voltalef* компании *Arkema*

Характеристики указанного материала представлены в табл. 11.65.

Таблица 11.64. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из ПХТФЭ марки *Voltalef* компании *Arkema* [29]

Температура, °С	Азот	Кислород	Диоксид углерода (углекислый газ)	Водород	Серово- дород	Водя- ные пары
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)						
0	—	0,46	2,3	21	—	—
25	0,33	2,6	9,2	64	—	6,57
50	2,0	9,2	16	158	2,3	66
75	6,0	37	98	—	13	184
100	—	—	—	—	—	657

11.7. Поливинилиденфторид

Полимер, который получается из 1,1-дифтороэтилена (или винилиденфторида), называется поливинилиденфторидом (ПВДФ), который характеризуется высокой стойкостью к действию масел (нефти) и жиров, воды и водяного пара, всевозможных газов и ароматических веществ, а поэтому подобный материал нашел широкое применение в пищевой промышленности. ПВДФ характеризуется превосходной химической стойкостью, а также повышенной стойкостью к действию ультрафиолетового излучения. Полимер используется, в основном, при производстве элементов производственного оборудования (для нанесения на них покрытий), которое эксплуатируется в агрессивных средах, а также тех элементов, которые должны обладать повышенными механическими характеристиками и повышенной термостойкостью. Кроме того, этот материал достаточно широко используется в архитектуре в качестве материала покрытия для металлических панелей и сайдинга, благодаря ему металлические конструкции приобретают повышенную стойкость к действию факторов окружающей среды. На рис. 11.49 представлено химическое строение молекулы ПВДФ. ПВДФ имеет CAS-номер 24937799. Некоторые марки полимера получают с использованием небольшого количества сомономеров.

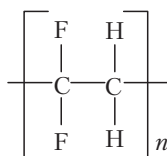


Рис. 11.49. Химическое строение ПВДФ

Вдоль всей основной цепочки полимера происходит чередование групп CH_2 и CF_2 , в результате чего молекула приобретает некоторую степень полярности, что увеличивает растворимость этого полимера в некоторых растворителях, а также улучшает диэлектрические свойства материала. При повышенных температурах ПВДФ может растворяться в полярных растворителях, таких как органические сложные эфиры и амины. Подобная селективная растворимость играет очень важную роль, поскольку позволяет наносить на элементы оборудования, использующегося в химической промышленности, коррозионностойкие покрытия, а также наносить на строительные панели долговечные архитектурные декоративные покрытия и элементы.

Пленки из ПВДФ обладают рядом уникальных свойств:

- ПВДФ-покрытия обеспечивают долгосрочную защиту поверхностей от действия УФ-излучения, при этом подобное действие характерно даже для прозрачных пленок;
- в течение длительного периода времени сохраняют глянец и свою первоначальную окраску;
- полимер характеризуется повышенной стойкостью к действию химических реагентов, а также коррозионной стойкостью;
- материалы не изменяют своего цвета, являются антивандальными;
- ПВДФ характеризуется стойкостью к загрязнению, на нем не происходит роста микроорганизмов;
- материал обладает стойкостью к абразивному истиранию (изнашиванию) и очень легко очищается;
- ПВДФ характеризуется высоким значением предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, что позволяет получать достаточно глубокие изделия из такого материала методом термоформования;
- поверхности изделий из этого материала характеризуются повышенными прочностными характеристиками, гибкостью, а также на них может легко наноситься печать.

Характеристики указанного материала представлены в табл. 11.65.

Таблица 11.65. Характеристики различных типов ПВДФ согласно стандарту *ASTM D3222*

Тип	Тип I		Тип II
	1	2	
Марка полимерного материала	Эмульсионная	Эмульсионная	Суспензионная
Описание	—	—	—
Размер частиц, мкм	—	—	20–150
Кажущаяся вязкость расплава (при скорости сдвига 100 1/с), Па·с	—	—	—
Высокая вязкость	—	—	2500–4000
Средняя вязкость	2800–3800	8800–3100	1300–2500
Низкая вязкость	2300–2800	1300–2800	500–1300
Температура плавления, °С	156–162	162–170	164–180
Удельный вес (относительная плотность)	1,75–1,79	1,75–1,79	1,75–1,79

Таблица 11.65, окончание

Предел прочности при растяжении (при разрыве), при температуре 23 °С, МПа	> 36	> 36	> 36
Относительное удлинение при разрыве, %	> 10	> 10	> 10
Модуль упругости при изгибе, ГПа	> 1,38	> 1,38	> 1,38
Ударная вязкость, Дж/м	> 133,4	> 133,4	> 133,4
Сопротивление по отношению к постоянному току, Ом·см	> 1,2·10 ¹⁴	> 1,2·10 ¹⁴	> 1,2·10 ¹⁴
Диэлектрическая прочность, кВ/мм	> 57	> 57	> 57
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) (максимальное значение):			
10 ² Гц	< 11,0	< 11,0	< 11,0
10 ⁶ Гц	> 7,2	> 7,2	> 7,2
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь) (максимальное значение), %:			
10 ² Гц	< 0,045	< 0,045	< 0,045
10 ⁶ Гц	< 0,24	< 0,24	< 0,24

Производители и торговые марки: материал *Kynar* компании *Arkema*, материалы *Solef* и *Hylar* компании *Solvay Solexis*, а также материал *Rulon* компании *Saint-Gobain*.

Сферы применения материала: фотогальванические элементы — нижние и верхние листы; транспорт — элементы внутренней отделки салонов поездов, автобусов и самолетов; элементы приборных панелей легковых и грузовых автомобилей; строительство — панели для фасадов, получаемые методом термоформования, полые профили или прозрачные кровельные панели; виниловый сайдинг; ламинат, выдерживающий большие нагрузки; виниловые стеновые покрытия и панели; текстиль технического назначения — ПВХ-парусина, тенты и навесы; внутренняя оболочка для гибких упаковочных материалов (мешков); обеспечение дополнительной защиты парусов, полотен воздушных шаров и дирижаблей; огнестойкие ткани; другие сферы применения — мешки для отбора образцов газов; защитные этикетки; декоративные пленки для ламинирования материалов.

Характеристики материалов подобного рода представлены в табл. 11.66–11.70 и на рис. 11.50–11.56.

Таблица 11.66. Свойства пленок из ПВДФ марки *Kynar* компании *Arkema*.

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Марка			
			301- <i>CUH-НС</i>	502- <i>CUH-НС</i>	302- <i>PGM-TR</i>	352- <i>PGM-НС</i>
Физические свойства:						
цвет	—	—	Бесцветный	Бесцветный	Пигментированный	Пигментированный
толщина пленки	ISO 4593	мкм	30	50	65	65
удельный вес (относительная плотность)	ISO 1183	—	1,46	1,42	1,70	1,56
усадка при охлаждении от температуры 140 °С, НЭ	ISO 11501	%	1	1	0,5	2
усадка при охлаждении от температуры 140 °С, ПН	ISO 11501	%	1	0,5	0,5	0,5
матовость	ASTM 1003	%	27	23	Нет данных	Нет данных

Таблица 11.66, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Марка			
			301- <i>CUH-NC</i>	502- <i>CUH-NC</i>	302- <i>PGM-TR</i>	352- <i>PGM-NC</i>
Механические характеристики при растяжении:						
модуль упругости	<i>ASTM</i>	МПа	1747	1500	1402	1058
предел текучести	<i>D882-95A</i>	МПа	44	30	31	27
относительное удлинение при пределе текучести		%	5	3,5	7	5
относительное удлинение при разрыве, НЭ		%	> 150	> 150	> 150	> 150
относительное удлинение при разрыве, ПН		%	> 50	> 50	> 150	> 150
предел прочности при растяжении, НЭ		МПа	42	30	41	42
предел прочности при растяжении, ПН		МПа	37	25	37	27

Таблица 11.67. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из ПВДФ марки *Kynar* компании *Arkema*, полученных методом полива из раствора, при температуре 23 °С [30]

Проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	1,96
Азот	2,94
Гелий	58,8
Диоксид углерода (углекислый газ)	9,8
Аммиак	6,6
Гелий	86
Хлор	1,2
Водород	21,3
Воздух	0,69

Примечание. Методы испытаний: стандарты ASTM D1434 и DIN 53122. Толщина 0,1 мм.

Таблица 11.68. Свойства гомополимерного поливинилиденфторида (ПВДФ) марки *Ajedium HYLAR 9009* компании *Solvay* [31]

Характеристика	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения
Физические и теплофизические характеристики:			
точка плавления (температура размягчения)	ASTM D3418	162–168	°С
Механические свойства:			
предел текучести, НЭ	ASTM D882	62	МПа
предел текучести, ПН	ASTM D882	52	МПа
относительное удлинение при пределе текучести, НЭ	ASTM D882	5,8	%
относительное удлинение при пределе текучести, ПН	ASTM D882	7,2	%
предел прочности, НЭ	ASTM D882	60	МПа
предел прочности при растяжении, ПН	ASTM D882	54	МПа

Таблица 11.68, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения
относительное удлинение при разрыве, НЭ	ASTM D882	150	%
относительное удлинение при разрыве, ПН	ASTM D882	250	%
модуль упругости, НЭ	ASTM D882	2200	МПа
модуль упругости, ПН	ASTM D882	1700	МПа
свободная усадка при охлаждении от температуры 130 °С, НЭ	Нагревание в печи в течение 30 мин	–1	%
свободная усадка при охлаждении от температуры 130 °С, ПН	Нагревание в печи в течение 30 мин	+0,5	%
свободная усадка при охлаждении от температуры 150 °С, НЭ	Нагревание в печи в течение 30 мин	–1,5	%
свободная усадка при охлаждении от температуры 150 °С, ПН	Нагревание в печи в течение 30 мин	+0,5	%
диэлектрические характеристики			
объемное удельное сопротивление	ASTM D257	$> 1 \cdot 10^{14}$	Ом·см
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 кГц	ASTM D150	7–8	—

Примечание. Если иного не указано, то при испытаниях использовалась пленка толщиной 25 мкм, а испытания проводились при температуре 23 °С.

Таблица 11.69. Свойства гомополимерного ПВДФ марки *Ajedium SOLEF* компании *Solvay* [32]

Характеристика	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения
Физические и теплофизические характеристики:			
точка плавления (температура размягчения)	ASTM D3418	170–174	°С
Механические свойства:			
предел текучести, НЭ	ASTM D882	55	МПа
предел текучести, ПН	ASTM D882	56	МПа
относительное удлинение при пределе текучести, НЭ	ASTM D882	6	%
относительное удлинение при пределе текучести, ПН	ASTM D882	6,2	%
предел прочности, НЭ	ASTM D882	57	МПа
предел прочности при растяжении, ПН	ASTM D882	54	МПа
относительное удлинение при разрыве, НЭ	ASTM D882	200	%
относительное удлинение при разрыве, ПН	ASTM D882	250	%
модуль упругости, НЭ	ASTM D882	2000	МПа
модуль упругости, ПН	ASTM D882	2100	МПа
свободная усадка при охлаждении от температуры 130 °С, НЭ	Нагревание в печи в течение 30 мин	+0,7	%
свободная усадка при охлаждении от температуры 130 °С, ПН	Нагревание в печи в течение 30 мин	+0	%
свободная усадка при охлаждении от температуры 150 °С, НЭ	Нагревание в печи в течение 30 мин	+1,4	%

Таблица 11.69, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Стандартные значения	Единицы измерения
свободная усадка при охлаждении от температуры 150 °С, ПН	Нагревание в печи в течение 30 мин	+0,2	%
Диэлектрические характеристики:			
объемное удельное сопротивление	ASTM D257	$7,7 \cdot 10^{14}$	Ом·см
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 кГц	ASTM D150	7,6	—

Если иного не указано, то при испытаниях использовалась пленка толщиной 25 мкм, а испытания проводились при температуре 23 °С.

Таблица 11.70. Проницаемость по отношению к различным газам ПВДФ марки *Solef 1008* компании *Solvay Solexis* при температуре 23 °С [30].

Проникающее вещество	Толщина пленки, мм	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	0,1	2,13
Азот	0,1	3,04
Диоксид углерода (углекислый газ)	0,1	7,09
Фреон-12	0,025	0,16
Фреон-114	0,025	0,25
Фреон-115	0,025	0,1
Фреон-318	0,025	0,18
Закись азота	0,025	22,8
Сероводород	0,025	1,52
Диоксид серы	0,025	1,52

Примечание. Методы испытаний: стандарт ASTM D1434.

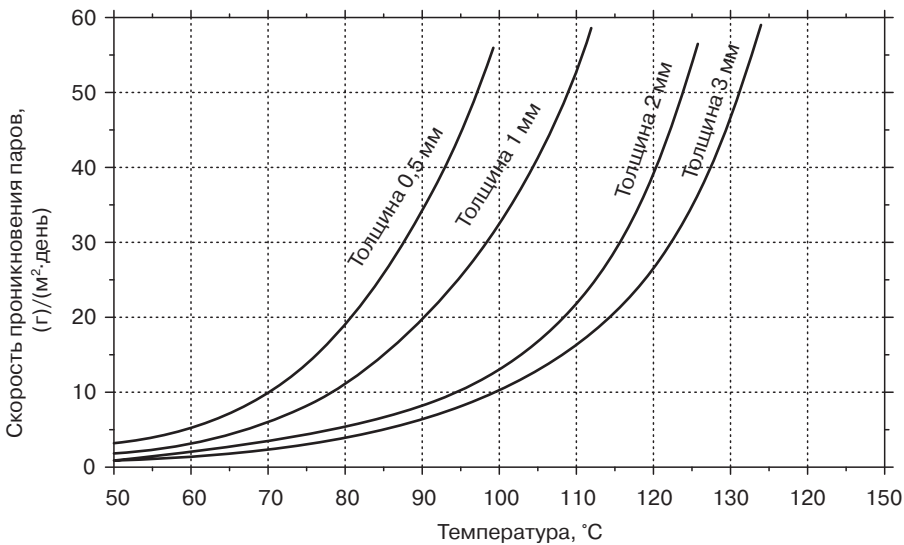


Рис. 11.50. Зависимость проницаемости по отношению к водяным парам ПВДФ от температуры [30]

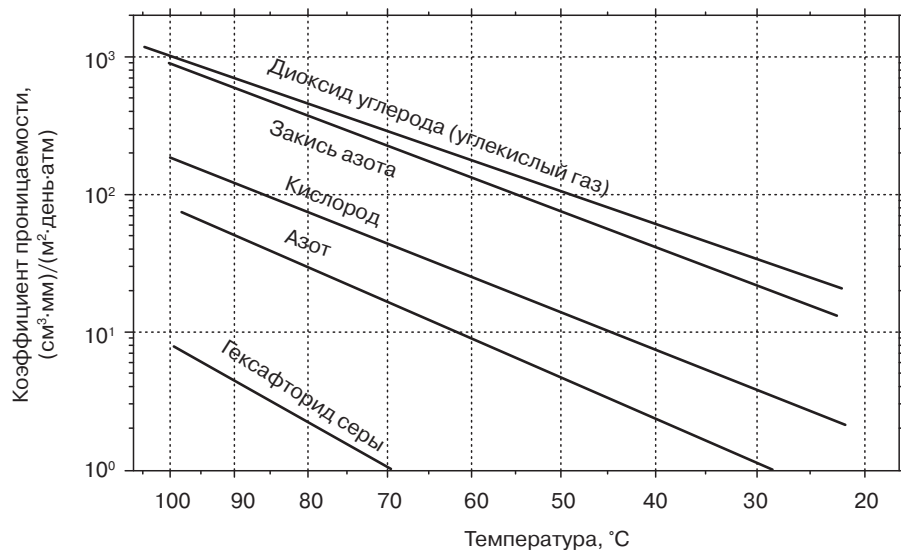


Рис. 11.51. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам пленок из ПВДФ марки Solef компании Solvay Solexis, полученных методом экструзии, от температуры [45]. Толщина пленки 0,1 мм. Метод испытаний: газовая хроматография

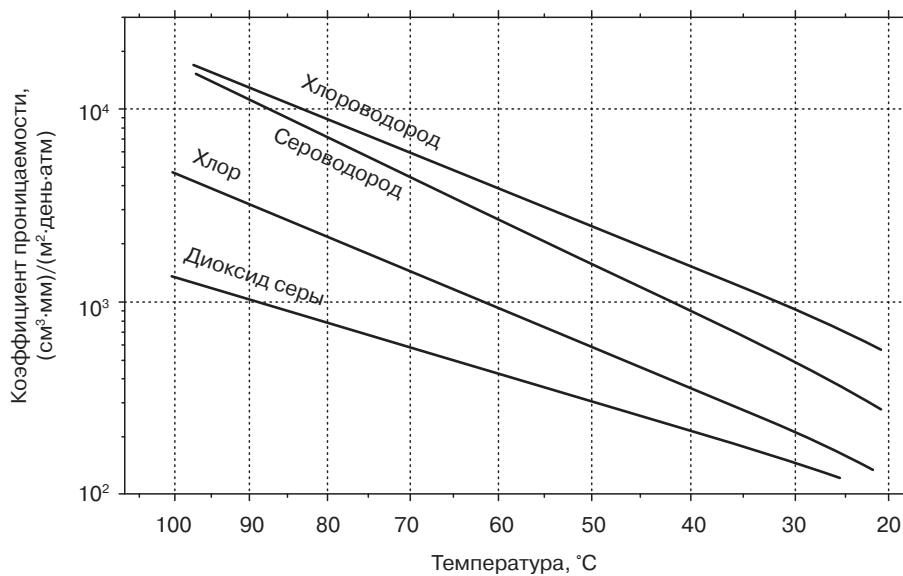


Рис. 11.52. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам пленок из ПВДФ марки Solef компании Solvay Solexis, полученных методом экструзии, от температуры. Толщина пленки 0,1 мм. Метод испытаний: стандарт ASTM D1434

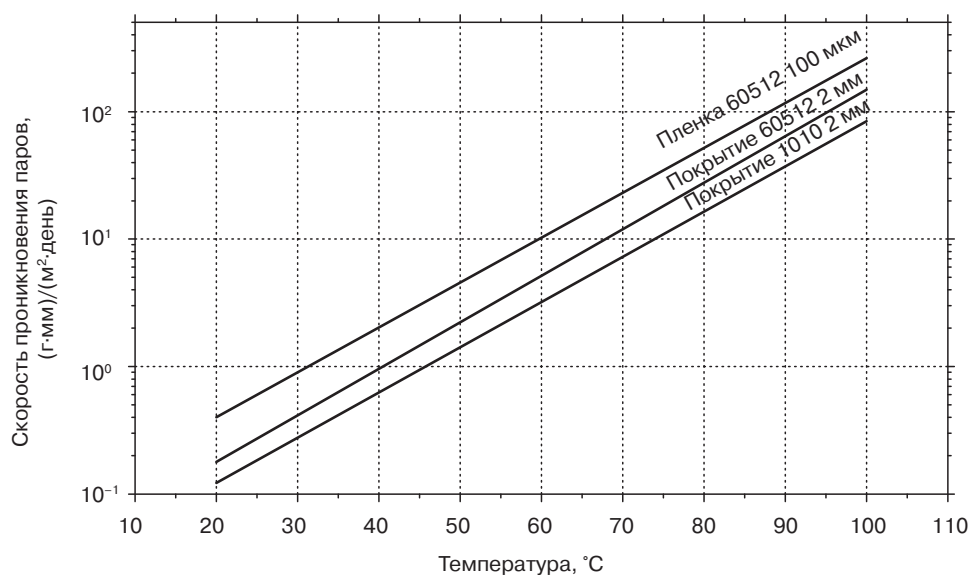


Рис. 11.53. Зависимость проницаемости по отношению к водяным парам ПВДФ марки *Solef* компании *Solvay Solexis* от температуры. Метод испытаний: стандарт *ASTM D1249-89*

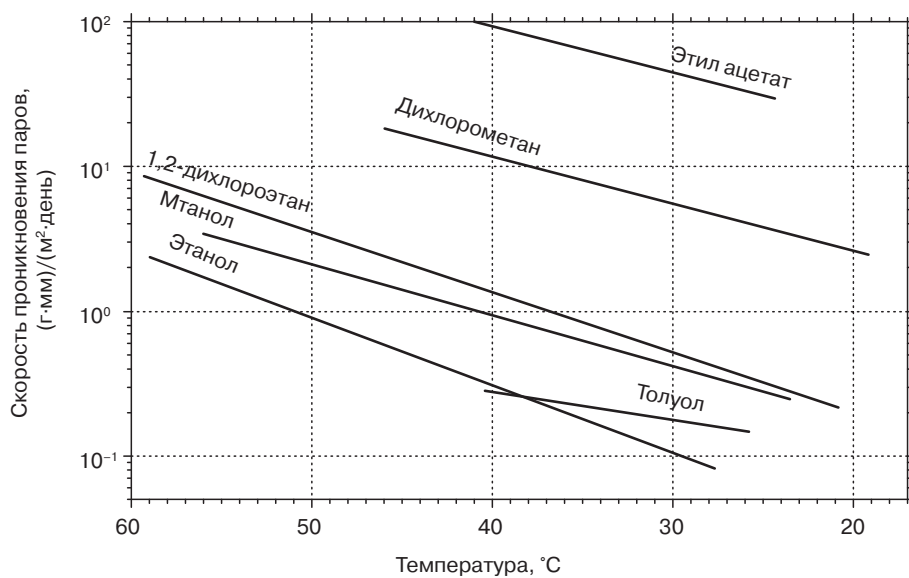


Рис. 11.54. Зависимость проницаемости по отношению к парам различных растворителей пленки из ПВДФ марок *Solef 1008* или *1010* компании *Solvay Solexis*, полученной методом экструзии, от температуры

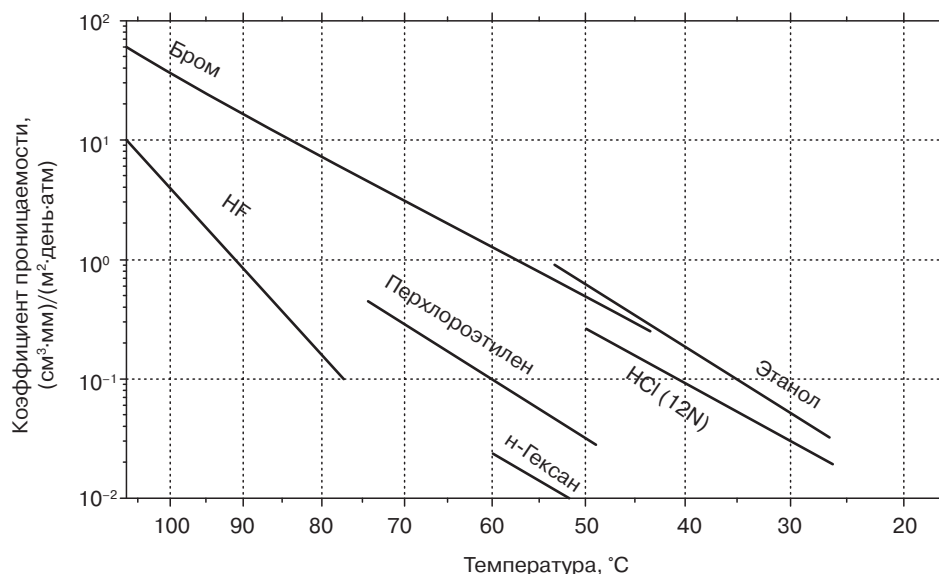


Рис. 11.55. Зависимость проницаемости по отношению к парам некоторых других растворителей пленки из ПВДФ марок *Solef 1008* или *1010* компании *Solvay Solexis*, полученной методом экструзии, от температуры

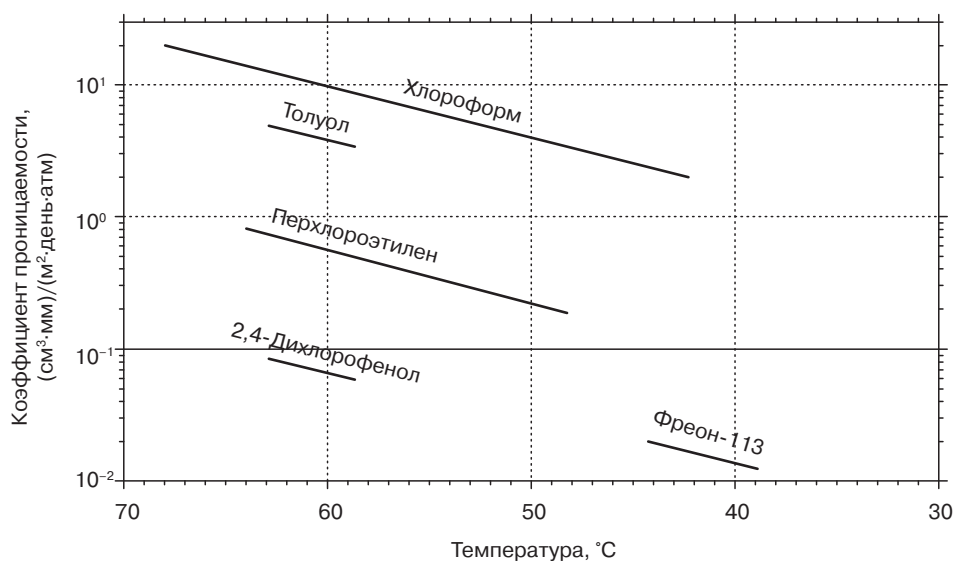


Рис. 11.56. Зависимость проницаемости по отношению к парам различных растворителей пленки из сополимерного ПВДФ марки *Solef 11010* компании *Solvay Solexis*, полученной методом экструзии, от температуры

11.8. Сополимер этилена и тетрафторэтилена

СЭТФЭ представляет собой сополимер этилена и тетрафторэтилена (ТФЭ). На рис. 11.57 представлено строение молекулы сополимера этилена и тетрафторэтилена (СЭТФЭ).

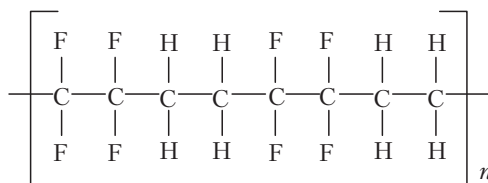


Рис. 11.57. Химическое строение СЭТФЭ

Иногда этот полимер называется полиэтилен-тетрафторэтиленом. Проанализировав структуру, представленную на рис. 11.57, можно заметить, что в цепочке этого полимера происходит чередование звеньев тетрафторэтилена (ТФЭ) и этилена. На практике можно достаточно легко добиться подобного чередования и эквимольного соотношения звеньев в полимерной цепи, однако при получении многих марок материалов производители в некоторой степени корректируют соотношение двух сомономеров, использующихся при получении сополимера, что позволяет оптимизировать характеристики получаемых продуктов для определенных сфер применения. СЭТФЭ имеет CAS-номер 25038-71-5.

СЭТФЭ является фторполимером с превосходными диэлектрическими характеристиками и повышенной химической стойкостью. Кроме того, материал обладает превосходными механическими характеристиками. Так, в частности, СЭТФЭ подходит для изготовления изделий, для которых необходимо обеспечить высокую механическую прочность, химическую стойкость, термостойкость и/или повышенные диэлектрические характеристики. По механическим характеристикам СЭТФЭ превосходит ПТФЭ (политетрафторэтилен) и ФЭП (перфторированный сополимер этилена и пропилена). СЭТФЭ обладает:

- превосходной стойкостью к действию повышенных температур — изделия из СЭТФЭ могут длительное время эксплуатироваться при температурах от -200 до 150 °С;
- превосходной химической стойкостью;
- повышенными механическими характеристиками — СЭТФЭ характеризуется большой величиной предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, а также обладает улучшенными физическими свойствами по сравнению с большинством других фторопластов;
- низкой дымностью и повышенной огнестойкостью — по классификации Лаборатории по технике безопасности США (компания *Underwriters Laboratories Inc.*) материал имеет категорию горючести 94 V-0 (ПВ-0), не имеет запахов и полностью нетоксичный;
- превосходной атмосферостойкостью и стойкостью к старению;
- превосходными электрическими/диэлектрическими свойствами;
- низкой липкостью (клейкостью).

Согласно стандарту *ASTM D2116*, можно выделить три стандартных типа СЭТФЭ. В табл. 11.71 представлены некоторые характеристики материалов всех этих трех типов.

Производители и торговые марки: материал *Tefzel* компании *DuPont*; материал *Fluon* компании *Asahi Glass*; материал *Dyneon* компании *3M*; СЭТФЭ *Norton* компании *Saint-Gobain Performance Plastics*.

Сферы применения материала: липкие ленты (скотч), гибкие печатные платы, пакеты для жидкостей, а также другие сферы применения, где необходимы изделия с повышенной долговечностью в условиях действия изгибающей нагрузки, повышенной стойкостью к растрескиванию под действием напряжений, эксплуатирующиеся при повышенных температурах, а также стойких к абразивному изнашиванию, в частности, при изготовлении защитных пленок для элементов солнечных батарей.

Таблица 11.71. Характеристики различных типов СЭТФЭ согласно стандарту *ASTM D2116*

Тип	Тип I		Тип II		Тип III	
Марка полимерного материала	1	2	1	2	1	2
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,0–16,0	8,0–28,0	2,0–10,0	10,1–19,0	9,0–18,0	25,0–35,0
Температура плавления, °C	255–280	255–280	220–255	220–255	220–230	220–230
Удельный вес (относительная плотность)	1,69–1,76	1,69–1,76	1,75–1,84	1,75–1,84	1,83–1,88	1,83–1,88
Предел прочности при растяжении (при разрыве), при температуре 23 °C, МПа	> 37,9	> 30,3	> 31,0	> 31,0	> 27,6	> 27,6
Относительное удлинение при разрыве, %	> 275	> 200	> 300	> 300	> 350	> 350
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) (максимальное значение):						
10 ² Гц	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
10 ⁶ Гц	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь) (максимальное значение), %:						
10 ² Гц	0,0008	0,0008	0,0003	0,0003	0,0008	0,0008
10 ⁶ Гц	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009

11.8.1. Материал марки *Tefzel* компании *DuPont*

Материал *Tefzel* типа *LZ* используется при производстве пленок общего назначения.

Материал *Tefzel* типа *CLZ* используется для производства обработанных с одной из сторон пленок, что облегчает проведение последующих процедур склеивания.

Материал *Tefzel* типа *CLZ-20* используется для производства обработанных с обеих сторон пленок, что облегчает проведение последующих процедур склеивания.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 11.72–11.80.

Таблица 11.72. Свойства пленок из СЭТФЭ марки *Tefzel* типов *LZ*, *CLZ* и *CLZ-20* [33]

Характеристика	Единицы измерения	Материалы марки <i>Tefzel</i> типов <i>LZ</i> , <i>CLZ</i> и <i>CLZ-20</i>							Метод испытаний
Толщина пленки	Номер пленки	50	100	200	500	750	1000	2000	
Толщина пленки	мкм	12,7	25,4	50,8	127	190,5	254	508	—
Предел прочности при растяжении	МПа	34,5	41,4	41,4	41,4	41,4	41,4	41,4	<i>ASTM D882</i> или <i>D638</i>
Относительное удлинение при разрыве	%	175	200	250	250	250	250	250	<i>ASTM D882</i>
Усадка при охлаждении от температуры 200 °C, НЭ	—	0	0	0	0	0	0	0	—
Усадка при охлаждении от температуры 200 °C, ПН	—	–7	–7	–5	–4	–4	–4	–4	—

Таблица 11.72, окончание

Характеристика	Единицы измерения	Материалы марки <i>Tefzel</i> типов <i>LZ</i> , <i>CLZ</i> и <i>CLZ-20</i>							Метод испытаний
Прочность на разрыв (по Элмендорфу)	г/мкм	11,8	11,8	15,7	15,7	15,7	15,7	15,7	<i>ASTM D1922</i>
Способность к склеиванию, минимальная прочность на отрыв	г/мм ширины	6,7	11,8	29,5	78,7	—	—	—	При использовании адгезива № 68040 компании <i>DuPont</i> , наносимого на листы алюминия <i>Aldine</i> № 1200 (толщина 0,019 дюйма). Испытание на отрыв под углом 180° и со скоростью отрыва 12 дюймов/мин

Таблица 11.73. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу), азоту, кислороду, гелию и водяным парам материала марки *Tefzel* компании *DuPont* [34]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Диоксид углерода (углекислый газ)	98,4
Азот	11,8
Кислород	39,4
Гелий	354
Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Водяные пары	0,65

Примечание. Толщина образца 0,102 мм. Температура 25 °С. Методы испытаний: стандарты *ASTM D1434* (проницаемость по отношению к газам) и *ASTM E96* (проницаемость по отношению к парам).

Таблица 11.74. Проницаемость по отношению водяным парам пленок из СЭТФЭ марки *Tefzel T2* компании *DuPont* (одноосная ориентация пленок — в направлении экструдирования или в продольном направлении) [35]

Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)	0,3
---	-----

Таблица 11.75. Проницаемость по отношению к кислороду СЭТФЭ марки *Dyneon 6235 G* [4]

Коэффициент проницаемости (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	Температура, °С		
	20	40	80
	67	157	610

Примечание. Толщина образца 0,1 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.76. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) СЭТФЭ марки *Dyneon 6235 G* [4]

Коэффициент проницаемости (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	Температура, °C		
	20	40	80
	384	595	1631

Примечание. Толщина образца 0,1 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.77. Проницаемость по отношению к азоту СЭТФЭ марки *Dyneon 6235 G* [4]

Коэффициент проницаемости (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	Температура, °C		
	20	40	80
	22	59	156

Примечание. Толщина образца 0,1 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.78. Проницаемость по отношению к водяным парам СЭТФЭ марки *Dyneon 6235 G* [35, 36]

Коэффициент проницаемости (г·мм)/(м ² ·день)	Температура, °C				
	20	23	40	80	100
	0,1	0,11	0,31	2,69	7,0

Примечание. Толщина образца 0,2 мм. Метод испытаний: стандарт *DIN 53122*, часть 2.

Таблица 11.79. Проницаемость по отношению к хлороводороду СЭТФЭ марки *Dyneon 6235 G* [36]

Коэффициент проницаемости (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	Температура, °C	
	25	100
	193	2736

Примечание. Метод испытаний: стандарт *DIN 53380*, часть 4.1.2.

Таблица 11.80. Проницаемость по отношению к парам различных марок топлива СЭТФЭ марки *Dyneon 6235 G* при температуре 60 °C [7]

Марка топлива	Описание	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
<i>CM15</i>	Содержит 15% метанола	7,2
<i>CE10</i>	Содержит 10% этанола	3,0
<i>RFC</i>	Условное топливо <i>C</i>	1,6

11.8.2. Сополимер этилена и тетрафторэтилена марки *Norton* компании *Saint-Gobain Performance Plastics*

Характеристики указанного материала представлены в табл. 11.81.

Таблица 11.82. Типичные свойства пленок из СЭТФЭ марки *Norton* компании *Saint-Gobain Performance Plastics* [37]

Характеристика	Единицы измерения	Стандартные значения	Метод испытаний
Удельный вес (относительная плотность)	—	1,70–1,76	<i>ASTM D792</i>
Механические свойства:			
предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	48	<i>ASTM D882</i>
относительное удлинение при разрыве	%	300	<i>ASTM D882</i>
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	965	<i>ASTM D882</i>
прочность при продолжении разрыва (по Элмендорфу), толщина пленки 1 мил	Н	> 2,9	<i>ASTM D1922</i>
Диэлектрические характеристики:			
диэлектрическая прочность, толщина пленки 1 мил	кВ/мм	215	<i>ASTM D149</i>
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 кГц	—	2,6	<i>ASTM D150</i>
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь), 1 кГц	—	< 0,0008	<i>ASTM D150</i>
Теплофизические (термические) свойства:			
температура плавления	°C	250–270	<i>ASTM D3418</i>
коэффициент теплопроводности	Вт/(м·К)	0,238	—
предельный кислородный индекс	%	30	<i>ASTM D2863</i>

11.8.3. Материал марки *Fluon* компании *Asahi Glass*

Характеристики материала представлены в табл. 11.82 и на рис. 11.58–11.60.

Таблица 11.82. Свойства пленок из СЭТФЭ марки *Fluon* компании *ASAHI GLASS CO., LTD.* [38]

Характеристика	Единицы измерения	Стандартные значения	Метод испытаний
Механические свойства:			
удельный вес (относительная плотность)	—	1,75	<i>ASTM D792</i>
предел прочности при растяжении	МПа	> 39	<i>JIS K7127</i>
относительное удлинение при разрыве	%	200–510	<i>JIS K7127</i>
Теплофизические (термические) свойства:			
точка плавления (температура размягчения)	°C	260	—
коэффициент линейного термического расширения	$10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	9,4	<i>ASTM D696</i>
воспламеняемость (горючесть)	—	—	Негорючий материал
температура эксплуатации (в течение длительного периода времени)	°C	150–180	—

Таблица 11.82, окончание

Характеристика	Единицы измерения	Стандартные значения	Метод испытаний
Химические свойства:			
водопоглощение (температура 23 °С, 24 ч)	%	0,03	ASTM D570
химическая стойкость	—	Превосходная	ASTM D543
Диэлектрические характеристики:			
объемное удельное сопротивление	Ом·см	10 ¹⁷	ASTM D257
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 МГц, температура 23 °С	—	2,6	ASTM D150
напряжение пробоя	кВ/0,1 мм	12	ASTM D149

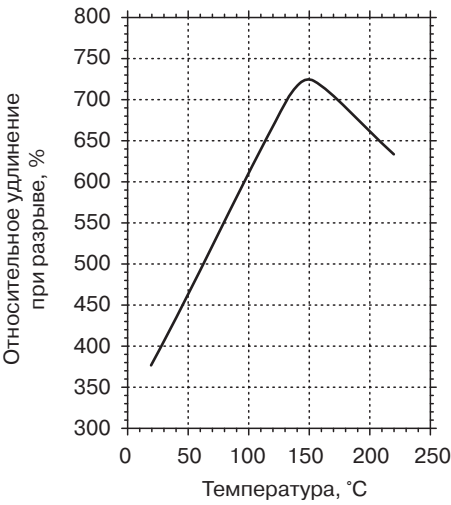


Рис. 11.58. Зависимость величины относительного удлинения при разрыве пленок из СЭТФЭ марки Fluon компании Asahi Glass от температуры

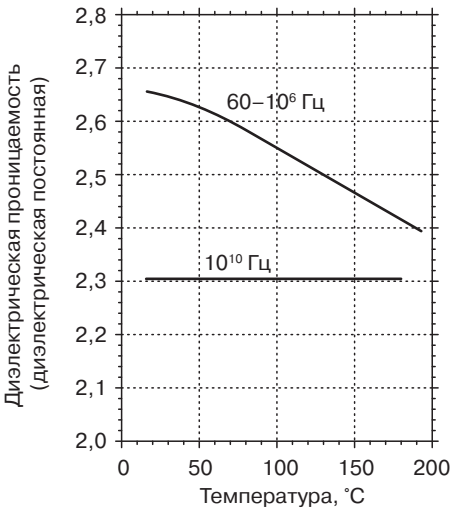


Рис. 11.59. Зависимость величины диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) пленок из СЭТФЭ марки Fluon компании Asahi Glass от температуры

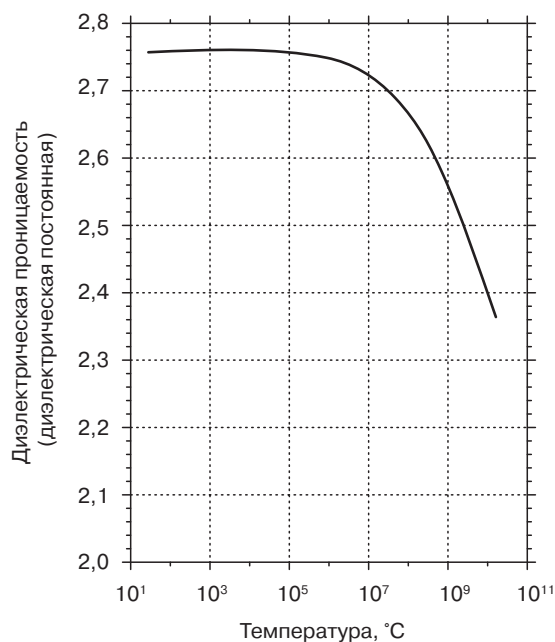


Рис. 11.60. Зависимость величины диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) пленок из СЭТФЭ марки *Fluon* компании *Asahi Glass* от частоты

11.8.4. Общие свойства сополимера этилена и тетрафторэтилена

Наиболее общие свойства этого материала представлены на рис. 11.61 и 11.62.

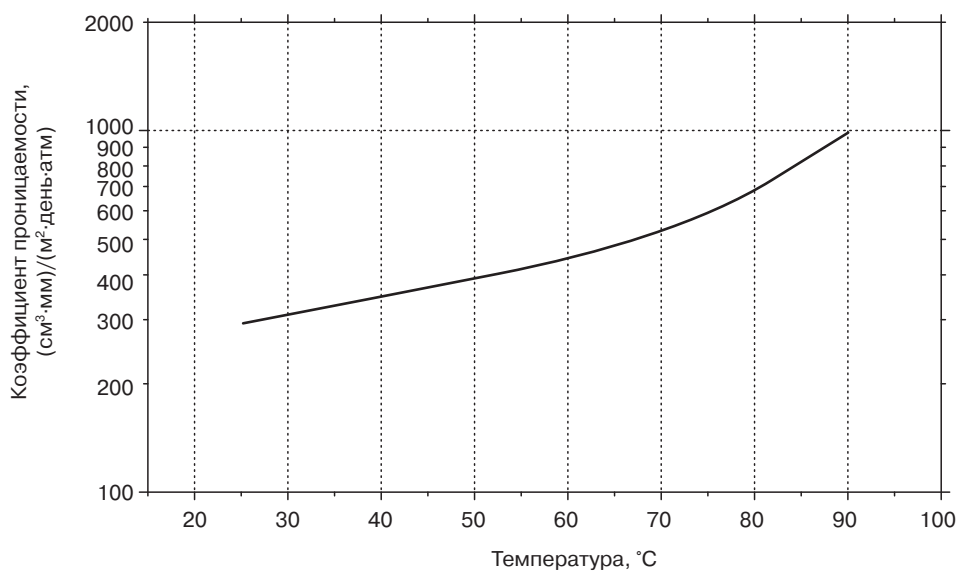


Рис. 11.61. Зависимость проницаемости по отношению к газообразному хлору СЭТФЭ от температуры [14]

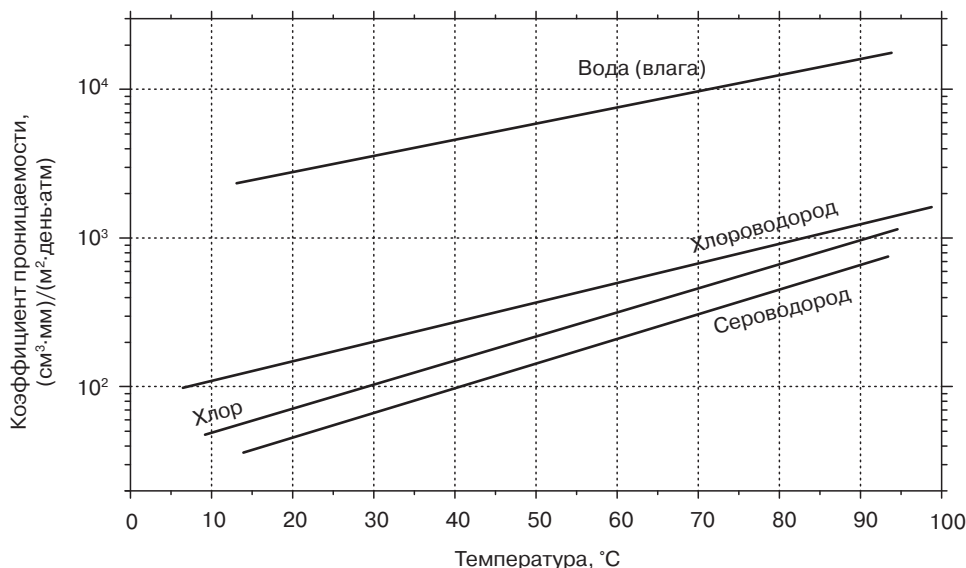


Рис. 11.62. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам СЭТФЭ от температуры [46]

11.9. Сополимер этилена и хлоротрифторэтилена

СЭХТФЭ представляет собой сополимер этилена и хлоротрифторэтилена (ХТФЭ). На практике этот сополимер иногда называется также полиэтилен-хлоротрифторэтиленом. СЭХТФЭ имеет CAS-номер 25101-45-5. На рис. 11.63 представлена молекулярная структура сополимера этилена и хлоротрифторэтилена.

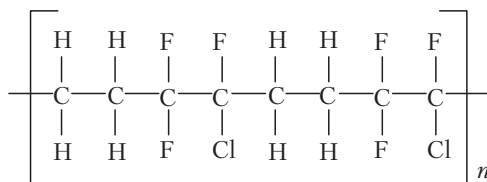


Рис. 11.63. Химическое строение СЭХТФЭ

На рисунке представлена простейшая структура сополимера, полученного при условии эквимоллярности сомономеров в реакционной среде (соотношение количества сомономеров 1:1), в которой звенья различных мономеров равномерно чередуются друг с другом. Следует отметить, что на практике рекомендуется получать сополимеры именно с таким соотношением элементарных звеньев. Большая часть СЭХТФЭ реализуется под торговой маркой *Halar*. Материал достаточно дорогой. Сополимер может перерабатываться в изделия из расплава, является частично кристаллизующимся (полукристаллическим) термопластичным материалом, и имеет беловатый, полуматовый оттенок. СЭХТФЭ присущи повышенная химическая стойкость и улучшенные барьерные свойства. Помимо этого, материал характеризуется хорошими механическими характеристиками при растяжении и низкой ползучестью, а также хорошими

диэлектрическими характеристиками в условиях высоких частот. Согласно стандарту *ASTM D3275*, можно выделить три стандартных типа СЭХТФЭ. В табл. 11.83 представлены некоторые характеристики материалов всех этих трех типов.

Таблица 11.83. Характеристики различных типов СЭХТФЭ согласно стандарту *ASTM D3275*

Характеристика	Тип I	Тип II	Тип III
Показатель текучести расплава, г/10 мин	0,05–0,84	0,85–4,0	4,1–25
Температура плавления, °C	240	240	240
Удельный вес (относительная плотность)	1,65–1,71	1,65–1,71	1,65–1,71
Предел прочности при растяжении (при разрыве), при температуре 23 °C, МПа	> 1,4	> 1,4	> 1,4
Относительное удлинение при разрыве, %	> 200	> 200	> 200
Ограничивающий кислородный индекс, %	> 52	> 52	> 52
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) (максимальное значение), 10 ⁶ Гц	< 2,6	< 2,6	< 2,6
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь) (максимальное значение), 10 ⁶ Гц, %	< 0,015	< 0,015	< 0,015

Указанный сополимер перерабатывается в изделия различными методами, такими как экструзия, компрессионное формование (прессование), ротационное формование, раздувное формование, а также различные методы нанесения покрытий (с использованием жидких и порошкообразных материалов).

Производители и торговые марки: материал *Halar* компании *Solvay Solexis (Ajedium)*; СЭХТФЭ *Norton* компании *Saint-Gobain Advanced Films and Fabrics*.

Сферы применения материала: химически стойкие покрытия и оболочки, барьерные пленки, а также съемные пленки, наносимые на поверхности методом вакуумформования. Материал широко используется в пищевой промышленности, в частности при производстве упаковки для кислых пищевых продуктов и фруктовых соков.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 11.84–11.90 и на рис. 11.64–11.71.

Таблица 11.84. Свойства пленок из СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Ajedium* [39]

Характеристика	Условия испытания	Единицы измерения	Значение	Метод испытаний
Физические и теплофизические характеристики:				
плотность	—	г/см ³	1,66–1,70	<i>ASTM D1505</i>
диапазон значений толщины	—	мкм	25–200	—
точка плавления (температура размягчения)	—	°C	240–244	<i>ASTM D3418</i>
коэффициент теплопроводности	При температуре 40 °C	Вт/(м·K)	0,15	<i>ASTM C177</i>
Механические свойства:				
предел прочности, НЭ	При температуре 23 °C	МПа	53	<i>ASTM D882</i>

Таблица 11.84, окончание

Характеристика	Условия испытания	Единицы измерения	Значение	Метод испытаний
предел прочности при растяжении, ПН	При температуре 23 °С	МПа	50	ASTM D882
относительное удлинение при разрыве, НЭ	При температуре 23 °С	%	280	ASTM D882
относительное удлинение при разрыве, ПН	При температуре 23 °С	%	280	ASTM D882
модуль упругости, НЭ	При температуре 23 °С	МПа	1550	ASTM D882
модуль упругости, ПН	При температуре 23 °С	МПа	1500	ASTM D882
величина свободной усадки, НЭ	При температуре 200 °С	%	4,4	—
величина свободной усадки, ПН	При температуре 200 °С	%	0	—
Диэлектрические характеристики:				
поверхностное удельное сопротивление	При температуре 23 °С	—	$> 10^{17}$	ASTM D257
объемное удельное сопротивление	При температуре 23 °С	Ом·см	$6 \cdot 10^{16}$	ASTM D257
объемное удельное сопротивление	При температуре 80 °С	Ом·см	$4 \cdot 10^{15}$	ASTM D257
объемное удельное сопротивление	При температуре 130 °С	Ом·см	$2 \cdot 10^{13}$	ASTM D257

Таблица 11.85. Типичные физические характеристики пленок из СЭХТФЭ марки Norton [37].

Характеристика	Единицы измерения	Значение	Метод испытаний
Удельный вес (относительная плотность)	г/см ³	1,68	ASTM D792
Механические свойства:			
предел прочности при растяжении	МПа	55	ASTM D882
удлинение при разрыве (критическое или предельное удлинение)	%	250	ASTM D882
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	1375	ASTM D882
прочность при начале разрыва, толщина пленки 1 мил	Н	4,4	ASTM D1004
прочность при продолжении разрыва (по Элмендорфу), толщина пленки 1 мил	Н	11,6	ASTM D1922
сопротивление излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ)	Количество циклов	$> 250\,000$	ASTM D2176
Диэлектрические характеристики:			
диэлектрическая прочность, толщина пленки 1 мил	кВ/мм	216	ASTM D149
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 кГц	—	2,55–2,63	ASTM D150
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь), 1 кГц	—	$< 0,005$	ASTM D150

Таблица 11.86. Зависимость проницаемости по отношению к водороду пленок из СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* от величины температуры и давления [2]

Градиент давления, кПа	Температура, °C		
	–22	25	66
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)			
1724	10,4	106	576
3447	10,3	109	582
6895	10,3	108	590

Примечание. Толщина образца 0,02 мм. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.87. Зависимость проницаемости по отношению к азоту пленок из СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* от величины температуры и давления [2]

Градиент давления, кПа	Температура, °C		
	10	25	70
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)			
1724	0,48	1,13	21,3
3447	0,48	1,30	37,4
6895	0,53	1,25	21,7

Примечание. Толщина образца 0,02 мм. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами Химической лаборатории (*Chemistry Laboratory*) компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.88. Проницаемость по отношению к аммиаку СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* [2]

Градиент давления, кПа	Температура, °C		
	–1	25	65
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)			
965	32,6	113	617

Примечание. Толщина образца 0,02 мм. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.89. Проницаемость по отношению к кислороду СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* [2]

Градиент давления, кПа	Температура, °C		
	–18	25	55
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)			
1724	0,48	10,2	45,2
	Температура, °C		
	–15	25	56
Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)			
3447	0,5	9,6	46,0

Примечание. Толщина образца 0,02 мм. Метод испытаний: методы масс-спектропии и метод калиброванного просачивания стандартного газа, разработанные специалистами химической лаборатории компании *McDonnell Douglas Space Systems Company*.

Таблица 11.90. Проницаемость по отношению к различным жидким растворителям СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis*.

Проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (г·мм)/(м ² ·день)
Гексан	4,4
Метиленхлорид	769
Диметилацетамид	5,2
Метанол	6,1

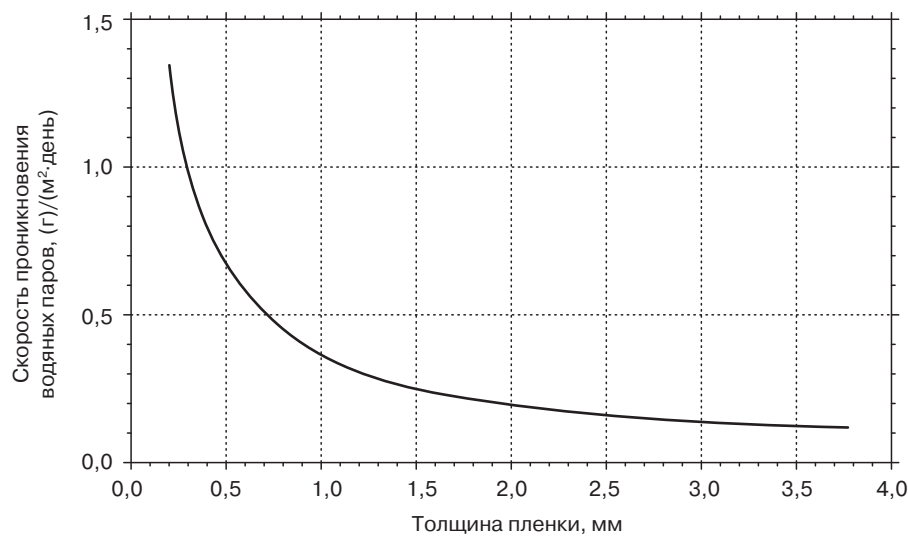


Рис. 11.64. Зависимость проницаемости по отношению к водяным парам СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* от толщины пленки [47]

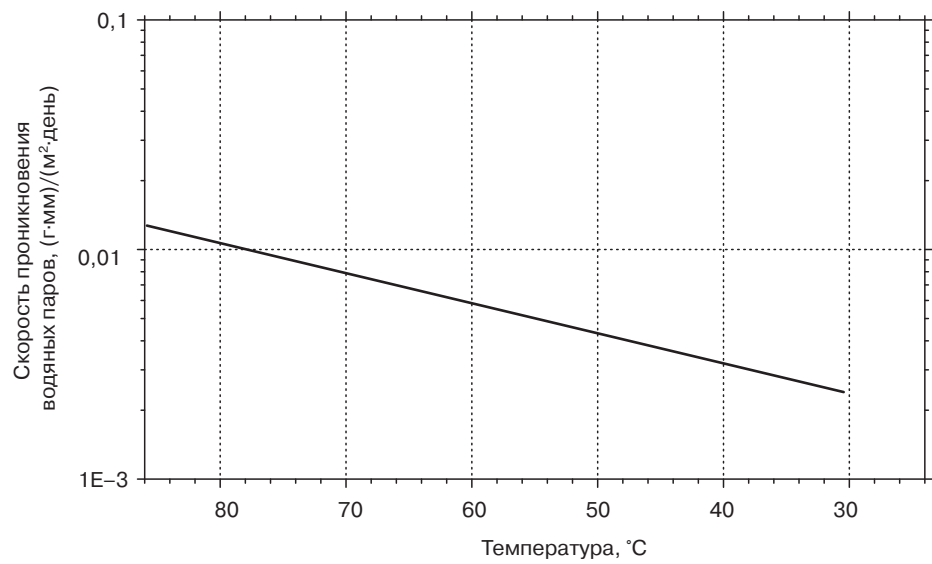


Рис. 11.65. Зависимость проницаемости по отношению к водяным парам СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* от температуры [47]

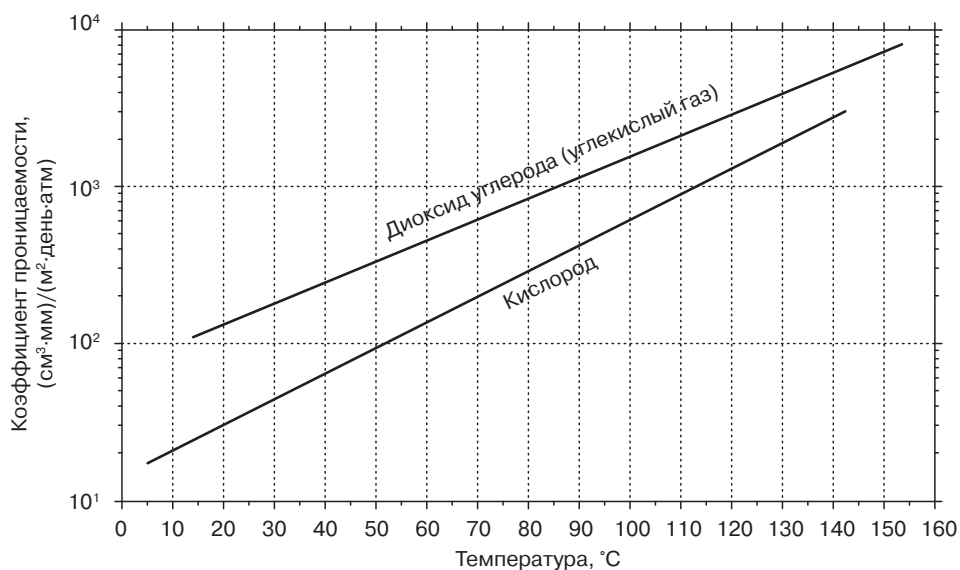


Рис. 11.66. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) и кислороду СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* [47]

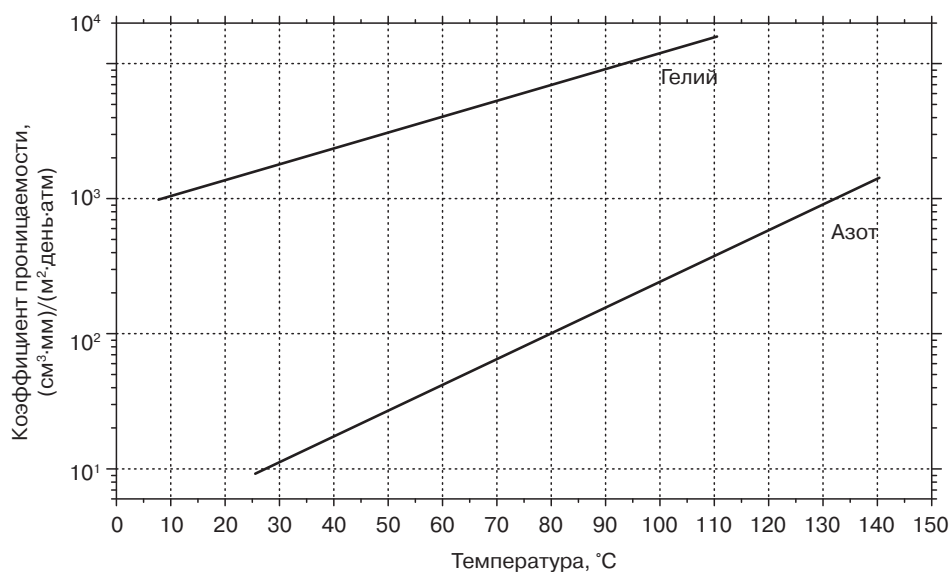


Рис. 11.67. Зависимость проницаемости по отношению к азоту и гелию пленок из СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* от температуры [47]

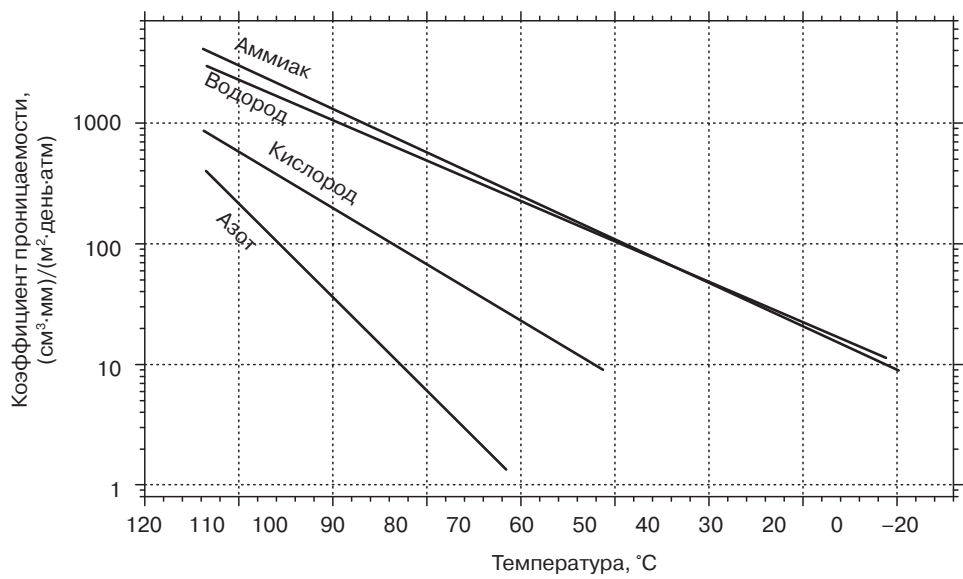


Рис. 11.68. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* от температуры [2]

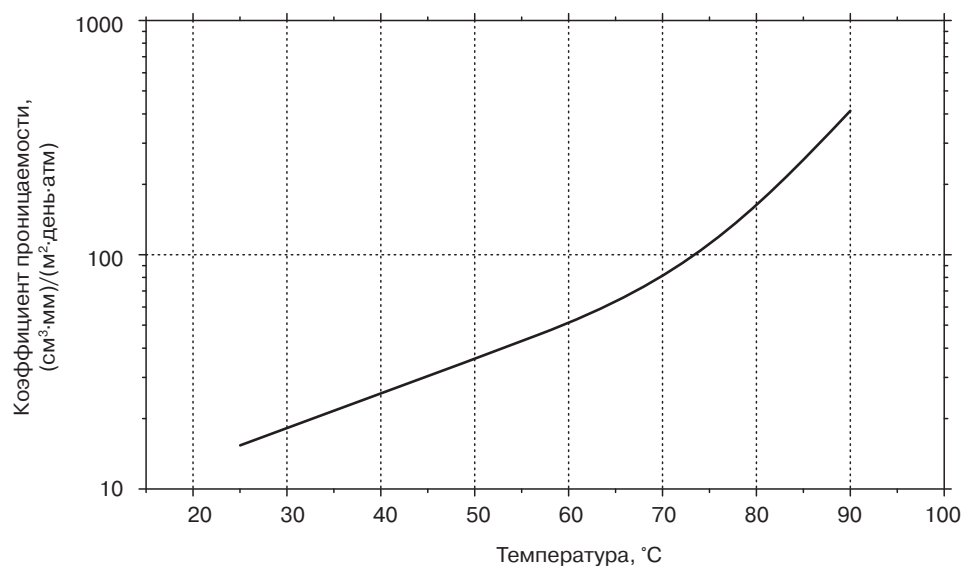


Рис. 11.69. Зависимость проницаемости по отношению к хлору СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* от температуры

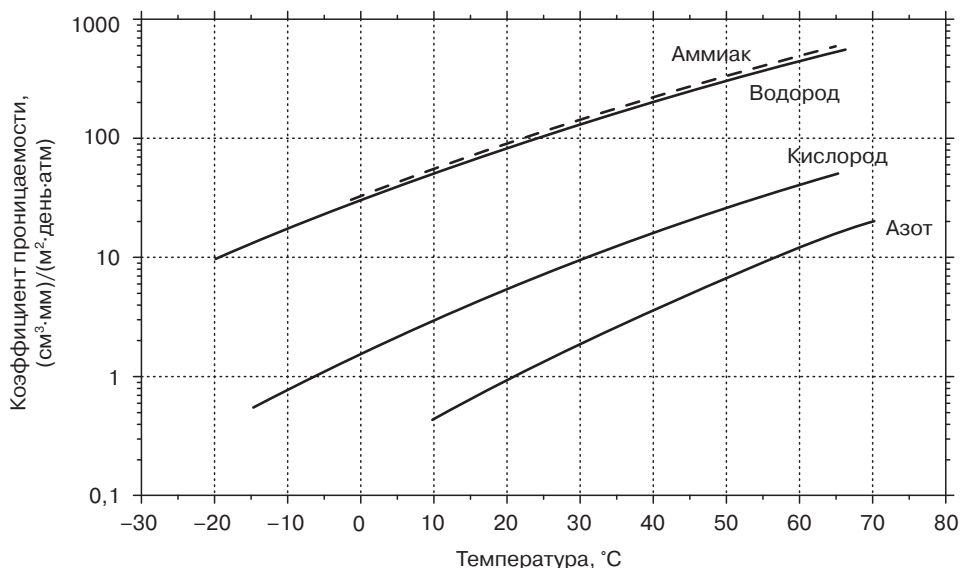


Рис. 11.70. Зависимость проницаемости по отношению к водороду, азоту, кислороду и аммиаку СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* от температуры

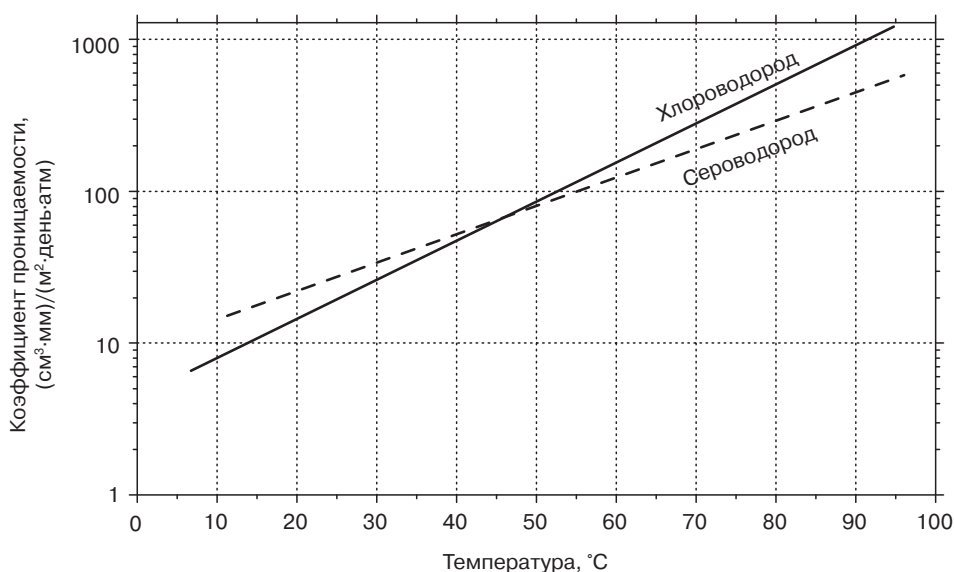


Рис. 11.71. Зависимость проницаемости по отношению к сероводороду и хлороводороду пленок из СЭХТФЭ марки *Halar* компании *Solvay Solexis* от температуры [46]

Литература

1. Specification sheets. Saint-Gobain Performance Plastics; 2002.
2. Adam SJ, David CE. Permeation measurement of fluoropolymers using mass spectrometry and calibrated standard gas leaks. In: 23rd international SAMPE technical conference, conference proceedings, SAMPE; 1991.
3. Teflon fluoropolymer resins. E. I. DuPont de Nemours and Company; 2000.

4. Technical service supplied data. Dyneon, a 3 M Company; 2001.
5. Dyneon TFM PTFE product brochure; 2002.
6. Dyneon fluoropolymers for the toughest jobs in the chemical industry. Dyneon; 2001.
7. Permeation of Dyneon fluoropolymers. Dyneon; 2002.
8. Properties bulletin, DuPont FEP fluoropolymer film, H-55008-2. DuPont; 1996.
9. DuPont FEP, information bulletin, H-50102; 1996.
10. J Teflon Dec. 1964; 22.
11. Neoflon FEP pellets, product information EG-61 K. Daikin America, Inc; 2001.
12. Properties bulletin, DuPont PFA fluorocarbon film, H-04321-2; 1996.
13. High performance films, DuPont PFA. E. I. DuPont de Nemours and Company; 2001.
14. Halar ECTFE design and processing guide. Solvay Solexis; 2006.
15. Hyflon MFA design and processing guide. Document no. Y42E001. Solvay Solexis; 2008.
16. Permeation resistance. Ausimont, USA: Hyflon PFA & MFA; 2002.
17. DuPont Teflon AF amorphous fluoropolymers. Product Information, H44587-4; 2010.
18. Pinnau I, Toy L. Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene. *J Memb Sci*(1): 125-33. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037673889500193X>, 1996; 109.
19. Nemser SM, Roman IC. Perfluorinated membranes. US Pat. 5,051,114; 1991.
20. Lin, FMC. Chain microstructure studies of poly(vinyl fluoride) by high resolution NMR spectroscopy. PhD dissertation, University of Akron, 1981.
21. Technical information, Tedlar PVF general properties. 234427B. Dupont; 1995.
22. Technical information, Tedlar PVF. 234427B. Dupont; 1995.
23. Tedlar SP product and properties guide. 234452C. DuPont; 1996.
24. Aclar data sheets. Honeywell; 2001.
25. Aclar data sheets. Honeywell; 2009.
26. Aclar performance films, supplier technical report (SFI-14 Rev. 9-89). Allied-Signal Engineered Plastics; 1989.
27. Product information, fluoropolymer film Neoflon PCTFE film. Daikin Industries; 2009.
28. Product information, Neoflon CTFE molding powders, EG-71 h. Daikin Industries; 2001.
29. Voltalef PCTFE technical brochure. Arkema; 2004.
30. Technical information, gas permeability of fluoropolymers. Atofina Chemicals; 2000.
31. HYLAR 9009 PVDF films data sheet. Solvay Adjedum Films; 2009.
32. Solef PVDF films data sheet. Solvay Adjedum Films; 2009.
33. Specification bulletin, Tefzel fluoropolymer film, E-80420-1. DuPont; 1996.
34. Tefzel properties handbook (H96518-1). DuPont Company; 2003.
35. DuPont Teflon and Tefzel films, high performance films. E. I. du Pont de Nemours and Company, DuPont; 2000.
36. Dyneon fluoropolymers for the toughest jobs in chemical industry. Dyneon, a 3 M Company; 2001.
37. Norton ETFE fluoropolymer Film. Saint-Gobain Performance Plastics; 2002.
38. Fluon ETFE film datasheet. Asahi Glass Co., Ltd; 2011.
39. Halar thin gauge films data sheet. Ajedum Films Div of Solvay Solexis; 2009.
40. Felder RM, Spence RD, Ferrell JK. Permeation of sulfur dioxide through polymers. *J Chem Eng Data* 1975; 20:235-42.
41. Hyflon PFA design and processing guide. Solvay Solexis; 2008.
42. Technical information, Tedlar PVF. 234446B. Dupont; 1996.
43. Technical information, Tedlar PVF electrical properties. 234449B. Dupont; 1995.
44. Stannett V. The transport of gases in synthetic polymeric membranes - an historic perspective. *J Memb Sci* 1978; 3:97-115.
45. Solef & Hylar PVDF, design and processing guide, BR2001C-B-2-1106; 2006.
46. Halar ECTFE, fluoropolymer coatings for cleanroom exhaust duct systems. Solvay Solexis; 2003.
47. Chemical resistance of Halar fluoropolymer, supplier technical report (AHH), Ausimont.

12. Термостойкие полимеры и полимеры с повышенными эксплуатационными характеристиками

В настоящей главе описываются некоторые термостойкие пластмассы с повышенными эксплуатационными характеристиками. Подобные пластмассы также могут классифицироваться другим образом и, фактически, могли бы описываться в предыдущих главах, однако они представлены именно в этой главе, поскольку обладают рядом уникальных свойств, в частности повышенными эксплуатационными характеристиками.

12.1. Полиэфирэфиркетон

Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) на практике иногда называются также поликетонами. Наиболее общая молекулярная структура подобного полимера представлена на рис. 12.1. ПЭЭК имеет CAS-номер 31694-16-3.

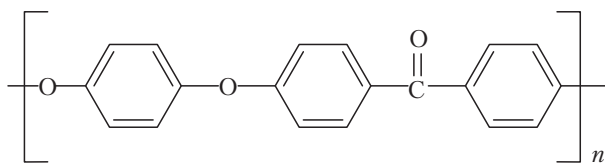


Рис. 12.1. Химическое строение ПЭЭК

ПЭЭК является термопластичным полимерным материалом со сверх высокими механическими характеристиками. Значение модуля упругости Юнга для ПЭЭК составляет 3,6 ГПа, а значение предела прочности при растяжении 170 МПа. ПЭЭК является частично кристаллизующимся (полукристаллическим) полимером, температура плавления которого составляет 350 °С. Он характеризуется повышенной стойкостью к термической деструкции. Помимо этого, материал характеризуется повышенной стойкостью к действию большинства органических веществ и водных растворов. ПЭЭК используется при производстве элементов подшипников, деталей поршней, компонентов насосов, деталей дисковых клапанов компрессоров, а также при получении изоляции для кабельной продукции. Этот полимерный материал является одной из немногих пластмасс, изделия из которых могут эксплуатироваться в условиях очень высокого вакуума. Таким образом, ПЭЭК обладает следующими свойствами:

- превосходной химической стойкостью;
- превосходной стойкостью к истиранию (изнашиванию);

- превосходной стойкостью к гидролизу;
- повышенными механическими характеристиками;
- превосходными теплофизическими свойствами;
- очень хорошей диэлектрической прочностью, повышенным значением объемного удельного сопротивления, а также хорошей стойкостью к образованию токопроводящих следов;
- превосходной стойкостью к действию радиации.

Производители и торговые марки: материалы *Victrex* и *APTIV* компании *Victrex PLC*, материал *Arlon* компании *Greene, Tweed & Co.*, а также пленочные материалы *Ajedium Films* компании *Solvay Advanced Polymers*.

Сферы применения материала: пленки, применяемые в авиастроении, пленочные слои в композитах, изоляционные элементы сухих трансформаторов, изоляция для электрических и магнитных проводов, нагревательные элементы для гибких пленок, уплотнительные элементы с повышенными эксплуатационными характеристиками, жаропрочные этикетки, промышленные оболочки для всевозможных пазов, элементы для очистки электродвигателей, самоклеящиеся пленки (скотч), основания для печатных плат, диафрагмы и звуковые катушки для наушников и громкоговорителей, специализированные многослойные изделия, структуры, получаемые методом термоформования, элементы конденсаторов, специализированные упаковочные материалы, а также детали датчиков давления.

Материалы марки *Victrex APTIV*:

- Пленки серии *APTIV 1000* изготавливаются из ненаполненного частично кристаллизующегося материала. Минимальная толщина пленок, реализуемых под этой маркой, составляет 12 мкм. Пленки этой серии являются наиболее широко применяемыми пленками из всех серий материалов этой марки.

- Пленки серии *APTIV 2000* изготавливаются из ненаполненного аморфного материала, имеют толщину от 6 до 300 мкм. Пленки серии 2000 вследствие своей частично кристаллизующейся природы очень часто используются при производстве различных неглубоких тонкостенных изделий методом термоформования, а также при получении относительно гибких и податливых, оптически прозрачных изделий. Если изделие из материала будет эксплуатироваться или перерабатываться при температуре, превышающей температуру стеклования ($T_{ст}$) ПЭЭК марки *VICTREX* (143 °C), то аморфная пленка постепенно будет трансформироваться в пленку частично кристаллизующегося материала. Подобное свойство особенно важно для тех случаев, когда из пленок марки *APTIV* изделия изготавливаются методом термоформования.

- Пленки серии *APTIV 1100* изготавливаются из частично кристаллизующегося материала, содержащего минеральный наполнитель, при этом количество вводимого наполнителя может достаточно серьезно колебаться и зависит от требований, которые предъявляются к материалу, используемому в определенной сфере. Производитель предлагает своим клиентам пленки толщиной 12 мкм и более. Обычно пленки такого типа используются в тех случаях, когда изделия из них должны иметь либо более высокое значение модуля упругости, либо более низкое значение коэффициента линейного расширения, поскольку пленки *APTIV* серии 1000 такими свойствами не обладают.

- Пленки серии *APTIV 2100* изготавливаются из аморфного материала, содержащего минеральный наполнитель, при этом количество вводимого наполнителя может достаточно серьезно колебаться и зависит от требований, которые предъявляются к материалу, используемому в определенной сфере. Производитель предлагает своим клиентам пленки толщиной 12 мкм и более. Пленка такого типа обычно используется для получения относительно тонкостенных изделий методом термоформования, при этом при переработке такие пленки переходят в полукристаллическую форму. Обычно пленки такого типа используются в тех случаях,

когда изделия из них должны иметь либо более высокое значение модуля упругости, либо более низкое значение коэффициента линейного расширения

- Пленки серии *APTIV 1300* — черные декоративные пленки, по своим свойствам аналогичные пленкам натуральной окраски. Такой подход, при котором пленки окрашиваются в темные цвета, очень часто используется в промышленности, в частности при производстве, например, элементов акустических систем (громкоговорителей) и тепло- и звукоизоляционных материалов. Толщина пленок такого типа составляет от 50 до 100 мкм.

12.1.1. Пленка из ПЭЭК марки *Victrex APTIV*

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 12.1–12.2.

Таблица 12.1, а. Свойства пленок из ПЭЭК марки *Victrex APTIV*

Характеристика	Метод испытаний	Условия испытания	Единицы измерения	Материал марки		
				<i>APTIV 1000</i>	<i>APTIV 2000</i>	<i>APTIV 1102</i>
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	<i>ISO 527</i>	Температура 23 °С	ГПа	2,8	1,8	4,8
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	<i>ISO 527</i>	Температура 23 °С	МПа	120	120	100
Относительное удлинение при разрыве	<i>ISO 527</i>	Температура 23 °С	%	> 150	> 200	> 100
Прочность на прокол	<i>Def Stan 81-75</i>	Температура 23 °С	кДж/м ²	26	40	5
Прочность на разрыв	<i>ISO 6383-1</i>	Температура 23 °С	Н/мм	6,7	6,3	4,4
Усадка материала в изделии	<i>TM-VX-84</i>	Температура 200 °С	%	< 2	5–8	< 1
Диэлектрическая прочность, толщина пленки 50 мкм	<i>ASTM D149</i>	Температура 23 °С, электрод размером 1/4 дюйма	кВ/мм	190	190	200
Водопоглощение (относительная влажность 50%)	<i>ISO 62</i>	Температура 23 °С, 24 ч	%	0,04	0,21	0,08
Удельный вес (относительная плотность)	<i>ISO 1183</i>	Температура 23 °С	—	1,30	1,26	1,45
Коэффициент линейного термического расширения	<i>ASTM D696</i>	НЭ, температуры ниже $T_{ст}$	промилле (частей на миллион)	47	60	35
Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость)	<i>ASTM D150</i>	Температура 23 °С, 10 МГц	—	3,5	3,3	3,6
Тангенс угла диэлектрических потерь	<i>ASTM D150</i>	Температура 23 °С, 10 МГц	—	0,002	0,003	0,001

Таблица 12.1, б. Проницаемость пленок APTIV™ из аморфного и кристаллического ПЭЭК марки VIC-TREX

Газ	Морфология	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)
Диоксид углерода (углекислый газ)	Кристаллический полимер	10,8
	Аморфный полимер	24,2
Гелий	Кристаллический полимер	39,9
	Аморфный полимер	33,9
Водород	Кристаллический полимер	36,3
	Аморфный полимер	80,7
Метан	Кристаллический полимер	0,2
	Аморфный полимер	0,6
Азот	Кристаллический полимер	0,4
	Аморфный полимер	0,7
Кислород	Кристаллический полимер	1,9
	Аморфный полимер	4,3

Примечание. Толщина пленки 100 мкм, давление 1 бар.

Таблица 12.2. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок APTIV™ из аморфного и кристаллического ПЭЭК марки VICTREX [1]

Морфология	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день)
Кристаллический полимер	0,4
Аморфный полимер	0,9

12.1.2. Пленки из ПЭЭК марки Ajedium

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 12.3 и 12.4.

Таблица 12.3. Типичные свойства пленок из ПЭЭК марки Ajedium [2]

Свойства	Метод испытаний	Стандартные значения	
Физические и теплофизические характеристики:			
температура стеклования	ASTM D3418	143 °C	—
водопоглощение при температуре 50 °C и относительной влажности 75%, 24 ч	ASTM D570	0,5%	—
поверхностная плотность пленки	Внутренняя	776 м²/кг/мкм	—
Механические свойства:		НЭ	ПН
предел текучести при температуре 23 °C	ASTM D882	76 МПа	72 МПа
относительное удлинение при пределе текучести при температуре 23 °C	ASTM D882	6,8%	6,7%
предел прочности, при температуре 23 °C	ASTM D882	109 МПа	96 МПа
относительное удлинение при разрыве при температуре 23 °C	ASTM D882	145%	170%

Таблица 12.3, окончание

Свойства	Метод испытаний	Стандартные значения	
Модуль упругости при температуре 23 °С	ASTM D882	2050 МПа	2000 МПа
Прочность при продолжении разрыва	ASTM D1922	21 грамм-сил	28 грамм-сил
Прочность на разрыв (сопротивление раздиру)	ASTM D1004	884 грамм-сил	857 грамм-сил
Ударная прочность при падении заостренного груза (испытание на мгновенный удар)	ASTM D1709	385 г	—
Диэлектрические характеристики			
Напряжение пробоя, толщина пленки 50 мкм	ASTM D149	7,5 кВ	—
Диэлектрическая прочность, толщина пленки 50 мкм	ASTM D149	3800 В/мил	—

Примечание. По умолчанию при испытаниях использовались пленки толщиной 27 мкм. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 12.4. Типичные свойства пленок из модифицированного ПЭЭК марки *Ajedium* [2]

Свойства	Метод испытаний	Стандартные значения*	
Физические и теплофизические характеристики			
Температура стеклования	ASTM D3418	158 °С	—
Водопоглощение при температуре 50 °С и относительной влажности 75%, 24 ч	ASTM D570	0,2%	—
Поверхностная плотность пленки	Внутренняя	775 м ² /кг/мкм	—
Механические свойства		НЭ	ПН
Предел текучести, при температуре 23 °С	ASTM D882	72 МПа	69 МПа
Относительное удлинение при пределе текучести при температуре 23 °С	ASTM D882	7,8%	7,3%
Предел прочности, при температуре 23 °С	ASTM D882	87 МПа	83 МПа
Относительное удлинение при разрыве, при температуре 23 °С	ASTM D882	166%	164%
Модуль упругости при температуре 23 °С	ASTM D882	2040 МПа	2000 МПа
Прочность при продолжении разрыва	ASTM D1922	54 грамм-сил	33 грамм-сил
Прочность на разрыв (сопротивление раздиру)	ASTM D1004	2030 грамм-сил	1970 грамм-сил
Ударная прочность при падении заостренного груза (испытание на мгновенный удар)	ASTM D1709	828 г	—

*При испытаниях использовались пленки толщиной 50 мкм.

12.1.3. Пленки из ПЭЭК марки *VESTAKEEP* компании *Evonik Degussa GmbH*

Характеристики материалов представлены в табл. 12.5 и 12.6.

Таблица 12.5. Зависимость механических свойств при растяжении пленок из ПЭЭК марки VESTAKEEP 0FH80 компании *Evonik Degussa GmbH* от толщины пленки [3]

Испытание на растяжение, скорость растяжения 100 мм/мин	Единицы измерения	Толщина пленки, мкм			
		50	75	100	125
Предел прочности при растяжении	МПа	130	115	110	105
Предел текучести	МПа	85	90	80	90
Относительное удлинение при разрыве	%	110	> 150	> 150	> 150

Таблица 12.6. Свойства пленок марки VESTAKEEP 0FH80 толщиной 50 мкм

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Стандартные значения
Удельный вес (плотность) при температуре 23 °С	ISO 1183	г/см ³	1,30
Температурный интервал плавления	ДСК, при втором цикле нагревания	°С	–340
Стабильность размеров (формоустойчивость), $T = 150^{\circ}\text{C} \approx T_{\text{ст}}$, НЭ	ASTM D1204	%	0,0
Стабильность размеров (формоустойчивость), $T = 150^{\circ}\text{C} \approx T_{\text{ст}}$, ПН	ASTM D1204	%	0,0
Стабильность размеров (формоустойчивость), $T = 220^{\circ}\text{C} > T_{\text{ст}}$, НЭ	ASTM D1204	%	0,5–1,0
Стабильность размеров (формоустойчивость), $T = 220^{\circ}\text{C} > T_{\text{ст}}$, ПН	ASTM D1204	%	–0,2–0,0
Предел прочности при растяжении	ISO 527-3, скорость растяжения 100 мм/мин	МПа	130
Предел текучести	ISO 527-3, скорость растяжения 100 мм/мин	МПа	86
Относительное удлинение при разрыве	ISO 527-3, скорость растяжения 100 мм/мин	%	110
Кислородный индекс, 3,2 мм	ISO 4589	%	38
Величина водопоглощения, насыщенные пары	ISO 62	%	0,5
Скорость проникновения водяных паров, толщина пленки 25 мкм, температура 38 °С, относительная влажность 90%	ASTM F1249	г/(м ² ·день)	30
Коэффициент проницаемости по отношению к кислороду, толщина пленки 25 мкм, температура 23 °С, относительная влажность 50%	ISO 15105-2	см ³ /(м ² ·день·бар)	390

12.2. Полисилоксаны (кремнийорганические полимеры)

Силиконовый каучук (кремнийорганические полимеры) представляют собой полуорганический (элементоорганический) синтетический полимер. Структура этого полимера представляет собой последовательность атомов кремния и кислорода, а не цепочку углеродных

атомов, к которым присоединяются атомы водорода, которая характерна для многих других каучуков. Таким образом, молекулярная структура силиконового каучука представляет собой очень гибкую, хотя при этом и весьма непрочную, цепочку. Силиконы обладают стабильными характеристиками как при пониженных, так и при повышенных температурах. Свойства этих полимеров могут в некоторой степени улучшаться за счет введения в них наполнителей, однако прочность на разрыв и механические характеристики при растяжении этого полимера в любом случае остаются на относительно низком уровне. На рис. 12.2 представлено четыре основные группы атомов, из которых и состоят наиболее типичные молекулы полисилоксанов (силиконовые каучуки, кремнийорганические полимеры). Для упрощения характеристики структуры полисилоксанов мономеры обозначаются на письме следующими символами:

«М» означает Me_3SiO ;

«Д» означает Me_2SiO_2 ;

«Т» означает MeSiO_3 ;

«Ч» означает SiO_4 ;

«Ф» означает мономерное звено, в котором метил (Me) заменен на фенильный заместитель;

«В» означает мономерное звено, в котором Me заменен на винильную группу (обычно в полимере содержится менее 1% таких групп);

«ФТ» означает мономерное звено, в котором Me заменен на атом фтора.

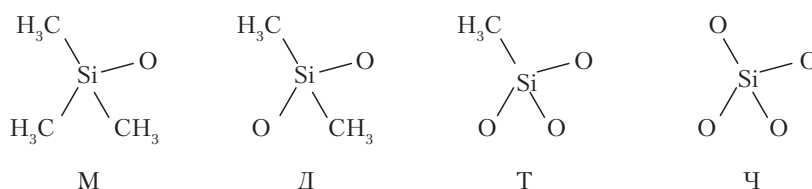


Рис. 12.2. Химическое строение групп, из которых состоят молекулы полисилоксанов

На практике для обозначения подобных полимеров очень часто используются аббревиатуры, например: МЧ, ВМЧ, ФМЧ, ФВМЧ, ПДМС, поли(1-триметилсилил-1-пропин) или ПТМСП.

Производители и торговые марки: материал *Baysilone* компании *Bayer Corporation*; материал *KE* компании *Shincor Silicones*; материал *Silastic* компании *Dow Corning Corp.*; материалы *Silplus*, *Tufel*, *SE* компании *General Electric*; материал *Rhodorsil* компании *Rhone-Poulenc Inc.*

Сферы применения материала: уплотнительные элементы, антипригарные покрытия, а также внутренние оболочки различных емкостей.

Характеристики материала представлены в табл. 12.7 и на рис. 12.3–12.6.

Таблица 12.7. Проницаемость по отношению к различным газам диметилсиликонового каучука [4]

Газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Водород	42 700
Гелий	23 000
Диоксид углерода (углекислый газ)	212 000
Азот	18 400
Кислород	40 700
Метан	62 400

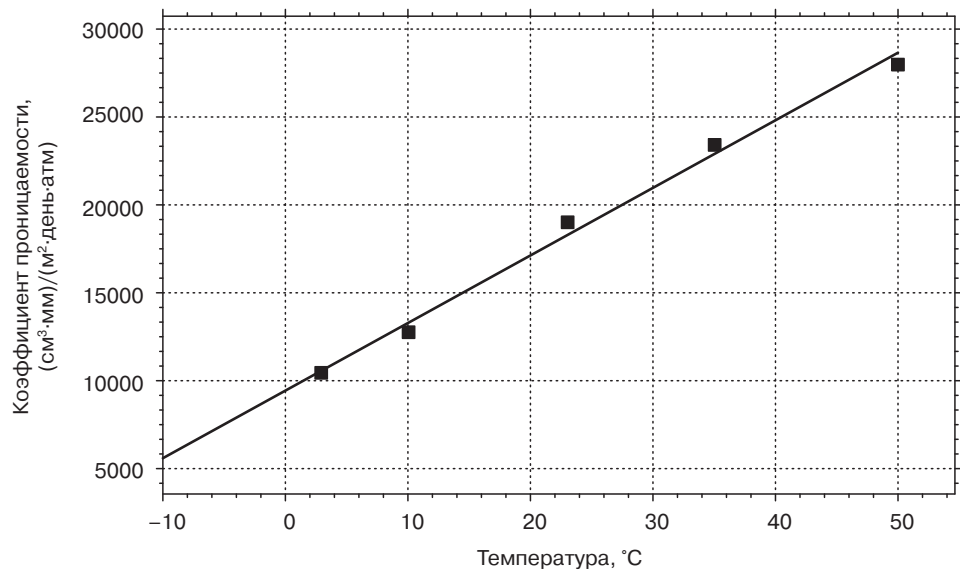


Рис. 12.3. Проницаемость по отношению к гелию полисилоксана ФВМЧ [17]

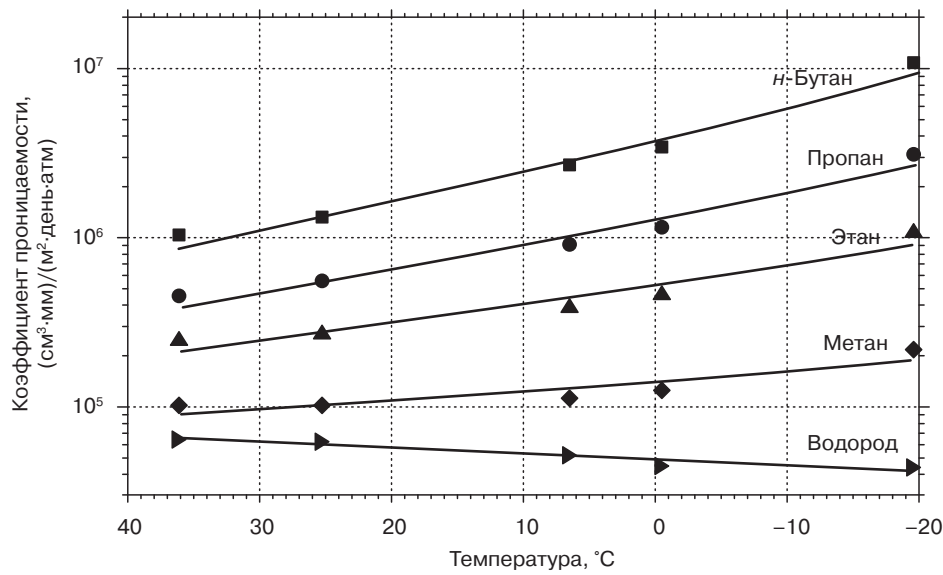


Рис. 12.4. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам мембраны из полидиметил-силоксана (ПДМС) от температуры [18]

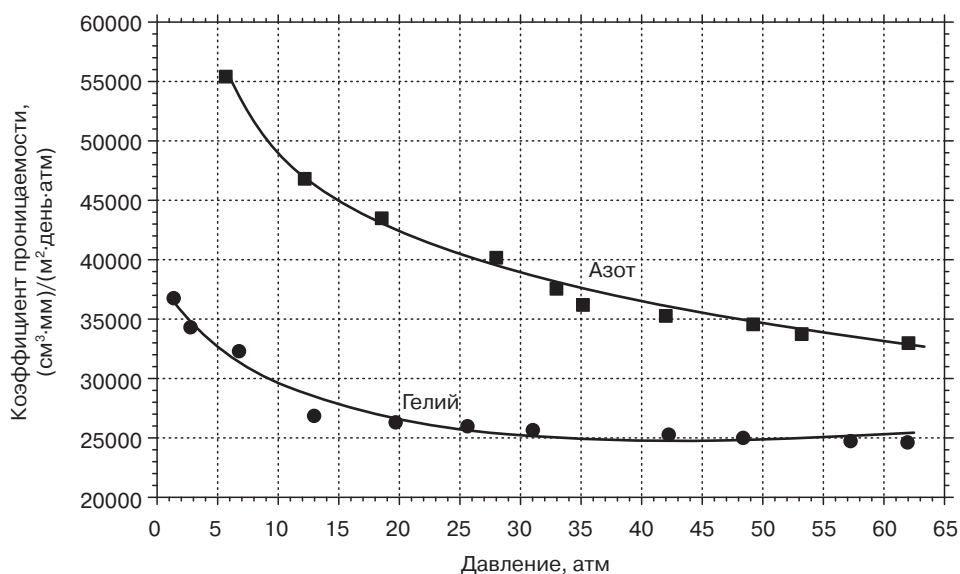


Рис. 12.5. Проницаемость по отношению к гелию и азоту мембраны из ПДМС при температуре 35 °C [19]

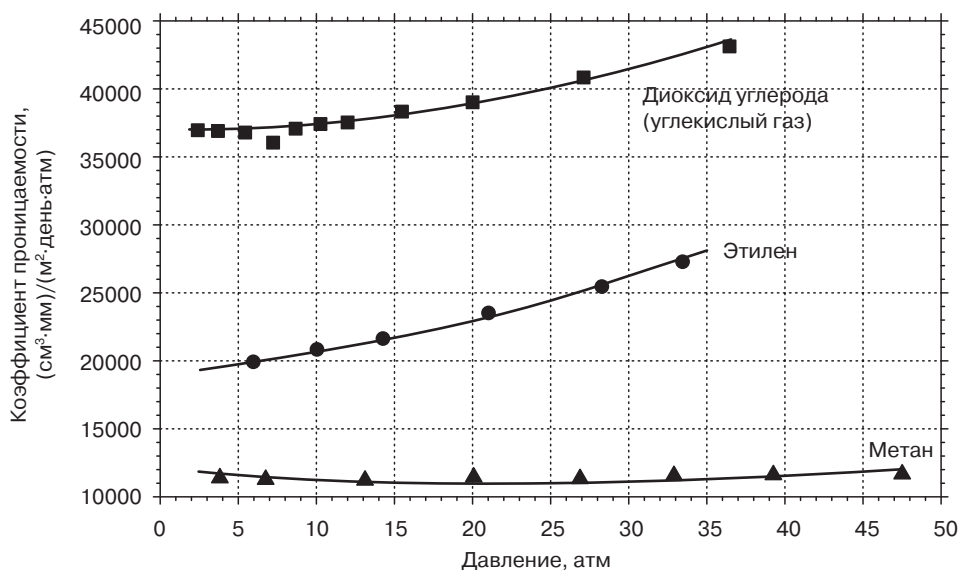


Рис. 12.6. Проницаемость по отношению к различным газам мембраны из ПДМС при температуре 35 °C [19]

12.3. Полифениленсульфид

Полифениленсульфид (ПФС) — частично кристаллизующийся материал. Обладает превосходным сочетанием свойств, в том числе повышенной термостойкостью, химической стойкостью, хорошей текучестью, высокой стабильностью размеров (формоустойчивостью), а также улучшенными диэлектрическими характеристиками. Тем не менее, ПФС обладает и недостатками, в частности материал является достаточно хрупким. Для снижения степени хрупкости

материала в него обычно вводятся различные волокна и наполнители. ПФС характеризуется низким значением вязкости расплава, а поэтому в такой материал можно вводить очень большое количество различных наполнителей и армирующих добавок. Вследствие того что этот полимер обладает превосходной огнестойкостью, он идеально подходит для изготовления изделий электротехнического назначения, которые будут эксплуатироваться при повышенных температурах. Все известные промышленные растворители не оказывают практически никакого действия на ПФС. Структура ПФС представлена на рис. 12.7. ПФС имеет CAS-номер 26125-40-6.

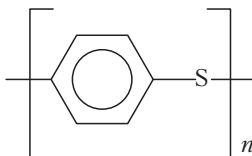


Рис. 12.7. Химическое строение ПФС

Иногда поставщики материалов говорят о регулярном ПФС. Кроме того, такой термин зачастую встречается и в литературе. Существует несколько значений понятия регулярности ПФС. К таким значениям относятся:

- Регулярный ПФС имеет относительно небольшую молекулярную массу. Полимеры подобного типа очень часто используются в качестве материалов для нанесения покрытий.

- Сшитый или отвержденный ПФС — это полифениленсульфид, который был нагрет до достаточно высокой температуры (свыше 300 °С) в воздушной среде или среде кислорода. Присутствие кислорода приводит к тому, что между цепочками полимера начинают возникать поперечные связи. Подобные процессы на практике называются окислительной сшивкой. Таким образом, полимер частично ведет себя как термореактивный материал, а следовательно, обладает и свойствами, присущими этому материалу, например, повышенной термостойкостью, хорошей стабильностью размеров (формоустойчивостью), а также превосходной химической стойкостью.

- Высокомолекулярный линейный ПФС имеет примерно вдвое большую молекулярную массу по сравнению с регулярным ПФС. За счет увеличения молекулярной массы полимера увеличивается также и присущая ему величина относительного удлинения при разрыве и ударной вязкости.

- Высокомолекулярный разветвленный ПФС имеет большую молекулярную массу по сравнению с регулярным ПФС, однако он также характеризуется высокой степенью разветвленности основных молекулярных цепей. За счет подобного разветвления существенно улучшаются механические характеристики полимеров.

Ниже представлены наиболее типичные характеристики ПФС:

- изделия из этого материала могут длительное время эксплуатироваться при температуре 220 °С;

- полимер характеризуется превосходной стабильностью размеров (формоустойчивостью);

- материал является прозрачным;

- полифениленсульфид характеризуется более высоким значением ударной вязкости и прочности по сравнению с полиэфирсульфоном (ПЭС);

- ПФС характеризуется превосходной гидролитической стойкостью;

- материал характеризуется повышенным сопротивлением растрескиванию под действием напряжений;

- для ПФС характерна хорошая химическая стойкость;
- поверхность изделий из подобного материала характеризуется хорошими антиадгезионными свойствами;
- материал без каких-либо последствий может длительное время эксплуатироваться при температуре 180 °С.

Производители и торговые марки: материал компании *Dinippon Ink*, материал *Ryton* компании *Chevron Phillips*, материал *Fortran* компании *Ticona*, а также материал *Torelina* компании *Toray*.

Сферы применения материала: конденсаторы (технология поверхностного монтажа (*SMT*), высокотемпературные, высокочастотные, повышенной надежности), конденсаторы переменной емкости, гибкие печатные платы, мембраны для клавиатуры, изоляционные элементы для электродвигателей и трансформаторов, оболочка плоских кабелей для электродвигателей, технические ленты, материалы внутренней отделки, акустические мембраны, диафрагмы, а также упаковка для пищевых продуктов, разогреваемых в микроволновых печах.

Характеристики указанного материала представлены в табл. 12.8.

Кроме того, характеристики полимера представлены на рис. 12.8–12.11 и в табл. 12.9–12.11.

Таблица 12.8. Мгновенная термостойкость пленок из ПФС марки *Torelina* компании *Toray* в условиях повышенных температур [5]

Характеристика	Толщина пленки, мкм	Условия нагрева		
		Исходное состояние (без термической обработки)	в течение 1 часа при температуре 230 °С	в течение 1 часа при температуре 260 °С
Предел прочности при растяжении, МПа	12	250	220	200
Относительное удлинение при разрыве, %		67	71	87
Диэлектрическая прочность, кВ/мм, переменный ток		213	213	228
Предел прочности при растяжении, МПа	25	250	220	170
Относительное удлинение при разрыве, %		73	68	72
Диэлектрическая прочность, кВ/мм, переменный ток		247	239	264
Предел прочности при растяжении, МПа	75	250	220	210
Относительное удлинение при разрыве, %		72	63	79
Диэлектрическая прочность, кВ/мм, переменный ток		165	166	163

Методы испытаний. 1. Испытание на растяжение (предел прочности и относительное удлинение при растяжении): измерения производились в продольном направлении согласно требованиям стандарта *ASTM D882*, метод 64Т. 2. Диэлектрическая прочность: измерения производились согласно требованиям стандарта *JIS C 2151*.

Таблица 12.9. Проницаемость по отношению к парам различных жидкостей пленок из ПФС марки *Ryton* компании *Chevron Phillips* при температуре 23 °С [6]

Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Вода	0,3
Соляная кислота (37%-ный раствор)	0,04
Уксусная кислота	0,79
Бензол	2,5
Метиловый спирт	0,12

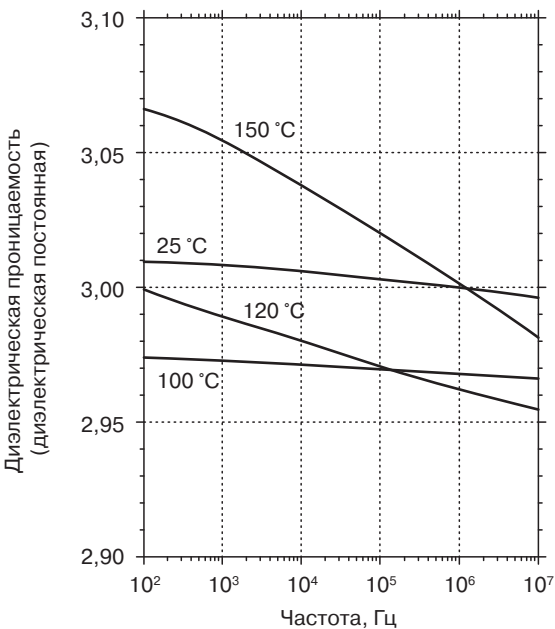


Рис. 12.8. Зависимость величины диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) пленки из ПФС марки *Torelina* компании *Toray* от частоты и температуры [5] (толщина пленки 25 мкм)

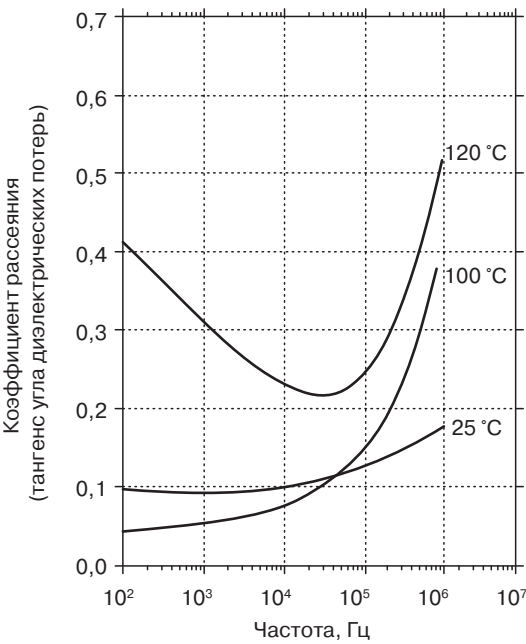


Рис. 12.9. Зависимость величины коэффициента рассеяния (тангенса угла диэлектрических потерь) пленки из ПФС марки *Torelina* компании *Toray* от частоты и температуры [5] (толщина пленки 25 мкм).

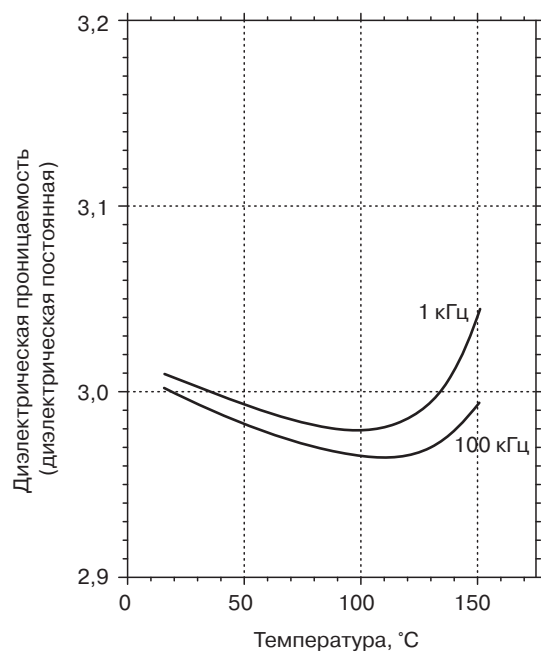


Рис. 12.10. Зависимость величины диэлектрической проницаемости (диэлектрической постоянной) пленки из ПФС марки *Torelina* компании *Toray* от температуры [5] (толщина пленки 25 мкм)

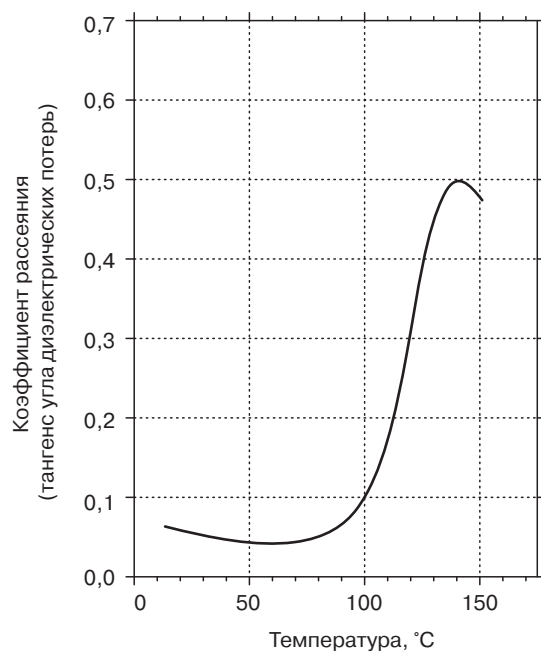


Рис. 12.11. Зависимость величины коэффициента рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь) пленки из ПФС марки *Torelina* компании *Toray* от температуры [5] (толщина пленки 25 мкм)

Таблица 12.10. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из ПФС марки *Ryton* компании *Chevron Phillips* при температуре 23 °С [5]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	11,8
Диоксид углерода (углекислый газ)	29,6
Водород	165
Аммиак	5,9
Сероводород	1,2

Таблица 12.11. Проницаемость по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПФС марки *Fortran* компании *Ticona* [7]

Температура, °С	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
60	1097
69	1274

12.4. Полисульфон

Полисульфон (ПСу) является жестким, прочным, ударопрочным, термостойким аморфным термопластичным материалом. Структура ПСу представлена на рис. 12.12. ПСу имеет CAS-номер 25135-51-7.

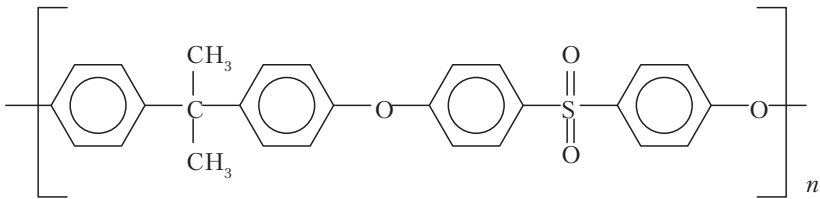


Рис. 12.12. Химическое строение ПСу

Полисульфон обладает следующими характеристиками:

- повышенной термостойкостью;
- высокой прочностью и ударной вязкостью материала;
- высокой стойкостью к растрескиванию под действием напряжений, обусловленных различными факторами окружающей среды;
- характеристической огнестойкостью материала;
- материал является прозрачным.

Производители и торговые марки: материал *Udel* и пленочные материалы марки *Ajedium* компании *Solvay Advanced Polymers*; материал *Thermalux* компании *Westlake Plastics Company*.

Сферы применения материала: элементы электроники, стандартные программные интерфейсы (CPI) и средства автоматизации, гибкие печатные платы, клеи-расплавы, лотки для пищевых продуктов, получаемые методом термоформования, термостойкие этикетки, окошки для медицинских устройств и приспособлений; мембраны из ПСу марки *Udel* компании *Solvay Advanced Polymers* могут использоваться в упаковке для сыра, сыворотки, апельсинового

и яблочного сока, в процессах восстановления протеинов и лактозы, а также стерилизации и осветления пива, вина и уксуса.

Характеристики материалов подобного рода представлены в табл. 12.12–12.15 и на рис. 12.13–12.16.

Таблица 12.12. Типичные свойства пленок из ПСу марки *Ajedium* [8]

Свойства	Метод испытаний	Стандартные значения*	
Физические и теплофизические характеристики:			
температура стеклования	ASTM D3418	190 °C	—
водопоглощение при температуре 50 °C и относительной влажности 75%, 24 ч	ASTM D570	0,3%	—
поверхностная плотность пленки	Внутренняя	753 м ² /кг/мкм	—
Механические свойства:		НЭ	ПН
предел текучести, при температуре 23 °C	ASTM D882	68 МПа	63 МПа
относительное удлинение при пределе текучести при температуре 23 °C	ASTM D882	5%	5%
предел прочности при температуре 23 °C	ASTM D882	59 МПа	57 МПа
относительное удлинение при разрыве при температуре 23 °C	ASTM D882	55%	35%
модуль упругости при температуре 23 °C	ASTM D882	2310 МПа	2340 МПа
прочность при продолжении разрыва	ASTM D1922	12 грамм-сил	12 грамм-сил
прочность на разрыв (сопротивление раздиру)	ASTM D1004	960 грамм-сил	970 грамм-сил
ударная прочность при падении заостренного груза (испытание на мгновенный удар)	ASTM D1709	399 г	—
Диэлектрические характеристики:			
диэлектрическая прочность, толщина пленки 50 мкм	ASTM D149	3200 В/мил	—

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

*При испытаниях использовались пленки толщиной 30 мкм.

Таблица 12.13. Свойства пленки из ПСу марки *Thermalux* компании *Westlake Plastics Company* [9] (пленка изготовлена из материала марки *Udel P-1700* компании *BASF*)

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытаний	Стандартные значения
Механические характеристики:			
предел текучести	МПа	ASTM D882	73
относительное удлинение при разрыве	%	ASTM D882	110
модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	МПа	ASTM D882	2480
модуль упругости при изгибе	МПа	ASTM D790	2690
прочность при продолжении разрыва	г/мкм	ASTM D1004	0,63
Теплофизические характеристики:			
температура эксплуатации материала (в течение длительного периода времени) (метод Лаборатории по технике безопасности США (UL))	°C	—	150

Таблица 12.13, окончание

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытаний	Стандартные значения
теплостойкость при изгибе, 264 фунт/дюйм ²	°C	ASTM D648	174
температура стеклования*	°C	ASTM D3418	190
Воспламеняемость (горючесть):			
классификация по стандарту Лаборатории по технике безопасности США (UL) (UL94)	—	—	HB
предельный кислородный индекс	%	ASTM D2863	30
Диэлектрические характеристики			
поверхностное удельное сопротивление	Ом	ASTM D257	3,0·10 ¹⁶
диэлектрическая прочность, толщина пленки 0,004 дюйма	В/мил	ASTM D149	2400
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) 1 кГц	—	ASTM D150	3,14
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь) 1 кГц	—	ASTM D150	0,0013
Другие характеристики			
удельный вес (относительная плотность)	—	ASTM D792	1,24
водопоглощение	%/24 ч	ASTM D570	0,3
показатель преломления	—	—	1,633
матовость	%	ASTM D1003	0,6

Таблица 12.14. Проницаемость по отношению к различным газам полисульфона (ПСу) марки Udel компании BASF [10]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Аммиак	421
Диоксид углерода (углекислый газ)	374
Гелий	772
Водород	709
Метан	14,8
Азот	15,7
Кислород	91
Гексафторид серы	0,71
Дихлородифторометан	0,23
Дихлоротетрафтороэтан	0,096

Примечание. Метод испытаний: стандарт ASTM D1434.

Таблица 12.15. Проницаемость по отношению к водяным парам ПСу марки Udel компании BASF [10]

Условия испытаний (температура и относительная влажность)	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
38 °C/90%	7,1
71 °C/100%	27,2

Примечание. Метод испытаний: стандарт ASTM E96.

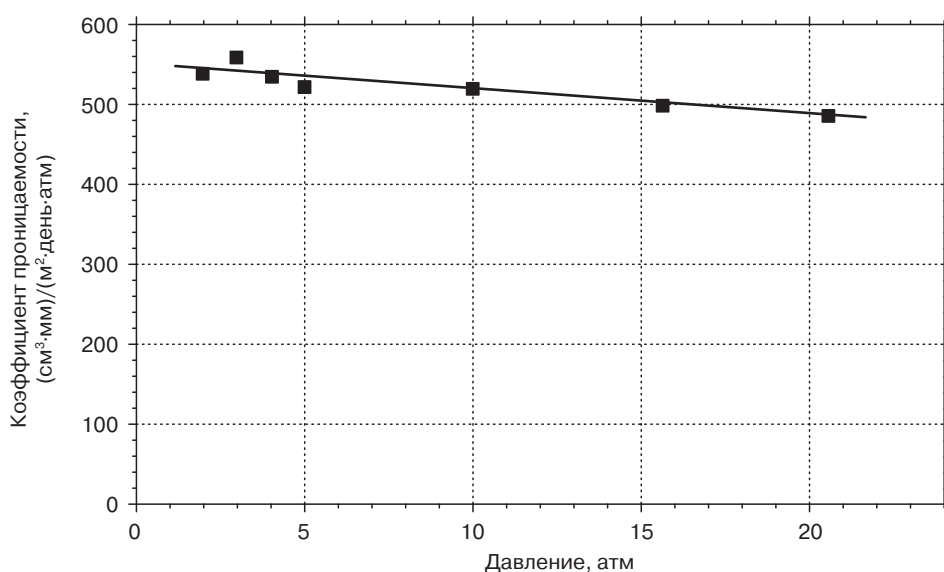


Рис. 12.13. Зависимость проницаемости по отношению к гелию ПСу от величины разницы давления с двух сторон пленки при температуре 35 °С [20]

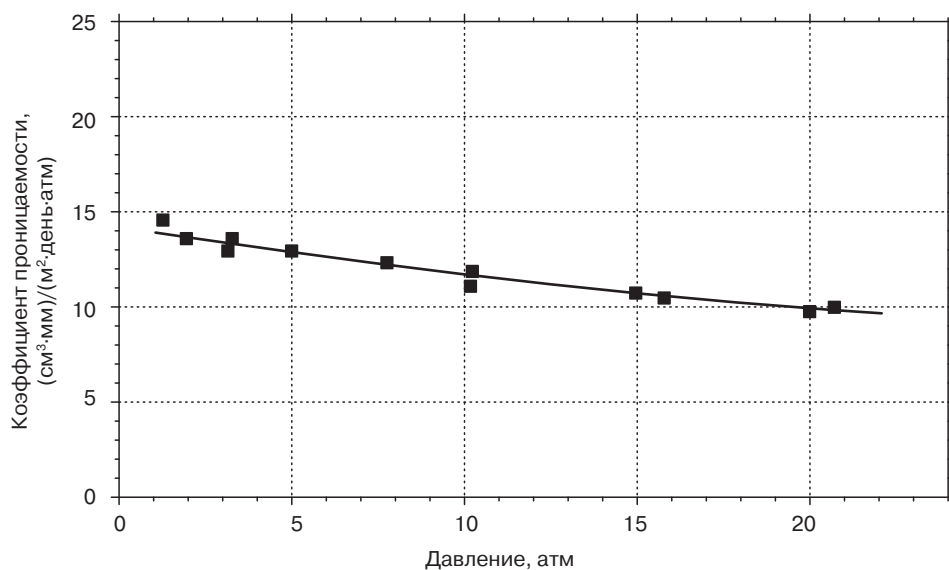


Рис. 12.14. Зависимость проницаемости по отношению к метану ПСу от величины разницы давления с двух сторон пленки при температуре 35 °С [20]

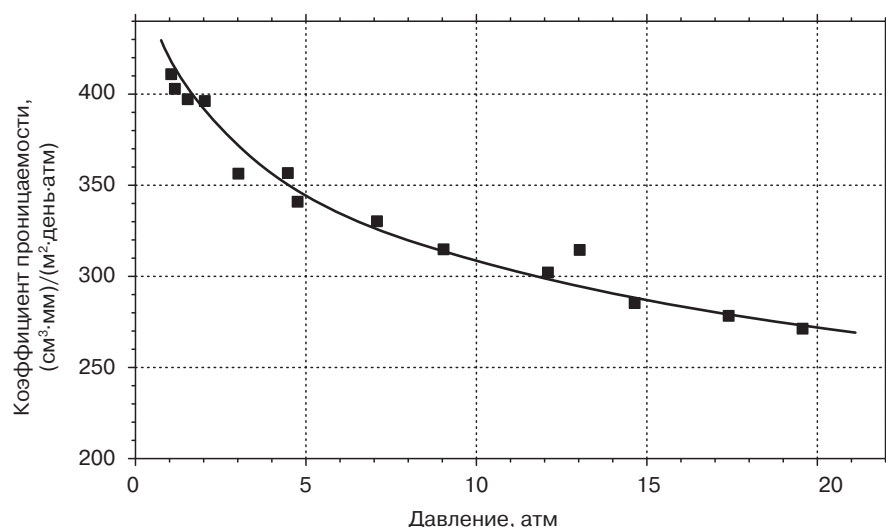


Рис. 12.15. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) ПСУ от величины разницы давления с двух сторон пленки при температуре 35 °С [20]

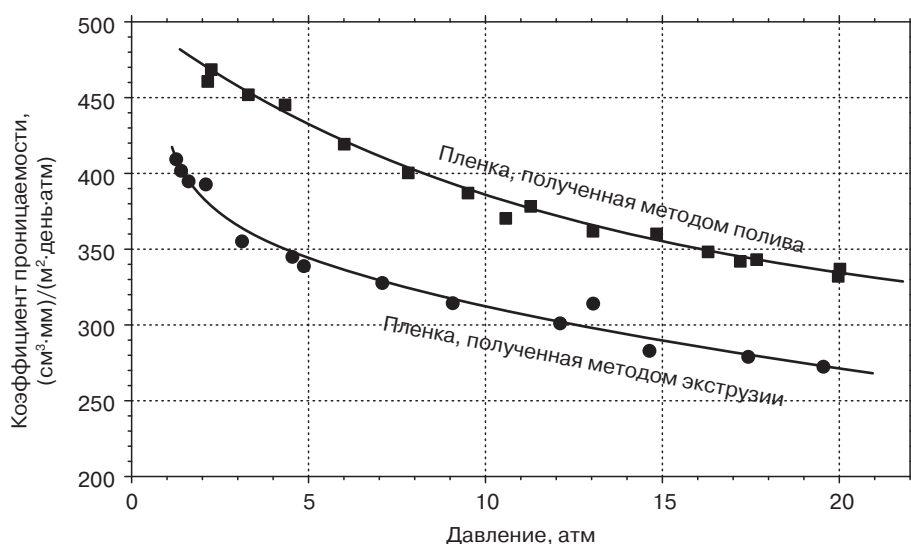


Рис. 12.16. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПСУ, полученных методом полива и методом экструзии, от величины разницы давления с двух сторон пленки при температуре 35 °С [20]

12.5. Полиэфирсульфон

Полиэфирсульфон (ПЭСу) является аморфным полимером. Его очень часто используют в качестве основы для термостойких конструкционных термопластичных полимерных материалов. Даже несмотря на то, что ПЭСу характеризуется очень высокой термостойкостью и сохраняет свои свойства даже в условиях повышенных температур, этот полимер может достаточно легко перерабатываться на стандартном оборудовании, используемом для переработки большинства пластмасс. Структура этого полимера представлена на рис. 12.17. ПЭСу имеет

CAS-номер 25608-63-3. ПЭСу характеризуется превосходной стойкостью к действию повышенных температур и может очень длительное время эксплуатироваться при высокой температуре в воздушной или водной среде.

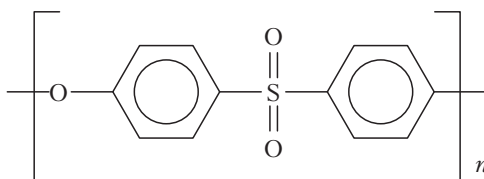


Рис. 12.17. Химическое строение ПЭСу

Пленки из ПЭСу обладают уникальным сочетанием свойств, таких как повышенная стойкость к действию тепла (теплостойкость), высокая огнестойкость, низкая дымность, а также повышенная прозрачность. Подобные характеристики сочетаются с низкой плотностью (малая масса изделий), высокой прочностью на разрыв (как при начале, так и при продолжении разрыва), повышенной стабильностью размеров (формоустойчивость), высокой химической стойкостью, а также способностью перерабатываться в изделия методом термоформования. Учитывая это, пленки из подобного материала нашли широкое применение в таких сферах, как производство электрических приспособлений, авиа- и ракетостроение, автомобилестроение, а также сфера производства общественного транспорта.

Среди наиболее важных свойств этого полимера следует упомянуть:

- превосходную термостойкость — $T_{\text{ст}}$ материала составляет 224 °C;
- превосходные механические и диэлектрические характеристики, повышенную огнестойкость и химическую стойкость;
- очень высокую стойкость к гидролизу и стерилизации;
- хорошую оптическую прозрачность.

Производители и торговые марки: материал *Ultrason E* компании *BASF*, ПЭСу *SUMIKA-EXCEL* компании *Sumitomo Chemical Co., Ltd.*, материал *Veradel* и пленки марки *Ajedium* компании *Solvay Advanced Polymers*.

Сферы применения материала: жидкокристаллические дисплеи, обтекатели антенн, изоляция для магнитных проводов, клей-расплавы, гибкие печатные платы, высокотемпературные этикетки, а также всевозможные покрытия.

Характеристики материалов подобного рода представлены в табл. 12.16–12.19 и на рис. 12.18–12.20.

Таблица 12.16. Типичные свойства пленок из ПЭСу марки *Ajedium* [11]

Свойства	Метод испытаний	Стандартные значения*	
Физические и теплофизические характеристики:			
температура стеклования	ASTM D3418	220 °C	—
водопоглощение при температуре 50 °C и относительной влажности 75%, 24 ч	ASTM D570	0,5%	—
поверхностная плотность пленки	Внутренняя	737 м ² /кг/мкм	—
Механические свойства:		НЭ	ПН
предел текучести при температуре 23 °C	ASTM D882	71 МПа	72 МПа

Таблица 12.16, окончание

Свойства	Метод испытаний	Стандартные значения*	
относительное удлинение при пределе текучести, при температуре 23 °С	ASTM D882	7,7%	7,5%
предел прочности, при температуре 23 °С	ASTM D882	66 МПа	65,5 МПа
относительное удлинение при разрыве при температуре 23 °С	ASTM D882	133%	139%
модуль упругости при температуре 23 °С	ASTM D882	2096 МПа	2089 МПа
прочность при продолжении разрыва	ASTM D1922	30 грамм-сил	29 грамм-сил
прочность на разрыв (сопротивление раздиру)	ASTM D1004	1680 грамм-сил	1780 грамм-сил
ударная прочность при падении заостренного груза (испытание на мгновенный удар)	ASTM D1709	385 г	—
Диэлектрические характеристики:			
диэлектрическая прочность, толщина пленки 50 мкм	ASTM D149	4670 В/мил	—

*При испытаниях использовались пленки толщиной 50 мкм.

Таблица 12.17. Свойства пленок из ПЭСу марки *Ultrason E* компании *BASF*

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытаний	Стандартные значения
Механические свойства:			
предел текучести	МПа	ASTM D882	72,4
относительное удлинение при разрыве	%	ASTM D882	52
модуль упругости при изгибе	МПа	ASTM D790	2550
прочность при продолжении разрыва	г/мкм	ASTM D1004	3,8
Теплофизические (термические) свойства:			
температура эксплуатации материала (в течение длительного периода времени) (метод Лаборатории по технике безопасности США (UL))	°С	—	180
теплостойкость при изгибе 264 фунт/дюйм ²	°С	ASTM D648	195
температура стеклования	°С	ASTM D3418	225
Воспламеняемость (горючесть):			
классификация по стандарту Лаборатории по технике безопасности США (UL) (UL94)	—	—	—
предельный кислородный индекс	%	ASTM D2863	38
Диэлектрические характеристики:			
диэлектрическая прочность, толщина пленки 0,004 дюйма	В/мил	ASTM D149	4600
диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость)	1 кГц	ASTM D150	3,5
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь)	1 кГц	ASTM D150	0,011
Другие характеристики:			
удельный вес (относительная плотность)	—	ASTM D792	1,37
водопоглощение	%/24 ч	ASTM D570	0,7
показатель преломления	—	—	1,65
матовость	%	ASTM D1003	—

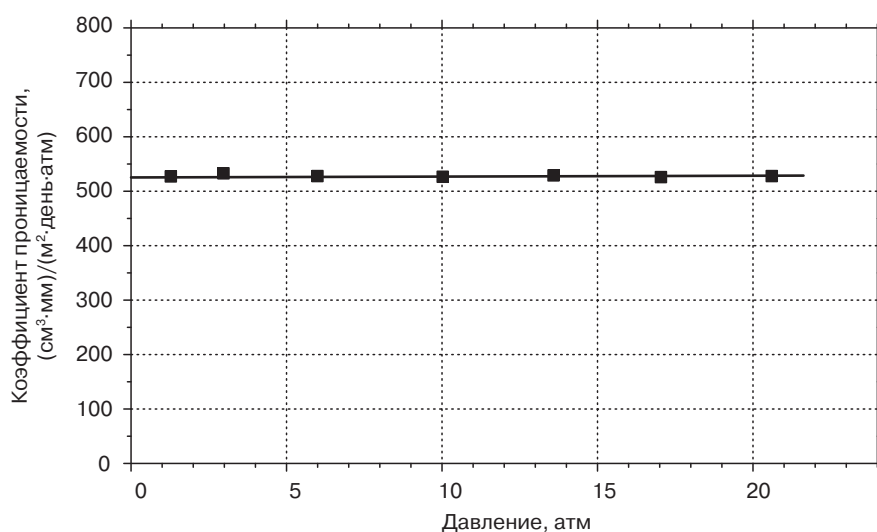


Рис. 12.18. Зависимость проницаемости по отношению к гелию пленок из ПЭСу от величины разницы давления с двух сторон пленки при температуре 35 °С [20]

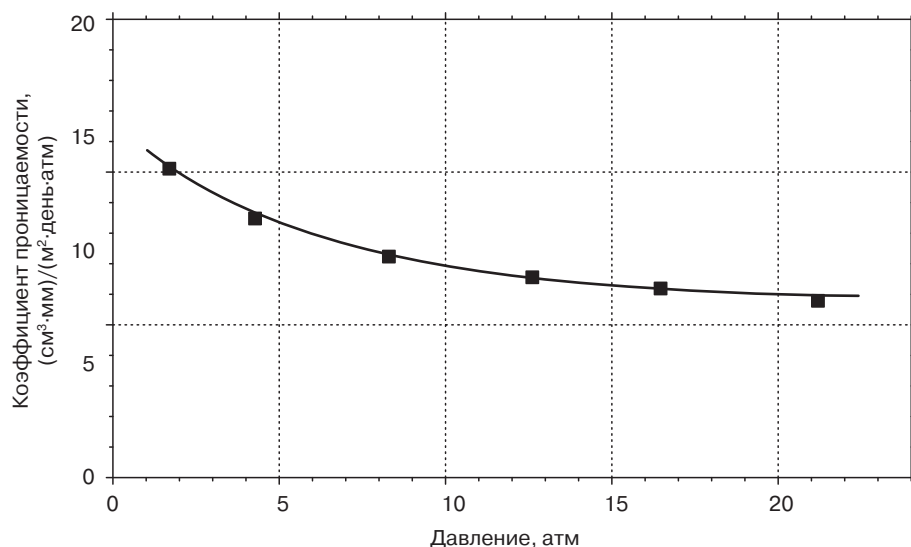


Рис. 12.19. Зависимость проницаемости по отношению к метану пленок из ПЭСу от величины разницы давления с двух сторон пленки при температуре 35 °С [12]

Таблица 12.18. Проницаемость по отношению к различным газам полиэфирсульфона (ПЭСу) при температуре 35 °С [12]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)
Гелий	525
Диоксид углерода (углекислый газ)	184
Метан	6,6

Таблица 12.19. Проницаемость по отношению к различным газам и парам ПЭСу марки *Ultem 1000* компании *SABIC Innovative Plastics* [12]

Проникающее вещество	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Водяные пары	3,1
Проникающее вещество	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Кислород	14,6

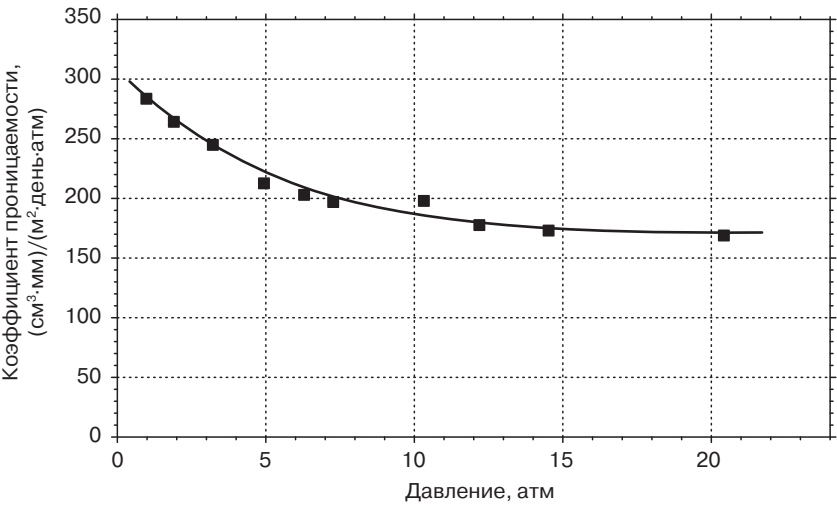


Рис. 12.20. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из ПЭСу от величины разницы давления с двух сторон пленки при температуре 35 °С [12]

12.6. Полибензимидазол

Полибензимидазол (ПБИ) — уникальный, стойкий к различным воздействиям линейный гетероциклический полимер. На рис. 12.21 представлено химическое строение этого полимера. ПБИ характеризуется превосходной термостойкостью, химической стойкостью, стойкостью к кислотному и основному гидролизу, а также повышенной теплостойкостью. Изделия из ПБИ могут длительное время эксплуатироваться при температуре вплоть до 430 °С, а в случае непродолжительного периода — даже при температуре 760 °С. ПБИ является негорючим материалом, при этом свойства этого материала сохраняются даже при очень низких температурах, вплоть до −196 °С.

Структура этого полимера представлена на рис. 12.21.

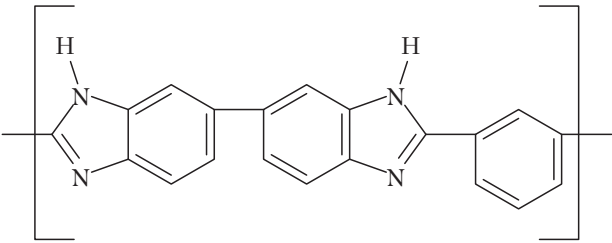


Рис. 12.21. Химическое строение ПБИ

ПБИ идеально подходит для изготовления изделий, которые эксплуатируются в экстремальных условиях. Первоначально изделия из ПБИ могут получаться в виде предварительных заготовок различной формы и размеров, затем эти заготовки подвергаются механической обработке, за счет чего и получаются высокоточные изделия. Поскольку у ПБИ нет температуры плавления, то изделия из чистого, первичного ПБИ могут получаться только методом прессования при высоком давлении и повышенной температуре.

ПБИ является очень стойким к деформированию полимером. Материал характеризуется низким значением гистерезисных потерь, а также высокой степенью упругого восстановления. ПБИ при разрушении проявляет пластическое (нехрупкое) поведение. При сжатии материал может деформироваться на целых 50% и при этом даже при такой относительной деформации материал не подвергается разрушению. ПБИ марки *Celazole* характеризуется наибольшей величиной прочности на сжатие из всех термопластичных и термореактивных материалов — величина этого параметра для указанного материала составляет 400 МПа. Кроме того, при нагревании материала марки *Celazole* в воздушной среде при температуре 260 °С в течение 500 ч он не изменяет своей массы (т. е. не разрушает) и не изменяет величины своей прочности на сжатие. В случае же нагревания при температуре 371 °С материал может сохранять свои прочностные характеристики и не разрушаться в течение 100 ч. Несмотря на такие необычные свойства, ПБИ очень часто на практике используется в виде смеси с другими пластмассами, в частности со сложными полиэфирами и ПЭЭК.

Производители и торговые марки: материал *Celazole* компании *PBI Performance Products Inc.*

Сферы применения материала: полупроводники — ПБИ идеально подходит для травления оксидов, нанесения покрытий методом напыления и центробежным методом.

Наиболее общие свойства этого материала представлены на рис. 12.22 и 12.23.

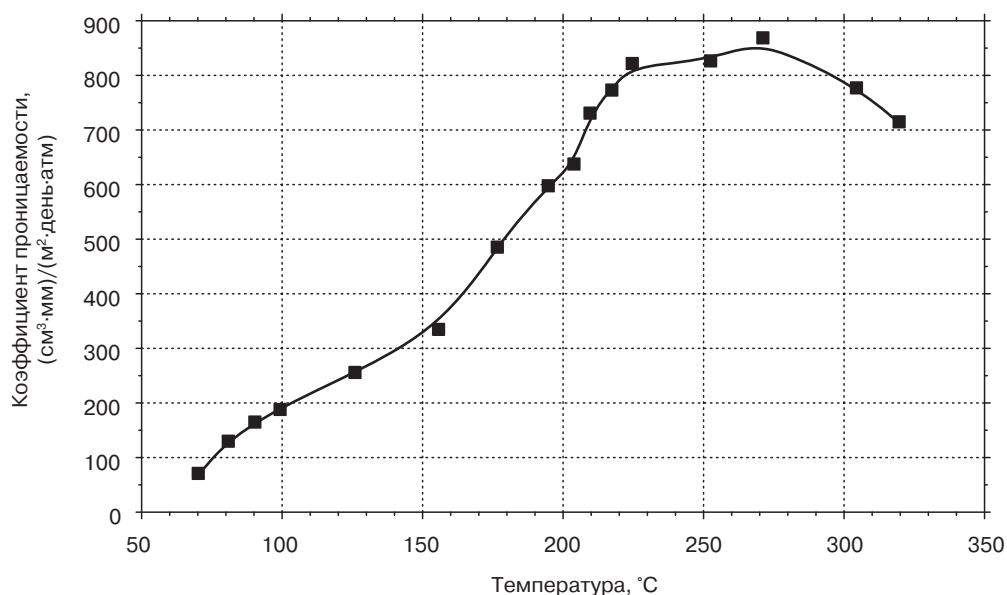


Рис. 12.22. Зависимость проницаемости по отношению к водороду мембраны из ПБИ марки *Celazole* компании *PBI Performance Products Inc.* от температуры [21]

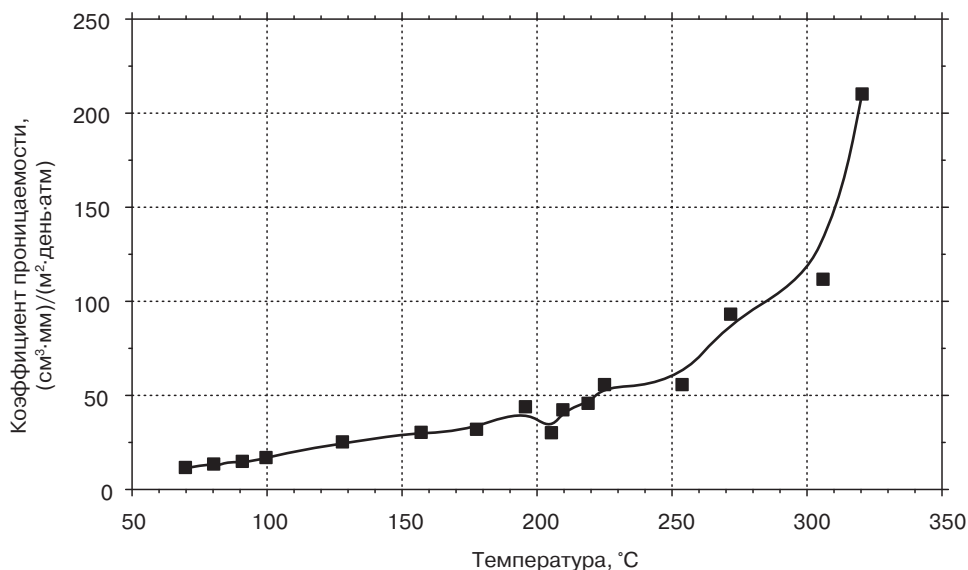


Рис. 12.23. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) мембраны из ПБИ марки *Celazole* компании *PBI Performance Products Inc.* от температуры [21]

12.7. Парилен (поли-пара-ксилилен)

Парилен (поли-пара-ксилилен) представляет собой название целого семейства полимеров. Основным представителем этого семейства является полимер, который называется парилен Н (*Parylene N*) или поли-пара-ксилилен. Подобный тип парилена полностью линейный с высокой степенью кристалличности. Химическое строение четырех типов парилена представлено на рис. 12.24.

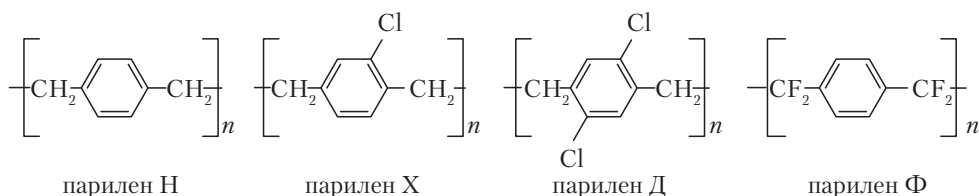


Рис. 12.24. Химическое строение молекул четырех типов парилена

Различные типы парилена не производятся в промышленном масштабе и не предлагаются непосредственно поставщиками материалов. Чаще всего такие материалы наносятся методом осаждения из паровой фазы, который по многим чертам очень напоминает процесс вакуумной металлизации. Различные типы парилена получают при давлении примерно 0,1 торр из реакционноспособных димеров, находящихся в газовой или паровой фазе. В отличие от процесса вакуумной металлизации, процесс осаждения парилена осуществляется не только на поверхности, на которые непосредственно направляется поток материала, но и на все другие поверхности объекта. Таким образом, при реализации подобного процесса в какой-то момент все поверхности объекта покрываются молекулами газообразного мономера (создается своеобразная оболочка). Вследствие уникальности процесса осаждения из паровой фазы парилен

на практике получается в виде структурно непрерывных пленок, покрывающих какой-либо объект, толщиной от нескольких долей микрометра, до нескольких мил.

На первой стадии подобного процесса происходит переход молекул твердого димера в паровую фазу при температуре примерно 150 °С. На второй стадии происходит количественное расщепление или разложение (пиролиз) парообразного димера по двум метилен-метиленовым связям при температуре примерно 680 °С, в результате чего образуются стабильные мономерные бирадикалы, которые имеют название пара-ксилилен. И наконец, на последней стадии процесса пары мономерного бирадикала попадают в камеру осаждения, в которой поддерживается комнатная температура, в результате чего частицы мономера начинают спонтанно и хаотически полимеризоваться на поверхности субстрата. С другой стороны, следует отметить, что в ходе реализации подобного процесса поверхность субстрата не нагревается более чем на несколько градусов по сравнению с той температурой, которую этот объект имел первоначально.

Парилен используется для нанесения покрытий на широкий диапазон элементов электроники, начиная от современной электроники военного назначения, а также электроники аэрокосмического назначения, и заканчивая промышленными устройствами общего назначения. Кроме того, материал наносится на поверхности деталей медицинских устройств и аппаратов, начиная от силиконовых трубок и заканчивая современными коронарными стентами, а также на поверхности изделий из синтетических каучуков, начиная от изделий из силикона медицинского назначения и заканчивая изделиями из тройного сополимера этилена, пропилена и диена (СКЭПТ).

Одной из компаний, которая занимается производством оборудования для нанесения покрытий парилена, а также реализует исходные материалы для нанесения подобных покрытий, является фирма *Para Tech Coating, Inc.* Кроме того, эта компания предлагает своим клиентам ряд услуг, связанных со сферой нанесения покрытий.

Производители и торговые марки: парилен компании *Para Tech Coating, Inc.*

Сферы применения материала: электроника — печатные платы, датчики, интегрированные (гибридные) печатные платы, микроэлектромеханические системы (*MEMS*), детали электродвигателей, каркасы катушек индуктивности, кремниевые пластины (вафли); медицина — иглы, протезы, имплантаты, катетеры, электроды, стенты, эпидуральные зонды, элементы канюль; аэрокосмическая промышленность — видеосистемы для наблюдения за дальним космосом, элементы систем навигации и управления, оптические устройства, устройства для спутников и различных летательных аппаратов, элементы кабины экипажа.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 12.20–12.23.

Таблица 12.20. Свойства различных типов парилена

Свойства	Единицы измерения	Метод испытаний	Парилен			
			Н	Х	Д	Ф
Физические и механические характеристики:						
момент сопротивления сечения (секущий модуль, модуль Юнга)	МПа	ASTM D882, ASTM D5026 (только для материала парилена Ф)	2413	2758	2620	2551
предел прочности при растяжении	МПа	ASTM D882	48	69	76	52
предел текучести	МПа	ASTM D882	42	55	62	34
относительное удлинение при разрыве	%	ASTM D882	До 250	До 200	До 200	До 200

Таблица 12.20, окончание

Свойства	Единицы измерения	Метод испытаний	Парилен			
			Н	Х	Д	Ф
относительное удлинение при пределе текучести	%	ASTM D882	2,5	2,9	3,0	2,0
плотность	г/см ³	ASTM D1505	1,10–1,12	1,289	1,418	1,32
показатель преломления, n_D^{23}	—	Рефрактометр Аббе (Abbe), ASTM D542 (только для материала парилена Ф)	1,661	1,639	1,669	1,559
водопоглощение (после 24 ч)	%	ASTM D570	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,01
твёрдость по Роквеллу	—	ASTM D785	R85	R80	R80	R122
коэффициент трения покоя (коэффициент статического трения)	—	ASTM D1894	0,25	0,29	0,33	0,15
кинетический (динамический) коэффициент трения	—	—	0,25	0,29	0,31	0,13
Теплофизические (термические) свойства:						
точка плавления (температура размягчения)	°С	ДСК	420	290	380	> 500
линейный коэффициент термического расширения, при температуре 25 °С	промилле (частей на миллион)	ТМА	69	35	38	36
коэффициент теплопроводности, при температуре 25 °С	Дж/(г·К)	ASTM C177, ASTM E1461 (только для материала парилена Ф)	0,126	0,085	—	0,096
Диэлектрические характеристики:						
диэлектрическая прочность	В/мкм	ASTM D149	276	220	217	213
объёмное удельное сопротивление при температуре 23 °С и относительной влажности 50%	Ом·см	ASTM D257	1,4·10 ¹⁷	8,8·10 ¹⁶	1,2·10 ¹⁷	2,0·10 ¹⁷
поверхностное удельное сопротивление при температуре 23 °С и относительной влажности 50%	Ом·см	ASTM D257	1,0·10 ¹³	1,0·10 ¹⁴	1,0·10 ¹⁶	5,0·10 ¹⁵
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 60 Гц	—	ASTM D150	2,65	3,15	2,84	2,21
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 кГц	—	ASTM D150	2,65	3,10	2,82	2,20
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 МГц	—	ASTM D150	2,65	2,95	2,80	2,17
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь), 60 Гц	—	ASTM D150	0,002	0,020	0,004	< 0,0002
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь), 1 кГц	—	ASTM D150	0,002	0,019	0,003	0,0020
коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь), 1 МГц	—	ASTM D150	0,002	0,013	0,003	0,0010

Таблица 12.21. Проницаемость по отношению к различным газам различных типов парилена при температуре 25 °С [13]

Полимер	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)			
	Азот	Кислород	Диоксид углерода (углекислый газ)	Водород
Парилен Н	3,0	15,4	84,3	212,6
Парилен Х	0,4	2,8	3,0	43,3
Парилен Д	1,8	12,6	5,1	94,5
Парилен Ф	4,8	23,5	95,4	—

Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

Таблица 12.22. Проницаемость по отношению к различным газам различных типов парилена при температуре 23 °С [14]

Полимер	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)		
	Сероводород	Диоксид серы	Хлор
Парилен Н	313	744	29
Парилен Х	5,1	4,3	0,1
Парилен Д	0,6	1,9	0,2

Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

Таблица 12.23. Проницаемость по отношению к водяным парам различных типов парилена [13]

Полимер	Скорость проникновения водяных паров, (г·мм)/(м²·день)	Температура, °С	Относительная влажность, %	Метод испытаний
Парилен Н	0,59	37	90	<i>ASTM E96</i>
Парилен Х	0,08	37	90	<i>ASTM F1249</i>
Парилен Д	0,09	37	90	<i>ASTM E96</i>
Парилен Ф	0,22	38	100	<i>ASTM F1249</i>

12.8. Полифениленсульфон

Полифениленсульфон (ПФСу) является жестким, прочным, ударопрочным, термостойким аморфным термопластичным материалом. Структура ПФСу представлена на рис. 12.25. ПФСу имеет CAS-номер 25608-64-4.

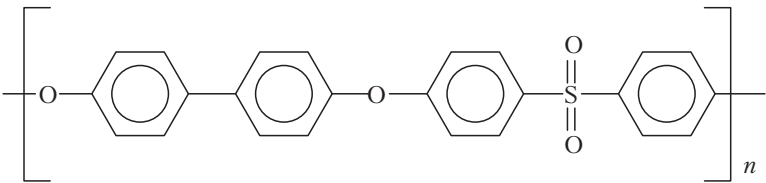


Рис. 12.25. Химическое строение ПФСу

- ПФСу обладает следующими характеристиками:
- высоким значением температуры деформационной теплостойкости;
 - изделия из материала могут стерилизоваться паром, и при этом в результате такой обработки ударная вязкость материала практически не изменяется;
 - материал характеризуется повышенной огнестойкостью;
 - полимер обладает превосходной термостойкостью, а поэтому пленки из ПФСу идеально подходят для тех случаев, когда пленки эксплуатируются при повышенных температурах и при этом не должны подвергаться чрезмерной усадке;
 - ПФСу характеризуется хорошими диэлектрическими свойствами.

Производители и торговые марки: пленочные материалы *Ajedium* (подразделение компании *Solvay Solexis*), материал *Radel R* компании *Solvay Advanced Plastics*; материал *Europlex* компании *Evonik Industries*.

Сферы применения материала: сфера производства электроники и электрических приборов, элементы внутренней отделки салонов самолетов, сфера автомобилестроения.

Характеристики подобных материалов представлены в табл. 12.24–12.26. Дополнительная информация представлена на рис. 12.26.

Таблица 12.24. Типичные свойства пленок из ПФСу марки *Ajedium* [15]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Стандартные значения*	
Физические и теплофизические характеристики:				
температура стеклования	ASTM D3418	°C	220	—
водопоглощение при температуре 50 °C и относительной влажности 75%, 24 ч	ASTM D570	%	0,4	—
поверхностная плотность пленки	Внутренняя	м ² /кг/мкм	770	—
Механические свойства:			НЭ	ПН
предел текучести при температуре 23 °C	ASTM D882	МПа	68	59
относительное удлинение при пределе текучести при температуре 23 °C	ASTM D882	%	9,2	6,8
предел прочности, при температуре 23 °C	ASTM D882	МПа	92	70
относительное удлинение при разрыве, при температуре 23 °C	ASTM D882	%	143	102
модуль упругости при температуре 23 °C	ASTM D882	МПа	1590	1980
ударная прочность при падении заостренного груза (испытание на мгновенный удар)	ASTM D1709	г	538	—
прочность при продолжении разрыва	ASTM D1922	грамм-сил	10	9
прочность на разрыв (сопротивление раздиру)	ASTM D1004	грамм-сил	857	930
Диэлектрические характеристики:				
диэлектрическая прочность	ASTM D149	В/мил	4900	—
диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 МГц	ASTM D150	—	1.38	—

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление); ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).
*При испытаниях использовались пленки толщиной 25 мкм.

Таблица 12.25. Свойства пленок из ПФСу марки *Europlex HPF 99211* компании *Evonik Industries* [16]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Пленка марки <i>HPF 99211</i> толщиной 50 мкм
Плотность, при температуре 23 °С	ISO 1183	г/см ³	1,3
Предел прочности при растяжении	ISO 527-3	МПа	75
Предел текучести	ISO 527-3	МПа	75
Относительное удлинение при разрыве	ISO 527-3	%	90
Прочность на прокол, пленка толщиной 25 мкм	Модифицированный метод <i>MOD Def Stan 81-75</i>	Н	50
Прочность на прокол, пленка толщиной 50 мкм		Н	100
Прочность на прокол, пленка толщиной 125 мкм		Н	210
Величина водопоглощения, насыщенные пары	ISO 62	%	1,1
Температура размягчения по Вика	ISO 306, метод <i>B 50 N</i>	°С	222
Максимальная температура эксплуатации	—	°С	190
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 180 °С, НЭ	ASTM D1204	%	0
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 180 °С, ПН	ASTM D1204	%	0
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 220 °С, НЭ	ASTM D1204	%	2,5
Стабильность размеров (формоустойчивость) при температуре 220 °С, ПН	ASTM D1204	%	0,3
Показатель преломления	ISO 489	—	1,675
Воспламеняемость, стандарт <i>UL94</i> , пленка 50 мкм	IEC 60695	—	VTM-0
Воспламеняемость, стандарт <i>UL94</i> , пленка 125 мкм	IEC 60695	—	VTM-1

Таблица 12.26. Механические характеристики при растяжении пленок из ПФСу марки *Europlex HPF 99211* компании *Evonik Industries* различной толщины [16]

Испытание на растяжение, скорость растяжения 100 мм/мин	Единицы измерения	Толщина пленки, мкм			
		25	50	125	250
Предел прочности при растяжении	МПа	70	75	80	80
Предел текучести	МПа	70	75	75	75
Относительное удлинение при разрыве	%	25	90	> 100	> 100

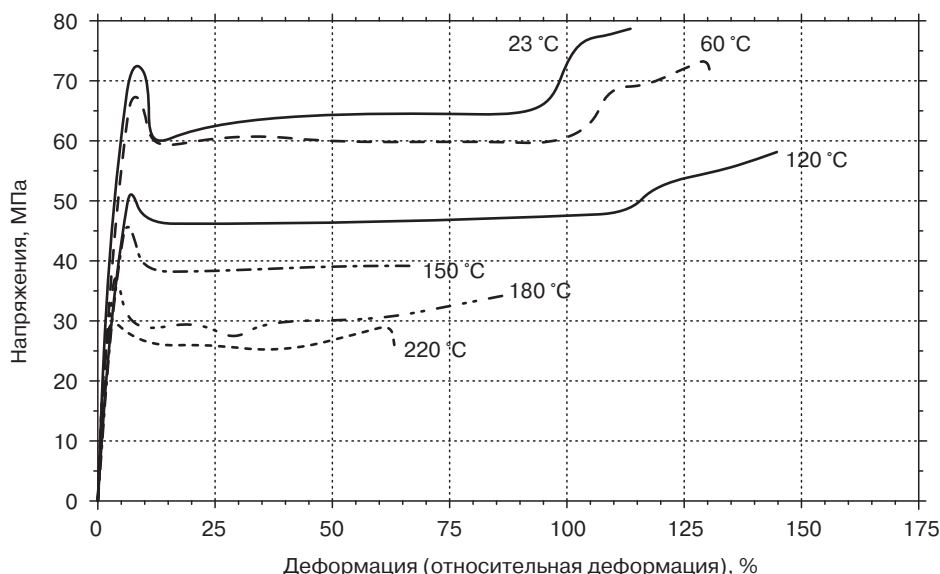


Рис. 12.26. Кривая зависимости напряжения от деформации (деформационная кривая) пленок из ПФСу марки *Europlex HPF 99211* компании *Evonik Industries* при различных температурах [16]

Литература

1. Victrex materials guide. Victrex PLC; 2010.
2. Polyetheretherketone (PEEK) film data sheet. Adjedium Films; 2009.
3. Product information VESTAKEEP film 0FH80. Evonik Degussa GmbH; 2010.
4. Robb WL. Thin silicone membranes - their permeation properties and some applications. *Ann N Y Acad Sci* 1968; 146:119-37.
5. <http://pantechtape.com/product/pps/ppsfilm.doc>.
6. Ryton PPS chemical properties. Chevron Philips; 1995.
7. Fortron brochure. Ticona; 2007.
8. Polysulfone (PSU) films data sheet. Adjedium Films; 2009.
9. Thermalux film. Westlake Plastic Company; 2002.
10. Udel design guide, version 2.1. Solvay Advanced Polymers; 2002.
11. Polyetheretherketone (PES) film data sheet. Adjedium Films; 2009.
12. Oxygen and water permeation data. Sabic Innovative Plastics; 2008.
13. SCS Parylene properties. Specialty Coating Systems; 2008.
14. Parylene properties and characteristics. V&P Scientific, Inc; 2010.
15. Polyphenylenesulfone (PPSU) films data sheet. Adjedium Films, Solvay Solexis; 2009.
16. Preliminary product information EUROPLEX HPF 99211 film. Evonik Rohm GmbH; 2009.
17. Zhang H, Cloud A. The permeability characteristics of silicone rubber. *Conference Proceedings, Society*; 2006.
18. Li NN. *Adv Memb Technol Appl*; 2008; 648.
19. Jordan SM, Koros WJ. Permeability of pure and mixed gases in silicone rubber at elevated pressures. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1990; 28(6):795-809.
20. Chiou J, Maeda Y, Paul D. Gas permeation in polyethersulfone. *J Appl Polym Sci* 1987; 33(5):1823-8.
21. Li NN, Fane AG, Ho WSW, Matsuura T. *Advanced membrane technology and applications*. John Wiley and Sons. p. 652-4; 2008.

13. Эластомеры и каучуки

Эластомерами называются полимеры с ярко выраженными свойствами эластичности или упругости. Подобные материалы характеризуются очень низким значением модуля упругости Юнга и высоким значением относительной деформации при пределе текучести по сравнению с другими материалами [1]. Этот термин зачастую применяется в качестве синонима к слову «каучук». Эластомеры являются аморфными полимерами, температура стеклования которых ниже температуры их эксплуатации (комнатной температуры). Ввиду этого сегменты таких полимеров могут относительно легко перемещаться в массе материала. Учитывая это, можно предположить, что такие материалы будут характеризоваться высокой степенью проницаемости по отношению к различным веществам. При комнатной температуре каучуки являются относительно мягкими и податливыми материалами. Основной сферой их применения является производство уплотнительных элементов, клеев, а также гибких отформованных изделий. Эластомеры могут быть как термореактивными (требуют проведения процесса вулканизации, то есть специфического процесса сшивки) или термопластичными материалами. Термопластичные эластомеры называются термоэластопластами (ТЭП).

Термоэластопласты по сравнению с традиционными термореактивными (вулканизирующимися) эластомерами имеют два важных преимущества: легкость и повышенная скорость осуществления процесса переработки. Дополнительное преимущество ТЭП состоит также в том, что эти материалы могут подвергаться рециклингу (то есть вторичной переработке), что облегчает переработку отходов производства изделий из таких материалов. Кроме того, при изготовлении изделий из ТЭП потребляется меньшее количество электроэнергии. Помимо этого, производители предлагают целый ряд стандартных однородных марок ТЭП, которые могут использоваться в различных областях, хотя стандартных термореактивных марок эластомеров производители на практике не предлагают.

Термоэластопласты перерабатываются в изделия методами литья под давлением или экструзии на стандартном перерабатывающем оборудовании, которое используется для изготовления изделий из большинства пластмасс. За счет этого на практике удастся существенно сократить продолжительность цикла изготовления изделий из ТЭП по сравнению с циклом изготовления изделий из традиционных каучуков, которые обычно перерабатываются методами компрессионного или трансферного (литьевого) прессования. ТЭП получают в результате реакции сополимеризации двух или большего числа мономеров. В большинстве случаев ТЭП представляют собой блок-сополимеры или привитые сополимеры. Из звеньев одного из мономеров образуется жесткая или кристаллическая полимерная фаза. Сегменты, образованные из этих мономерных звеньев, выступают в качестве термостойкого компонента системы. Из звеньев второго мономера образуется гибкая или аморфная фаза. Сегменты, образованные этими мономерными звеньями, придают материалу эластомерные, упругие свойства, которые характерны для всех каучуков.

Физические и химические свойства ТЭП могут регулироваться за счет корректировки соотношения мономеров в смеси, использованной для получения сополимера, а также за счет изменения длины сегментов, образующих жесткую и гибкую фазу. Методом блок-сополимеризации получают длинноцепные молекулярные цепочки, в которых жесткие и гибкие сегменты могут как чередоваться, так и располагаться неупорядоченно. При получении же привитых сополимеров цепочки одного полимера присоединяются к цепи второго полимера, образуя тем самым ответвления. Ниже представлены основные свойства и характеристики ТЭП, которые определяются природой каждой из фаз, входящих в состав полимерной цепи.

«Жесткая фаза» — свойства, характерные для пластмасс:

- температура переработки материала;
- температура эксплуатации (в течение длительного периода времени);
- предел прочности при растяжении;
- прочность на разрыв;
- химическая стойкость и стойкость к действию различных жидкостей;
- возможность адгезии к чернилам, клеям (адгезивам), а также возможность наформования на различные субстраты и основания.

«Гибкая фаза» — свойства, характерные для эластомеров:

- уменьшение нижней границы диапазона температур эксплуатации;
- твердость;
- гибкость (эластичность);
- остаточная деформация после сжатия и растяжения.

В настоящей главе представлены данные относительно многих термореактивных и термопластичных эластомерах. Самыми первыми в настоящей главе будут рассматриваться именно ТЭП.

13.1. Термопластичные полиуретановые эластомеры

Уретановые соединения образуются в результате реакции диизоцианата и длинно- или короткоцепных простых полиэфиров, сложных полиэфиров или капролактон-гликолей. Полиолы представляют собой короткоцепные диолы, которые могут реагировать с диизоцианатами с образованием линейных молекул полиуретанов. В результате взаимодействия диизоцианата и короткоцепных диолов образуются участки с жесткими, неподатливыми сегментами. Сами же полиолы в окончательной молекуле полиуретана образуют гибкие, податливые сегменты. На рис. 13.1 схематично представлена молекулярная структура подобного полимера.

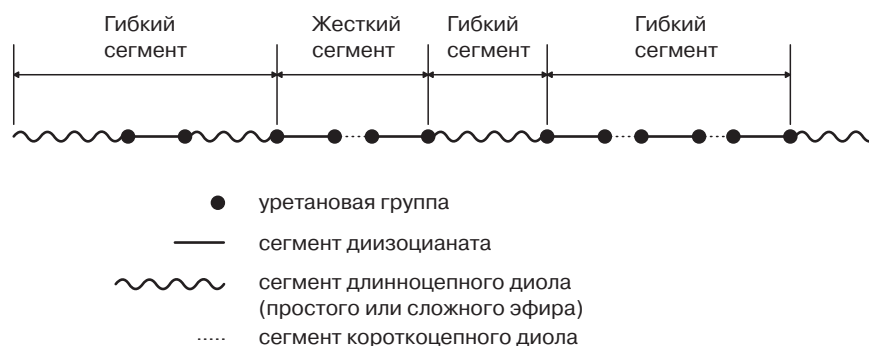


Рис. 13.1. Схематическое изображение молекулярной структуры ТЭП на основе полиуретана (термопластичный полиуретановый эластомер)

Свойства полимера зависят от природы сырьевых материалов, из которых он был получен, от условий реакции получения, а также от соотношения исходных сырьевых компонентов в реакционной смеси. Особенности используемых для получения подобных полимеров полиолов оказывают существенное влияние на некоторые свойства термопластичных полиуретанов (ТПУ, ТЭП-У). За счет использования огромного множества полиолов в виде простых и сложных полиэфиров на практике удастся получить очень большое количество всевозможных полимерных продуктов.

Термопластичные полиуретаны, получаемые на основе сложных полиэфиров, обладают следующими характеристиками:

- хорошей стойкостью к действию масел (нефти и нефтепродуктов) и растворителей;
- хорошей стойкостью к действию УФ-излучения;
- высокой стойкостью к абразивному истиранию или изнашиванию (абразивная стойкость);
- хорошей теплостойкостью;
- повышенными механическими характеристиками.

Термопластичные полиуретаны, получаемые на основе простых полиэфиров, обладают следующими характеристиками:

- стойкостью к действию плесени и грибов (плеснестойкость);
- высокой гибкостью даже в условиях пониженных температур;
- превосходной гидролитической стойкостью;
- стойкостью к действию кислот и оснований.

Помимо указанных выше базовых компонентов в состав большинства промышленно выпускаемых полиуретанов могут вводиться всевозможные добавки, что облегчает переработку полимерной композиции, а также улучшает свойства получаемых из нее изделий. Так, например, в состав ТПУ могут вводиться:

- смазки, облегчающие извлечение изделий из формующей полости;
- замедлители горения (антипирены);
- термостабилизаторы и светостабилизаторы (фотостабилизаторы);
- пластификаторы.

Полиуретаны, получаемые на основе простых полиэфиров, по сравнению с материалами на основе сложных полиэфиров имеют несколько более высокую стоимость, но при этом обладают и более высокой стойкостью к гидролизу и более высокой гибкостью в условиях пониженных температур.

Производители и торговые марки: ТПУ марки *Estane* компании *Lubrizol*, материалы *Texin* и *Desmopan* компании *Bayer MaterialScience*, а также материал *Elastollan* компании *BASF* (табл. 13.1–13.4).

Таблица 13.1. Свойства ТПУ марки *Estane* компании *Lubrizol*, получаемых на основе сложных эфиров и использующихся при производстве пленок и листов [2]

Физические свойства	Единицы измерения	Метод испытаний	54660	58213	58437	58271	58206	58447	58277
Твердость по Шору, шкала А	—	ISO 868	76	76	86	86	87	90	93
Удельный вес (относительная плотность)	г/см ³	ISO 2781	1,19	1,18	1,18	1,19	1,20	1,19	1,19
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	ISO 527	23	25	39	42	46	46	47

Таблица 13.1, окончание

Физические свойства	Единицы измерения	Метод испытаний	54660	58213	58437	58271	58206	58447	58277
Величина напряжений при значении относительного удлинения 50%	МПа	ISO 527	1,5	2,7	5,1	5,1	4,6	7,0	8,9
Величина напряжений при значении относительного удлинения 100%	МПа	ISO 527	1,9	3,2	5,8	6,0	5,0	8,0	10,0
Величина напряжений при значении относительного удлинения 300%	МПа	ISO 527	3,4	4,9	10,6	8,0	9,0	14,5	17,4
Относительное удлинение при разрыве	%	ISO 527	840	700	540	650	600	540	550
Прочность на разрыв, образец с надрезом	кН/м	ISO 34-1B	40	45	60	60	70	85	100
Абразивная стойкость (стойкость к абразивному истиранию или изнашиванию, потери при истирании)	мм ³	ISO 4649-B	25	49	35	70	35	40	55
Температура размягчения по Вика	°C	ISO 306 (A50)	45	45	75	58	75	95	74
Температура плавления по Кофлеру	°C	Метод компании Lubrizol	127	90	165	120	90	170	150
Особенности материала	—	—	Мягкий	Эластичный (упругий)	Адгезив (клей)	—	—	Термостойкий	—

Таблица 13.2. Свойства ТПУ марки *Estane* компании *Lubrizol*, получаемых на основе простых эфиров и использующихся при производстве пленок и листов [2]

Физические свойства	Единицы измерения	Метод испытаний	58201	58300	58315	58887
Твердость по Шору, шкала А	—	ISO 868	82	83	85	88
Удельный вес (относительная плотность)	г/см ³	ISO 2781	1,11	1,10	1,12	1,13
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	МПа	ISO 527	39	28	37	42
Величина напряжений при значении относительного удлинения 50%	МПа	ISO 527	3,8	4,1	5,0	6,0
Величина напряжений при значении относительного удлинения 100%	МПа	ISO 527	4,6	5,4	6,0	7,0
Величина напряжений при значении относительного удлинения 300%	МПа	ISO 527	7,1	8,3	9,0	11,3

Таблица 13.2, окончание

Физические свойства	Единицы измерения	Метод испытаний	58201	58300	58315	58887
Относительное удлинение при разрыве	%	ISO 527	680	725	650	530
Прочность на разрыв, образец с надрезом	кН/м	ISO 34-1B	45	50	55	65
Абразивная стойкость (стойкость к абразивному истиранию или изнашиванию, потери при истирании)	мм ³	ISO 4649-B	45	70	35	40
Температура размягчения по Вика	°C	ISO 306 (A50)	60	60	73	79
Температура плавления по Кофлеру	°C	Метод компании Lubrizol	125	140	150	155
Особенности материала	—	—	—	УФ-стойкий	УФ-стойкий	УФ-стойкий

Таблица 13.3. Проницаемость по отношению к различным газам и парам ТПУ марки *Estane* компании *Lubrizol* [3]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Воздух	5200
Кислород	16 200
Азот	400
Диоксид углерода (углекислый газ)	102 300
Гелий	29 100
Аргон	11 200
Фреон-12 (<i>Freon 12</i>)	12 200
Фреон-22 (<i>Freon 22</i>)	10 600
Проникающие пары	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
Вода	0,1

Примечание. Толщина образца: 1,14 мм.

Таблица 13.4. Проницаемость по отношению к водяным парам термопластичного полиуретана (ТПУ) марки *Estane* компании *Lubrizol* при температуре 23 °C и величине относительной влажности 50% [4]

Обозначение материала марки <i>Estane</i>	Скорость проникновения водяных паров, (г·мм)/(м ² ·день)
58315	250
58237	550

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM E-96B*.

Материалы серии *Elastollan 800* компании *BASF*, получаемые на основе сложных полиэфиров, разработаны специально для получения пленок и листов методом экструзии. Подобные материалы обладают превосходной прозрачностью и могут использоваться в совершенно

различных сферах, поскольку соответствуют требованиям, перечисленным в ряде специфических стандартов (табл. 13.5 и рис. 13.2). Материалы этой серии имеют особый состав, а поэтому могут использоваться при производстве изделий, для которых необходимо обеспечить:

- повышенную термостойкость;
- стойкость к абразивному истиранию или изнашиванию;
- прочность (в том числе ударную прочность);
- стойкость к действию масел и различных марок топлива.

Таблица 13.5. Свойства ТПУ марки *Elastolan* компании *BASF*, использующихся при производстве пленок [5]

Характеристика	Единицы измерения	Метод испытаний	Марка материала <i>Elastolan</i>			
			<i>SP 806</i>	<i>SP 883</i>	<i>880 AN</i>	<i>890 AN</i>
Твердость по Шору, шкала <i>A</i>	—	<i>ISO 868</i>	87	85	78	94
Плотность	г/см ³	<i>ISO 1183-1-A</i>	1,12	1,19	1,21	1,22
Предел прочности при растяжении	МПа	<i>ISO 37</i>	45	40	40	50
Относительное удлинение при разрыве	%	<i>ISO 37</i>	550	550	650	550
Величина напряжений при значении относительного удлинения 20%	МПа	<i>ISO 37</i>	2,5	2	2,8	5,7
Величина напряжений при значении относительного удлинения 100%	МПа	<i>ISO 37</i>	6	5	5,5	10
Величина напряжений при значении относительного удлинения 300%	МПа	<i>ISO 37</i>	11,5	10,5	9,5	22,5
Прочность на разрыв	кН/мм	<i>ISO 34-1/B/b</i>	60	60	60	120
Стойкость к абразивному истиранию или изнашиванию	мм ³	<i>ISO 4649</i>	30	40	45	45

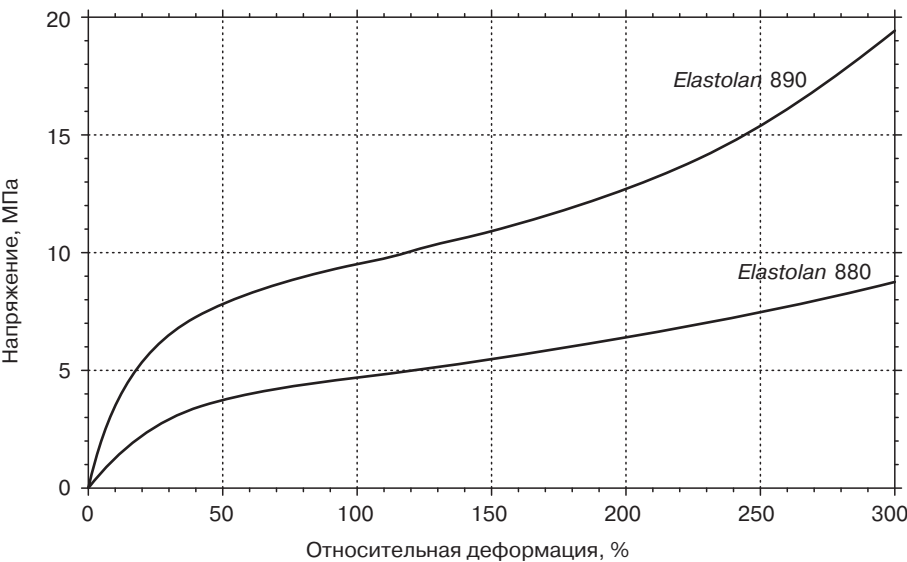


Рис. 13.2. Кривая зависимости напряжений от деформации для пленок из ТПУ марки *Elastolan* компании *BASF*

13.2. Термопластичные полиолефиновые эластомеры

Термопластичные полиолефиновые эластомеры (термоэластопласты на основе полиолефинов, ТПО, ТЭП-О) очень часто определяются как смеси различных полиолефинов, представляющих собой частично кристаллизующиеся, термопластичные и аморфные эластомеры. Большинство термопластичных полиолефиновых эластомеров содержат в своем составе полипропилен и сополимер этилена и пропилена, который на практике часто называется этилен-пропиленовым каучуком (СКЭП) [6]. Очень распространенным каучуком подобного типа является СКЭПТ (тройной сополимер этилена, пропилена и диена), при производстве которого используется небольшое количество третьего сомономера — диена, содержащего в своей структуре две двойные углерод-углеродные связи. За счет использования диена при получении такого сополимера его молекулярные цепочки сохраняют некоторую степень ненасыщенности (непредельности), а поэтому такой каучук может подвергаться серной вулканизации (сшивке). Как и большинство других ТЭП, термопластичные эластомеры на основе полиолефинов в своем составе содержат жесткие и гибкие сегменты. Композиции на основе ТЭП-О могут содержать также наполнители, армирующие добавки, смазки, термостабилизаторы, антиоксиданты, УФ-стабилизаторы (светостабилизаторы), красители, а также процессинговые добавки. Подобные материалы характеризуются высоким значением ударной вязкости, низкой величиной плотности, а также хорошей химической стойкостью. Термопластичные полиолефиновые эластомеры используются при изготовлении очень долговечных и надежных изделий.

Производители и торговые марки: материал *Santoprene* компании *Advanced Elastomer Systems*, материал *Dexflex* компании *LyondelBasell Advanced Polyolefins*.

Сферы применения материала: кровельные материалы, элементы внешней отделки автомобилей, крышки для емкостей с дистиллированной водой, упаковка для молочной продукции, фруктовых соков, спортивных напитков, пива, вина, а также других пищевых продуктов, косметических средств, туалетных принадлежностей, фармацевтических препаратов, обложки, уплотнительные элементы и крышки для упаковки, подвергающейся стерилизации (табл. 13.6 и 13.7).

Таблица 13.6. Проницаемость по отношению к различным газам термопластичного полиолефинового эластомера марки *Santoprene* компании *Advanced Elastomer Systems* при температуре 23 °C [7]

Проникающий газ	Марка материала <i>Santoprene</i>		
	201-73	201-87	203-50
	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)		
Воздух	240	302	140
Азот	194	264	93
Кислород	504	434	279
Диоксид углерода (углекислый газ)	3023	2015	1318
Аргон	519	597	395
Пропан	1163	3333	1938

Примечание. Толщина образца 0,5 мм.
Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

Таблица 13.7. Проницаемость по отношению к водяным парам термопластичного полиолефинового эластомера марки *Santoprene* компании *Advanced Elastomer Systems* при температуре 25 °C [6]

Марка материала <i>Santoprene</i>	Стандарт <i>ASTM E96</i> , процедура <i>A</i>	Стандарт <i>ASTM E96</i> , процедура <i>BW</i>
	Относительная влажность 25%	Относительная влажность 75%
Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)		
201-73	0,49	0,23
201-87	0,16	0,23
203-50	0,23	0,81

Примечание. Толщина образца 0,5 мм.
Метод испытаний: стандарт *ASTM E96*.

13.3. Термопластичные сополиэфирные эластомеры

Термопластичные сополиэфирные эластомеры (термоэластопласты на основе сложных полиэфиров, ТЭП-Э, СОПЭ) по своей природе представляют собой блок-сополимеры [8]. На рис. 13.3 представлено химическое строение молекулы одного из полимеров, относящихся к этой группе.

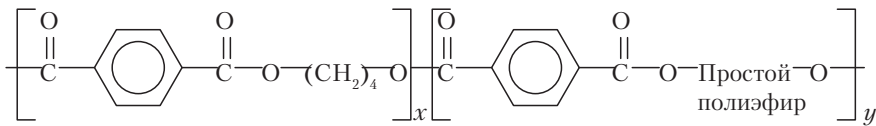


Рис. 13.3. Молекулярная структура ТЭП на основе сложного полиэфира марки *Riteflex* компании *Ticona*

Подобные ТЭП обычно характеризуются более высокой прочностью (в том числе ударной вязкостью) в достаточно широком диапазоне температур по сравнению с полиуретановыми аналогами, описанными в разделе 13.1. Кроме того, ТЭП на основе сложных полиэфиров намного легче перерабатываются в изделия и обладают следующими свойствами:

- превосходной стойкостью к абразивному изнашиванию;
- высокими механическими характеристиками при растяжении и сжатии, а также повышенной прочностью на разрыв;
- хорошей гибкостью в достаточно широком диапазоне температур;
- хорошей стойкостью к гидролизу;
- высокой стойкостью к действию растворителей, а также к воздействию грибов и плесени;
- материалы могут иметь совершенно различную твердость.

В подобных ТЭП на основе сложных полиэфиров жесткие полиэфирные сегменты имеют возможность кристаллизоваться, в результате чего материал по многим показателям напоминает частично кристаллизующиеся термопласты. По этой причине многие термоэластопласты этого типа характеризуются более высокой стойкостью к действию растворителей по сравнению с традиционными каучуками, а также повышенной термостойкостью. При нагревании выше температуры плавления кристаллических областей материалы переходят в вязкотекучее состояние и характеризуются при этом низким значением вязкости расплава. В подобном состоянии указанные материалы достаточно легко перерабатываются, а

поэтому могут использоваться при изготовлении тонкостенных изделий и изделий сложной формы. Свойства ТЭП на основе полиэфиров могут достаточно точно регулироваться за счет регулирования соотношения жестких и гибких сегментов в структуре молекул этих сополимеров.

Основным компонентом термопластичного полиэфирного эластомера марки *Hytrel* компании *DuPont* является полимер, который представляет собой блок-сополимер. Жесткая фаза этого ТЭП формируется полибутилентерефталатом (ПБТФ). Гибкие же сегменты материала представляют собой длинные цепочки полиэфир-гликолей. ТЭП конструкционного назначения марки *Hytrel* обладают уникальным сочетанием прочности, эластичности (упругости) и гибкости даже при отсутствии в них пластификаторов. За счет регулирования композиции полимерного материала изменяется и его твердость, достигаются необходимые физические свойства, а также в широком диапазоне регулируется величина коэффициента проницаемости материала по отношению к влаге и водяным парам.

Очень тонкие монолитные пленки толщиной 0,001 дюйма или даже меньше получают из такого материала методом экструзии, центробежного формования (с использованием и без применения бумажной подложки) или методом экструзии с последующим раздувом (рукавный способ). Пленки марки *Hytrel* способны переносить через свою стенку водяные пары, которые последовательно адсорбируются на одной из поверхностей пленки, диффундируют через слой материала и испаряются (десорбция) на противоположной поверхности пленки. В отличие от микропористых структур, в пленках марки *Hytrel* не содержится пустот и пор, которые при эксплуатации могли бы засоряться и закупориваться. Таким образом, на протяжении всего периода эксплуатации подобных пленок через них может переноситься влага с постоянной скоростью, за счет чего, например, обеспечиваются комфортные условия труда работников. Компания *DuPont* не занимается производством тонких пленок из материала марки *Hytrel*, а поэтому информацию о такой продукции найти достаточно сложно.

Пленки из материала марки *Hytrel* очень часто используются в сочетании с различными текстильными материалами. Из таких композиционных материалов могут получаться как одноразовые, так и многоразовые изделия, например, из материала могут получаться такие изделия многократного пользования, как верхняя одежда, которая может использоваться в течение очень длительного периода времени и многократно подвергаться стирке. Для получения таких изделий пленки из материала марки *Hytrel* обычно должны ламинироваться на один или несколько слоев ткани, и при этом для соединения отдельных слоев могут использоваться различные клеи как на водной основе, так и на основе растворителей.

Ниже представлены типичные сферы применения подобных материалов:

- Ламинированные структуры типа пленка/ткань на основе материалов марки *Hytrel* находят широкое применение в случае необходимости производства непромокаемой, воздухопроницаемой («дышащей») одежды, хорошо защищающей человека от ветра.

- Пленки из материала *Hytrel* могут использоваться и при изготовлении одноразовых изделий, таких как халаты для операционных и одежда для защиты персонала от различных воздействий. Из материала изготавливаются также и изделия многократного пользования, такие как лыжи, сноуборды, защитная одежда для охоты. В такой одежде предусматривается наличие вставок для перчаток, которые получают либо просто за счет вырезания соответствующих элементов и приваривания к ним других деталей, либо за счет использования более современной технологии трехмерного формования, при которой на элементах не образуются сварных швов.

- В последнее время пленки из материала марки *Hytrel* стали в еще большем объеме использоваться в различных сферах. Одной из последних таких сфер стала область изготовления

покрытий для рюкзаков и постельных принадлежностей, что позволяет минимизировать вероятность возникновения аллергических реакций у человека, использующего подобную продукцию.

Производители и торговые марки: материал *Riteflex* компании *Ticona*, материал *Hytrel* компании *DuPont*, материал *Ecdel* компании *Eastman*, а также материал *Amitel* компании *DSM Engineering plastics* (табл. 13.8–13.14).

Таблица 13.8. Свойства некоторых ТЭП на основе сложных сополиэфиров марки *Hytrel* компании *DuPont* [9]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Марка материала <i>Hytrel</i>			
			4056	5556	6356	7246
Предел текучести	ISO 527	МПа	—	—	19	—
Относительное удлинение при пределе текучести	ISO 527	%	—	—	35	—
Предел прочности	ISO 527	МПа	25	40	43	53
Относительное удлинение при разрыве	ISO 527	%	400	480	450	450
Номинальное относительное удлинение при разрыве	ISO 527	%	500	600	500	—
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	ISO 527	МПа	58	180	280	525
Величина напряжений при значении относительного удлинения 5%	ISO 527	МПа	2,4	6,9	12	14
Величина напряжений при значении относительного удлинения 10%	ISO 527	МПа	4,5	11	15	23
Величина напряжений при значении относительного удлинения 50%	ISO 527	МПа	8	—	—	—

Таблица 13.9. Проницаемость по отношению к различным газам ТЭП на основе сложного полиэфира марки *Hytrel* 4056 компании *DuPont* при температуре 21,5 °C [10]

Газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Воздух	210
Азот	150
Диоксид углерода (углекислый газ)	3100
Гелий	1370
Пропан	< 18
Вода	270 000
Фреон-12	120
Фреон-22	41
Фреон-114	3600

Таблица 13.10. Проницаемость по отношению к различным газам ТЭП на основе сложного полиэфира марки *Hytrel 5556* компании *DuPont* при температуре 21,5 °С [10]

Газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Воздух	160
Азот	120
Диоксид углерода (углекислый газ)	1600
Гелий	870
Пропан	< 18
Вода	210 000
Фреон-12	105
Фреон-22	52
Фреон-114	2500

Таблица 13.11. Проницаемость по отношению к различным газам ТЭП на основе сложного полиэфира марки *Hytrel 6356* компании *DuPont* при температуре 21,5 °С [10]

Газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Пропан	< 18
Фреон-12	105
Фреон-22	< 18
Фреон-114	400

Таблица 13.12. Проницаемость по отношению к различным газам ТЭП на основе сложного полиэфира марки *Hytrel 7246* компании *DuPont* при температуре 21,5 °С [10]

Газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Гелий	280
Фреон-12	72
Фреон-114	240

Таблица 13.13. Проницаемость по отношению к кислороду ТЭП на основе сложного полиэфира марки *Riteflex 663* компании *Ticona* при температуре 23 °С [11]

Условия испытания	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
Пленка, полученная методом полива (из раствора) при температуре	38 °С	93 °С
Относительная влажность		
0%	37,1	34,2
50%	37,1	34,7
100%	38,9	35,8

Примечание. Толщина пленки 0,035 мм.

Таблица 13.14. Проницаемость по отношению к кислороду и диоксиду углерода (углекислому газу) ТЭП на основе сложного полиэфира марки *Ecdel 9966* компании *Eastman* [12]

Газ	Температура, °С	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Диоксид углерода (углекислый газ)	23	> 1000
Кислород	30	130

Примечание. Относительная влажность 50%. Метод испытаний: стандарт *ASTM D1434*.

Материал марки *Hytrel* 4056 имеет твердость по Шору 40 (шкала *D*), содержит стабилизаторы, препятствующие обесцвечиванию материала. Кроме того, материал характеризуется низким значением температуры плавления и совершенно не содержит пластификаторов.

- Материал марки *Hytrel* 5556 имеет среднее значение модуля упругости по сравнению с другими материалами этой марки. Номинальное значение твердости (по дюрометру) для этого материала составляет 55 (шкала *D*).

- Материал марки *Hytrel* 6356 имеет номинальную твердость по Шору 63 (шкала *D*), содержит стабилизаторы, препятствующие обесцвечиванию материала, а также совершенно не содержит пластификаторов.

- Материал марки *Hytrel* 7246 характеризуется высокой текучестью, низким значением модуля упругости, а также содержит, как минимум, 50 %масс. компонентов, получаемых из возобновляемых природных ресурсов.

13.4. Термопластичный эластомер на основе поли(эфир-блок-амида)

Поли(эфир-блок-амиды) (ПЭБА) являются термоэластопластами, которые в своем составе совсем не содержат пластификаторов [13]. Гибкие сегменты в таких полимерах представляют собой цепочки простых полиэфиров, в то время как жесткие сегменты представлены цепочками полиамида (найлона). Так, например, материалы серии *PEBAX* 33 компании *Arkema* представляют собой комбинацию сегментов полиамида-12 (см. раздел 8.2) и политетраметилэгликоля (ПТМГ). Подобные материалы достаточно легко перерабатываются методом литья под давлением. Кроме того, методом экструзии из такого материала относительно легко можно получить профили или пленки. Зачастую такие материалы могут относительно легко смешиваться в расплаве с другими полимерами. Некоторые компании занимаются именно тем, что таким способом компаундируют материалы для своих потребителей. Особенности химического строения подобных полимеров обуславливают то, что такие материалы могут обладать различными физическими и механическими характеристиками (из широкого диапазона). Изменение свойств материалов производится за счет регулирования соотношения и типа мономерных блоков, из которых состоят полимерные цепочки:

- низкая плотность («легкие» изделия);
- повышенная гибкость (в широком диапазоне);
- упругость;
- очень хорошие динамические свойства;
- повышенная прочность;
- превосходное значение ударной вязкости даже в условиях повышенных температур;
- легкость переработки материала;
- хорошая стойкость к действию большинства химических реагентов;
- возможность получения воздухопроницаемых («дышащих») пленок, то есть пленок, которые не пропускают воду, но достаточно хорошо пропускают водяной пар;
- превосходная стойкость к гидролизу;
- стойкость к прокалыванию.

Производители и торговые марки: материал *PEBAX* компании *Arkema*, материал *Grilflex* компании *EMS-Grivory*.

Сферы применения материала: медицина: хирургические халаты и защитные покрытия; текстильная промышленность: одежда для спорта и отдыха, а также рабочая одежда; строительство: мембраны, гидроветроизоляционные пленки; пленки для кровельных материалов; упаковка для пищевых продуктов и сельскохозяйственной продукции (табл. 13.15–13.18 и рис. 13.4–13.6).

Таблица 13.15. Свойства пленок из материала марки *PEBAX* компании *Arkema* [14]

Характеристика	Едини- цы изме- рения	Материал марки				Метод испытаний
		<i>MV 1041 SA 01</i>	<i>MV 1074 SA 01</i>	<i>MV 3000 SP 01</i>	<i>MV 3000 SA 01</i>	
Плотность	г/см ³	1,04	1,07	1,02	1,04	<i>ISO 1183</i>
Водопоглощение в рав- новесном состоянии при температуре 20 °С и отно- сительной влажности 50%	%	0,9	1,4	1	0,9	<i>ISO 62</i>
Водопоглощение в рав- новесном состоянии при температуре 20 °С, при по- гружении в воду и выдер- жки в течение 24 ч	%	12	48	28	11	<i>ISO 62</i>
Точка плавления (темпе- ратура размягчения)	°С	170	158	158	170	<i>ISO 11357</i>
Твердость по Шору*	шкала <i>D</i>	60	40	35	58	<i>ISO 868</i>
Предел прочности*	МПа	44	30	35	48	<i>ASTM D638</i>
Относительное удлинение при разрыве*	%	450	> 700	500	—	<i>ASTM D638</i>
Модуль упругости при из- гибе	МПа*	270	80	45	210	<i>ISO 178</i>

*Перед испытаниями образцы кондиционировались на протяжении 15 дней при температуре 23 °С и относительной влажности 50%.

Таблица 13.16. Проницаемость по отношению к кислороду, диоксиду углерода (углекислому газу) и азоту пленок из материала марки *Pebax* компании *Arkema* при температуре 23 °С и величине относительной влажности 0% [7, 15]

Обозначение материала марки <i>PEBAX</i>	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(см ² ·день·атм)				
	Кислород	Диоксид углерода (углекислый газ)	Азот	Гелий	Пропан
3533	860	11 800	657	1142	—
2533	985	17 100	1116	1543	—
5533	230	3280	72	460	789
4033	387	5122	256	965	—
6333	204	2760	33	302	236
<i>MV3000</i>	463	4425	75	—	—
<i>MV6100</i>	163	1800	17	—	—
<i>MV1205</i>	600	4375	98	—	—
<i>PEBD</i>	150	675	70	—	—

Таблица 13.17. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из материала марки *Pebax* компании *Arkema* при температуре 38 °С и величине относительной влажности 50% [16]

Материал марки <i>PEBAX</i>	Скорость проникновения паров при величине относительной влажности 50%, (г·мм)/(м²·день)			Скорость проникновения паров при величине относительной влажности) 90%, (г·мм)/(м²·день)		
	Толщина, мм	0,012	0,012	0,025	0,050	0,025
<i>MX1205</i>	36	36	45	36	45	70
<i>MV1041</i>	216	216	300	42	68	90
<i>MV3000</i>	336	336	550	54	82	110
<i>MV1074</i>	360	360	625	57	107	180
<i>MV6100</i>	—	—	150	—	—	—

Примечание. Метод испытаний: стандарт *ASTM E96 E*.

Таблица 13.18. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из материала марки *Pebax* компании *Arkema* при температуре 38 °С и величине относительной влажности 100% [6]

Материал марки <i>PEBAX</i>	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м ² ·день)
6333	31
5533	34
4033	38
3533	67
2533	89

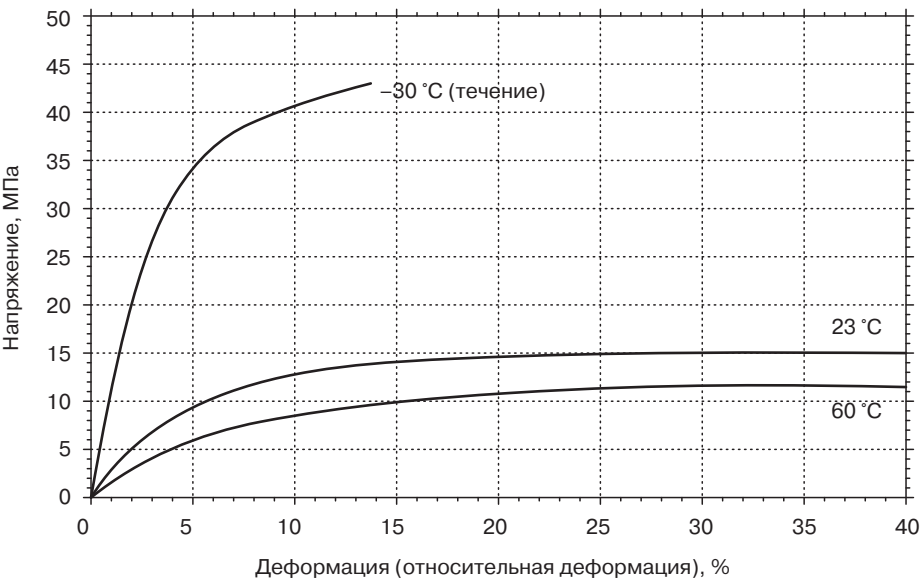


Рис. 13.4. Кривая зависимости напряжений от деформации (деформационная кривая) для пленок термопластичного эластомера на основе ПЭБА марки *PEBAX MV1041SA 01* компании *Arkema* при различных значениях температуры

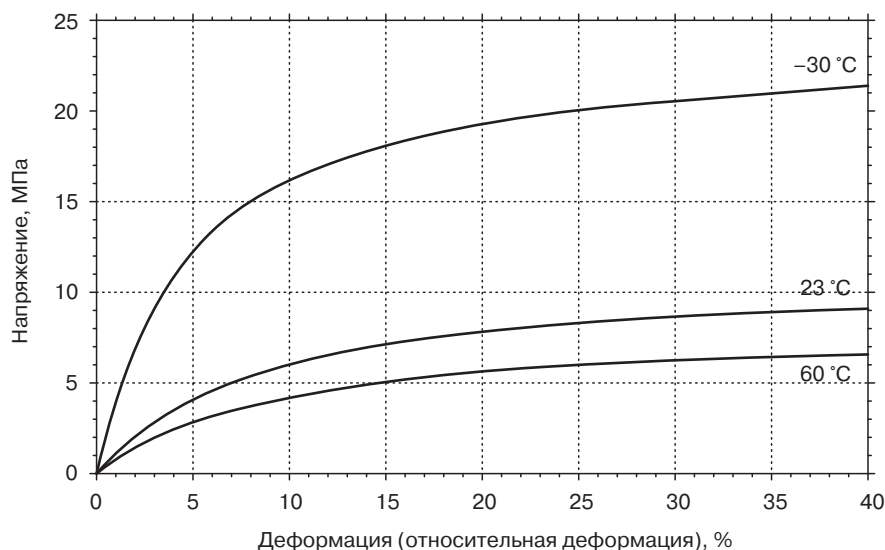


Рис. 13.5. Кривая зависимости напряжений от деформации для пленок термопластичного эластомера на основе ПЭБА марки *PEBAX MV1041SA 01* компании *Arkema* при различных значениях температуры

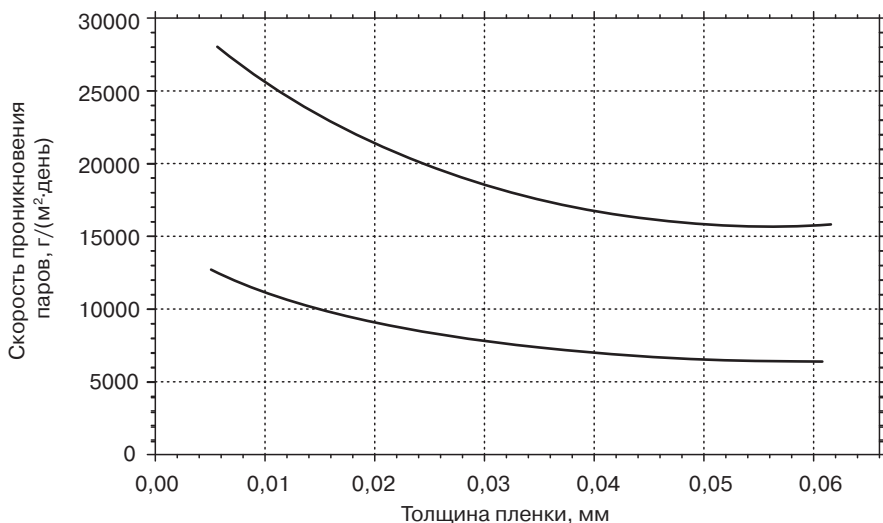


Рис. 13.6. Зависимость проницаемости по отношению к водяным парам «дышащих» пленок из термопластичного эластомера на основе ПЭБА марки *PEBAX* компании *Arkema* от толщины пленки при температуре 38 °C и величине относительной влажности 50% (согласно стандарту *ASTM E96*) [19]

Наиболее часто используемыми при производстве пленок материалами марки *PEBAX* компании *Arkema* являются:

- пленки из материала марки *PEBAX MV1041* имеют твердость по Шору 60 (шкала *D*) и являются «дышащими», то есть воздухопроницаемыми; материалы характеризуются постоянными антистатическими свойствами;
- пленки из материала марки *PEBAX MV1074* имеют твердость по Шору 40 (шкала *D*) и являются «дышащими», т. е. воздухопроницаемыми; материалы характеризуются постоянными антистатическими свойствами.

- пленки из материала марки *PEBAH MV3000* имеют твердость по Шору 35 (шкала *D*), которые могут специально использоваться при производстве упаковки для медицинских материалов и пищевых продуктов;
- пленки из материала марки *PEBAH MV6100* имеют твердость по Шору 58 (шкала *D*), которые могут специально использоваться при производстве упаковки для медицинских материалов и пищевых продуктов.

13.5. Термоэластопласты на основе блок-сополимеров стирола

Термоэластопласты на основе блок-сополимеров стирола представляют собой многофазные композиционные материалы, в которых отдельные фазы соединяются друг с другом за счет осуществления процесса блок-сополимеризации (см. раздел 1.2). В таких материалах хотя бы одна из фаз представляет собой жесткий стирольный пластик. При нагревании подобного ТЭП полистирольная фаза постепенно переходит в вязкотекучее состояние. Вторая фаза в подобных ТЭП представляет собой мягкий, гибкий эластомерный материал, который при комнатной температуре по свойствам напоминает каучук. Блоки полистирола в таких материалах выступают в качестве поперечных связей (своеобразная сшивка), которые соединяют отдельные цепочки эластомера в единую трехмерную структуру или сетку. ТЭП на основе блок-сополимеров стирола очень редко используются на практике в виде исходного полимера. Очень часто такие ТЭП компаундируются с другими полимерами, маслами, наполнителями и другими добавками. Именно такие композиционные материалы и имеют промышленную значимость.

Производители и торговые марки: материал *Styrolux* компании *BASF*.
Сферы применения материала: в основном упаковка для пищевых продуктов, упаковка для фруктов и овощей, свежей пасты и сыра, термоформуемые стаканчики и крышки, а также термоусадочные пленки для упаковки продукции, которая должна оставаться свежей на протяжении как можно более длительного периода времени. Иногда из материала марки *Styrolux* и некоторых других термопластов методом соэкструзии получают многослойные структуры, в результате чего можно получать барьерные прозрачные материалы (табл. 13.19).

Таблица 13.19. Проницаемость по отношению к кислороду, азоту и диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из материалов марки *Styrolux* компании *BASF* при температуре 23 °C [17]

Марка материала <i>Styrolux</i>	Коэффициент проницаемости по отношению		
	к кислороду, (см ³ ·мм)/ (см ² ·день·атм)	к азоту, (см ³ ·мм)/ (см ² ·день·атм)	к диоксиду углерода (углекислому газу), (см ³ ·мм)/(см ² ·день·атм)
684 <i>D</i>	263	70,9	1520
656 <i>C</i>	162	35,5	811

Примечание. Толщина образца 0,1 мм.

13.6. Синдиотактический 1,2-полибутадиен

Синдиотактический 1,2-полибутадиен получается из бутадиена. Структура этого полимера представлена на рис. 13.7. Один из вариантов изомерных структур является синдиотактическая структура. Подробнее различные варианты изомерии описываются в разделе 1.7.3 настоящей книги.

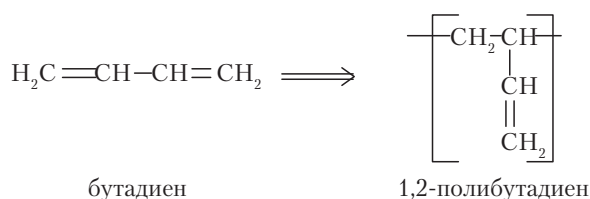


Рис. 13.7. Реакция получения 1,2-полибутадиена

Производители и торговые марки: компания *Japanese Synthetic Rubber Company* является единственной компанией, которая производит подобные материалы в промышленном масштабе и реализует их под торговой маркой *JSR RB*.

Способ получения пленок (методы переработки полимера): метод экструзии с последующим раздувом (рукавный способ) и плоскощелевая экструзия.

Применение материала и пленок: пленки промышленного (технического) назначения, плавающие мешки (табл. 13.20 и рис. 13.8–13.11).

Таблица 13.20. Свойства пленок из синдиотактического 1,2-полибутадиена различных марок *JSR* [18]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Материал марки		
			<i>JSR RB810</i>	<i>JSR RB820</i>	<i>JSR RB830</i>
Плотность	<i>ASTM D1505</i>	г/см ³	0,901	0,906	0,909
Содержание звеньев, построенных по принципу 1,2-присоединения	ИК-спектроскопия	%	90	92	93
Предел прочности (максимальная величина напряжений)	<i>ASTM D412</i>	МПа	6,4	10,3	12,7
Относительное удлинение при разрыве	<i>ASTM D412</i>	%	750	700	670
Твердость по Шору, шкала <i>D</i>	<i>ASTM D2240</i>	—	32	40	47
Твердость по Шору, шкала <i>A</i>	<i>ASTM D2240</i>	—	82	95	99
Коэффициент светопропускания	<i>ASTM D1003</i>	%	91	89	82
Матовость	<i>ASTM D1003</i>	%	2,6	3,4	8,0

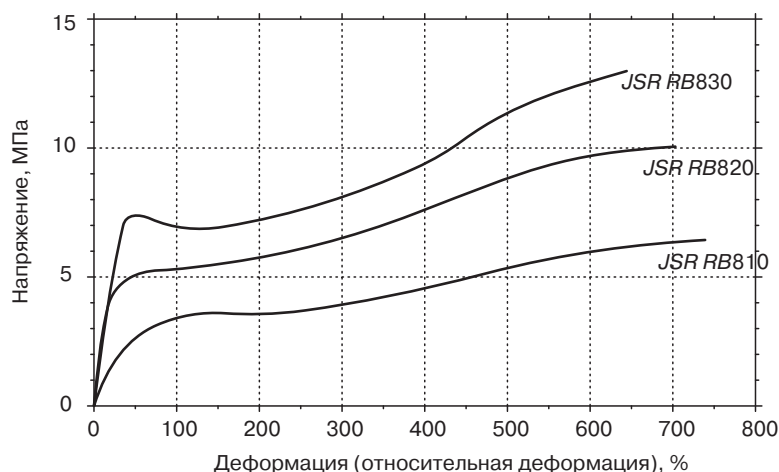


Рис. 13.8. Кривая зависимости напряжений от деформации для пленок из синдиотактического 1,2-полибутадиена различных марок компании *Japanese Synthetic Rubber Company* [18]

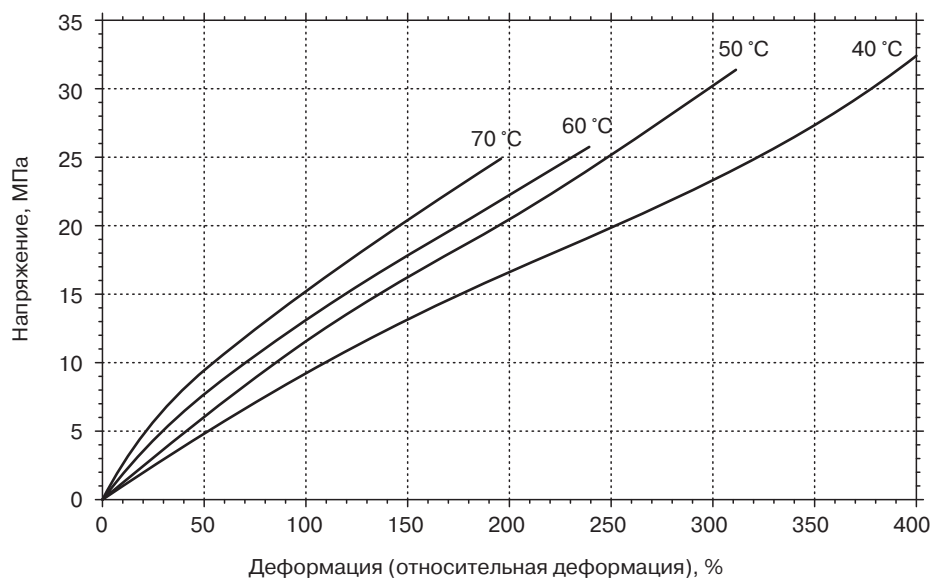


Рис. 13.9. Кривая зависимости напряжений от деформации для пленок из синдиотактического 1,2-полибутадиена марки *RB820* компании *Japanese Synthetic Rubber Company* при различных значениях температуры [18]

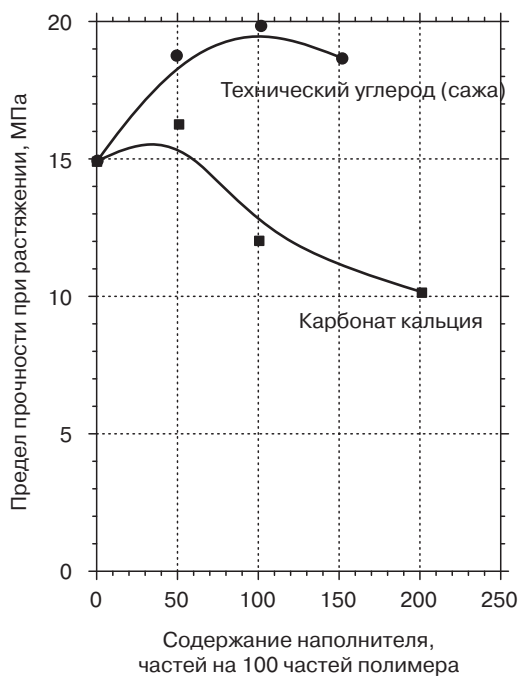


Рис. 13.10. Кривая зависимости предела прочности пленок из синдиотактического 1,2-полибутадиена марки *RB820* компании *Japanese Synthetic Rubber Company* от содержания в материале наполнителя [18]

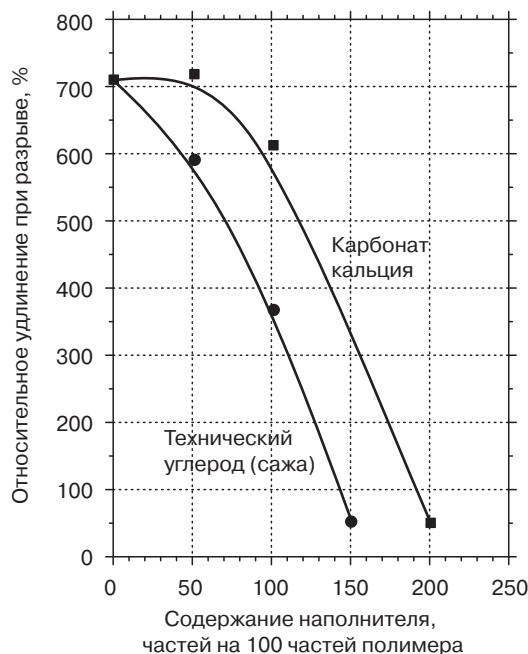


Рис. 13.11. Кривая зависимости относительного удлинения при разрыве пленок из синдиотактического 1,2-полибутадиена марки *RB820* компании *Japanese Synthetic Rubber Company* от содержания в материале наполнителя [18]

Литература

- McKeen LW. The effect of temperature and other factors on plastics, plastics design library. William Andrew Publishing; 2008.
- Estane TPU film & sheet grades. Lubrizol; 2010.
- Estane thermoplastic polyurethane for film and sheet applications, E-30. Noveon Inc; 2001.
- Estane breathable-high moisture vapor transmission selection guide. Lubrizol; 2007.
- Elastolan product range. BASF; 2005.
- Drobny JG. Handbook of thermoplastic elastomers. William Andrew; 2007. p. 191-99.
- Santoprene rubber physical properties guide, advanced elastomer systems; 2005.
- Drobny JG. Handbook of thermoplastic elastomers. William Andrew; 2007. p. 249-64.
- Product information sheets. DuPont; 2005.
- Hytrel design guide-module V, H-81098. DuPont; 2000.
- Riteflex brochure RF-001. Ticona; 2006.
- Ecdel products and packaging for the medical industry, PPM-201B. Eastman; 1999.
- Drobny JG. Handbook of thermoplastic elastomers. William Andrew; 2007. p. 235-47.
- Technical data sheets. Arkema; 2009.
- Pebax application areas. Arkema; 2004.
- Pebax, supplier design guide. Atochem; 1987.
- Styrolux product line, properties, processing, supplier design guide [B 583e/(950) 12.91]. BASF Aktiengesellschaft; 1992.
- On JSR RB. Japanese Synthetic Rubber Company; 2004.
- Pebax breathable film. Arkema; 2009.

14. Биоразлагаемые полимеры и полимерные материалы из возобновляемых сырьевых ресурсов

В настоящей главе рассматриваются те полимеры, которые производятся из возобновляемого природного сырья, например из зерен кукурузы, а также материалы, которые могут подвергаться разложению под действием микроорганизмов или компостированию. Сфера очень быстро развивается. Материалы такого типа начинают применяться при производстве упаковки. Пока в промышленных масштабах выпускается небольшое количество полимеров подобного типа, однако эксперты прогнозируют, что в ближайшем будущем такие полимеры станут более многочисленными и более распространенными.

Биоразлагаемые пластмассы изготавливаются из компонентов, которые могут поглощаться микроорганизмами, присутствующими в окружающей среде в естественных условиях. Некоторые пластмассы, получаемые из продуктов переработки нефти, в действительности постепенно разлагаются под действием микроорганизмов, однако такой процесс затягивается на очень продолжительный промежуток времени. Кроме того, в результате такого процесса в атмосферу выделяется очень большое количество углекислого газа, что, в частности, приводит к глобальному потеплению климата на планете.

Большая часть используемых в настоящее время пластмасс получается из продуктов переработки нефти, а нефть — невозобновляемый природный ресурс. Пластмассы же, получаемые из возобновляемого сырья, разлагаются под действием микроорганизмов намного быстрее, и в результате их деструкции в атмосферу практически не выделяется вредных углеродсодержащих веществ. Такие пластмассы получают из возобновляемых природных ресурсов растительного происхождения — кукурузы, овса, древесины и многих других растений. Использование подобных ресурсов позволяет поддерживать стабильную экологическую ситуацию на планете. Полимолочная кислота (ПМК, полилактиды) является наиболее комплексно изученным полимером, получаемым из возобновляемого сырья. В настоящее время этот полимер используется при производстве полимерной упаковки, которая на 100% состоит только из биоразлагаемых компонентов. Сырье для получения полимолочной кислоты производится чаще всего из кукурузного крахмала. В последующих разделах настоящей главы особенности полимолочной кислоты будут рассмотрены более подробно.

Целлофан (*Cellophane*) является полимерным материалом на основе целлюлозы, из которого очень часто получают пленки. Для получения целлофана используется целлюлоза древесины, хлопка, конопли (пеньки) или других растений. На практике целлюлоза подвергается различному модифицированию, в результате чего получают такие полимеры, как

полисахариды (сложные эфиры целлюлозы), среди которых наиболее широко распространены — ацетат целлюлозы, нитрат целлюлозы (нитроцеллюлоза), карбоксиметилцеллюлоза, а также этилцеллюлоза. В последующих разделах настоящей главы будут представлены различные данные о характеристиках материалов марки *cellophane* и их производных.

Поликапролактон (ПКЛ) является биоразлагаемым сложным полиэфиром, который на практике очень часто используется в виде смеси с крахмалом. В последующих разделах настоящей главы особенности поликапролактона будут рассмотрены более подробно.

Полигидроксиалканоаты (ПГА) образуются в природе. К такому классу полимеров относятся, в частности, поли(3-гидроксibuтират) (ПГБ или ПГЗБ), полигидроксиалерат (ПГВ) и полигидроксигексаноат (ПГГ). Сополимерный ПГА, который носит название ПГБВ (поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксиалерат)) имеет меньшую жесткость, но более высокие прочностные характеристики, а поэтому такой материал может использоваться при производстве упаковочных материалов.

В последующих разделах и подразделах будет рассмотрен ряд интересных и перспективных «зеленых» полимеров. Для некоторых из них пока не было получено никакой официальной информации о коэффициенте проницаемости по отношению к различным газам.

Полиангидриды в настоящее время используются в основном при производстве элементов медицинских устройств и приспособлений, а также в фармацевтической промышленности [1]. На рис. 14.1 представлена обобщенная структура полимеров ангидридного типа, а также частные примеры двух конкретных полиангидридов, которые используются при производстве капсул для некоторых лекарств и препаратов. Одним из этих двух полиангидридов является поли(бис-карбоксифеноксипропан) (ПКФП), который характеризуется относительно невысокой скоростью разложения. Вторым полиангидридом является поли(себаценовый ангидрид) (поли(ангидрид себаценовой кислоты, ПСА), который, наоборот, разрушается с очень высокой скоростью. По отдельности указанные материалы не могут использоваться в промышленности, однако на практике специалисты получают сополимеры, структура которых на 20% состоит из звеньев ПКФП, а на 80% — из звеньев ПСА. Подобный сополимерный материал уже обладает рядом уникальных свойств и соответствует всем требованиям, которые предъявляются к материалам, используемым при производстве капсул для лекарственных препаратов. С недавнего времени на рынке предлагаются полиангидриды общего назначения.

Полигликолевая кислота (ПГК) и сополимеры на основе гликолевой кислоты имеют ограниченное применение в промышленности, однако применяются в хирургии (рассасывающиеся швы) и очень перспективны для сферы биомедицины благодаря своей способности относительно быстро разрушаться. С другой стороны, такая способность к быстрому разложению ограничивает возможность применения этого материала в других областях. Ранее учеными было опубликовано несколько патентов, в которых рассматривались характеристики пленок из ПГК [2]. Структура ПГК представлена на рис. 14.2.

Высокий интерес к «зеленым», экологически безопасным материалам подтверждается постоянным увеличением количества материалов, предлагаемых и реализуемых компаниями в промышленных масштабах. В табл. 14.1 перечислены некоторые марки подобных полимеров, которые в настоящее время предлагаются компаниями на рынке.

В последующих разделах представлена более подробная информация о некоторых наиболее распространенных биоразлагаемых полимерах, а также полимерах, получаемых из возобновляемых природных ресурсов.

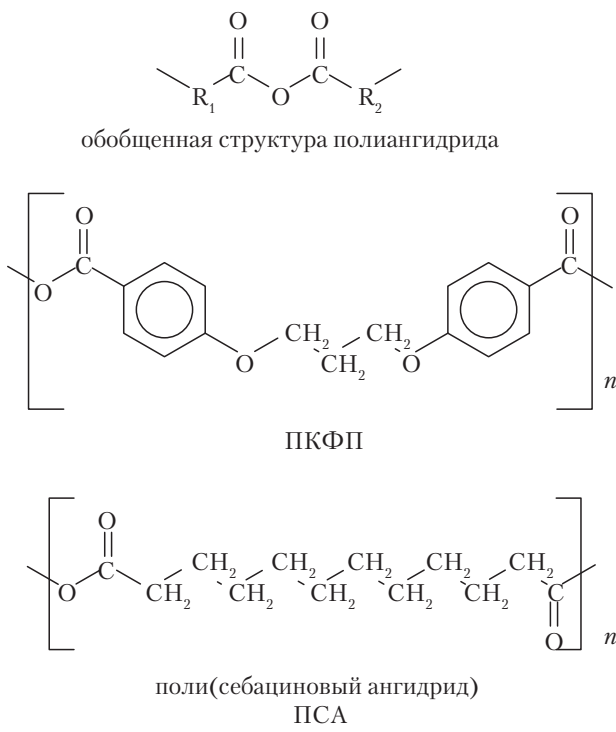


Рис. 14.1. Химическое строение некоторых полиангидридов

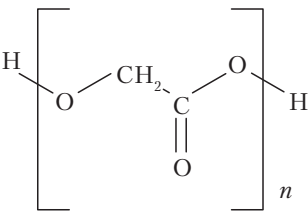


Рис. 14.2. Химическое строение ПГК

Таблица 14.1. Перечень торговых марок некоторых продуктов на основе экологически безопасных полимеров [3]

Торговая марка	Производитель (поставщик)	Материал
Aqua-Novon	Компании Novon International Inc. (США)	ПКЛ
BAK	Компания Bayer AG Corporation (Германия)	Полиэфирамид
BioBag International AS	Компания Polargruppen (Норвегия)	Материал Mater-Bi
Bioceta, Biocell, Biocelat	Компания Mazucchelli, S.p.A. (Италия)	Ацетат целлюлозы
Biofan	Компания Gunze (Япония)	ПГБ/ПГБВ
Bio-flex	Компания Biotec GmbH (Германия)	Крахмал
Biogreen	Компания Mitsubishi Gas Chemical Co. (Япония)	ПГБ
Biomax	Компания DuPont (США)	ПБС-со-ПБСТ

Таблица 14.1, продолжение

Торговая марка	Производитель (поставщик)	Материал
<i>Biomer</i>	Компания <i>Biomer</i> (Германия)	Сложный полиэфир, ПГБ
<i>Bionolle 1000</i>	Компания <i>Showa Highpolymer Co.</i> (Япония)	ПБС
<i>Bionolle 3000</i>	Компания <i>Showa Highpolymer Co.</i> (Япония)	ПБС-со-ПБСА
<i>Biopac</i>	Компания <i>Biopac Ltd</i> (Соединенное Королевство)	Крахмал
<i>BioPar</i>	Компания <i>Biop AG Biopolymer GmbH</i> (Германия)	Крахмал, биоразлагаемый синтетический полимер
<i>Biophan</i>	Компания <i>Trespaphan GmbH</i> (Германия)	ПМК
<i>Bioplast</i>	Компания <i>Biotec GmbH</i> (Германия)	Крахмал, ПМК, сложный сополиэфир
<i>Biopol</i>	Компания <i>Monsanto Co.</i> (Италия)/Компания <i>Metabolix, Inc.</i> (Соединенное Королевство)	ПГБ, ПГВ и ПГА
<i>Biopur</i>	Компания <i>Biotec GmbH</i> (Германия)	Крахмал
<i>Bioska</i>	Компания <i>PlastiRoll Oy</i> (Финляндия)	Крахмал/ПВА
<i>Bio-Solo</i>	Компания <i>Indaco Manufacturing Ltd</i> (Канада)	Крахмал, запатентованные добавки, ПЭ
<i>Biostarch</i>	Компания <i>Biostarch</i> (Австралия)	Кукурузный крахмал
<i>Bio-Stoll</i>	Компания <i>Stoll Papierfolien</i> (Германия)	Крахмал, ПЭНП/ <i>Ecostar</i> , добавка
<i>Biotec</i>	Компания <i>Bioplast GmbH</i> (Германия)	Термопластичный крахмал
<i>BioRez</i>	Компания <i>Trans Furans Chemicals</i> (Нидерланды)	Фурановые полимеры
<i>Biothene</i>	Компания <i>Biothene</i> (Соединенное Королевство)	Различные марки биотоплива из выращенной сои
<i>CAPA</i>	Компания <i>Solvay Polymers</i> (Италия)	ПКЛ
<i>CelGreen PH/P-CA</i>	Компания <i>Daicel Chemical Industries Ltd</i> (Япония)	ПКЛ/ацетат целлюлозы
<i>CelloTherm</i>	Компания <i>UCB Films</i> (Соединенное Королевство)	Регулярная целлюлоза (упаковка для продуктов, разогреваемых в микроволновых печах)
<i>Chronopol</i>	Компания <i>Chronopol-Boulder, Co</i> (США)	ПМК
<i>Clean Green</i>	Компания <i>StarchTech Inc.</i> (США, штат Миннесота)	Биополимеры на основе крахмала
<i>Cohpol</i>	Компания <i>VTT Chemical Technology</i> (Финляндия)	Сложный эфир крахмала
<i>Cornpol</i>	Компания <i>Japan Corn Starch</i> (Япония)	Модифицированный крахмал
<i>Corterra</i>	Компания <i>Shell Chemicals</i> (США/Нидерланды)	ПТТФ
<i>Degra-Novon</i>	Компании <i>Novon International Inc.</i> (США)	Полиолефин и различные добавки
<i>EarthShell</i>	Компания <i>EarthShell Corp.</i> (США, штат Мериленд)	Композиционный материал на основе крахмала
<i>Eastar Bio</i>	Компания <i>Eastman Chemical Company</i> (США)	Сложный сополиэфир

Таблица 14.1, продолжение

Торговая марка	Производитель (поставщик)	Материал
<i>ECM Masterbatch Pellets</i>	Компания <i>ECM Biofilms</i> (США)	Добавки для продуктов на основе полиолефинов
<i>Ecoflex</i>	Компания <i>BASF Corporation</i> (Германия)	Полибутиленадипат-со-ПБАТФ
<i>Eco-Flow</i>	Компания <i>National Starch & Chemical</i> (США)	Биоразлагаемые материалы на основе крахмала
<i>Eco-Foam</i>	Компания <i>National Starch & Chemical</i> (США)	Вспененный крахмал
<i>Eco-Lam</i>	Компания <i>National Starch & Chemical</i> (США)	Крахмал, ПЭТФ, ПП
<i>EcoPLA</i>	Компания <i>Cargill Dow Polymers</i> (США)	ПМК
<i>Ecoplast</i>	Компания <i>Groen Granulaat</i> (Нидерланды)	Крахмал
<i>EnPol</i>	Компания <i>IRe Chemical Co. Ltd.</i> (Южная Корея)	ПБС-со-ПБСА
<i>Envirofil</i>	Компании <i>EnPac/DuPont/ConAgra</i> (США)	Крахмал/ПВА
<i>Enviomold</i>	Компания <i>Storopack Inc.</i> (США)	Материалы на основе вспенивающегося полистирола
<i>EnviroPlastic</i>	Компания <i>Planet Polymer Technologies, Inc.</i> (США)	Ацетат целлюлозы
<i>EverCorn</i>	Компания <i>EverCorn, Inc.</i> (США)	Крахмал
<i>Fasal</i>	Компания <i>Japan Corn Starch Co., Ltd.</i> (Япония), Отдел Агробιοтехнологии (<i>Department Agrobio-technology</i>) компании <i>Tulln</i> (Австрия)	На 50% состоят из древесных отходов
<i>FLO-PAK BIO 8</i>	Компания <i>FP International</i> (США)	Крахмал (кукуруза или пшеница)
<i>Gohsenol</i>	Компания <i>Nippon Gohsei</i> (Япония)	ПВА
<i>GreenFill</i>	Компания <i>Green Light Products Ltd.</i> (Соединенное Королевство)	Крахмал/ПВА
<i>Greenpol</i>	Компания <i>SK Corporation</i> (Южная Корея)	Крахмал, алифатический сложный полиэфир
<i>Hydrolene</i>	Компания <i>Idroplax S.r.L.</i> (Италия)	ПВА
<i>LACEA</i>	Компания <i>Mitsui Chemicals, Inc.</i> (Япония)	ПМК, получаемая в результате ферментации глюкозы
<i>Lacty</i>	Компания <i>Shimadzu Corp.</i> (Япония)	ПМК
<i>Lignopol</i>	Компания <i>Borregaard Deutschland GmbH</i>	Лигнин
<i>Loose Fill</i>	Компания <i>STOROpac</i> (Германия)	Вспенивающийся полистирол/крахмал
<i>Lunare</i>	Компания <i>Nippon Shokubai Co., Ltd.</i>	Полиэтиленсукцинат/адипат
<i>Mater-Bi</i>	Компания <i>Novamont S.p.A.</i> (Италия)	Крахмал/производные целлюлозы
<i>Mazin</i>	Компания <i>Mazin International</i> (США)	ПМК
<i>Mirel</i>	Компания <i>Metabolix Inc.</i> (США)	Сахар, получаемый из кукурузы
<i>NatureFlex</i>	Компания <i>Innovia Films</i> (Соединенное Королевство)	Регенируемая целлюлозная пленка
<i>NatureWorks</i>	Компания <i>Cargill Co.</i> (США)	ПМК
<i>Nodax</i>	Компания <i>Procter & Gamble Co.</i> (США)	ПГБ-со-ПГА
<i>Novon</i>	Компания <i>Ecostar GmbH</i> (Германия)	Крахмал

Таблица 14.1, окончание

Торговая марка	Производитель (поставщик)	Материал
<i>Paragon</i>	Компания <i>Avebe Bioplastic</i> (Германия)	Крахмал
<i>Plantic</i>	Компания <i>Plantic Technologies</i> (Австралия)	Материалы на основе крахмала, получаемого из кукурузы
<i>Poly-NOVON</i>	Компания <i>Novon International</i>	Добавки на основе крахмала
<i>Polystarch</i>	Компания <i>Willow Ridge Plastics, Inc.</i> (США)	Добавки
<i>POLYOX</i>	Компания <i>Union Carbide Corporation</i> (США)	Полиэтиленоксид
<i>POVAL</i>	Компания <i>Kuraray Povol Co., Ltd.</i> (Япония)	ПВА
<i>Pullulan</i>	Компания <i>Hayashibara Biochemical</i> (Япония)	Крахмал
<i>RenaturE</i>	Компания <i>Storopack, Inc.</i> (Германия)	Крахмал
<i>ReSourceBags</i>	Компания <i>Ventus Kunststoff GmbH</i>	Материал <i>Mater-Bi</i>
<i>Sconacell</i>	Компания <i>Buna SOW Leuna</i> (Германия)	Ацетат крахмала, пластификатор
<i>Sky-green</i>	Компания <i>Sunkyong Ltd.</i> (Южная Корея)	Алифатические сложные сополиэфиры
<i>Solanyl</i>	Компания <i>Rodenburg Biopolymers</i> (Нидерланды)	Крахмал (получаемый из отходов переработки картофеля)
<i>Sorona</i>	Компания <i>DuPont Tate & Lyle</i> (США)	ПДО
<i>SoyOyl</i>	Компания <i>Urethane Soy Systems Co. Inc.</i> (США)	Материалы на основе сои
<i>SPI-Tek</i>	Компания <i>Symphony Plastic Technologies Plc</i> (Соединенное Королевство)	Добавки
<i>Supol</i>	Компания <i>Supol GmbH</i> (Германия)	Масла и сахара на основе крахмала растительного происхождения
<i>TONE</i>	Компания <i>Union Carbide Corp.</i> (США)	ПКЛ
<i>Traiforma</i>	Компания <i>Stora Enso Oyj</i> (Финляндия)	Целлюлоза, отходы пищевых продуктов
<i>Vegemat</i>	Компания <i>Vegeplast S.A.S.</i> (Франция)	Крахмал

Аббревиатуры и сокращения: ПГБВ — полигидроксibuтират-валерат; ПБС-со-ПБСТФ — сополимер на основе бутиленсукцината и бутиленсукцинат-терефталата (полибутиленсукцинат-со-полибутиленсукцинат-терефталат); ПБС-со-ПБСА — сополимер на основе бутиленсукцината и бутиленсукцинат-адипата (полибутиленсукцинат-со-полибутиленсукцинат-адипат); ПГВ — полигидроксивалерат; ПЭНП — полиэтилен низкой плотности; ПТТФ — политриметилтерефталат; ПБАТФ — полибутиленадипат-со-терефталат; ПДО — полидиоксанон.

14.1. Целлофан

Целлофан (*Cellophane*) является полимерным материалом на основе целлюлозы. Сырьем для его получения этого материала является так называемая растворимая целлюлоза, которая, как и хлопок, белого цвета и на 92–98% состоит из целлюлозы. Для получения такого материала целлюлоза растворяется в щелочных растворах, этот процесс называется мерсеризацией. В растворенном виде целлюлоза выдерживается (стареет) несколько дней. После этого мерсеризованная целлюлоза (целлюлозные волокна) обрабатывается дисульфидом углерода, в результате чего получается оранжевый раствор материала, называемого вискоза или ксантогенат (ксантат) целлюлозы. После этого раствор вискозы экструдирован — продавливается через фильеру — и попадает в ванную с серной кислотой и сульфатом натрия, в результате чего вискоза снова преобразуется в целлюлозу. Полученная таким образом пленка проходит через

несколько промывочных ванн, в которых из материала удаляются остатки серной кислоты, а также через ванную, в которой осуществляется отбеливание пленки, и ванную, в которую добавляется глицерин, что позволяет снизить хрупкость получаемой полимерной пленки. Целлофан (*Cellophane*) имеет CAS номер 9005-81-6. На рис. 14.3 представлено приблизительное химическое строение указанного полимерного материала.

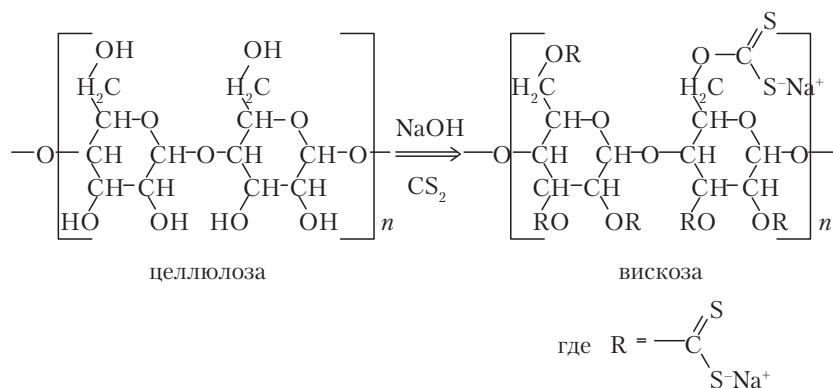


Рис. 14.3. Преобразование сырьевой целлюлозы в вискозу

Целлофан может дополнительно покрываться слоями нитроцеллюлозы или воска, что существенно снижает проницаемость этого материала по отношению к водяным парам. Помимо этого, на поверхность целлофановых пленок может наноситься слой полиэтилена или других материалов, в результате чего пленочный материал приобретает способность термосвариваться, что позволяет использовать подобный материал на автоматизированных упаковочных (оберточных) установках.

Производители и торговые марки: материал *Cellophane* компании *Innovia*.

Сферы применения материала: целлюлозные пленки используются при производстве лент и этикеток, фотопленок, при получении покрытий на бумаге, стекле и пластмассовых изделиях. Кроме того, пленки из этого материала используются в медицине, например, при изготовлении мембран для диализа.

Ниже перечислены некоторые материалы марки *Cellophane* компании *Innovia*:

- материал марки *Cellophane P00* используется при производстве искусственных целлюлозных пленок без дополнительного покрытия; материал не содержит в своем составе пластификатора;
- материал марки *Cellophane P25* используется при производстве искусственных целлюлозных пленок без дополнительного покрытия с повышенными механическими характеристиками;
- материал марки *Cellophane DM/DMS* используется при производстве искусственных целлюлозных пленок, одна из сторон которых покрывается слоем нитроцеллюлозы методом полива из раствора;
- материал марки *Cellophane LST* используется при производстве искусственных целлюлозных пленок, обе стороны которых покрываются слоем нитроцеллюлозы методом полива из раствора;
- материал марки *Cellophane XSB* используется при производстве искусственных целлюлозных пленок, обе стороны которых покрываются слоем поливинилиденхлорида (ПВДХ) методом полива из раствора (табл. 14.2–14.5).

Таблица 14.2. Свойства пленок из материала марки *Cellophane* компании *Innovia* [4]

Характеристика	Метод испытаний	Условия испытания	Единицы измерения	Марка материала <i>Cellophane</i>				
				<i>P00</i>	<i>P25</i>	<i>DM/SM</i>	<i>LST</i>	<i>XSB</i>
Предел прочности при растяжении, НЭ	<i>ASTM D882</i>	—	МПа	> 165	124	124	117	117
Предел прочности при растяжении, ПН	<i>ASTM D882</i>	—	МПа	> 83	69	62	62	62
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	<i>ASTM D882</i>	—	%	18	22	22	22	22
Относительное удлинение при разрыве, ПН	<i>ASTM D882</i>	—	%	32	70	70	70	70
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), НЭ	<i>ASTM D882</i>	—	МПа	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000	> 2000
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), ПН	<i>ASTM D882</i>	—	МПа	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
Глянец	<i>ASTM D2457</i>	45°	—	—	—	95	85	55
Матовость (широкий угол)	<i>ASTM D1003</i>	2,5°	%	—	—	3,5	4	—
Коэффициент трения покоя (коэффициент статического трения)	<i>ASTM D1894</i>	Пленка/пленка	—	0,50	0,70	0,25	0,31	0,25
Кинетический (динамический) коэффициент трения	<i>ASTM D1894</i>	Пленка/пленка	—	0,40	0,60	0,20	0,26	0,20

Примечание. НЭ — направление экструдирования (продольное направление), ПН — перпендикулярное направление (поперечное направление).

Таблица 14.3. Проницаемость по отношению к кислороду пленок из материала марки *Cellophane*, покрытых слоем ПВДХ [5]

Температура, °C	35		20	
Метод испытаний	JIS Z1707		ASTM D3985	
Относительная влажность, %	0	65	85	100
Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)	0,03	0,10	0,28	0,81

Примечание. Толщина образца 0,023 мм.

Таблица 14.4. Проницаемость по отношению к различным газам целлюлозы (материала марки *Cellophane*) [6]

Проникающее вещество	Температура, °C	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Гелий	20	0,033
Водород	25	0,427
Азот	25	0,210
Кислород	25	0,138
Диоксид углерода (углекислый газ)	25	0,309
Сероводород	45	0,039
Диоксид серы	25	0,112
Вода	25	12 500

Таблица 14.5. Проницаемость по отношению к кислороду и водяным парам пленок из материала марки *Cellophane* компании *Innovia* [4]

Обозначение материала	Структура пленки	Коэффициент проницаемости по отношению к кислороду, см ³ /(м ² ·день·атм)	Скорость проникновения водяных паров, (г)/(м ² ·день)
DM 320	С одной стороны пленки имеется покрытие нитроцеллюлозы	3,0	183
DMS 345	С одной стороны пленки имеется покрытие нитроцеллюлозы	3,0	183
‘K’ HB20 (или XS)	С обеих сторон пленки имеется покрытие ПВДХ	3,0	12
LST 195	С обеих сторон пленки имеется покрытие нитроцеллюлозы	3,0	1284
MST/MT33	С обеих сторон пленки имеется покрытие нитроцеллюлозы	3,0	24
P00	Покрывтия отсутствуют	3,0	> 1700
P25	Покрывтия отсутствуют	3,0	> 1700

Примечание. Метод испытания на проницаемость по отношению к кислороду: *ASTM F1927* при температуре 24 °C и относительной влажности 5%.
Метод испытания на проницаемость по отношению к водяным парам: *ASTM E96* при температуре 38 °C и относительной влажности 90%.

14.2. Нитроцеллюлоза (нитрат целлюлозы)

Нитроцеллюлоза получается в результате обработки целлюлозы смесью азотной и серной кислот. В результате подобной обработки гидроксильные группы (–ОН), входящие в состав целлюлозы, заменяются на нитро-группы (–NO₃), как это показано на рис. 14.4. Нитроцеллюлоза, которая иногда называется пироксилином или просто порохом, является основным ингредиентом бездымного пороха. Разрушение этого материала может сопровождаться взрывом. В начале XX в. учеными было доказано, что материал может использоваться при производстве высококачественных пленок и лакокрасочных материалов. На протяжении всего XX в. лаки на основе нитроцеллюлозы очень широко использовались для нанесения покрытия (в том числе декоративных) на внешние поверхности гитар и саксофонов. В некоторых сферах такие материалы используются вплоть до настоящего времени. Материалы этого типа

производятся несколькими компаниями. Материал, изготавливаемый фирмой *DuPont*, применяется при получении красок для некоторых автомобилей. Коды цветов таких красок полностью совпадают с кодами цветов красок для многих гитар, таких как гитары брендов *Fender* и *Gibson*. Лак на основе нитроцеллюлозы используется в качестве аэролака, наносится на элементы воздушных судов, имеющие тканевые покрытия, для повышения прочности этих элементов, а также обеспечения дополнительной защиты текстильного материала. Нитроцеллюлоза имеет CAS-номер 9004-70-0.

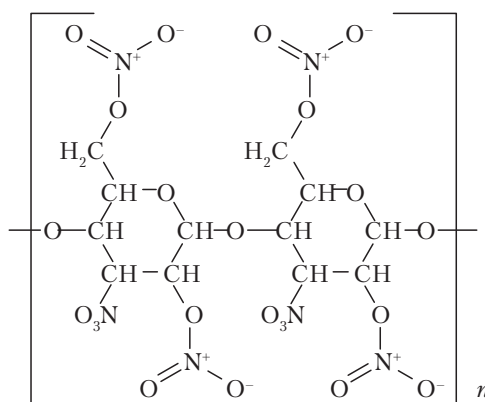


Рис. 14.4. Химическое строение нитроцеллюлозы

Нитроцеллюлоза очень редко используется в чистом виде при изготовлении однослойных монолитных пленок. Чаще всего этот материал используется при изготовлении многослойных пленочных структур, в частности пленок на основе целлофана (*Cellophane*).

Производители и торговые марки: пленки на основе материала *Cellophane* компании *Innovia*.

Сферы применения материала: оберточные материалы для упаковки пищевых продуктов (табл. 14.6 и 14.7).

Таблица 14.6. Типичные свойства нитроцеллюлозы

Характеристика	Стандартные значения	Единицы измерения
Удельный вес (относительная плотность) пленок, полученных методом полива (из раствора)	1,58–1,65	—
Показатель преломления, обобщенное значение	1,51	—
Диэлектрические характеристики пленок из непластифицированного материала		
Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость) при температуре 25–30 °С и частоте 60 Гц	7–7,5	—
Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость) при температуре 25–30 °С и частоте 1 кГц	7	—
Диэлектрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость) при температуре 25–30 °С и частоте 1 МГц	6	—
Коэффициент мощности, при температуре 25–30 °С:		
60 Гц	3–5	%
1 кГц	3–6	%
Механические характеристики пленок из непластифицированного материала		
Предел прочности, при температуре 23 °С и относительной влажности 50%	62–110	МПа

Таблица 14.6, окончание

Характеристика	Стандартные значения	Единицы измерения
Относительное удлинение при разрыве при температуре 23 °С и относительной влажности 50%	13–14	%
Гибкость (сопротивление излому) пленки толщиной 3–4 мил, машина для определения срока службы при изгибе МТИ, двойной изгиб под действием нагрузки 200 г	30–500	—

Таблица 14.7. Проницаемость по отношению к различным газам пленок из нитроцеллюлозы при температуре 25 °С [7]

Проникающий газ	Градиент давления, мм рт. ст.	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(см ² ·день·атм)
Гелий	4,68	453
Азот	5,21	7,6
Кислород	4,995	128
Диоксид углерода (углекислый газ)	4,567	139
Диоксид серы	4,442	116
Аммиак	4,04	3749
Вода	2,195	413 355
Этан	4,92	4,1
Пропан	4,57	0,6
n-Бутан	4,34	~ 0

14.3. Ацетат целлюлозы

Ацетат целлюлозы (АЦ) представляет собой сложный эфир уксусной кислоты (ацетат) и целлюлозы. Иногда этот материал называется также ацетилцеллюлозой, ацетиливанной целлюлозой или целлулоидом (ксилонитом). Ацетат целлюлозы имеет CAS-номер 9004-35-7. Приблизительное химическое строение этого полимера представлено на рис. 14.5.

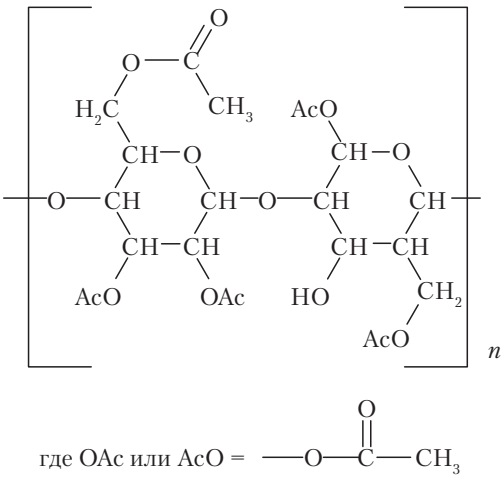


Рис. 14.5. Химическое строение АЦ

Производители и торговые марки: ацетат целлюлозы марки *Clarifoil* компании *Celanese*; материал *Tenite* компании *Eastman Chemical Company*.

Сферы применения материала: АЦ используется при производстве основания для фото-пленок, в качестве компонента во многих клеях и адгезивах, а также при производстве оправ для очков. Помимо этого, материал используется при производстве синтетических волокон и при изготовлении сигаретных фильтров, ручек отверток, емкостей для чернильных ручек и пленок для рентгеновских снимков.

Компания *Eastman Chemical Company* предлагает следующие марки материала *Tenite*:

- материал марки *Tenite Acetate 105-29* содержит в своем составе термостабилизатор и пластификатор в количестве 29%;
- материал марки *Tenite Acetate 105-33* содержит в своем составе термостабилизатор и пластификатор в количестве 33%;
- материал марки *Tenite Acetate 105-25* содержит в своем составе термостабилизатор и пластификатор в количестве 25%;
- материал марки *Tenite Acetate 105-27* содержит в своем составе термостабилизатор и пластификатор в количестве 27%.

Характеристики материалов подобного рода представлены в табл. 14.8–14.10 и на рис. 14.6–14.10.

Таблица 14.8. Свойства пленок из АЦ марки *Tenite* компании *Eastman Chemical Company* [8]

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Марка материала <i>Tenite</i>			
			105-29	105-33	105-25	105-27
Удельный вес (относительная плотность)	<i>ASTM D792</i>	—	1,27	1,27	1,28	1,28
Механические свойства						
Предел текучести	<i>ASTM D638</i>	МПа	29,6	26,2	37,2	33,1
Предел прочности	<i>ASTM D638</i>	МПа	33,1	29,6	40,7	36,5
Относительное удлинение при разрыве	<i>ASTM D638</i>	%	30	30	25	25
Модуль упругости при изгибе	<i>ASTM D790</i>	МПа	1931	1655	2344	2137
Предел текучести при изгибе	<i>ASTM D790</i>	МПа	46,9	40,0	62,7	54,5
Твердость по Роквеллу, шкала <i>R</i>	<i>ASTM D785</i>	—	71	59	90	82
Ударная вязкость по Изоду, образец с надрезом, 23 °С	<i>ASTM D256</i>	Дж/м	203	219	160	187
Ударная вязкость по Изоду, образец с надрезом, –40 °С	<i>ASTM D256</i>	Дж/м	53	53	48	48
Теплофизические (термические) свойства						
Деформационная теплоустойчивость при 1,82 МПа	<i>ASTM D648</i>	°С	68	63	77	73

Таблица 14.8, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Марка материала <i>Tenite</i>			
			105-29	105-33	105-25	105-27
Деформационная тепло-стойкость при 0,455 МПа	ASTM D648	°C	79	74	86	83
Температура размягче-ния по Вика	ASTM D1525	°C	105	100	113	109
Другие свойства						
Водопоглощение, 24 ч, погружение в воду	ASTM D570	%	2,3	2,3	2,3	2,3
Показатель преломле-ния n_D	ASTM D542	—	1,46–1,49	1,46–1,49	1,46–1,49	1,46–1,49
Светопропускание	ASTM E308	%	> 90	> 90	> 90	> 90
Матовость	ASTM D1003	%	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5
Удельная теплоемкость, при температуре 23 °C	ДСК	кДж/(кг·K)	1,26–1,67	1,26–1,67	1,26–1,67	1,26–1,67
Коэффициент теплопро-водности	ASTM C177	Вт/(м·K)	0,17–0,33	0,17–0,33	0,17–0,33	0,17–0,33
Коэффициент линейно-го термического расши-рения	ASTM D696	1/°C (мм/(мм·°C))	11–17·10 ⁻⁵	11–17·10 ⁻⁵	11–17·10 ⁻⁵	11–17·10 ⁻⁵
Диэлектрическая про-чность	ASTM D149	кВ/мм	11,8–18,7	11,8–18,7	11,8–18,7	11,8–18,7
Диэлектрическая прони-цаемость (диэлектриче-ская постоянная), 1 МГц	ASTM D150	—	3,3–3,8	3,3–3,8	3,3–3,8	3,3–3,8
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектри-ческих потерь), 1 МГц	ASTM D150	—	0,01–0,15	0,01–0,15	0,01–0,15	0,01–0,15
Объемное удельное со-противление	ASTM D257	Ом·см	10 ¹³ –10 ¹⁵	10 ¹³ –10 ¹⁵	10 ¹³ –10 ¹⁵	10 ¹³ –10 ¹⁵

Таблица 14.9. Проницаемость по отношению к различным газам мембран из АЦ при температуре 35 °C [9]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Гелий	656,6
Кислород	85,4
Аргон	50,6
Азот	17,1
Криптон	23,0
Ксенон	6,4
Диоксид углерода (углекислый газ)	413,7

Таблица 14.10. Проницаемость по отношению к различным газам уплотненных и высокопроницаемых мембран из АЦ при температуре 22 °С [10]

Газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)	
	Уплотненная мембрана из АЦ	Высокопроницаемая мембрана* из АЦ
Гелий	893	1,84·10 ⁶
Неон	158	3,94·10 ⁴
Кислород	—	1,25·10 ⁵
Аргон	21	7,22·10 ⁴
Метан	9.2	4,60·10 ⁴
Азот	9.2	3,94·10 ⁴
Пропан	—	1,97·10 ⁴

*Для полностью уплотненных мембран на практике можно относительно легко определить их толщину, и такое значение можно использовать при расчетах. В случае же высокопроницаемых мембран измеренное значение толщины при расчетах использовать нельзя. В связи с этим для второго типа мембран измерялись значения скорости проникновения, а не коэффициента проницаемости. Полученные значения представлены в соответствующих ячейках таблицы.

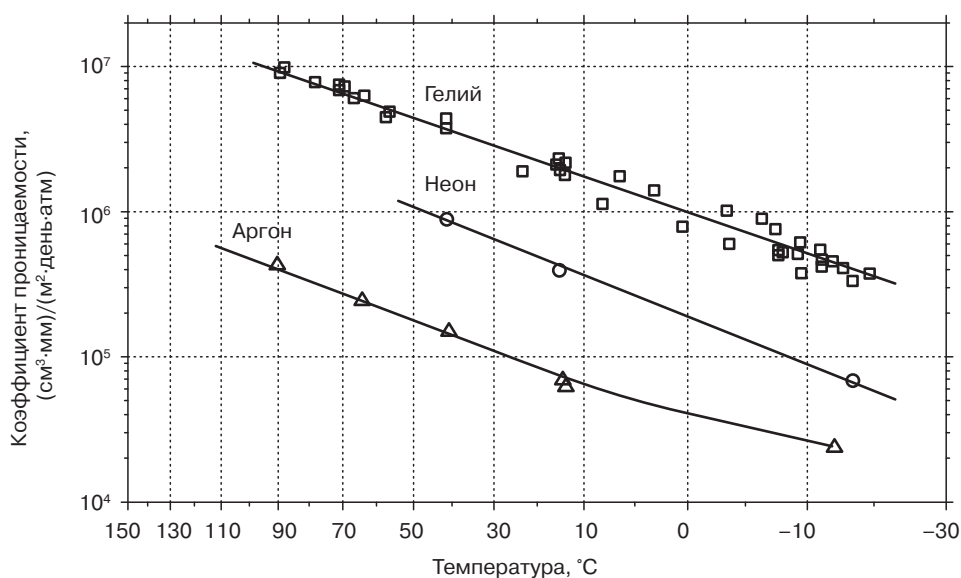


Рис. 14.6. Проницаемость по отношению к благородным (инертным) газам высокопроницаемой пленки из АЦ при температуре 22 °С [10]. В случае высокопроницаемых мембран номинальное значение толщины при расчетах использовать нельзя. В связи с этим для такого типа мембран измерялись значения скорости проникновения, а не коэффициента проницаемости

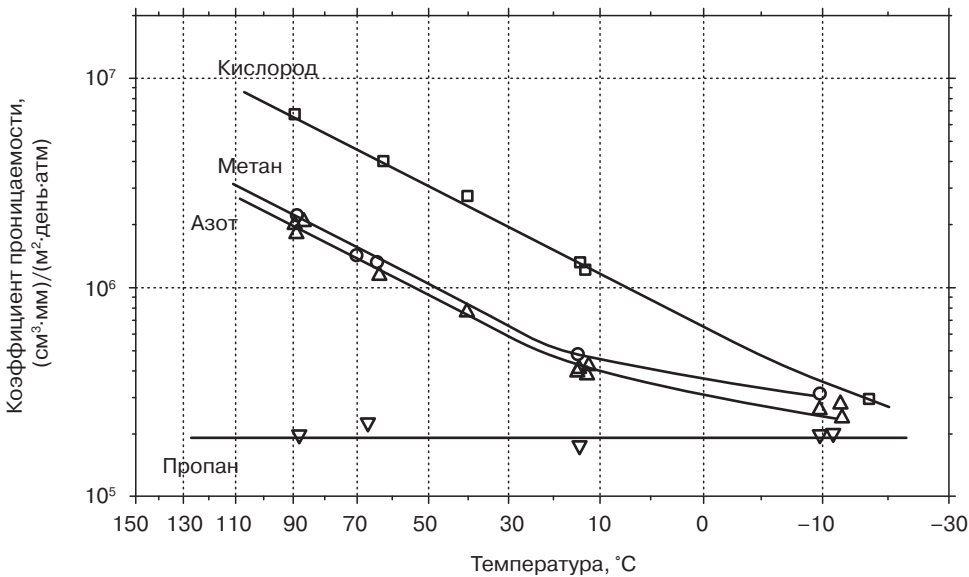


Рис. 14.7. Проницаемость по отношению к стандартным газам высокопроницаемой пленки из АЦ при температуре 22 $^{\circ}\text{C}$ [10]. В случае высокопроницаемых мембран номинальное значение толщины при расчетах использовать нельзя. В связи с этим для такого типа мембран измерялись значения скорости проникновения, а не коэффициента проницаемости

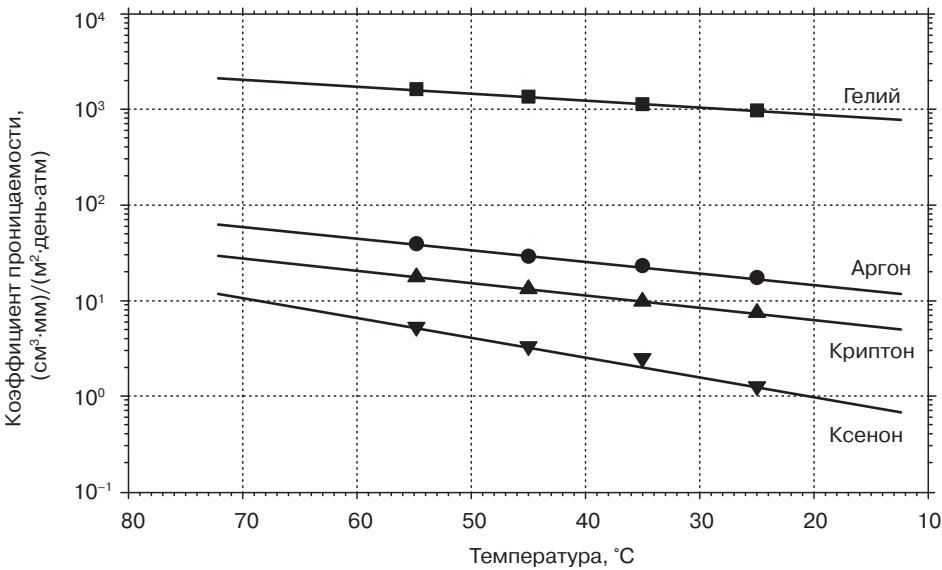


Рис. 14.8. Проницаемость по отношению к благородным (инертным) газам пленок из АЦ при температуре 35 $^{\circ}\text{C}$ [9]

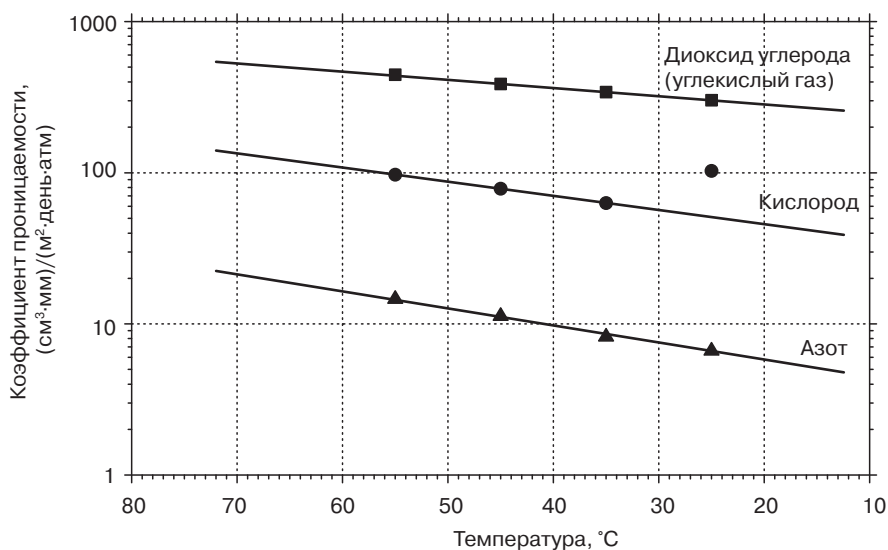


Рис. 14.9. Проницаемость по отношению к стандартным газам пленок из ацетата целлюлозы при температуре 35°C [9]

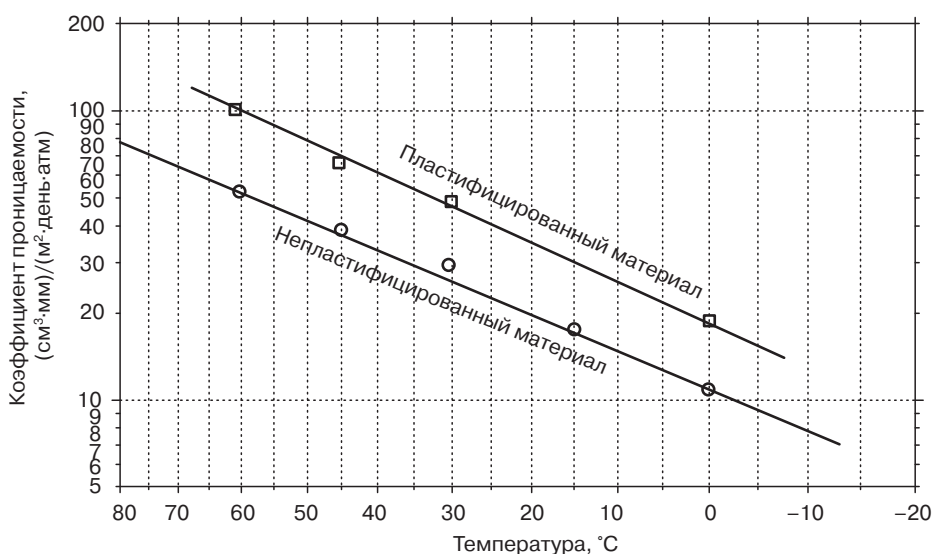


Рис. 14.10. Зависимость проницаемости по отношению к сероводороду пленок из пластифицированного и неластифицированного АЦ от температуры [20]

14.4. Ацетобутират целлюлозы (ацетат бутират целлюлозы)

Ацетобутират целлюлозы (АБЦ) представляет собой смешанный сложный эфир целлюлозы. АЦ, который очень часто называется просто бутиратом, является устойчивым к действию ультрафиолетового излучения, а также характеризуется более низким водопоглощением по сравнению с АЦ. Кроме того, АБЦ обладает очень высокой ударной вязкостью. АБЦ имеет CAS-номер 9004-36-8. Приблизительное химическое строение этого полимера представлено на рис. 14.11.

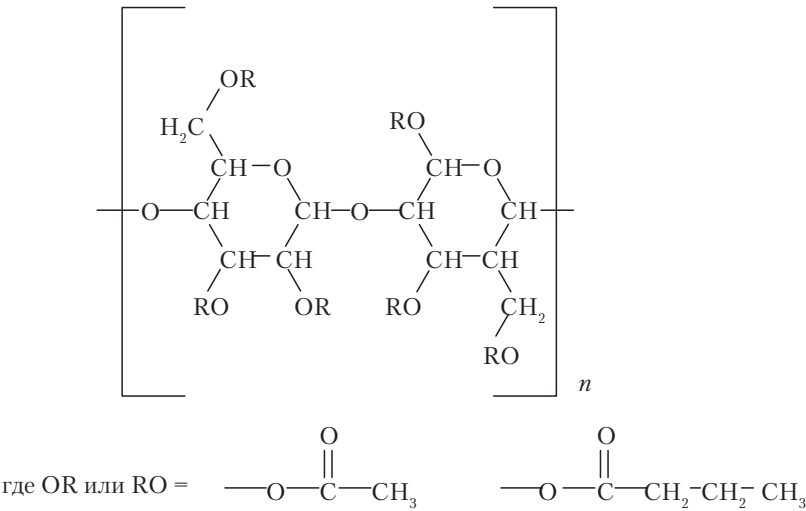


Рис. 14.11. Химическое строение АБЦ

Производители и торговые марки: материал *Tenite* компании *Eastman Chemical Company*; материалы *Uvex*, *Excelon* и *Spartech*.

Сферы применения материала: печатные наглядные средства, защита страниц и анимация.

Компания *Eastman Chemical Company* предлагает следующие марки материала *Tenite*:

- материал марки *Tenite Cellulose Acetate Butyrate* 285-04 содержит в своем составе ароматизатор и пластификатор в количестве 4%;
- материал марки *Tenite Cellulose Acetate Butyrate* 485-23 содержит в своем составе ароматизатор и УФ-стабилизатор (ингибитор). Кроме того, в материала содержится 23% пластификатора.
- материал марки *Tenite Cellulose Acetate Butyrate* 264-13 содержит в своем составе пластификатор в количестве 13%;
- материал марки *Tenite Cellulose Acetate Butyrate* 264-10 содержит в своем составе пластификатор в количестве 10%;
- материал марки *Tenite Cellulose Acetate Butyrate* 264-08 содержит в своем составе пластификатор в количестве 8% (таблица 14.11).

Таблица 14.11. Свойства пленок из АБЦ марки *Tenite* компании *Eastman Chemical Company* [8]

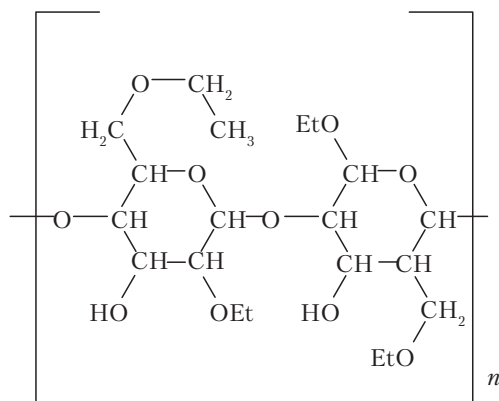
Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Марка материала <i>Tenite</i>				
			285-04	485-23	264-13	264-10	264-08
Удельный вес (относительная плотность)	ASTM D792	—	1,205	1,16	1,18	1,19	1,20
Механические свойства							
Предел текучести	ASTM D638	МПа	43,1	17,2	29,0	33,1	37,2
Предел прочности	ASTM D638	МПа	52,4	20,0	39,3	43,4	47,6
Относительное удлинение при разрыве	ASTM D638	%	55	50	50	50	50
Модуль упругости при изгибе	ASTM D790	МПа	1793	827	1241	1379	1586

Таблица 14.11, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Единицы измерения	Марка материала <i>Tenite</i>				
			285-04	485-23	264-13	264-10	264-08
Предел текучести при изгибе	<i>ASTM D790</i>	МПа	60	21,4	39,9	45,5	51,0
Твердость по Роквеллу, шкала <i>R</i>	<i>ASTM D785</i>	—	98	—	59	78	88
Ударная вязкость по Изоду, образец с надрезом, 23 °С	<i>ASTM D256</i>	Дж/м	152	448	283	240	198
Ударная вязкость по Изоду, образец с надрезом, –40 °С	<i>ASTM D256</i>	Дж/м	83	123	101	96	91
Теплофизические (термические) свойства							
Деформационная теплостойкость при 1,82 МПа	<i>ASTM D648</i>	°С	85	52	69	74	79
Деформационная теплостойкость при 0,455 МПа	<i>ASTM D648</i>	°С	95	68	81	85	89
Температура размягчения по Вика	<i>ASTM D1525</i>	°С	118	88	100	104	109
Другие свойства							
Водопоглощение, 24 ч, погружение в воду	<i>ASTM D570</i>	%	1,7	1,2	1,4	1,4	1,5
Показатель преломления n_D	<i>ASTM D542</i>	—	1,46–1,49	1,46–1,49	1,46–1,49	1,46–1,49	1,46–1,49
Светопропускание Матовость	<i>ASTM E308</i>	%	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90
	<i>ASTM D1003</i>	%	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5	< 8,5
Удельная теплоемкость при температуре 23 °С	ДСК	кДж/(кг·К)	1,26–1,67	1,26–1,67	1,26–1,67	1,26–1,67	1,26–1,67
Коэффициент теплопроводности	<i>ASTM C177</i>	Вт/(м·К)	0,17–0,33	0,17–0,33	0,17–0,33	0,17–0,33	0,17–0,33
Коэффициент линейного термического расширения	<i>ASTM D696</i>	1/°С (мм/(мм·°С))	11– 17·10 ^{–5}	11– 17·10 ^{–5}	11– 17·10 ^{–5}	11– 17·10 ^{–5}	11– 17·10 ^{–5}
Диэлектрическая прочность	<i>ASTM D149</i>	кВ/мм	11,8–18,7	11,8–18,7	11,8–18,7	11,8–18,7	11,8–18,7
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная), 1 МГц	<i>ASTM D150</i>	—	3,3–3,8	3,3–3,8	3,3–3,8	3,3–3,8	3,3–3,8
Коэффициент рассеяния (тангенс угла диэлектрических потерь), 1 МГц	<i>ASTM D150</i>	—	0,01–0,15	0,01–0,15	0,01–0,15	0,01–0,15	0,01–0,15
Объемное удельное сопротивление	<i>ASTM D257</i>	Ом·см	10 ¹³ –10 ¹⁵	10 ¹³ –10 ¹⁵	10 ¹³ –10 ¹⁵	10 ¹³ –10 ¹⁵	10 ¹³ –10 ¹⁵

14.5. Этилцеллюлоза

По своей структуре этилцеллюлоза очень напоминает целлюлозу и ацетат целлюлозы. Отличие этилцеллюлозы от целлюлозы состоит в том, что в структуре этого полимера некоторые гидроксильные ($-\text{OH}$) функциональные группы заменены на этоксильные группы ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). Этилцеллюлоза имеет CAS-номер 9004-57-3. Химическое строение этого полимера представлено на рис. 14.12.



где OEt или EtO $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Рис. 14.12. Химическое строение этилцеллюлозы

Производители и торговые марки: материал *Ethocel* компании *Dow*, материал *Aqualon* компании *Ashland*.

Методы получения пленок: метод экструзии и метод полива из раствора.

Сферы применения материала: фармацевтическая отрасль промышленности, производство косметических средств, лаки для ногтей, внешние покрытия для витаминов, печатные чернила, покрытия специального назначения, а также упаковка для пищевых продуктов (табл. 14.12 и 14.13).

Физические свойства пленок из этилцеллюлозы в некоторой степени зависят от состава растворителя, из которого методом полива получались эти пленки. Зависимость гибкости и предела прочности пленок от этого фактора представлена на рис. 14.13–14.18. Характеристики подобных материалов представлены также в табл. 14.14 и 14.15 и на рис. 14.19 и 14.20.

Таблица 14.12. Описание некоторых типов этилцеллюлозы [11]

Тип	Содержание этоксильных групп, %	Степень замещения групп дегидроглюкозного звена
К-тип	45,0–47,2	2,22–2,41
Н-тип	48,0–49,5	2,46–2,58
Т-тип	49,6–51,5	2,58–2,73
Х-тип	50,5–52,5	2,65–2,81

Таблица 14.13. Типичные свойства этилцеллюлозы N-типа [11]

Характеристика	Единицы измерения	Стандартные значения
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) при температуре 25 °С и частоте 1 МГц	—	2,8–3,9
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) при температуре 25 °С и частоте 1 кГц	—	3,0–4,1
Диэлектрическая проницаемость (диэлектрическая постоянная) при температуре 25 °С и частоте 60 Гц	—	2,5–4,0
Коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь) при температуре 25 °С и частоте 1 кГц	—	0,002–0,02
Коэффициент рассеяния (тангенс угла потерь) при температуре 25 °С и частоте 60 Гц	—	0,005–0,02
Объемное удельное сопротивление	Ом·см	10^{12} – 10^{14}
Относительное удлинение при разрыве	%	7–30
Гибкость, сопротивление излому	Машина для определения срока службы при изгибе МТИ, двойной изгиб	160–2000
Твердость (по Сворду)	—	52–61
Степень влагопоглощения, за 24 ч при величине относительной влажности 80%	%	2
Показатель преломления	—	1,47
Температура размягчения	°С	152–162
Удельный вес (относительная плотность)	—	1,14
Предел прочности при растяжении, в сухом состоянии	МПа	47–72
Предел прочности при растяжении, во влажном состоянии	% от величины прочности в высушенном состоянии	80–85

Примечание. Толщина образца (пленки) 76 мкм.

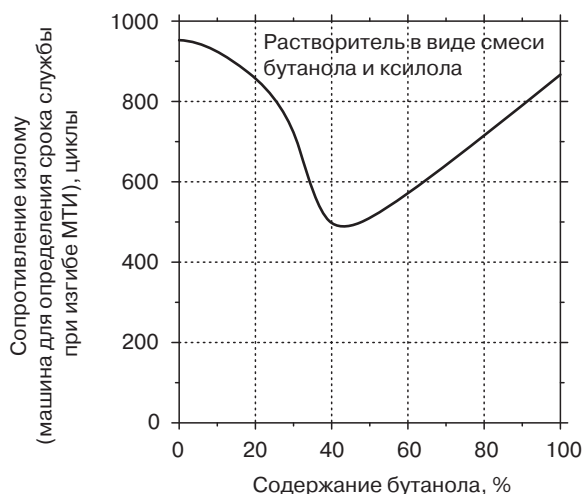


Рис. 14.13. Зависимость сопротивления излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ) пленки из этилцеллюлозы от состава смесового растворителя, состоящего из бутанола и ксилола, из которого получалась эта пленка [11]

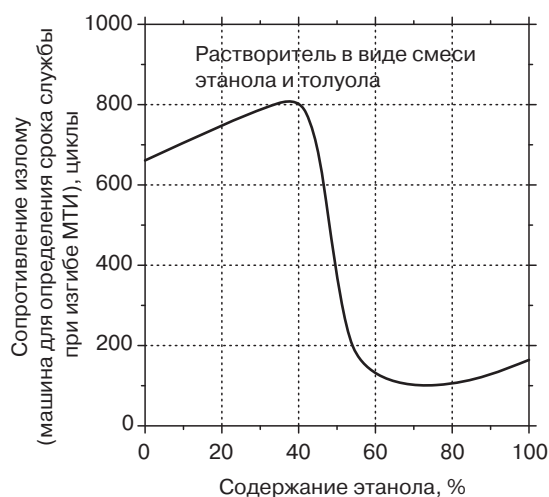


Рис. 14.14. Зависимость сопротивления излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ) пленки из этилцеллюлозы от состава смешанного растворителя, состоящего из этанола и толуола, из которого получалась эта пленка [11]

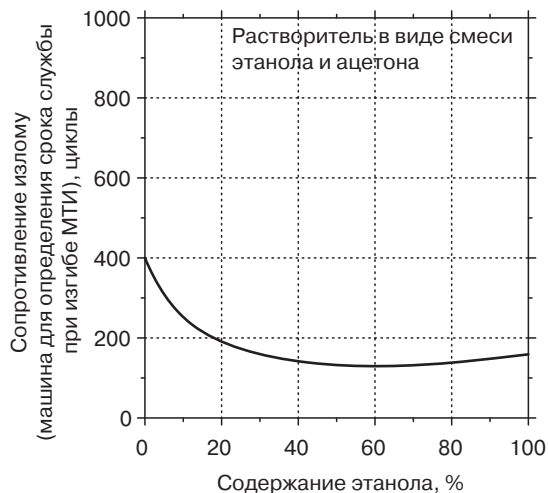


Рис. 14.15. Зависимость сопротивления излому (машина для определения срока службы при изгибе МТИ) пленки из этилцеллюлозы от состава смешанного растворителя, состоящего из этанола и ацетона, из которого получалась эта пленка [11]

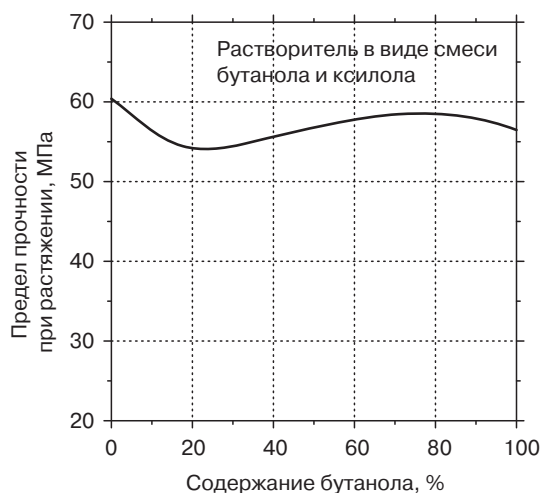


Рис. 14.16. Зависимость предела прочности при растяжении пленки из этилцеллюлозы от состава смешанного растворителя, состоящего из бутанола и ксилола, из которого получалась эта пленка [11]

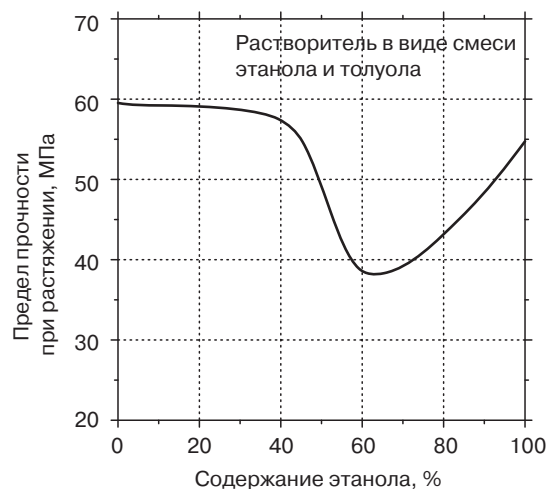


Рис. 14.17. Зависимость предела прочности при растяжении пленки из этилцеллюлозы от состава смешанного растворителя, состоящего из этанола и толуола, из которого получалась эта пленка [11]

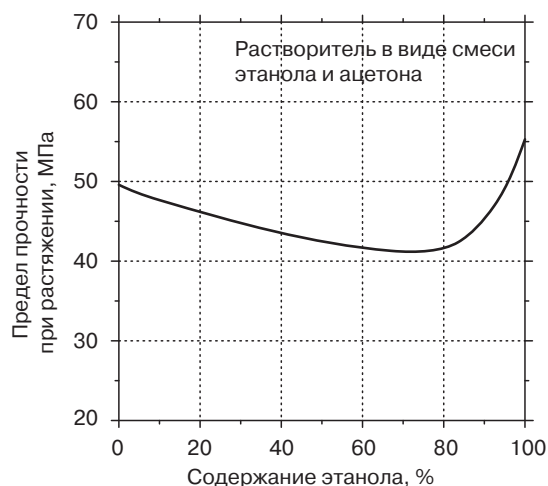


Рис. 14.18. Зависимость предела прочности при растяжении пленки из этилцеллюлозы от состава смесового растворителя, состоящего из этанола и ацетона, из которого получалась эта пленка [11]

Таблица 14.14. Проницаемость по отношению к различным газам этилцеллюлозы [7]

Проникающий газ	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
Гелий	3510
Азот	291
Кислород	965
Аргон	670
Диоксид углерода (углекислый газ)	7420
Диоксид серы	17 300
Аммиак	46 300
Вода	586 000
Этан	604
Пропан	243
<i>n</i> -Бутан	254
<i>n</i> -Пентан	243
<i>n</i> -Гексан	503

Таблица 14.15. Проницаемость по отношению к различным газам мембран, изготовленных из этилцеллюлозы марки *Aqualon* компании *Ashland* при температуре 35 °C [12]

Марка материала	Содержание этоксильных групп, %	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)				
		Диоксид углерода (углекислый газ)	Гелий	Кислород	Метан	Азот
<i>EC K-100</i>	47,2	78	43	12,8	7,7	3,6
<i>EC N-100</i>	47,9	102	58	17,0	10,9	5,1
<i>EC T-10</i>	49,6	129	69	20,4	12,3	5,7

Примечание. Градиент давления 10 атм.

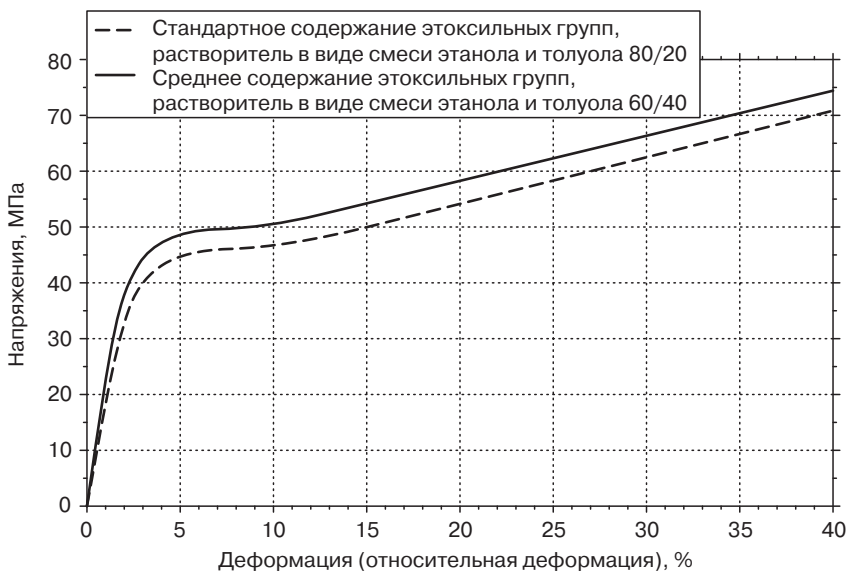


Рис. 14.19. Кривая зависимости напряжений от деформации (деформационная кривая) для этилцеллюлозы марки *Ethocel* компании *Dow* [21]

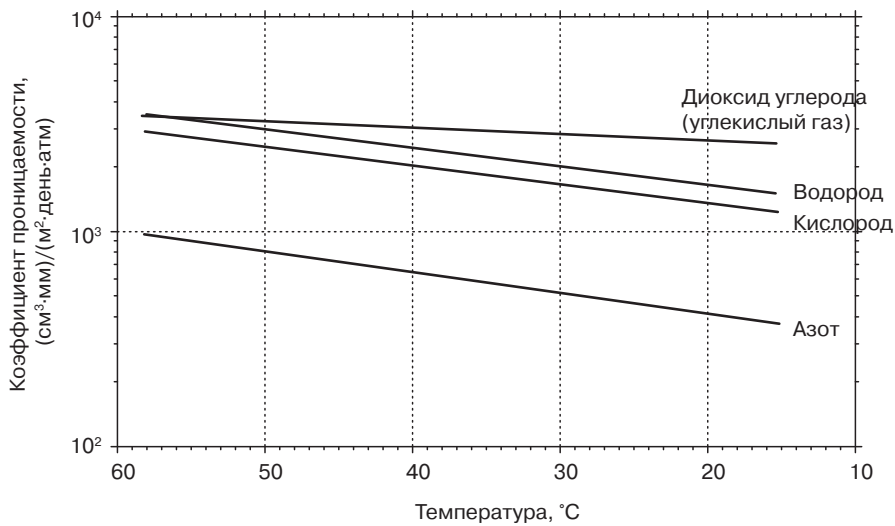


Рис. 14.20. Зависимость проницаемости по отношению к различным газам пленок из этилцеллюлозы марки *Ethocel* компании *Dow* от температуры [22]

14.5. Поликапролактон

Поликапролактон (ПКЛ) является биоразлагаемым сложным полиэфиром, который характеризуется низким значением температуры плавления (примерно 60 °C) и низким значением температуры стеклования (примерно –60 °C). ПКЛ получается в результате реакции полимеризации с раскрытием цикла (полиприсоединение) из ε-капролактона с использованием катализатора, например октаноата олова. Структура ПКЛ представлена на рис. 14.21.

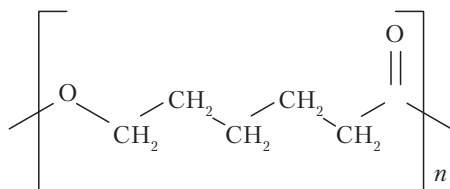


Рис. 14.21. Химическое строение ПКЛ

Поликапролактон подвергается деструкции по реакции гидролиза, в результате которой разрушаются связи в сложноэфирных группировках. Подобные реакции являются физиологическими и осуществляются, например, в организме человека. Учитывая это, в последнее время этот материал стал широко использоваться в качестве биоматериала, пригодного для изготовления имплантатов. Так, например, материал может применяться при изготовлении долгосрочных вживляемых (имплантируемых) устройств. В капсулы, изготавливаемые из ПКЛ, упаковываются различные лекарственные препараты, что позволяет регулировать продолжительность нахождения препарата в оболочке и, соответственно, в максимальной степени воздействовать на те органы, на которые действие препарата нацелено. ПКЛ очень часто смешивается с крахмалом, в результате чего получается хороший биоразлагаемый материал, который имеет относительно невысокую стоимость.

Производители и торговые марки: материал *CAPA* компании *Perstorp* (ранее производился фирмой *Solvay*), материал *Tone* компании *Dow Chemical* (больше не производится).

Сферы применения материала: смесь ПКЛ и крахмала успешно используется при производстве мешков для мусора в Южной Корее (компания *Yukong Company*).

Компания *Perstorp* производит следующие материалы:

- материал марки *Capa 6500* является гомополимером, который имеет молекулярную массу 50 000. В связи с этим материал характеризуется относительно низкой величиной вязкости и низким значением температуры плавления. Указанный материал широко используется при производстве изделий ортопедического назначения, а также может применяться при производстве изделий методом литья под давлением.
- материал марки *Capa 6800* характеризуется более высокой величиной вязкости, поскольку величина молекулярной массы материала составляет примерно 80 000. Подобная марка полимера в большей степени подходит для производства всевозможных пленок и бутылок (табл. 14.16–14.20).

Таблица 14.16. Типичные физические свойства термопластичного материала марки *Capa* [13]

Характеристика	Метод испытаний	Материал марки <i>Capa 6500</i>	Материал марки <i>Capa 6800</i>	Единицы измерения
Теплофизические (термические) свойства				
Точка плавления (температура размягчения)	ДСК	60–62	60–62	°C
Температура стеклования	—	–60	–60	°C
Механические свойства при растяжении				
Предел текучести, 100 мм/мин	<i>ASTM D412-87</i>	17,5	16	МПа
Предел текучести, 500 мм/мин	<i>ASTM D412-87</i>	17,2	14	—
Модуль упругости, 1 мм/мин	<i>ASTM D412-87</i>	470	440	МПа
Модуль упругости, 10 мм/мин	<i>ASTM D412-87</i>	430	500	—
Предел прочности, 100 мм/мин	<i>ASTM D412-87</i>	29	54	МПа

Таблица 14.16, окончание

Характеристика	Метод испытаний	Материал марки Сара 6500	Материал марки Сара 6800	Единицы измерения
Относительное удлинение при разрыве, 100 мм/мин	ASTM D412-87	> 700	920	%
Модуль упругости при изгибе, 2 мм/мин	ASTM D790	411	но	МПа
Твердость по Шору, шкала A	ASTM D2240	95	94	—
Твердость по Шору, шкала D	ASTM D2240	51	50	—

Таблица 14.17. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок из поликапролактона при температуре 20 °С и величине относительной влажности 100% [14]

Толщина пленки, мм	Скорость ориентации, м/мин	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день·атм)*
1,046	2,2	6485
0,051	18,5	304

*В скорости проникновения паров не всегда учитывается разность величины давления с двух сторон пленки; нестандартные методы определения этого параметра представлены в списке использованных источников.

Таблица 14.18. Проницаемость по отношению к кислороду пленок из ПКЛ при температуре 35 °С и величине относительной влажности 0% [14]

Толщина пленки, мм	Скорость ориентации, м/мин	Коэффициент проницаемости, (см³·мм)/(м²·день·атм)
1,046	2,2	96
0,051	18,5	101

Испытательное оборудование: модульная система Ox-Tran 2/20 компании Mocon.

Таблица 14.19. Проницаемость по отношению к водяным парам пленок, изготовленных из смесей ПКЛ, крахмала и глицерина, при температуре 20 °С и величине относительной влажности 100% [14]

Состав пленочного материала, ПКЛ/крахмал/глицерин, %масс.	Толщина пленки, мм	Скорость ориентации, м/мин	Скорость проникновения паров, (г·мм)/(м²·день·атм)*
0/60/40	0,469	0	19 300
2/58/40	0,204	0	10 100
10/54/36	0,665	0	21 800
10/54/36	0,195	3,8	10 100
20/48/32	0,208	2,2	6600
20/48/32	0,070	9,9	3040
30/42/28	0,460	0	8900
30/42/28	0,217	2,2	2600
30/42/28	0,051	8,8	1100
100/0/0	1,046	2,2	6500
100/0/0	0,051	18,5	300

*В скорости проникновения паров не всегда учитывается разность величины давления с двух сторон пленки; нестандартные методы определения этого параметра представлены в списке использованных источников.

Таблица 14.20. Проницаемость по отношению к кислороду пленок, изготовленных из смесей ПКЛ, крахмала и глицерина, при температуре 35 °С и величине относительной влажности 0% [14]

Состав пленочного материала, ПКЛ/крахмал/глицерин, мас. %	Толщина пленки, мм	Скорость ориентации, м/мин	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)
0/60/40	0,469	0	0
2/58/40	0,204	0	0
10/54/36	0,665	0	0
10/54/36	0,195	3,8	0
20/48/32	0,208	2,2	1,7
20/48/32	0,070	9,9	0,1
30/42/28	0,460	0	4,3
30/42/28	0,217	2,2	2,1
30/42/28	0,051	8,8	2,0
100/0/0	1,046	2,2	96
100/0/0	0,051	18,5	101

Примечание. Испытательное оборудование: модульная система *Ox-Tran 2/20* компании *Moscon*.

14.7. Полимолочная кислота

Полимолочная кислота (ПМК) получается из возобновляемых ресурсов, например из кукурузного крахмала или тростникового сахара. Различные марки ПМК подразделяются на биоразлагаемые и компостируемые материалы. ПМК является термопластичным полимерным материалом, который характеризуется высокими прочностными показателями и высоким значением модуля упругости. Материал может получаться из природных ресурсов, которые способны возобновляться ежегодно. В связи с этим материал нашел широкое применение как в сфере производства упаковки промышленного (технического) назначения, так и в сфере производства биосовместимых/биоразстворимых медицинских приспособлений. Для получения молочной кислоты используется процесс бактериальной ферментации, после чего полученный мономер преобразуется в лактидный димер за счет отщепления молекулы воды. Следует отметить, что образующуюся воду необходимо обязательно выводить из реакционной среды, иначе невозможно будет получить высокомолекулярный продукт. После удаления воды лактидный димер может подвергаться дальнейшей реакции полимеризации, в результате которой уже не происходит выделения молекул воды. Последовательность стадий подобного процесса представлена на рис. 14.22. ПМК имеет CAS-номер 9002-97-5.

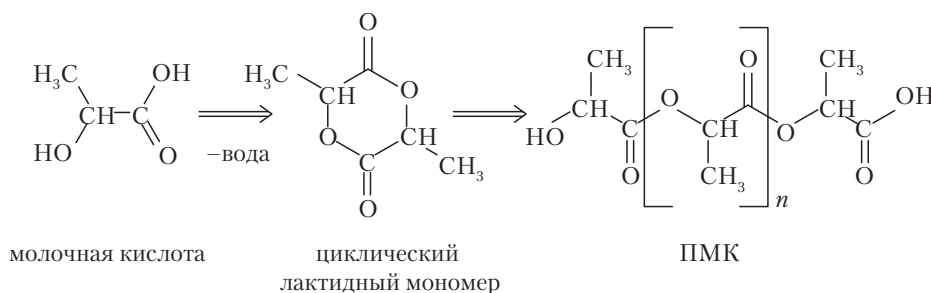


Рис. 14.22. Образование ПМК из молочной кислоты

Производители и торговые марки: материал *Bio-Flex* компании *FKur*, материал *Compostables* компании *Cereplast Inc.*, материал *Fozeas* компании *Mitsubishi Chemical*, материал *Ingeo* компании *Natureworks LLC* и ПМК *Ceramis-PLA* компания *Alcan Packaging*.

Сферы применения материала: биомедицинская отрасль, например, шовные материалы, стенты, среды для диализа, а также устройства подачи лекарственных препаратов. Кроме того, материал может использоваться для восстановления различных тканей; полимер применяется при производстве засыпной амортизационной упаковки, мешков для компостирования, упаковки для пищевых продуктов, а также одноразовой посуды. Из ПМК могут формироваться волокна и нетканые материалы. Потенциальные сферы применения материала — обивочные материалы, одноразовая одежда, тенты и навесы, а также женские гигиенические средства.

Компания *Nature Works LLC* производит следующие материалы:

- термостойкие двухосноориентированные пленки из биополимера *Ingeo Biopolymer 4032D*;
- двухосноориентированные пленки из биополимера *Ingeo Biopolymer 4043D* общего назначения (табл. 14.21).

Таблица 14.21. Свойства двухосноориентированных пленок из биополимерной ПМК марки *Ingeo Biopolymer* компании *Nature Works LLC* [15, 16]

Свойства пленок	Пленки из материала марки		Единицы измерения	Метод испытаний
	<i>Ingeo 4032D</i>	<i>Ingeo 4043D</i>		
Плотность	1,24	1,24	г/см ³	<i>ASTM D1505</i>
Предел прочности при растяжении, НЭ	103	110	МПа	<i>ASTM D882</i>
Предел прочности при растяжении, ПН	145	145	МПа	<i>ASTM D882</i>
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), НЭ	3447	3309	МПа	<i>ASTM D882</i>
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка), ПН	3792	3861	МПа	<i>ASTM D882</i>
Относительное удлинение при разрыве, НЭ	180	160	%	<i>ASTM D882</i>
Относительное удлинение при разрыве, ПН	100	100	%	<i>ASTM D882</i>
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), НЭ	0,67	0,59	г/мкм	<i>ASTM D1922</i>
Прочность на разрыв (по Элмендорфу), ПН	0,55	0,51	г/мкм	<i>ASTM D1922</i>
Ударная вязкость по Спенсеру	2,5	2,5	Дж	—
Оптические характеристики				
Матовость	2,1	2,1	%	<i>ASTM D1003</i>
Степень глянца, угол падения света 20°	90	90	—	<i>ASTM D1003</i>
Теплофизические (термические) характеристики				
Точка плавления (температура размягчения)	155–170	145–160	°C	<i>ASTM D3418</i>

Компания *FKur* производит следующие материалы для экструзии пленок:

- *Bio-Flex F 1110*;
- *Bio-Flex F 1130*;
- *Bio-Flex F 2110*;

- *Bio-Flex A 4100 CL*;
- *Bio-Flex F 6510*.

Характеристики таких материалов представлены в табл. 14.22–14.24 и на рис. 14.23–14.26.

Таблица 14.22. Свойства пленок из полимолочной кислоты марки *Bio-Flex* компании *FKur* [17]

Характеристика	Материал марки					Единицы изме- рения	Метод испы- таний
	F 1110	F 1130	F 2110	F 6510	A 4100 CL		
Механические свойства							
Модуль упругости при растяжении	230	390	730	2600	1840	МПа	ISO 527
Предел прочности при растяжении	16	17	20	47	44	МПа	ISO 527
Относительное удлине- ние при разрыве	> 300	> 300	> 300	4	5	%	ISO 527
Предел прочности в том случае, если образец не разрывается	—	Не разру- шается	Не разру- шается	23	22	МПа	ISO 527
Относительное удлине- ние при разрыве в том случае, если образец не разрывается	—	Не разру- шается	Не разру- шается	19	12	%	ISO 527
Модуль упругости при изгибе	215	370	680	2650	1770	МПа	ISO 178
Относительное удли- нение при разрушении при изгибе в том случае, если образец не разры- вается	—	Не разру- шается	Не разру- шается	Не разру- шается	Не разру- шается	%	ISO 178
Величина изгибающих напряжений при значе- нии относительного уд- линения 3,5%	6	7	17	64	48	МПа	ISO 178
Ударная вязкость по Шарпи, образец с надре- зом, при комнатной тем- пературе	Не разру- шается	Не разру- шается	83	7	3	кДж/м²	ISO 179- 1/1 eA
Ударная вязкость по Шарпи, при комнатной температуре	Не разру- шается	Не разру- шается	Не разру- шается	Не разру- шается	44	кДж/м²	ISO 179- 1/1 eU
Плотность	1,28	1,40	1,27	1,30	1,24	г/см³	ISO 1183
Теплофизические (термические) свойства							
Температура плавления	> 155	> 155	145–160	150–170	> 155	°C	ISO 3146-C
Температура размягче- ния по Вика, A	68	89	78	60	44	°C	ISO 306
Показатель текучести расплава (ПТР), темпе- ратура 190 °C, 2,16 кг	2–4	2–4	3–5	2,5–4,5	6–10	г/10 мин	ISO 1133

Таблица 14.23. Проницаемость пленок из ПМК марки *Bio-Flex* компании *FKur* [17]

Характеристика	Материал марки				Единицы измерения	Метод испытаний
	<i>F 1130</i>	<i>F 2110</i>	<i>F 6510</i>	<i>A 4100 CL</i>		
Толщина пленки	45	30	20	20	мкм	—
Водяные пары	70	130	130	170	г/(м ² ·день)	<i>ISO 15 106-3</i>
Кислород	850	1450	1060	130	см ³ /(м ² ·день·бар)	<i>ISO 15 105-2</i>
Азот	160	230	150	65*	см ³ /(м ² ·день·бар)	<i>DIN 53380-2</i>

*Толщина 25 мкм.

Таблица 14.24. Проницаемость компостируемых пленок из ПМК марки *Compostables 3000* компании [17, 18]

Физические свойства и характеристики	Метод испытаний	Значение	Единицы измерения
Предел прочности при растяжении	<i>ASTM D638</i>	26,5	МПа
Относительное удлинение при разрыве	<i>ASTM D638</i>	360	%
Модуль упругости при растяжении (модуль упругости первого порядка)	<i>ASTM D638</i>	1210	МПа
Модуль упругости при изгибе	<i>ASTM D790</i>	1050	МПа
Предел прочности при изгибе	<i>ASTM D790</i>	28,3	МПа
Ударная вязкость по Гарднеру	<i>ASTM D5420</i>	18+	Дж
Ударная вязкость по Изоду, образец с надрезом, при температуре 23°С	<i>ASTM D256</i>	0,425	кДж/м
Показатель текучести расплава (ПТР), 190 °С, 2,16 кг	<i>ASTM D1238</i>	3,5	г/10 мин
Плотность	<i>ASTM D792</i> , метод А	1,26	—

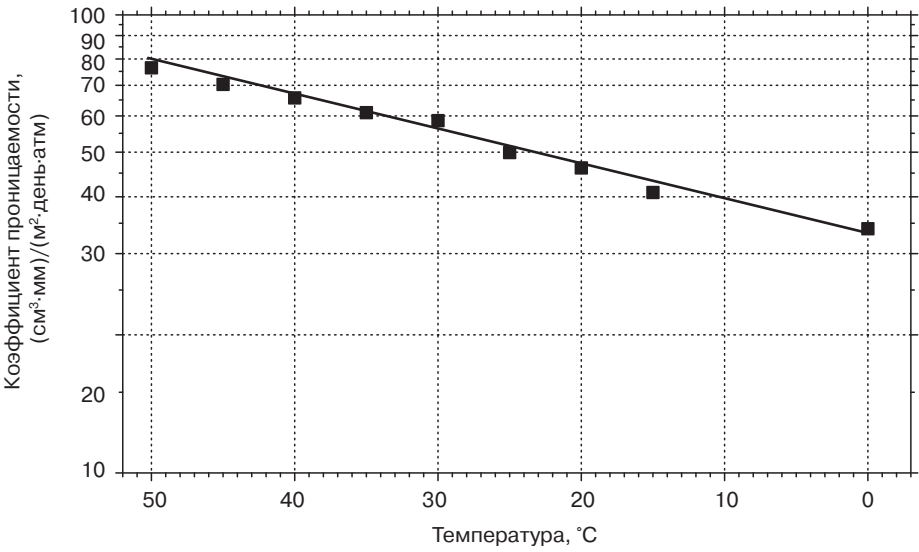


Рис. 14.23. Зависимость проницаемости по отношению к метану пленок из линейной ПМК от температуры [23]

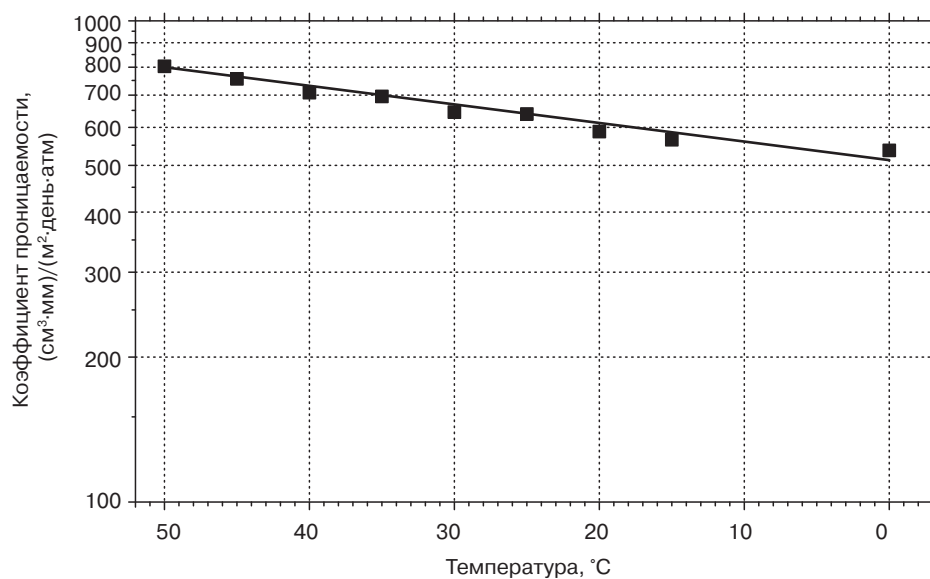


Рис. 14.24. Зависимость проницаемости по отношению к диоксиду углерода (углекислому газу) пленок из линейной ПМК от температуры [23]

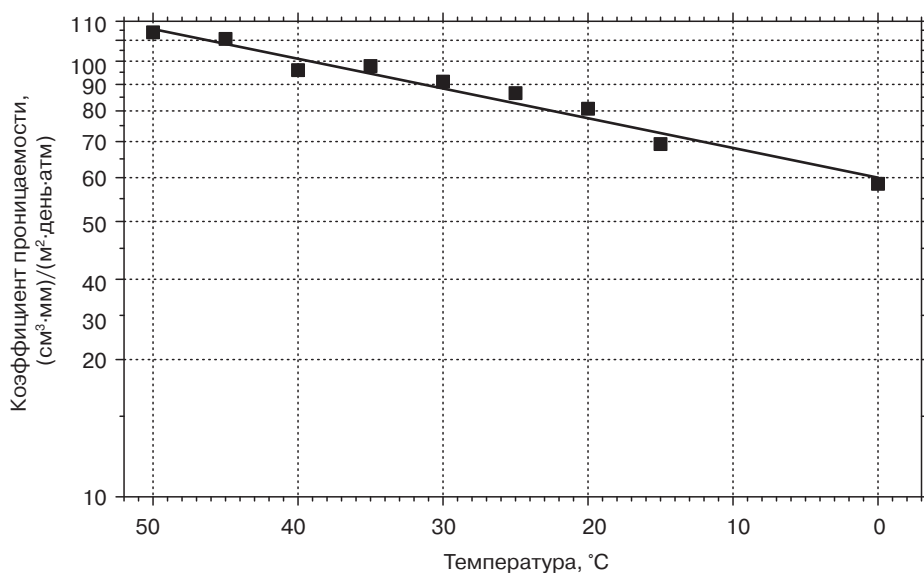


Рис. 14.25. Зависимость проницаемости по отношению к азоту пленок из линейной ПМК от температуры [23]

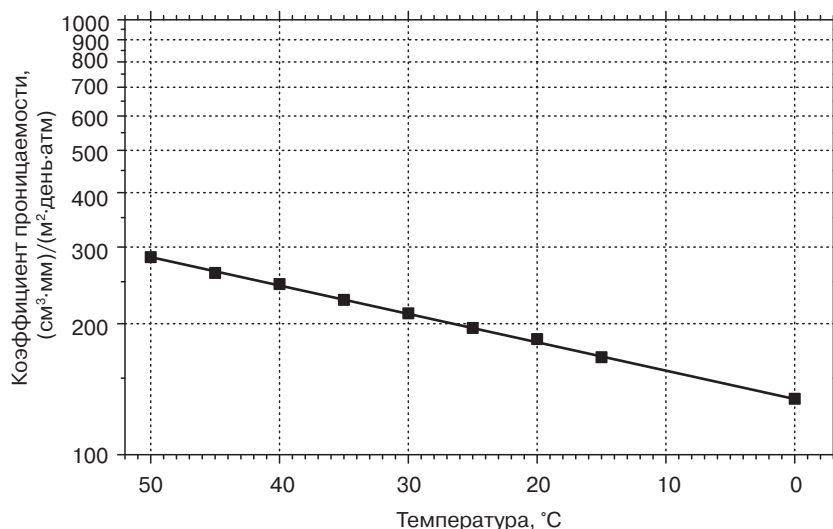


Рис. 14.26. Зависимость проницаемости по отношению к кислороду пленок из линейной ПМК от температуры [23]

14.8. Поли-3-гидроксibuтират

Полигидроксиалканоаты (ПГА) образуются в природе. К такому классу полимеров относятся, в частности, поли(3-гидроксibuтират) (ПГБ или ПГЗБ), полигидроксивалерат (ПГВ) и полигидроксигексаноат (ПГГ). Соплимерный ПГА, который носит название ПГБВ (поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерат)) имеет меньшую жесткость, но более высокие прочностные характеристики, а поэтому такой материал может использоваться при производстве упаковочных материалов. Химическое строение некоторых полимеров подобного рода представлено на рис. 14.27.

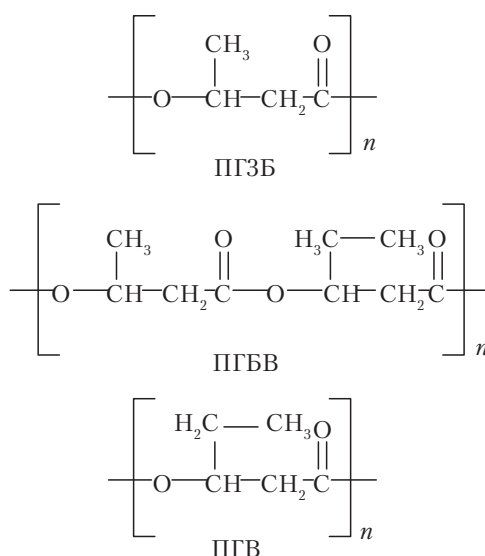


Рис. 14.27. Химическое строение некоторых полигидроксиалканоатов

Производители и торговые марки: материал *Bio-Flex* компании *FKur*, материал *Compostables* компании *Cereplast Inc.*, материал *Fozeas* компании *Mitsubishi Chemical*, материал *Ingeo* компании *Nature Works LLC*, материал *Ceramis-PLA* компании *Alcan Packaging*, материал *Tirel* компании *Metabolix/ADM*, материал *Enmat* компании *Tianan*, материал *Biocycle* компании *Copersucar*, материал *Biomer L* компании *Biomer* и материал *Nodax* компании *Procter & Gamble*.

Сферы применения материала: биомедицинские материалы, например, шовные материалы, стенты, среды для диализа, а также устройства подачи лекарственных препаратов. Кроме того, материал может использоваться для восстановления различных тканей; полимер применяется при производстве засыпной амортизационной упаковки, мешков для компостирования, упаковки для пищевых продуктов, а также одноразовой посуды. Из полигидроксисилканоатов могут формироваться волокна и нетканые материалы. Потенциальные сферы применения материала — обивочные материалы, одноразовая одежда, тенты и навесы, а также женские гигиенические средства (табл. 14.25).

Таблица 14.25. Проницаемость мембран из поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ) [19]

Температура, °C	Метанол	Этанол	<i>n</i> -Пропанол	Вода
	Коэффициент проницаемости, (см ³ ·мм)/(м ² ·день·атм)			
30	—	—	—	34,100
50	74,200	58,400	31,500	49,200
55	104,000	59,100	34,100	65,000
60	108,000	60,400	34,800	68,900
65	137,000	80,800	38,700	125,000

Примечание. Погрешность измерения $\pm 5\%$.

Литература

1. Jain JP, Modi S, Domb AJ, Kumar N. Role of polyanhydrides as localized drug carriers. *J Control Release* 2005; 103:541-63.
2. US Patent 5853639. Kawakami, Yukichika (Fukushima, JP), Sato, Nobuo (Fukushima, JP), Hoshino, Mitsuru (Fukushima, JP), Kouyama, Toshitaka (Fukushima, JP), Shiiki, Zenya (Chiba, JP), Oriented Polyglycolic Acid Film and Production Process thereof; 1998.
3. Chiellini E. Environmentally compatible food packaging. In: Environmentally compatible food packaging. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Ltd; 2008. p. 371-95.
4. Innovia specification sheets. Edition USA; 2005.
5. EVAL film properties comparison. Supplier technical report, Kuraray Co., Ltd.
6. Affinity polyolefin plastomers. Form No. 305-01953-893 SMG. Dow Chemical Company; 1993.
7. Hsieh PY. Diffusibility and solubility of gases in ethylcellulose and nitrocellulose. *J Appl Polym Sci* 1963; 7(5): 1743-56. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1963.070070515>.
8. Product data sheets. Eastman Chemical Company; 2001.
9. Nakai Y, Yoshimizu H, Tsujita Y. Enhanced gas permeability of cellulose acetate membranes under microwave irradiation. *J Memb Sci* 2005; 256:72-7. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037673880500147X>.
10. Gantzel PK, Merten U. Gas Separations with High-Flux Cellulose Acetate Membranes. *Industrial & Engineering Chem Process Des Dev* 1970; 9(2):331-2. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/i260034a028>.
11. AQUALON Ethylcellulose (EC) physical and chemical properties. Hercules; 2002.

12. Houde a, Stern S. Permeability of ethylcellulose to light gases. Effect of ethoxy content. *J Memb Sci* 1994; 92(1):95-101. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0376738894800162>.
13. A22H-008BIODEGRADABLE Capa THERMOPLASTICS. Perstorp UK Limited; 2003.
14. Myllymaki O, Myllarinen P, Forssell P, et al. Mechanical and permeability properties of biodegradable extruded starch/polycaprolactone films. *Packag Technol Sci* 1998; 11(6):265-74. Available from: [http://doi.wiley.com/10.1002/\(SICI\)1099-1522\(199811/12\)11:63.O.CO;2-8](http://doi.wiley.com/10.1002/(SICI)1099-1522(199811/12)11:63.O.CO;2-8).
15. Ingeo Biopolymer 4032D. Natureworks LLC; 2011.
16. Ingeo Biopolymer 4043D. Natureworks LLC; 2011.
17. Technical data sheets, Bio-Flex, FKUR, version 1.0; 2010.
18. Cereplast Compostables Compostable 3000, extrusion blown film grade, property guide; 2010.
19. Poley LH, Silva MGD, Vargas H, Siqueira MO, Sanchez R. Water and vapor permeability at different temperatures of poly(3-hydroxybutyrate) dense membranes. *Polimeros* 2005; 15:22-6.
20. Heilman W, Tammela V, Meyer J, Stannett V, Szwarc M. Permeability of polymer films to hydrogen sulfide gas. *Ind Eng Chem* 1956; 48:821-4.
21. ETHOCEL ethylcellulose polymers technical handbook. Dow; 2005.
22. Brubaker DW, Kammermeyer K. Separation of Gases by Means of Permeable Membranes. Permeability of Plastic Membranes to Gases. *Ind Eng Chem* 1952; 44(6):1465-74. Available from: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/ie50510a071>.
23. Lehermeier H. Gas permeation properties of poly(lactic acid). *J Memb Sci* 2001; 190:243-51.

Лоуренс МакКин

СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ПЛАСТМАСС И ЭЛАСТОМЕРОВ

ISBN 978-5-91703-039-5



Редактор *А. Аввакумов*

Верстка *В. Королева*

Обработка иллюстраций *Н. Красноперов*

Дизайн обложки *Р. Бабкиной*

Корректор *О. Камнева*

Издательство «Научные основы и технологии»

197342, Санкт-Петербург,

Красногвардейский пер. д.23

Тел./факс: (812) 655-0837, URL: ft-publishing.ru,

e-mail: mail@ft-publishing.ru

Подписано в печать 25.03.14. Формат 84×108¹/₁₆. Усл. п. л. 55,44

Тираж 2000 экз. (1 завод — 500 экз.) Заказ №

Отпечатано в издательско-полиграфической фирме «Роза ветров»

(812) 717-31-23, (921) 313-99-73

sofia@nikaprint.com