



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 072 919** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **B 29 D 7/01, B 32 B 27/08, 27/32**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 3676303/04, 25.03.1983
(30) Приоритет: 26.03.1982 DK 1398/82
(46) Дата публикации: 10.02.1997
(56) Ссылки: 1. Патент Великобритании N 1533038, кл. B 5 N, 1978. 2. Патент Великобритании N 1526722, кл. B 5 N, 1978.
(86) Заявка PCT: DK 83/00038 (25.03.83)

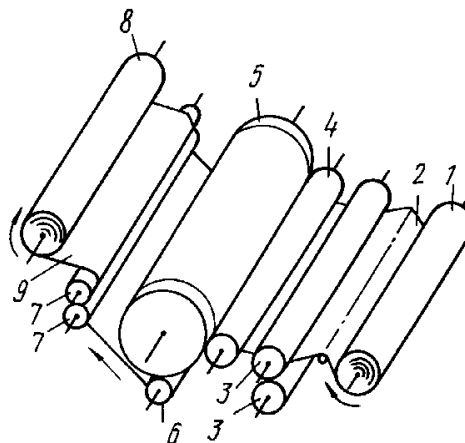
(71) Заявитель:
Оле-Бендт Расмуссен[DK]
(72) Изобретатель: Оле-Бендт Расмуссен[DK]
(73) Патентообладатель:
Оле-Бендт Расмуссен[DK]

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИСТОВОГО МАТЕРИАЛА ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Сущность изобретения: способ изготовления листового материала высокой прочности включает экструзию с раздувом трехслойной рукавной пленки, каждая из которых имеет внутренний армирующий слой фибриллярной структуры, определяющую преобладающее направление расщепляемости. Сборку многослойного пакета осуществляют из слоев, полученных раскроем пленок по спирали под углом 10-80 ° к образующей, при этом слои связаны между собой с образованием пересекающихся направлений расщепляемости. Осуществляют последовательную вытяжку пакета как в продольном направлении, так и в поперечном направлении до конечного коэффициента вытяжки в пределах от 1,25:1 до 1,90:1 при 15-60°C, причем поперечную вытяжку осуществляют путем пропускания между валками с взаимозацепляющимися канавками. При этом поперечное растягивание осуществляют путем прикладывания давления к поверхности слоистого материала вдоль линий, проходящих в продольном направлении слоистого материала для

сообщения ему волнистой конфигурации, и тепловую обработку двухосно ориентированного слоистого материала с обеспечением возможности по меньшей мере 7%-ной усадки слоистого материала, по меньшей мере в его поперечном направлении. 3 ил., 7 табл.



Фиг.1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 072 919** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **B 29 D 7/01, B 32 B 27/08,**
27/32

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 3676303/04, 25.03.1983

(30) Priority: 26.03.1982 DK 1398/82

(46) Date of publication: 10.02.1997

(86) PCT application:
DK 83/00038 (25.03.83)

(71) Applicant:
Ole-Bendt Rasmussen[DK]

(72) Inventor: Ole-Bendt Rasmussen[DK]

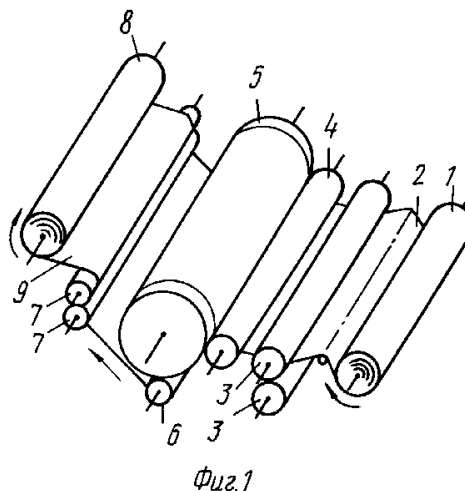
(73) Proprietor:
Ole-Bendt Rasmussen[DK]

(54) **METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURE OF HIGH-STRENGTH SHEET MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: plastic working of materials.
SUBSTANCE: method involves extruding and blowing three-layer sleeve-shaped film, each layer having inner reinforcing layer of fibril structure defining prevailing direction of splitting; providing multilayer pack from layers obtained by spiral cutting of films at an angle of 10-80 deg relative to generatrix, with layers being interconnected so as to form intersecting directions of splitting; providing consecutive stretching of pack in longitudinal and transverse directions till ultimate drawing coefficient is within the range of 1.25:1 to 1.90:1 at 15-30 C. Transverse drawing process is conducted by guiding pack between rollers provided with interacting grooves. Transverse stretching process is provided by applying pressure to surface of laminated material along lines extending lengthwise of laminated material to impart wavy configuration to it. Biaxially oriented laminated material is subjected to thermal heating to obtain at

least 7% shrinkage of laminated material in at least transverse direction. EFFECT: increased efficiency, simplified method and apparatus and enhanced reliability in operation. 3 dwg, 7 tbl



Настоящее изобретение относится к способу получения многослойного полимерного материала, который включает шпринцевание 3-х слойных пленок, каждый слой в виде рукава и каждый содержащий армирующий внутренний слой, имеющий микрофибриллярную зернистую структуру, и 2 наружных слоя, раскрой 3-х слойных пленок в виде рукава по спирали под углами, лежащими в пределах от 10° до 80°C, с образованием пленок с зернистой структурой по диагонали, сборку многослойного пакета из таких пленок, имеющих микрофибриллярные зернистые структуры во взаимопересекающихся направлениях, последовательную вытяжку пакета в двух направлениях до конечного коэффициента вытяжки 1,25:1 и 1,9:1 в каждом направлении при температуре, лежащей в пределах от (комнатной температуры) 15°C до 60°C, при этом вытяжку в поперечном направлении осуществляют путем пропуска между валками со взаимозацепляющимися канавками.

В патентах Великобритании N 1526722 и N 1526724 описан способ получения многослойного полимерного материала, включающий экструзию с раздувом трехслойной рукавной пленки, содержащей внутренний армирующий слой фибриллярной структуры и два наружных слоя из термопласта, раскрой полученной заготовки по спирали под углом 10-80° к образующей сборку многослойного пакета из этих пленок с пересекающимися направлениями фибриллярных структур, последовательную вытяжку пакета как в продольном, так и в поперечном направлениях до конечного коэффициента вытяжки между 1,25:1 и 1,9:1 осуществляют при температуре 15-60 °C, причем поперечную вытяжку осуществляют путем пропуска между валками с взаимозацепляющимися канавками.

Однако листовый материал этого типа имеет 2 недостатка: один из них заключается в том, что предел текучести в поперечном направлении (т.е. перпендикулярно направлению образования полос) хотя и выше, чем у традиционной пленки из полиэтилена низкой плотности при такой же массе на квадратный метр, но не на таком же высоком уровне, как другие выше указанные свойства.

Другой недостаток состоит в том, что растяжение между валками со взаимозацепляющимися канавками при указанных относительно низких температурах (которые необходимы, чтобы достичь высокого сопротивления раздиру и проколам), как правило, приводит к отклонениям по толщине в форме продольных полос или, другими словами, "профилю" поперечного сечения. Только когда степень такого "профиля" низка, он может быть оправдан, а именно потому, что приводит к увеличению сопротивления разрастанию трещин и увеличению фракции между мешками в кипе мешков, но более глубокий "профиль" имеет весьма негативное действие. Один из таких отрицательных факторов заключается в значительном снижении жесткости при снижении пленки в продольном направлении.

Другой отрицательный фактор состоит в значительном снижении сопротивления разрушению под действием

ультрафиолетового излучения, поскольку разрушение такого типа в значительной степени зависит от толщины, что связано с ролью диффузии кислорода, и самые тонкие линейные зоны определяют УФ-стабильность всего листа.

Третий отрицательный фактор заключается в снижении разделительных свойств против водяных паров или, когда требуется сопротивление диффузии других веществ и для этих целей добавляется специальный разделительный слой в технологическом процессе перед стадией растяжения на валках со взаимозацепляющимися канавками, снижении сопротивления диффузии таких веществ.

Четвертым отрицательным фактором глубокого "профиля" является ухудшение качества печати.

Основные цели данного изобретения заключаются в увеличении предела текучести в поперечном направлении и снижении отклонений по толщине ("профиля").

Это достигается за счет того, что вытяжку в поперечном направлении осуществляют до величины между 1,11 и 2,05 раз конечного коэффициента вытяжки в поперечном направлении, с образованием рифленной конфигурации при помощи валков с взаимозацепляющимися канавками, частично выдерживающейся таким образом, чтобы получить степень рифлености, которая соответствует избыточному коэффициенту вытяжки, после чего пакет с рифленной конфигурацией подают на горячую гладкую поверхность и пакет нагревают до 110°C и выдерживают при этой температуре до исчезновения рифления.

Признаки, характеризующие новизну данного способа, показаны в таблице 1.

Полупроизводственные и производственные методы описаны в примерах 2 и 3 соответственно.

Улучшение равномерности по толщине можно объяснить тем фактом, что более тонкие линейные зоны подвергаются сверхрастяжению в поперечном направлении и обуславливают большую усадку в этом направлении (поэтому становятся толще), чем более тяжелые зоны, которые подвергаются меньшему напряжению. Поэтому различия по толщине будут в большей или меньшей степени выравниваться, когда материал будет достаточно нагрет и ему одновременно с этим будет дана возможность усаживаться в поперечном направлении по всей ширине. Дополнительное преимущество состоит в тенденции к снижению поперечной усадки материала во время его хранения или использования, в особенности усадки при хранении и использовании при повышенных температурах.

Предпочтительно осуществлять усадку по крайней мере на 12% в поперечном направлении.

Горячая гладкая поверхность, на которой осуществляют тепловую обработку, предпочтительно является поверхностью(ями) одного или нескольких обогреваемых валков, которые могут быть приводными или стационарными.

Следует сказать, что поперечное сжатие слоистого материала может иметь место после того, как он сойдет с нагретого валика, но спонтанная тенденция к сжатию

является более выраженной в начале термической обработки, т.е. когда слоистый материал находится в контакте с нагретым валиком.

Если до проведения термической обработки дать растянутому в поперечном направлении волнообразному слоистому материалу возможность расшириться за счет присущих ему свойств упругого последствия, могут образоваться неправильные складки, в результате чего вызываемое термическим путем сжатие в поперечном направлении также становится неправильным. Поэтому предпочтительно проводить слоистый материал на нагретый валик, пока он еще сохраняет волнистую конфигурацию, полученную во время последней стадии поперечного растягивания. Предпочтительно обеспечивать возможность продольного сжатия слоистого материала во время упоминания последней стадии поперечного растягивания. Это достигается путем поддержания малого натяжения при подаче слоистого материала в устройство для последнего поперечного растягивания (обычно эта пара желобчатых валиков).

Это продольное сжатие улучшает сопротивление проколу и раздиру и, кроме того, сообщает стабильность формы конечному продукту.

Когда приспособление для поперечного растягивания слоистого материала содержит по меньшей мере одну пару зацепляющихся друг с другом желобчатых валиков, между последней парой зацепляющихся друг с другом желобчатых валиков и упомянутым нагретым валиком предпочтительно установить один или больше транспортирующих валиков, причем соседние валики в упомянутом устройстве находятся настолько близко друг к другу, что пленка поддерживается поверхностью валика на протяжении существенно всего ее пути от последней пары желобчатых валиков к нагретому валику.

Предпочтительно объединять поперечное сжатие с продольным сжатием, и упомянутое продольное сжатие должно быть возможно более полным при используемой температуре отжига. Поэтому продольное натяжение слоистого материала предпочтительно регулировать до минимального при поступлении на горячий валик и при сходе с горячего валика или валиков.

Однако когда уложенный в складки слоистый материал контактирует с горячим валиком при малом натяжении, между упомянутым слоистым материалом и поверхностью валика могут захватываться пузырьки воздуха, и эти пузырьки воздуха могут вызвать неравномерную усадку.

В предпочтительном варианте способа изобретения эти захватываемые пузырьки воздуха удаляют путем отжимания, обеспечивая одновременно слоистому материалу возможность скольжения по поверхности горячего валика. Этого можно просто достигнуть путем легкого прижимания, например посредством контрвалика, слоистого материала к поверхности горячего валика. Однако более эффективно захваченные пузырьки воздуха удаляются путем воздействия на слоистый материал вибрацией с короткими интервалами, во время которых слоистый материал

прижимается к поверхности горячего валика, например посредством контрвалика, колеблющегося относительно горячего валика.

Этот контрвалик предпочтительно представляет собою один из упоминавшихся выше транспортирующих валиков.

Что касается выбора полимеров, в вышеуказанном патенте Великобритании, на котором основано данное изобретение, указывается, что армирующие слои должны состоять из смеси полимеров, которые являются несовместимыми до такой степени, что при отверждении смесь образует дисперсию одного полимера в полимерной матрице, но достаточно совместимыми, чтобы можно было изготовить пленку для практического использования. Могут быть использованы агенты, способствующие образованию сплавов. Выбор такой смеси в сочетании с одноосевой вытяжкой расплава в процессе шприцевания обеспечивает образование микрофибриллярных зерен, которые являются основой для улучшения прочностных свойств.

В указанной патентной заявке отмечается, что по экономическим причинам наиболее ценные смеси для этого способа представляют собой смеси, которые содержат главным образом кристаллизующийся полиолефин, и в описании упоминаются смеси кристаллизующегося полипропилена с полиэтиленом высокой или низкой плотности, смеси кристаллизующегося полипропилена с эластомером и кристаллизующегося полипропилена с высоким содержанием атактического полипропилена (два типа полипропилена достаточно "совместимы", чтобы образовать микроскопическую зернистую структуру, несмотря на их химическое сродство).

В патенте также упоминается ряд важных полимеров, которые не являются полиолефинами.

Помимо слоев, которые обеспечивают полимер с микрозернистой структурой под углом к продольному направлению ламината, что достигается спиральной резкой трубчатой пленки, могут быть также слои с продольным полимерным зерном. Это подтверждается, например, двумя из трех примеров в описании патента Великобритании. Кроме того, как уже указывалось в описании данной заявки, могут быть также предусмотрены слои, не имеющие такую зернистую микроструктуру, но обладающие специальными свойствами, такими как определенные разделительные свойства.

Все вышеуказанные признаки сохраняются, когда этот способ осуществляют с дополнительной стадией тепловой обработки с целью усадки согласно данному изобретению.

Что касается вытяжки ламината, примеры в описании патента Великобритании раскрывают возможность использования соотношений вытяжки 2:1, 1,65:1 и 1,5:1.

Касательно температур вытяжки в этом описании отмечено, что вытяжку предпочтительно осуществляют при температуре ниже температуры кристаллизации, например, для полипропилена ниже 70°-80°C. В двух из трех примерах вытяжку осуществляли при комнатной температуре с аналогичным

результатом.

Второй аспект изобретения к обеспечивающей особые преимущества комбинации композиции материала, условий растягивания и термической обработки.

Способ согласно этому аспекту содержит получение слоистого материала, состоящего, по меньшей мере, из двух слоев термopластичного полимерного материала, каждый из которых имеет фибриллярно-зернистую структуру, обеспечивающую преобладающее направление расщепляемости в каждом из упомянутых слоев, причем слои связаны друг с другом, так что упомянутые преобладающие направления расщепляемости пересекают друг друга, и двухосное ориентирование молекул упомянутых слоев путем растягивания этих слоев существенно одноосными ступенями, в котором термopластичный полимерный материал состоит из смеси от 50 до 85 вес. полипропилена и от 60 до 15 вес. добавки с низкой точкой плавления, или аморфной, которая а) состоит из полиэтилена, включая его сополимеры, в) показывает существенно такое же или увеличенное удельное удлинение при разрыве, что и упомянутый полипропилен при испытании в условиях комнатной температуры при медленном растягивании, с) имеет модуль упругости, при комнатной температуре равный или меньший, чем модуль упругости смеси 90% полиэтилена с удельной плотностью 0,95 и 10% ЭПР, содержащего 25% этилена и 75% пропилена, в котором, по меньшей мере, 25 последних процентов двухосного растягивания, измеряемых по увеличению площади, осуществляют при температуре ниже 50°C, и в котором двухосно ориентированный слоистый материал затем подвергают термической обработке при температуре, превышающей 50°C, предпочтительно при температуре по меньшей мере 70°C.

При экструдировании основных пленок для этого слоистого материала полипропилен кристаллизуется (как было установлено путем исследования с помощью электронного микроскопа) в виде фибрилл диаметром от примерно 0,05 до 2 мкм, тогда как более мягкая полимерная добавка образует покрытие, покрывающее и заделанное в эти более жесткие фибриллы. Известно, что полимер начинает рекристаллизоваться при температуре 50-60°C, в результате чего жесткость фибрилл обычно увеличивается. В описанной выше комбинации это повышение жесткости является в высокой степени выгодным.

Отличительный признак, состоящий в том, что двухосное растягивание (или, по меньшей мере, последнюю его часть) осуществляют при более низкой температуре, даже несмотря на то, что желательна жесткость фибрилл, может показаться необязательным усложнением, но практика показала, что эта последовательность стадий оказалась весьма выгодной.

Подобно описанному в связи с первым аспектом изобретения термическую обработку предпочтительно проводить в таких условиях, чтобы имела место 7% -ная усадка, по меньшей мере, в поперечном направлении слоистого материала, и обычно следует

добиваться более значительной усадки, например 12% или больше.

Использование специального способа поперечного растягивания, описанного в первом аспекте изобретения, также обеспечивает преимущества.

Подобно общеизвестному в связи с высокопрочными слоистыми пластиками с продольно-поперечной ориентацией слоев, изготавливаемыми из одноосно ориентированных пленок, для прочности важен молекулярный вес, и обычно индекс расплава полипропилена не должен превышать 1 до условию LD 1238 ASTM (Американское общество по испытанию материалов). Однако если распределение молекулярного веса является особенно равномерным, хорошие результаты дает использование индексов расплава до примерно 3-4.

Отношение растяжения предпочтительно не должно превышать 2,5°C1 в любом направлении, и оптимальное отношение обычно составляет между 1,3-1,9, в зависимости от конечного назначения слоистого материала. Эти значения относятся к состоянию после усадки (если усадка проводилась).

В предпочтительном варианте этого второго аспекта изобретения добавка содержит в качестве своего главного компонента линейный полиэтилен. В то время как, например, сильно разветвленный полиэтилен является менее пригодным в числе прочего из-за того, что его удельное удлинение при разрыве в условиях комнатной температуры существенно меньше, чем удельное удлинение полипропилена, было найдено, что использование линейного полиэтилена в этой добавке обеспечивает синергическое взаимодействие его с заделанными фибриллами полипропилена (в растянутом и термически обработанном состоянии как было описано), определяя чрезвычайно выгодные механические свойства. Кроме того, было найдено, что низкая температура загущения полиэтилена неожиданно сильно улучшает работоспособность слоистого материала в условиях низкой температуры, так что весьма выраженное загущение полипропилена при температурах ниже 0°C в этом случае обычно оказывается преимуществом, а не недостатком, для механических свойств слоистого материала. В этой связи важно то, что эта добавка, остающаяся мягкой при низких температурах, не поглощается, а наоборот, образует заделку для жестких полипропиленовых фибрилл.

Линейный полиэтилен в этом варианте изобретения представляет собой предпочтительно полиэтилен высокой плотности, с индексом расплава по условию LD 1238 ASTM, не превышающем 0,2, и кроме того, эта добавка содержит пластификатор, предпочтительно эластомер.

В альтернативном варианте линейный полимер может представлять собою линейный полиэтилен малой плотности. Обычно его индекс расплава (ASTM D 1238, условие E) не должен превышать 5, и предпочтительны намного более малые индексы расплава.

Особенно целесообразно использовать полиэтилен малой плотности, высокого

молекулярного веса, т. е. с индексом расплава, не превышающем 0,3 (ASTM D 1238, условие L).

Термин "линейный полиэтилен малой плотности", или ЛПЭМП, относится к полиэтилену регулируемой разветвленности с целью получения большого удлинения при разрыве. Эту регулируемую разветвленность, как известно, можно получать либо путем полимеризации под высоким давлением, с использованием подходящего катализатора, либо путем сополимеризации с подходящим разветвляющим мономером, например, бутеном, пентеном, гексеном или октеном, из которых в связи с настоящим изобретением предпочтительным является последний.

Целесообразно выбирать полиэтилен так, чтобы его способность к усадке при температуре 100°C в состоянии после ориентации была больше соответствующей способности к усадке полипропилена.

В этих обстоятельствах получается специальная морфология.

Эта морфология характеризуется крутками или волнами на полипропиленовых фибриллах, причем длина крутки или волны составляет порядка 1 мкм и может наблюдаться с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Механическое состояние этой структуры имеет некоторое сходство с цементом, армированным предварительно напряженной железной арматурой.

Третий аспект изобретения относится к изготовлению слоистого материала, наделенного свойствами, делающими этот материал особенно полезным для изготовления мешков для тяжелых продуктов.

Способ согласно аспекту содержит получение слоистого материала, содержащего по меньшей мере два слоя термопластичного полимерного материала, каждый из которых имеет фибриллярно-зернистую структуру, определяющую преобладающее направление расщепляемости в каждом упомянутом слое, причем эти слои связаны друг с другом так, что упомянутые преобладающие направления расщепления пересекают друг друга, и двухосную ориентацию молекул упомянутых слоев путем растягивания слоев существенно одноосными ступенями, и этот способ отличается тем, что направление расщепляемости каждого слоя из упомянутых слоев слоистого материала, ориентируемых двухосно, образует угол от 10 до 35° с направлением обработки слоистого материала.

Ширина мешка обычно намного меньше его длины, и мешок изготавливают так, что направление обработки термопластичной пленки становится направлением длины мешка. Во время наполнения мешка и правильной транспортировки наполненного мешка наиболее важным эксплуатационным фактором является предел текучести в продольном направлении мешка. В случае падения наполненного мешка наиболее важными эксплуатационными факторами являются прочность на распространение разрыва, прочность к проколам и ударная прочность, причем последняя при воздействии условий, действующих главным образом поперек мешка.

Можно было бы предложить, что слоистый

материал, в котором направление расщепляемости каждого слоя лежит относительно близко к направлению машины, будет слабым, так как разрывание (вызываемое протоколом или задиром) может легко распространяться под влиянием этих условий, действующих в поперечном направлении.

Однако фактом является то, что верно противоположное, а именно, что полученный таким образом слоистый материал обычно показывает повышенную прочность на распространение разрыва во всех направлениях, в частности, в направлениях, образующих угол 45° к направлению машины. Устойчивость к распространению разрыва в упомянутых направлениях, как было найдено, определяет прочность стежкового шва в слоистом пластическом пленочном материале с продольно-поперечной ориентацией слоев, например в сшитом мешке.

Дополнительное получаемое преимущество относится к образованию сварных швов при изготовлении и/или закрытии мешка.

В то время как слоистый материал можно легко формовать в виде трубы с клееным или сваренным продольным швом с перекрывающимися кромками, причем в шве такого типа достаточно относительно малая прочность на раздир, сложно и дорого складывать материал с целью получения перекрывающихся кромок в нижней и/или верхней части мешка. Следовательно, имеет место значительная практическая необходимость в пленке высокой прочности, которую можно легко сваривать с самой собой, получая швы в направлении поперек машины с получением высокой прочности на раздир.

Одной из мер в этой связи является выбор подходящего поверхностного слоя на слоистом материале.

Другой мерой является обеспечение возможности существенного сжатия слоистого материала перпендикулярно шву, то есть параллельно длине мешка, так чтобы увеличенная толщина могла компенсировать потерю ориентации молекул, вызываемую горячей сваркой. В то же время существенно важно ограничить сжатие слоистого материала параллельно направлению шва, перпендикулярного длине мешка.

В настоящее время найдено, что ориентация молекул в расплаве, получаемая в связи с экструдированием (в отличие от последующей двухосной ориентации при более высокой температуре) играет весьма важную роль для сжатия во время горячей сварки и что, следовательно, использование относительно малых углов между направлением обработки и направлениями расщепляемости (существенно совпадающими с направлением ориентации расплава) приводит к существенному улучшению сварных швов в верхней и/или нижней части мешка, в особенности при ударном воздействии при падении наполненного мешка.

В этом третьем аспекте изобретения также весьма предпочтительно проводить термическую обработку после двухосного растягивания, и подобно описанному в связи с первым аспектом изобретения эту термическую обработку предпочтительно

осуществлять в условиях, обеспечивающих, по меньшей мере, 7%-ную усадку слоистого материала, по меньшей мере в его поперечном направлении, и обычно ставится цель получения более значительной усадки, например 12% или больше.

Целесообразно также использовать специальный способ поперечного растягивания по первому аспекту изобретения. Отношение растягивания предпочтительно не должно превышать 2,5:1 в любом направлении, и оптимальное отношение обычно составляет от 1,3 до 1,9 в зависимости от конечного назначения слоистого материала. Эти значения относятся к состоянию после усадки (если осуществляют усадку).

В практике третьего аспекта настоящего изобретения целесообразное использование находят также выбор полимеров и термическая обработка, описанные выше в связи с вторым аспектом изобретения.

Кроме того, этот третий аспект изобретения целесообразно использовать в связи с производством слоистых материалов согласно пунктам 22 и 23 формулы изобретения упомянутого выше описания патента Великобритании N 1526722. Согласно этим пунктам формулы изобретения один одноосно направленный двухслойный слоистый материал, в котором направления расщепляемости пересекаются крестообразно, получают непосредственно путем совместной экструзии, с использованием вращающихся фильер. Было найдено, что свойства конечного двухосного ориентированного слоистого материала, получаемого на основе этого способа совместной экструзии, существенно улучшаются, когда углы между направлениями расщепляемости каждого слоя и направлением обработки ограничиваются значением от 10° до 35°.

Изобретение относится также к устройству для осуществления способа согласно первому аспекту изобретения. Устройство согласно изобретению содержит приспособления для получения слоистого материала и приспособления для растягивания упомянутого слоистого материала существенно одноосными ступенями, причем приспособление для поперечного растягивания слоистого материала содержит приспособление для прикладывания давления к поверхности слоистого материала по линиям, проходящим в существенно продольном направлении слоистого материала с целью сообщения ему волнообразной конфигурации, и отличительный признак упомянутого устройства состоит в том, что оно, кроме того, содержит приспособление для термической обработки двухосно ориентированного слоистого материала с одновременным обеспечением возможности усадки слоистого материала, по меньшей мере, в его поперечном направлении.

Приспособления для получения слоистого материала предпочтительно таковы, как описанные в описании патента Великобритании N 1526722, а приспособления для поперечного растягивания слоистого материала предпочтительно таковы, как описанные в описании патента Великобритании N 1526724.

Как указывалось выше, приспособление для нагревания предпочтительно представляет собою нагретый валик, и устройство изобретения предпочтительно содержит приспособление для подачи слоистого материала на упомянутый нагретый валик в продольно складчатом виде.

Последнее приспособление может представлять собою отдельное складывающее устройство, но в случае придания слоистому материалу волнистой конфигурации посредством пары зацепляющихся между собой желобчатых валиков типа, описанного в описании патента Великобритании N 1526724, предпочтительно установить нагретый валик в непосредственной близости к поверхности одного из валиков из упомянутой пары взаимно зацепляющихся желобчатых валиков для обеспечения возможности контактирования слоистого материала с поверхностью упомянутого нагретого валика немедленно по сходе его с поверхности упомянутого валика из пары взаимозацепляющихся желобчатых валиков.

Таким путем поддерживается волнистая конфигурация слоистого материала во время его движения от пары взаимозацепляющихся желобчатых валиков к нагретому валику, и сжавшийся слоистый материал, получаемый в результате последующей термической обработки, показывает весьма хорошие прочностные свойства.

В устройстве, в котором приспособления для поперечного растягивания содержат по меньшей мере одну пару взаимозацепляющихся желобчатых валиков, предпочтительно установить между последней парой взаимозацепляющихся желобчатых валиков и упомянутым нагретым валиком один или более транспортирующих валиков, причем соседние валики в этом устройстве находятся в столь непосредственной близости друг к другу, что пленка поддерживается поверхностью валика существенно на всем ее пути от последней пары желобчатых валиков к нагретому валику.

На фиг. 1 показан рулон 1 слоистого материала 2, а цифровым индексом 3 обозначен комплект желобчатых валиков. Этот комплект желобчатых валиков 3 установлен рядом с качающимся валиком 4, установленным столь близко к горячему валику 5, что слоистый материал прижимается к поверхности горячего валика 5 во время коротких интервалов. Вблизи нагретого валика установлен также охлаждающий валик 6. Кроме того, устройство содержит комплект снимающих валиков 7 и рулон 8 растянутого в поперечном направлении и прошедшего термическую обработку слоистого материала 9.

Показанное устройство действует следующим образом. Слоистый материал 2 сматывается с рулона 1 и проходит через зазор комплекта желобчатых валиков 3, в которых слоистый материал растягивается в поперечном направлении, в результате чего ему сообщается волнообразная конфигурация. После поперечного растягивания слоистый материал контактирует с качающимся валиком 4 и затем контактирует с горячим валиком 5. Благодаря колебательному движению валика 4 относительно горячего валика 5 слоистый

материал имеет возможность свободной усадки в продольном направлении. После схода с горячего валика 5 слоистый материал охлаждается на охлаждающем валике 6, а затем наматывается в виде рулона 8 после прохода через зажим комплекта снимающих валиков 7.

Пример 1. Цель данного примера сравнить образцы ламинатов, полученных способом, описанным и заявленным в патенте Великобритании N 1526722, и аналогичных образцов, подвергнутых дополнительно новым технологическим стадиям обработки, а именно тепловой обработке, связанной с усадкой в поперечном направлении. Опробованы различные составы пленок, состоящих главным образом из полипропилена и полиэтилена высокой плотности или линейного. Полученные образцы испытаны на предел текучести, энергию при разрыве, относительный предел прочности при разрыве, и одна композиция проведена также на отклонения по толщине (профиль поперечного сечения), которые возникают при поперечной вытяжке с помощью валиков с канавками. Результатом является то, что новые дополнительные стадии обработки обеспечивают очевидное улучшение равномерности по толщине и очень значительное увеличение предела текучести в поперечном направлении (оба свойства имеют большое практическое значение) при отсутствии или очень незначительном ухудшении других свойств.

Общее описание приготовления образцов. Следуя методике, которая известна из вышеупомянутого патента Великобритании, была получена серия 3-х слойных трубчатых пленок методом шпринцевания при экструзии с кольцевым мундштуком на выходом отверстия диаметром 120 мм. Каждая пленка имеет армирующий слой (основной слой) в середине, слой для улучшенной тепловой герметизации на одной поверхности и слой для улучшения ламинирования на другой поверхности. Эти три слоя составляют 75% 15% и 10% соответственно от всей пленки. Для того чтобы получить требуемые прочностные свойства, основной слой должен обладать микрофибрилярной зернистой структурой, которая частично образуется при использовании полимерных смесей и частично при использовании низкой степени раздува и, как следствие этого, высокой степени продольной вытяжки пленки в расплаве. Другие детали, касающиеся состава пленок и условий шпринцевания, даны ниже.

Далее, следуя известному методу, каждую из трубчатых пленок разрезали по спирали и две такие пленки дублировали и вытягивали, причем для лучшего дублирования слои располагали один к другому. Первоначально дублирование и одновременную поперечную вытяжку осуществляли, пропуская пленки несколько раз через зазор между рядом валков с канавками, аналогичных валкам (3) на фиг. 1. Перегородка на каждом валке составляет 1,8 мм, ширина каждого выступа 0,4 мм и каждый выступ закруглен. Глубина взаимозацепления между выступами составляет 0,9 мм. Вытяжка осуществляется при 35°C, что достигается тем, что окружающая атмосфера поддерживается при этой температуре.

Далее каждый образец вытягивают продольно при этой же температуре с помощью вальцев.

За исключением специально указанных случаев в табл. 1 и 2, угол между направлением резки и направлением шпринцевания составляет 30 °. Отношения вытяжки определяют с помощью печатных меток. В процессе продольной вытяжки ширина значительно уменьшается. Целью является конечное соотношение вытяжки 1,4:1. Чтобы достичь этого, было установлено необходимым осуществить 6-7 пропусков пленок через валки со взаимозацепляющимися канавками. Крепление между слоями достигается просто путем поперечной вытяжки вместе эти слои между валками с канавками, а затем продольная вытяжка вместе на гладких вальцах. Известный способ заканчивается на вышеупомянутой стадии продольной вытяжки. Образцы, которые не подвергали дополнительной технологической обработке, отмечены звездочкой в первой колонке в табл. 1 и 2.

Те образцы, которые подвергались тепловой обработке, сверхвытянуты в продольном направлении и окончательно вытянуты дополнительно в поперечном направлении. Целью этого является то, что образцы, подвергнутые тепловой обработке, должны иметь те же соотношения вытяжки и массу квадратного метра, что и те образцы, которые не подвергали тепловой обработке. Складчатая конфигурация, образующаяся при последней поперечной вытяжке, сохраняется в пленке.

Затем осуществляют тепловую обработку при различных температурах на образцах длиной 60 см и шириной 10 см, пропуская их вперед и назад над движущимся возвратно-поступательно обогреваемым валком в течение 120 секунд под усилием растяжения 300 г. Опробованы различные температуры. Образцы контактируют с валками, имея складчатую конфигурацию, но складки постепенно исчезают по мере усадки материала. Единственной причиной использования такого длительного периода нагревания является необходимость обеспечения требуемой температуры материала довольно неэффективным лабораторным методом (технологический способ пояснен в примерах 2 и 3).

Состав, условия шпринцевания и отклонения от описанной выше методики. Основной слой состоит из смеси (полученной предварительным смещением в планетарном червячном экструдере (1) так называемого "блок-сополимера" полипропилена и этилена, продаваемого под торговой маркой "Хостален 1022" (Hostalen 1022), 2) этиленпропиленового каучука, продаваемого под торговой маркой "Нордель 1500" (Nordel 1500), 3) высокомолекулярного полиэтилена высокой плотности, продаваемого под торговой маркой "Хостален 9255" (Hostalen 9255). Компонент 1 имеет индекс течения расплава 0,4 согласно методу ASTM D 1238, условие L, и анализ показывает, что он содержит приблизительно 80% гомопропилена, примерно 10% полиэтилена и примерно 10% этиленпропиленового каучука. Истинный блок-сополимер трудно определить аналитически, но вполне вероятно, что есть

неопределяемые сегменты полиэтилена на полипропилене, которые способствуют формированию хорошей дисперсии полимер-полимер.

Компонент 2 состоит приблизительно из 20% этилена и проявляет некоторую кристаллизационную способность этилена и имеет индекс расплава приблизительно 0,3, измеренный при 190 °C, но в иных условиях, нежели в вышеупомянутом методе ASTM (т.е. при "условии E" вместо условий "L").

Компонент 3 имеет плотность примерно 0,95 и индекс расплава приблизительно 0,05, измеренный в тех же условиях, что и для компонента 2. Соотношения компонентов смесей представлены в табл. 1.

Слой для улучшенной тепловой герметизации состоит из 70% "Хосталена 1022" и 30% "Норделя 1500". Слой для улучшения дублирования состоит из 50% "Хосталена 1022" и 50% "Норделя 1500".

Температура шприцевания составляет 250 °C, коэффициент раздува 1:1 и диаметр выходного отверстия 120 мм (как уже указывалось). Образцы к и л отличаются от вышеописанных тем, что резка произведена под углом 45°, а не 30°.

Образцы i и j отличаются тем, что являются 4-х слойными. Углы резки следующие: +45°, +30°, -30°, -45°.

Образцы р и q отличаются тем, что так же являются направленными слоев и имеют следующий состав основного слоя: 80% Хосталена 1022 + 20% линейного полиэтилена низкой плотности с индексом расплава 1,0 и плотностью 0,92.

Индекс расплава измеряют согласно ASTM D 1238, условие L, за исключением того, что температура составляет 190 °C.

Образец г представляет собой 2-слойный образец, аналогичный образцу f по составу, углам резки и температуре тепловой обработки, но отличается тем, что его не подвергали конфигурации при контактировании с обогреваемым валком. Он подвергнут тепловой обработке без существенного поперечного сжатия, но сжатие в продольном направлении такое же, как у образца.

Исследование образцов и пояснения к табл. 1 и 2 и диаграммам на фиг. 2 и 3. 15 мм образцы нарезают в машине и пересекают направления резки машины для каждого образца. Диаграммы напряжение-удлинение снимают при скорости 15 см в минуту и исходном расстоянии между зажимами 50 мм. По этим диаграммам определяют предел текучести. Испытательный прибор автоматически записывает значение относительного предела прочности при разрыве и энергию при разрыве (т.е. работу, необходимую для удлинения материала с начала испытания до разрыва). Для одного состава образцы e*, f, m и o определяли также отклонения по толщине ("профиль" поперечного сечения). Осуществляют графический анализ микрофотографией поперечного сечения и для каждого образца определяют среднечисленное отклонение от средней толщины. Это среднее отклонение выражают в процентах от средней толщины. Полученные результаты будут представлены в таблице и на диаграммах фиг. 2 и 3. На диаграммах фиг. 2 сравниваются образцы

e*, f, m и o, которые все имеют одинаковый состав и которые обработаны аналогично, за исключением того, что температуры отжига различны.

На диаграммах фиг. 3 сравниваются образцы b, d, f и h, которые содержат различное процентное количество полиэтилена, а в остальном идентичны, температура отжига этой серии образцов составляет 80 °C. На диаграммах фиг. 2 и 3 значения усилия и энергии скорректированы на 80 г/м².

Для лучшего понимания данных, представленных в колонках табл. 1, следует отметить следующее: в колонке "PP сополимер" указан процент полипропиленовых гранул в смеси для экструдера, на котором шприцуют основной слой.

В следующей колонке "Истинный PP" это значение дано с учетом того, что 10% этих гранул состоит из полиэтилена и 10% этиленпропиленового каучука.

В колонке "Вводимый ЭПК" указан процент гранул этиленпропиленового каучука в смеси для того же экструдера, и в колонке "Истинный ЭПК" это значение дано с учетом 10% ЭПК, содержащегося в гранулах ПП.

Аналогично в колонке "ВМПЭВП" указан процент гранул высокомолекулярного полиэтилена высокой плотности, тогда как в колонке "Истинный ПЭ" к этой величине прибавлено 10% полиэтилена, содержащегося в гранулах полипропилена.

Температура обогреваемого вала показана в колонке "Температура отжига". В случаях сравнительных образцов, которые не подвергали сверхвытяжке и тепловой обработке, температура (35°) дана в скобках, поскольку вытяжку осуществляли при этой температуре.

Выводы. Ясно видно, что предел текучести в поперечном направлении улучшается в случае осуществления дополнительной стадии тепловой обработки и что энергия при разрыве в этом направлении также улучшается в результате такой обработки. Ни одно из исследованных свойств значительно не снижается.

Улучшение равномерности по толщине, достигаемое в результате тепловой обработки, при усадке также очевидно.

Что касается сравнения между образцом г, который практически не подвергали поперечной усадке, и образцом f, который претерпел значительную усадку, данные таблицы свидетельствуют о том, что пленка после усадки имеет значительно более высокое относительное удлинение при разрыве в поперечном направлении и энергию адсорбции в поперечном направлении, хотя оба образца имеют примерно одинаковый предел текучести в поперечном направлении.

Пример 2. Описанную в примере 1 процедуру осуществляют на ряде композиций пленки, описанных в табл. 3, однако последнюю стадию растягивания в поперечном направлении и последующую термическую обработку проводят обычным образом на экспериментальной машине. Во время этой стадии растягивания взаимозацепление между желобчатыми валиками регулируют с целью получения такой степени складывания, чтобы в пленке

практически не было поперечного натяжения во время термической обработки, но также и так, чтобы все складки, получаемые в результате этого растягивания, исчезали благодаря усадке в поперечном направлении. Температура экструзии во всех случаях составляет 200 °C при степени раздува 1:1 и умеренном воздушном охлаждении. Слоистый материал высокой прочности во всех случаях изготовляют из двух разрезанных по спирали экструдированных трубчатых пленок. Были испытаны различные углы разрезания (см. табл. 3 и 4). Все стадии растягивания осуществляют при температуре 35 °C, а термическую обработку осуществляют на валике, нагретом до температуры 80 °C. Термическая обработка длится около 10 секунд. Слоистый материал поддерживается практически без натяжения, когда подается в зажим между последней парой желобчатых валиков (которые непосредственно предшествуют валику для горячей обработки). Эта мера вызывает усадку слоистого материала примерно на 5-10% в продольном направлении во время поперечного растягивания между желобчатыми валиками. После этого растягивания

Различные полученные таким образом слоистые материалы испытывают на:

а) прочность на распространение раздира по Элмендорфу, согласно BS308 B (разрыв 43 мм),

в) прочность на прокол по Бичу согласно BS4816:72,

с) ударную прочность по Фоллингу-Дарту согласно ASTM 1709.

Описание исходных материалов.

Индекс расплава (m.f.i) относится к условию L ASTM D 1238 (в случае полипропиленов) или к условию E (в случае полиэтиленов или ЭПДМ).

"Даулэкс 2045": ЛПЭМП плотности 0,920 и m.f.i 1,0.

"Хостален 9255": ПЭБПБМВ плотности около 0,95 и m.f.i около 0,05.

"Хостален 1050": гомо-ПП с m.f.i 0,4.

"Хостален 1022": со-ПП m.f.i 0,4 (дополнительное описание см. в примере 1).

"Новлен 1300 E": полимеризованный в газовой фазе ПП с примерно 20%-ным содержанием этактического ПП, частично образующего блок-сополимер с изотактическим ПП.

"Нордал 1500": ЭПДМ с m.f.i около 5.

EVA, содержащий около 20% винилацетата и с m.f.i около 5.

Затем несколько образцов было испытано на прочность к распространению раздира по Элмендорфу при температуре 15 °C. Для образцов композиции R 407, R 414 и R 419 это дало одинаковые результаты (в пределах точности этого метода) с результатами при 20 °C, показанными в табл. 4. Это высокое эксплуатационное качество при низких температурах является неожиданным ввиду высокого содержания полипропилена, но необъяснимым микроструктурой, которая содержит фибриллы, от микроскопических до субмикроскопических жесткого полипропилена, которые почти полностью заделаны в относительно мягкий полиэтилен. Слоистый материал следует по поверхности одного из этих валиков, а затем непосредственно переносится с этой

поверхности на поверхность горячего валика, причем расстояние между этими поверхностями составляет всего около 1 см. Этот направляемый перенос обеспечивает сохранение мелких складок, полученных путем растягивания между желобчатыми валиками, и даже вызывает равномерное поперечное сжатие на горячем валике.

Последний приводится с окружной скоростью, составляющей на 10% меньше окружной скорости последнего компонента желобчатых валиков. Эта мера и минимальное нажатие при съеме с горячего валика обеспечивают слоистому материалу большую свободу усадки в продольном направлении.

Сходя с горячего валика, слоистый материал переносится на охлаждающий валик, после чего наматывается в рулон.

Степени вытяжки в продольном и поперечном направлении измеряют после каждой стадии способа путем измерения деформации кружком, отпечатанным на пленке перед первой стадией растягивания. Целью является конечная степень вытяжки (т.е. после термической обработки) 1,40:1 в обоих направлениях.

Регулирование степени вытяжки в поперечном направлении происходит за счет ряда стадий поперечного растягивания, число которых варьируется от 5 до 7 (к которым относится последняя стадия перед термической обработкой). Регулирование степени вытяжки в продольном направлении происходит путем изменения относительных скоростей валиков в устройство для продольного растягивания. Правильное регулирование степеней вытяжки является сложным делом, и допустимы изменения между 1,35:1 и 1,45:1.

Изучение значений прочности к раздиру относительно углов наслоения (см. табл. 4) показывает, что слоистые материалы с углом 45° показывают значительную непрочность (говоря относительно) в их направлениях под углом 45°, т.е. параллельно направлению зерна в одном из слоев.

Это подтверждается для слоистых материалов с углом 30°, которые обычно показывают значительно более высокие общие значения раздира, учитывая, что наиболее слабое направление обычно определяет значение раздира для слоистого материала относительно прочности к распространению раздира.

Исключение из правила о том, что слоистые материалы под углом 45° показывают относительно малую прочность к распространению раздира в направлении 45°, было обнаружено в композиции R407. Основной слой (средний слой) этой композиции состоит из ПЭБПБТП и ЛПЭМП в комбинации с ПП с значительно меньшим молекулярным весом, чем ПЭБПБМВ, см. пункт 18 формулы изобретения. Считается, что улучшенная прочность к раздиру при 45° в этом случае обусловлена благоприятными эффектами, поясненными в общем описании в связи с этим пунктом формулы изобретения.

Наконец, композиции, содержащие 100% ЛПЭМП в слое для сварки (т.е. R 402, 404, 407, 420, 421, 422), как оказалось, образуют адекватный шов при ультразвуковой сварке. Этот шов сопротивляется воздействию

сдвиговых усилий до примерно 5-6 кг/2,5 мм и отслаивающих усилий до примерно 2 кг/2,5 мм. В этой связи важно то, что слой для сварки и матрица в среднем слое состоят из полиэтилена малой плотности, тогда как фибриллярная прерывная заделанная фаза среднего слоя состоит из полипропилена, плавящегося при более высокой температуре.

Пример 3. Были получены слоистые материалы высокой прочности из двух композиций, и оба полностью состояли из ПЭБПБМВ и ЛПЭМП, за исключением мельчайших количеств ЭПДМ в слое для улучшения наслоения. Процедура была идентична процедуре, описанной в примере 2, за тем исключением, что была использована прототипная машина для полномасштабной в техническом отношении работы.

В обоих случаях температура экструзии составляла 240 °C, угол разрезания 45 °, температура растягивания 35°C, температура валика для горячей обработки 80 °C, время термической обработки около 10 секунд. Использовали два нагретых валика, один за другим, с последующими двумя охлаждающими валиками. Конечная степень вытяжки, измеренная после термической обработки, составляла примерно 1,4:1 в обоих направлениях.

Весь процесс растягивания /наслоения, включая термическую обработку, осуществляли в линии, содержащей пять постов поперечного растягивания, один пост растягивания в продольном направлении и последний пост растягивания, подающий слоистый материал со складками для термической обработки в режиме "свободной усадки". Между последней парой желобчатых валиков и первым валиком для термической обработки и в непосредственной близости к той и другому находился холостой валик, служащий для поддержания мелких и ровных складок.

Степень вытяжки в поперечном направлении контролировали путем регулирования взаимного зацепления между желобчатыми валиками в каждой из первых пяти пар желобчатых валиков.

Как и в примере 2, взаимозацепление между последней парой желобчатых валиков регулировали с целью приведения к минимуму поперечного натяжения во время термической обработки.

Линейная скорость слоистого материала на выходе из линии растягивания/наслоения составляла около 30 м/мин.

Композиция пленки и результаты лабораторного испытания видны в табл. 5 и 6.

Обозначения полимеров и методы испытания на ударную прочность, прочность к задиру и прочность к проколу пояснены в приведенном выше примере 2. Другие механические свойства определяли с помощью кривых деформация/напряжение, снятых для образцов шириной 15 мм, при начальном расстоянии между протягивающими зажимами 50 мм.

Кривые деформация/напряжение снимали при не очень малой скорости, а именно 150 мм/мин, и при весьма малой скорости, а именно 15 мм/мин. Последнюю скорость использовали для изучения предела ползучести.

Для этого при каждой из этих скоростей измеряли натяжение текучести (в

ньютонах/мм²), тогда как удельное удлинение при разрывании (в) и конечное эластичное растяжение (в ньютонах на мм²) определяли только при скорости 150 мм/мин.

5 Слоистый материал, полученный из композиции R 1, кроме того, использовали для изготовления открытых мешков на промышленном оборудовании для изготовления мешков. Его сначала складывали в виде плоской трубы, сшивая
10 сбоку путем применения клея в горячем расплаве, затем разрезали на отрезки, одновременно сваривая в поперечном направлении для получения дна мешка. Этот шов выполняли путем простой импульсной сварки (без какого-либо складывания или
15 перекрывания), но оптимизируя условия сварки с целью обеспечения возможности максимальной усадки в продольном направлении. Размеры мешка составляли примерно 100 см × 50 см. Около 30 таких
20 мешков наполнили, запечатали посредством клейкой ленты и испытывали падением при температуре минус 20°C, используя в качестве контрольных мешки таких же размеров, изготовленные из полиэтиленовой
25 пленки малой плотности (плотностью 185 г/м² стандартного сорта для производства мешков). Посредством этих испытаний было выявлено, что этот слоистый материал высокой прочности, несмотря на его гораздо более низкий сорт, превосходит контрольный материал. Вес этого слоистого материала высокой прочности, использовавшегося для
30 этих испытаний, составлял 30 г/м², иными словами, почти в 2,5 раза меньше обычного полиэтиленового материала для мешков.

Пример 4. Целью этого примера является исследование уменьшения разницы в
35 толщине вытянутых в поперечном направлении рифлеными валиками слоистых материалов такого типа, который описан в патенте Великобритании N 1.526.722, в случае, когда эти вытянутые в поперечном
40 направлении слоистые материалы подвергают поперечной усадке (в соответствии со способом настоящего изобретения) при температуре, относительно близкой к точке плавления, причем более
45 низкие температуры для усадки исследованы в предыдущих примерах. С этой целью используют композицию на основе полиэтилена "R1", описанную в примере 3, и выбирают температуру для усадки 110 °C, что примерно на 15° ниже физической точки
50 плавления. Другой целью является демонстрация того, какое влияние оказывает эта усадка на разницу в толщине, когда коэффициенты вытяжки и температуры вытяжки выбраны близкими к тем, которые
55 используются в практике, а именно коэффициенты 1,25: 1 в качестве нижнего предела и 1,90:1 в качестве верхнего предела и температуры вытяжки 15 °C в качестве нижнего предела и 60°C в качестве верхнего предела. Для сравнения были испытаны также коэффициент вытяжки 1,35:1 и температура вытяжки 40 °C. Все было
60 сделано в сочетаниях, указанных в табл. 7.

Машинное оборудование это та же линия, которую использовали для примера 3, практически техническая линия, однако с таким усовершенствованием, что вытягивающая и отжигающая части линии

помещены в разных "комнатах" с разными температурами, а именно с теми же температурами окружающей среды, что температуры валков, как вытягивающих валков, так и отжигающих валков соответственно. Во время экспериментальных измерений температуры пленки при помощи ИК методики было подтверждено, что пленка принимает на себя эти температуры. Процесс получения тоже тот же самый, что в примере 3, за исключением вышеупомянутого выбора отличающихся коэффициентов вытяжки, температур вытяжки и температуры отжига.

Новизна способа и линии машинного оборудования в сравнении с вышеупомянутым патентом Великобритании заключается в тепловой обработке и в функции последнего комплекта рифленых валков, которая состоит в получении складок, сохраняющихся на пленке до исчезновения при тепловой обработке и дающих возможность для эффективной и ровной поперечной усадки. Держа низкое продольное натяжение в пленке в течение тепловой обработки (натяжение контролируется подвижными валками), пленку также подвергают усадке в максимально практически возможной степени в продольном направлении. Пределом в этом отношении являются проблемы практического изготовления, такие, как слишком низкий теплообмен между валками и пленкой.

Коэффициенты вытяжки и усадки измеряют, печатая круги на пленке в начале линии и измеряя увеличение поперечного и продольного размеров на образцах, извлеченных с разных стадий процесса.

Конечный коэффициент поперечной и продольной вытяжки был сверен с величинами, упомянутыми выше, и занесен в табл. 7. Поперечный коэффициент устанавливают регулированием взаимозацепления между рифлеными в каждой из первых пяти пар, нацепленных на почти равное взаимозацепление для каждой пары, хотя взаимозацепление между последней парой рифленых валков, которые образуют складки, используемые для усадочной обработки, несущественно для конечного коэффициента вытяжки (см. ниже).

Значение коэффициента продольной вытяжки устанавливали таким же, как коэффициент поперечной вытяжки, что вполне общепринято, регулируя относительные скорости между валками продольной вытяжки. Процент избыточной вытяжки, которая снова исчезает в течение усадки, устанавливая взаимозацеплением между последним комплектом рифленых валков. Это делается следующим образом: сначала взаимозацепление устанавливают настолько глубоким, что возникают загибы или складки также и на конечной обработанной теплом пленке, а затем взаимозацепление постепенно уменьшают в небольших приращениях как раз до величины, при которой такие загибы или складки больше не появляются на конечной пленке. Для того, чтобы измерить этот процент избыточной вытяжки, образцы с ранее упомянутыми кругами (теперь эллипсами) вырезают после процесса отжига, но перед процессом тепловой обработки. Избыточная вытяжка, выраженная как процент от конечного коэффициента вытяжки, обозначена "А" в

табл. 7.

Благодаря тому факту, что валки тепловой обработки расположены очень близко один к другому, вытягиваемая пленка не имеет другой возможности для поперечной усадки, чем возможность, обеспечиваемая присутствием продольных складок (это не совсем верно очень близко к кромкам, но верно в других отношениях). Поэтому расстояние от кромки в конечной пленке такое же, как непосредственно перед последним комплектом рифленых валков (что видно из нерегулярностей около кромок), это означает, что взаимозацепление между последним комплектом рифленых валков несущественно для конечного коэффициента вытяжки. Для каждого набора параметров (т.е. коэффициента вытяжки и температуры вытяжки, тогда как температура тепловой обработки ограничена 110°C, как упомянуто) существует пробег сравнительного испытания, в котором обходят последний комплект рифленых валков, теплообрабатывающие и охлаждающие валки. По причинам, возникающим из вышесказанного, это не требует какого-либо изменения в установке первых пяти комплектов рифленых валков, однако это требует постоянной регулировки относительных скоростей валков, вытягивающих в продольном направлении, для достижения такого же коэффициента продольной вытяжки.

Испытание образцов, результаты. Для каждого набора параметров вытяжки (коэффициент вытяжки и температура вытяжки) образцы были испытаны на разницу в толщине, возникающую из-за вытяжки рифлеными валками ("профиль" поперечного сечения пленки). Было сделано сравнение между образцами пленки, которая обошла пункты усовершенствования, и пленки, прошедшей от начала до конца весь процесс изготовления. Эти испытания включают графический анализ микрофотографий поперечного сечения: было определено и среднечисленное отклонение от средней толщины для каждого образца. Это среднечисленное отклонение выражено в процентах от средней толщины. Величины для пленок, которые "обошли", обозначены "В" в таблице 4, а величины для пленок, которые прошли от начала до конца всю линию, обозначены "С".

Табл. 7 показывает существенный рост постоянства толщины (уменьшение "профиля" поперечного сечения) при применении дополнительных стадий для каждого выбора параметров вытяжки.

В табл. 7 введены следующие пояснения:

А поперечная избыточная вытяжка в процентах от конечного коэффициента вытяжки,

В среднечисленные отклонения толщины от средней толщины пленки для пленки, изготовленной в соответствии с известными примерами, процент от средней толщины пленки,

С среднечисленные отклонения от средней толщины пленки в случае применения дополнительных усовершенствованных стадий, процент от средней толщины пленки.

Одинаковые коэффициенты вытяжки в обоих направлениях.

Формула изобретения:

1. Способ получения многослойного полимерного материала высокой прочности, включающий экструзию с раздувом трехслойной рукавной пленки, содержащей внутренний армирующий слой фибриллярной структуры и два наружных слоя из термопласта, раскрой полученной заготовки по спирали под углом 10 - 80° к образующей, сборку многослойного пакета из слоев с пересекающимися направлениями фибриллярных структур, последовательную вытяжку пакета как в продольном, так и в поперечном направлениях до конечного коэффициента вытяжки в пределах от 1,25 до 1,50 при 15-60°C, причем поперечную вытяжку осуществляют путем пропускания между вальками с взаимозацепляющимися канавками, отличающийся тем, что вытяжку в поперечном направлении осуществляют в пределах от 1,11 до 2,05 указанного конечного коэффициента вытяжки в поперечном направлении, с образованием рифленой конфигурации посредством вальков с взаимозацепляющимися канавками, выдерживающейся до получения степени рифлености, соответствующей избыточному коэффициенту вытяжки, после чего пакет с рифленой конфигурацией подают на нагретую гладкую поверхность и пакет нагревают до 110°C и выдерживают при этой температуре до исчезновения рифления.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в процессе последней стадии вытяжки в поперечном направлении обеспечивают возможность продольного сжатия пакета.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве нагретой поверхности используют горячий валик.

4. Способ по п. 1, отличающийся тем, что пузырьки воздуха, заключенные между пакетом и нагретой поверхностью в виде горячего валика, удаляют выдавливанием при скольжении пакета вдоль поверхности нагретого валика.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что

пакет подвергают кратковременной вибрации, при этом пакет контактирует с поверхностью нагретого валика.

6. Устройство для изготовления листового материала высокой прочности, содержащее приспособление для получения слоистого материала, приспособление для растягивания слоистого материала в продольном направлении, приспособление для растягивания слоистого материала в поперечном направлении, выполненное в виде по меньшей мере одной пары смонтированных с возможностью взаимозацепления желобчатых роликов для создания давления к поверхности слоистого материала по продольным линиям и придания ему волнистой конфигурации со складками и подающее средство для слоистого материала, выполненное в виде по меньшей мере одного валика, отличающееся тем, что устройство снабжено приспособлением для термообработки двухосноориентированного слоистого материала при обеспечении его усадки в по меньшей мере поперечном направлении, выполненным в виде, по меньшей мере одного нагретого валика, а подающее средство расположено между последней парой желобчатых роликов и нагретым валиком вблизи них для ввода слоистого материала с продольными складками на нагретый валик.

7. Устройство по п. 6, отличающееся тем, что один из вальков подающего средства установлен с возможностью взаимодействия с нагретым валиком для отжима пузырьков воздуха между слоистым материалом и поверхностью нагретого валика при обеспечении возможности скольжения слоистого материала по поверхности нагретого валика.

8. Устройство по п. 7, отличающееся тем, что оно снабжено приспособлением для вибрации валика подающего средства, взаимодействующего с нагретым валиком, относительно нагретого валика.

45

50

55

60

Таблица 1

Образец	Примечание	ПП-сополимер, %	Истинный ПП, %	Примешан ЭПР, %	Истинный ЭПР	Примешан ПЭ высокомолекулярной соевой плотности, %	Истинный ПЭ, %	Конечный коэффициент растяжения (после усадки, если была усадка)		Т-ра отжига, °С	Коэффициент усадки		Соответствующий коэффициент избыточной вытяжки CD, %
								MD	CD		MD	CD	
a*		90	72	10	19	0	9	1.50:1	1.50:1	(35)	20	16	19
b		90	72	10	19	0	9	1.38:1	1.38:1	80			
c*		75	60	10	17	15	23	1.44:1	1.56:1	(35)			
d		75	60	10	17	15	23	1.44:1	1.36:1	80	16	12	14
e*		65	52	10	16	25	32	1.46:1	1.54:1	(35)			
F		65	52	10	16	25	32	1.36:1	1.36:1	80	16	15	18
g*		45	36	10	14	45	50	1.34:1	1.44:1	(35)			
h		45	36	10	14	45	50	1.34:1	1.44:1	80	18	21	27
i*	4 слойн.	45	36	10	14	45	50	1.60:1	1.60:1	(35)			
j	4 слойн.	45	36	10	14	45	50	1.42:1	1.44:1	80	18	16	19
K	45° зерн	65	52	10	16	25	32	1.64:1	1.64:1	(35)			
L	45° зерн	65	52	10	16	25	32	1.46:1	1.40:1	80	18	16	19
m		65	52	10	16	25	32	1.60:1	1.50:1	50	8	9.6	10.6
n		65	52	10	16	25	32	1.56:1	1.46:1	60	12	11	12
o		65	52	10	16	25	32	1.40:1	1.40:1	70	16	14.6	16.8
p*	CLLDPE	80	64	0	8	LLDPE 20	28	1.56:1	1.50:1	(35)			
q	CLLDPE	80	64	0	8	LLDPE 20	28	1.40:1	1.40:1	80	16	12.5	14.3
r		65	52	10	16	25	32	1.40:1	1.40:1	80	16	3	3
								пример-но	пример-но		пример-но	пример-но	

Таблица 2

Образец	Вес	Предел текучести, Ньютон		Энергия при разрыве, Ньютон		Предел прочности при растяжении в Ньютонах		Удлинение при разрыве, %		Изменение средней толщины, %
		MD	CD	MD	CD	MD	CD	MD	CD	
a*	71	27	12	14.9	8.9	89	67	554	421	+/-30%
b	82	36	26	15.9	10.1	85	55	563	538	
c*	76	34	14	17.8	10.9	98	71	596	507	
d	87	36	26	18.8	13.5	87	63	637	641	
e*	80	32	12	21.0	7.3	104	54	706	410	+/-21%
f	98	39	28	17.9	14.7	84	65	636	686	
g*	74	27	14	15.8	8.5	83	57	585	467	
h	89	26	27	13.3	7.3	52	50	450	391	
c*	96	39	19	23.1	12.7	125	80	658	497	+/-26%
к*	120	42	33	26.1	14.1	114	78	756	533	
e	67	29	9	12.2	6.0	80	49	502	392	
m	88	33	25	20.5	12.2	86	61	780	588	
n	75	31	16	14.5	8.0	81	51	577	470	+/-24%
o	79	31	19	19.9	9.9	98	54	699	543	
p*	92	33	23	18.2	10.6	83	53	703	588	
q	83	40	20	19.8	11.8	120	86	541	422	
r	100	49	38	14.8	12.3	95	77	439	448	+/-22%
	примерно 100	33	32	18.0	10.7	77	62	744	478	

MD – продольное направление; CD – поперечное направление

Таблица 3

№ кода пленки	Состав (композиция)		
	Внутренний слой (для улучшения расслоения) 10% об- щего	Средний слой 75% общего	Внешний слой (для сварки) 15% общего
R402	70% "Даулекс 2045" 30% "Нордел 1500"	80% "Хостален 1022" 20% "Даулекс 2045"	100% "Даулекс 2045"
R404	"	80% "Новолен 1300Е" 20% "Даулекс 2045"	"
R407	"	35% "Хостален 9255" 35% "Хостален 1022" 30% "Даулекс 2045"	"
R414	"	50% "Хостален 1022" 20% "Хостален 9255" 20% "Даулекс 2045" 10% "Нордел 1500"	70% "Хостален 1022" 30% "Нордел 1500"
R417	"	50% "Новолен 1300Е" 20% "Хостален 1022" 20% "Даулекс 2045" 10% "Нордел 1500"	"
R419	"	50% "Хостален 1050" 20% "Хостален 9255" 20% "Даулекс 2045" 10% "Нордел 1500"	"
R420	"	"	100% "Даулекс 2045"
R421	"	60% "Хостален 1022" 20% "Хостален 9255" 20% "EVA"	"
R422	"	50% "Хостален 1022" 20% "Хостален 9255" 20% "Даулекс 2045" 10% "Нордел 1500"	"

Полиэтилен малой плотности (200 мкм)

Таблица 4

№ кода пленки	Направл. слоя пленки, градусы	Вес пленки, г/м ²	Уд. прочно- сть, г	Прочность к раздиру по Эльмендорфу (разрыв 43 мм)			Прочность на прокол по Бичу. Джоули		Кoeffици- ент избыточ- ной вытяжки CD, %
				MD	CD	45°	MD	CD	
R402	30 45	75 75	500-800 600-800	2160+ 1480	1070 1100	1340 920	11.0 14.2	9.4 13.3	15 17
R404	30 45	71 74	600-700 600-800	2910+ 2790+	1450 1830	1770+ 1280+	6.4 9.9	9.1 13.8	18 19
R407	30 45	78 85	400-700 400-600	1620 3030+	1870 2110	2400+ 2270+	11.1 7.9	7.0 7.5	25 28
R4414	30 45 60	79 73 71	600-900 600-800 600-800	1410 1460 1660	1430 1400 2750+	2210 990 1050	13.7 11.9 10.3 (среднее MD и CD)	11.9 12.4 10.3 (среднее MD и CD)	19 21 (среднее MD и CD)
R417	30 45 60	77 82 80	600-900 800-900 800-900	1280 1990 1780	1250 1460 2490+	2040+ 750 650	11.9 13.3 12.1	12.6 14.0 13.6	21 22 27
R419	30 45	74 71	500-700 500-800	1670 2020	1520 1120	2050 1360	10.2 11.3	8.5 10.5	18 21
R420	45	75	500-800	2450	1620	1850	8.7	7.4	21
R421	45	77	700-900	500	2190+	800	12.9	9.9	20
R422	45	84	700-900	2460+	1420	2160+	13.6	10.2	22
		184	500-600	840	1300	1700	5.0 (среднее MD и CD)		

+ = выше чем... и указывает на то, что одно или более одиночных испытаний превышало максимум устройства
MD – продольное направление; CD – поперечное направление

Таблица 5

№ кода плен- ки	Композиция			Вес плен- ки, г/см ²	Прочность на раздир по Эльмендорфу		
	Внутр. слой для улучш. наплаивания 10% от общего	Средний слой 75% от общего	Внешний слой (для улучше- ния сва- ривания) 15% от общего		MD	CD	45°
R1	70% "Даулекс 2045"	50% "Хостален 9255"	100% "Даулекс 2045"	74	2020+	2360+	1350
	30% "Нордел 1500"	50% "Даулекс 2045"					
R2	"	70% "Хостален 9255" 30% "Даулекс 2045"	"	73	3200+	3000+	2220+

+ = больше чем ... и указывает на то, что одно или более одиночных испытаний превзошло максимум устройства.

RU 2072919 C1

RU 2072919 C1

Таблица 6

№ кода пленки	Прочность на прокол по Би- чу, Джоули			Предел текучести при натя- жении, Н/мм ²			Конечное разрывное натяже- ние, Н/мм ²			Удельное удлинение при раз- рывании, %			Кэффи- циент избыточ- ной вы- тяжки CD, %
	MD	CD	45°	MD	CD	45°	MD	CD	45°	MD	CD	45°	
R1	10.4	13.1	12.2	150 мм/мин	150 мм/мин	150 мм/мин	51.8	43.9	30.0	603	536	408	36
				19.5 15 мм/мин	19.3 15 мм/мин	20.3 15 мм/мин							
R2	4.5	6.3	6.7	150 мм/мин	150 мм/мин	150 мм/мин	49.7	48.5	26.9	536	540	324	29
				20.3 15 мм/мин	19.7 15 мм/мин	21.6 15 мм/мин							

Таблица 7

	Коэффициент вытяжки 1,2:1	Коэффициент вытяжки 1,35:1	Коэффициент вытяжки 1,9:1
Температура вытяжки 15°	A=59% B=26% C=11%	A=102% B=30% C=70%	—
Температура вытяжки 40°	A=41% B=20% C=11%	A=52% B=22% C=12%	—
Температура вытяжки 60°	A=21% B=17% C=13%	A=26% B=18% C=13%	A=47% B=26% C=14%

