

Схема роторной линии для ротационного формования. 1 — стол для поворота роторов; 2 — центрифуги для вращения роторов; 3 — форма; 4 — вилка формодержателя; 5 — двухсекционная камера нагрева; 6 — камера охлаждения; 7 — система нагрева воздуха; 8 — система охлаждения. А — позиция «загрузка — выгрузка»; Б, В — позиции «нагрев»; Г — позиция «охлаждение».

Размещение приводов вращения со стороны позиции «загрузка — выгрузка» на поворотных рычагах и их взаимодействие с соответствующими валами центрифуг с помощью бесконечного гибкого органа позволяет не устанавливать двигатели непосредственно на центрифугах, что сокращает их общее количество. Отпадает необходимость в токосъемной колонке, упрощается конструкция центрифуг и уменьшаются габариты машины.

С целью повышения надежности и упрощения конструкции, а также удобства регулирования передаточного

отношения применен фрикционный вариатор. На каждом из четырех формодержателей возможна установка двух форм.

Техническая характеристика роторной линии для ротационного формования типа 0837-11: количество форм в формодержателе — 2; общее количество форм — 8; максимальные размеры устанавливаемых форм (при одноместном или двухместном формодержателе): длина — 2400 или 2000 мм соответственно, диаметр описанной окружности — 1300 мм; производительность — до 200 кг/ч (3—6 изделий/ч); количество технологических позиций — 4; скорость вращения форм вокруг горизонтальной оси — от 8 до 16 об/мин (бесступенчатая регулировка), вокруг собственной перпендикулярной оси — от 2 до 4 об./мин; скорость вращения транспортного ротора — 0,66 об./мин; суммарная мгновенная мощность — 369,9 кВт; габаритные размеры: длина — 11 560 мм, ширина — 7100 мм, высота — 5930 мм.

Линия предназначена для изготовления топливных баков тракторов, контейнеров для перевозки химических продуктов, резервуаров опрыскивателей и других крупногабаритных изделий из порошкообразного полиэтилена низкой и высокой плотности методом ротационного формования.

Литература

1. Клейман С. Я. и др. В сб.: Новые материалы и технологические процессы в тракторном и сельскохозяйственном машиностроении. М., ЦНИИТЭИтракторсельхозмаш, 1978, вып. 9, с. 24.
2. Клейман С. Я. и др. Промышленная установка для производства полиэтиленовых резервуаров объемом 320 л методом ротационного формования. Экспресс-информация. Сер. «Технология тракторного и сельскохозяйственного машиностроения», М., ЦНИИТЭИтракторсельхозмаш, 1982, вып. 21, с. 4.

УДК 678.743.4-278:54.116

### Применение полимерных мембран на основе фторопластов для разделения газовых смесей, содержащих агрессивные компоненты

С. И. СЕМЕНОВА, Д. М. АМИРХАНОВ, П. А. ВДОВИН, А. А. КОТЕНКО, К. В. ПЛАТОНОВ, М. Н. ТУЛЬСКИЙ, В. Г. КАРАЧЕВЦЕВ

Для разделения газовых смесей, содержащих агрессивные компоненты, в частности F<sub>2</sub> и HF, перспективно применение полимерных мембран. При выборе полимерного материала для изготовления мембран необходимо знать стойкость полимера к действию агрессивных сред, а также изменение его физико-химических и механических свойств в процессе эксплуатации.

Сополимеры на основе фторопластов относятся к числу полимеров с наибольшей химической стойкостью. В связи с этим представляло интерес исследовать изменение их физико-химических, механических и массообменных свойств в среде F<sub>2</sub> и HF.

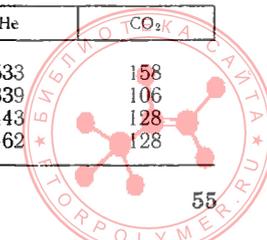
В качестве объектов исследования использовали фторопласты марок Ф-2М, Ф-42Л (ГОСТ 25428—82) и Ф-26 (ТУ 6-05-1706—80). Фторопласты растворяли в ацетоне и полученные растворы 7 %-ной концентрации фильтровали через микрофильтры фирмы «Gelman» (США) с радиусом пор ≈ 0,2 мкм под давлением 0,5—1,0 МПа. Фильтрат в чашках Петри помещали в экс-

катор, в который вводили воздух под избыточным давлением ≈ 200—300 Па. Для удаления пыли из воздуха применяли фторопластовые микрофильтры с диаметром пор 0,2 мкм. Для отвода испарившегося растворителя в эксикаторе была смонтирована отводная трубка. Получаемые пленки в форме дисков диаметром ≈ 100 мм и толщиной ≈ 25—40 мкм предварительно вакуумировали для наиболее полного удаления растворителя.

Образцы выдерживали в среде F<sub>2</sub> и смеси F<sub>2</sub>+HF в соотношении 50:50 (по объему) в течение различного времени при давлении газовой фазы 0,05 МПа. ИК-спектры полимеров снимали на ИК-спектрометре ИФС-45 в области 1800—3600 см<sup>-1</sup>. Физико-механические свойства фторопластов определяли по ГОСТ 14236—81 на испытательной машине «Instvon» с погрешностью ± 1 %. Толщину образцов измеряли оптиметром ИВК-3 (ГОСТ 5405—75) с точностью ± 1 мкм. Структуру фторопластов исследовали рентгеновским методом на аппарате ДРОН-УМ1 с использованием CuK<sub>α</sub>-

Таблица 1. Газопроницаемость образцов фторопластов, выдержанных в среде F<sub>2</sub>

Время выдержки, сут	Газопроницаемость · 10 <sup>10</sup> , см <sup>3</sup> · см / см <sup>2</sup> · с · МПа			
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	He	CO <sub>2</sub> (КА)
0	19	36	533	158
7	11	21	339	106
21	10	20	443	128
28	7	22	462	128



излучения, отфильтрованного Ni-фильтром. Газоразделительные свойства пленок оценивали волюмометрическим методом.

Установлено, что при выдержке фторопластов в агрессивных средах снижается их проницаемость по отношению к N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и He (табл. 1). С целью объяснения этого факта были исследованы спектральные характеристики фторопластов. В ИК-спектре образца Ф-2М после его выдержки в среде F<sub>2</sub> появляются полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-групп (при 3590 см<sup>-1</sup>) и —С=О-групп (при 1750 см<sup>-1</sup>). Количество —С=О-групп возрастает с увеличением продолжительности выдержки до 14 сут. Содержание ОН-групп достигает максимума после 7 сут выдержки, а затем заметно уменьшается. У всех ОН-групп отсутствуют сильные водородные связи типа ОН...ОН. Других существенных изменений в структуре образца Ф-2М не обнаружено. При выдержке этого образца в смеси F<sub>2</sub>+HF в течение 14 сут полоса поглощения при 3590 см<sup>-1</sup>, характерная для ОН-групп, в его ИК-спектре полностью исчезает. Полоса поглощения в области валентных колебаний С=О-групп имеет наибольшую интенсивность у всех образцов Ф-2М, при этом максимум поглощения смещается до 1700 см<sup>-1</sup>.

При выдержке образца Ф-26 в среде F<sub>2</sub> в его ИК-спектре также появляются полосы поглощения в области валентных колебаний ОН-групп (при 3590 см<sup>-1</sup>), содержание которых в этом образце изменяется в процессе испытания так же, как и в образце Ф-2М. После

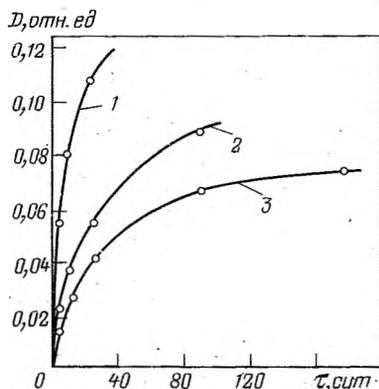


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ( $D = \ln I/I_0$ ), определенной по высоте пика поглощения в области валентных колебаний —С=О-групп, от времени выдержки фторопластов Ф-26 (1), Ф-2М (2) и Ф-42Л (3) в агрессивных средах.

7 сут выдержки количество —С=О-групп в образце Ф-26 несколько уменьшается. Сильные водородные связи типа ОН...ОН у всех гидроксильных групп этого образца отсутствуют.

С увеличением времени выдержки образца Ф-42Л в среде F<sub>2</sub> в нем резко возрастает количество как ОН-, так и —С=О-групп. Через 14 сут выдержки основная часть гидроксильных групп уже соединена водородными связями типа ОН...ОН. Полоса поглощения, характерная для —С=О-группы, также расширяется, что свидетельствует об образовании у этой группы водородной связи. Кроме того, появляются полосы поглощения в области валентных колебаний алифатических СН-групп (при 2850—2950 см<sup>-1</sup>). При выдержке образца Ф-42Л в смеси F<sub>2</sub>+HF в его ИК-спектре резко возрастает интенсивность поглощения в области валентных колебаний —С=О- и алифатических СН-групп по сравнению с интенсивностью поглощения в этой области в спектре того же образца, выдержанного в среде F<sub>2</sub>, а содержание ОН-групп в этих образцах практически одинаково.

Таблица 2. Физико-механические свойства исследованных образцов фторопластов до и после выдержки в агрессивных средах

Полимер	Прочность при разрыве, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль упругости при растяжении, МПа
<b>Ф2М</b>				
до выдержки	58,0	612	2,96	3530
после выдержки	24,4	12,3	2,63	978
отклонение от исходного значения, %	-57,9	-98	-11,1	-72,3
<b>Ф26</b>				
до выдержки	20,5	6	518	600
после выдержки	16,9	6,3	549	714
отклонение от исходного значения, %	-17,6	+5	+6	+9
<b>Ф42Л</b>				
до выдержки	26,5	15	430	7970
после выдержки	22,1	18,2	427	6820
отклонение от исходного значения, %	-16,6	+21,3	-0,7	-14,4

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в исследованных образцах фторопластов при их выдержке в агрессивных средах протекают процессы окисления и деструкции, очевидно, под действием кислорода воздуха с образованием —С=О- и ОН-групп. Наиболее интенсивное поглощение в области валентных колебаний этих групп наблюдается для образцов Ф-2М и Ф-26, несколько меньшее — для образца Ф-42Л с максимальным содержанием фтора. Оценить изменение количества фтора в полимере после его выдержки в агрессивной среде методом ИК-спектроскопии невозможно вследствие интенсивного поглощения в области валентных колебаний С—F-групп у исходных образцов. Следует отметить, что зависимость оптической плотности, определенной по высоте пика поглощения в области валентных колебаний —С=О-групп, от времени выдержки фторопластов в агрессивных средах имеет монотонный характер (рис. 1).

Изменения в структуре полимеров при выдержке в агрессивных средах отражаются на их физико-механических свойствах. С целью облегчения анализа экспериментальных данных значения основных физико-

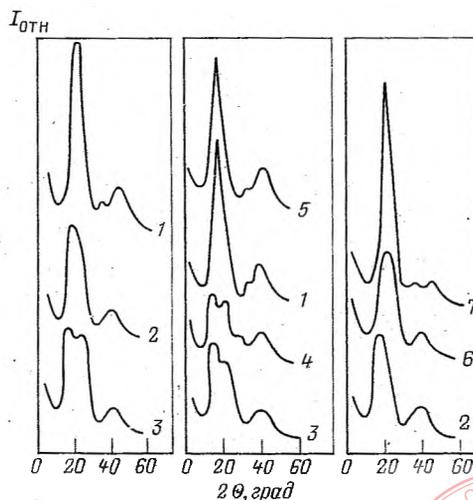


Рис. 2. Дифрактограммы исходных образцов фторопластов Ф-42Л (1), Ф-2М (2) и Ф-26 (3), образцов Ф-26 и Ф-42Л после выдержки в среде F<sub>2</sub> в течение 28 (4) и 14 сут (5) соответственно и образца Ф-2М после выдержки в среде F<sub>2</sub> (6) и смеси F<sub>2</sub>+HF (7) в течение 7 сут.

механических показателей для каждого из образцов были усреднены по числу проведенных измерений. Результаты измерения этих показателей образцов, выдержанных в агрессивных средах в течение 7, 14 и 28 сут, также были усреднены и сопоставлены со значениями исходных показателей образцов (табл. 2). Анализ полученных данных показал, что при выдержке в агрессивных средах в наибольшей степени снижаются физико-механические характеристики Ф-2М, более стабильными свойствами обладают Ф-26 и Ф-42Л, причем исходный Ф-42Л имеет лучшие свойства, чем Ф-26.

При деструкции фторопластов изменяется и их надмолекулярная структура. На дифрактограммах фторированных образцов (рис. 2) видно, что исходная структура фторопластов Ф-42Л, Ф-26 и Ф-2М различается вследствие разного состава сополимеров. Выдержка фторопластов в среде  $F_2$  в течение 7, 14 и 28 сут

практически не влияет на их кристаллическую структуру. В то же время при выдержке фторопластов в смеси  $F_2 + HF$  ( $HF$  способен пластифицировать полимер) значительно возрастает интенсивность рефлекса при  $2\theta \approx 19-20^\circ$ . Поскольку известно, что у поливинилдифторида  $\beta$ -модификации наиболее интенсивный дифракционный рефлекс наблюдается при  $2\theta \approx 20^\circ$ , можно сделать вывод о повышении в этих условиях степени кристалличности полимера.

Таким образом, из исследованных фторопластов наибольшей стабильностью свойств при выдержке в агрессивных средах, содержащих смесь  $F_2 + HF$ , обладает Ф-42Л, что может быть связано с большей степенью упорядоченности его структуры.

Авторы благодарят за помощь в работе Жаркова В. В., Кагана Г. Н. и Помещикова И. К.

УДК 678.742.2-134.442.2.004 3:664

## Модифицированные винилацетатом полимерные упаковочные материалы для пищевой промышленности (обзор)

Ж. С. АРУТЮНЯН, Н. Б. ТАВАКАЛЯН

Постоянно возрастающий спрос на полимерные упаковочные материалы стимулирует развитие их производства. В наибольшей степени увеличивается объем производства и продажи пластических масс, используемых для упаковки пищевых продуктов. Среди материалов, применяемых для упаковки пищевых продуктов, одно из первых мест на мировом рынке занимает полиэтилен. Примерно 80 % об общего объема полимеров, выпускаемых для упаковки, приходится на долю крупнотоннажных полимеров (полиолефинов, поливинилхлорида, полистирола). Широкое распространение получили упаковочные материалы на основе полиолефинов и полистирольных пластики [1].

Для упаковки пищевых продуктов перспективны материалы на основе поливинилацетатных пластики. Для изготовления упаковки в пищевой промышленности широко используют клеи на основе поливинилацетата. Благодаря хорошей глянцевой поверхности и уплотняющей способности целлофан, покрытый винилацетатным лаком, применяют для упаковки хрустящего картофеля, закусок, суповых концентратов, хлебобулочных изделий, а также в качестве наружной упаковки картонных коробок [2]. Одно- и многослойные упаковочные материалы изготавливают из сополимеров этилена с винилацетатом (СЭВА). Такие сополимеры с низким содержанием винилацетата близки по свойствам к полиэтилену высокого давления (ПЭВД), но отличаются от него более низкой температурой плавления, высокой прозрачностью и эластичностью. Эти сополимеры можно получать на установках по синтезу ПЭВД, поэтому в ряде стран, в которых увеличивается спрос на СЭВА, предприятия, изготавливающие полиэтилен, переходят на выпуск сополимера. Так, если в 1985 г. объем производства сополимеров, содержащих < 50 % винилацетата, в странах Западной Европы составлял 112 тыс. т, то к 1995 г. он должен возрасти до 168 тыс. т [3]. Зарубежные фирмы постоянно изменяют ассортимент СЭВА в зависимости от предъявляемых требований. СЭВА с содержанием винилацетата 1,6—6 % используют вместо картона для упаковки замороженных цыплят и овощей, а также для изготовления мешков для льда [4]. Для получения пленок с повышенной стойкостью к действию низких температур, предназначенных для герметичной упаков-

ки замороженных пищевых продуктов, применяют сополимеры с содержанием винилацетата 7—15 и 11—13 %, показатель текучести расплава которых составляет 0,2—0,9 и 0,3—0,4 г/10 мин соответственно [5]. Для увеличения срока хранения свежих овощей и фруктов их упаковывают в пленку из сополимера, содержащего 5—30 % винилацетата [6].

Наряду с СЭВА широко используют омыленные продукты — сополимеры этилена с виниловым спиртом (СЭВА-ОН), обладающие высокой прозрачностью, блестящей поверхностью и низкой газонепроницаемостью, в частности по отношению к  $O_2$  и  $CO_2$ . Такие сополимеры пригодны для упаковки мяса, рыбы и готовой пищи [7, 8]. В 1990 г. мировой объем потребления СЭВА-ОН составил 40 тыс. т/год [9]. Материалы на основе СЭВА-ОН можно применять для упаковки различных пищевых продуктов [10—12].

Однослойные полимерные пленки используют, как правило, в качестве одноразовых упаковок пищевых продуктов. Для обеспечения возможности длительного хранения продуктов с сохранением их вкусовых и питательных качеств необходим правильный выбор упаковочного материала с учетом воздействия внешних физических, химических и биохимических факторов. В связи с этим целесообразно применение комбинированных, дублированных многослойных материалов, содержащих в качестве одного из слоев СЭВА или СЭВА-ОН [13—19]. Использование таких пленок позволяет выбрать оптимальную комбинацию материалов, отвечающую требованиям к упаковке конкретного продукта. Например, трехслойная пленка на основе СЭВА, отличающаяся повышенной прочностью при проколе, пригодна для упаковки мяса и сыра [20]. СЭВА со степенью омыления  $\geq 90$  % применяют в качестве одного из слоев в свето- и газонепроницаемых пленках [21, 22]. Легко открываемая герметичная упаковка для пищевых продуктов состоит из газонепроницаемого слоя (металлическая фольга, СЭВА-ОН, целлофан), соединенного с термосвариваемым слоем (полиэтилен, СЭВА) [23].

На основе СЭВА-ОН разработан ряд смол с повышенной в 3—5 раз газонепроницаемостью по сравнению с другими смолами на аналогичной основе, пригодных для упаковки сезонных продуктов и их хранения в течение 1 года [24]. Использование СЭВА-ОН с содержанием этилена 20—30 % для изготовления соэкструзией гибких пленок и пленок, способных к глубокой вытяжке, значительно снижает их проницаемость по отношению к газам и ароматическим веществам [25]. СЭВА-ОН, содержащий 27 % этилена, обладает повышенной газонепроницаемостью при относительной влажности воздуха 65—85 % [26].

Из полимеров на основе винилацетата для упаковки

