

**С. И. Вольфсон, Р. М. Гарипов, Н. А. Охотина,
Л. Ю. Закирова, А. А. Ефремова**

БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ

Ключевые слова: упаковочные материалы, барьерные свойства, нанокompозиты.

Предоставлена информация по барьерным свойствам многослойных упаковочных пленок.

Keywords: packading materials, barrier properties, nanocomposites.

Provided information on the barrier properties of multilayer packaging films.

В настоящее время продуктовая упаковка должна отвечать определенному комплексу требований [1, 2]. Одна из первостепенных функций упаковки - защитная. Она предъявляет к упаковке требования по обеспечению необходимых показателей теплостойкости, морозостойкости, герметичности, коррозионной и химической стойкости, защиты от пыли, сохранения массы, стабильности формы, долговечности, ударной прочности, прочности при сжатии и разрыве, способности к амортизации ударов. При этом упаковка должна быть безопасной, экономичной, технологичной, экологичной, эстетичной, информативной и т.д. Экономичность предусматривает не только экономию материалов, но и экономию транспортной и складской площади и пространства, минимум технологических затрат [1, 2].

Многим из этих требований в значительной степени отвечает упаковка из полимерной пленки, которая вытесняет на рынке многие другие виды упаковки [1-4]. В мире в настоящее время производится около 100 млн. тонн полимерных пленок, из них более 60 % используется для упаковки. РФ производит около 800 тыс. тонн полимерных пленок, в то время как внутренний рынок пленок оценивается в 1,2 млн. тонн. Дефицит покрывается за счет импорта пленки [5].

Несмотря на ряд преимуществ полимерной пленки, в настоящее время нет ни одного полимерного материала, который соединил бы в себе требования, описанные выше. Поэтому все шире используется подход, связанный с комбинацией двух или нескольких типов материалов, для того чтобы создать конечный продукт, который, суммируя различные дополнительные качества, в целом соответствовал бы требуемым характеристикам [3-5].

Таковыми материалами являются многослойные пленки. Возможности сочетаний самых различных по своим характеристикам отдельных слоев в многослойных пленках практически неисчерпаемы. При этом свойства упаковки можно серьезно изменить, варьируя общую толщину материала, толщину отдельных слоев и порядок их расположения в структуре комбинированного материала. Кроме того, отдельные слои в многослойных пленках можно модифицировать специальными добавками.

Производство многослойных пленок в РФ составляет не более 25% от потребности рынка. В 2010 году в Россию было импортировано 37,8 тыс. тонн многослойных пленок [6].

Особое место среди многослойных пленок занимают барьерные пленки [1-6]. Благодаря подбору состава и толщины слоев можно получить пленки, пропускающие одни виды химических веществ и не пропускающие другие (влаги, кислород, углекислый газ) [3-4]. Прекращение или ограничение проникновения через пленку кислорода и влаги значительно тормозит биохимические процессы внутри упаковки. Это позволяет многократно повысить длительность хранения продуктов питания и медицинских препаратов, максимально сохранить их первоначальные качества, уменьшить или исключить введение различных консервантов [1, 3, 4]. В настоящее время все больше говорят о создании «вечной упаковки» на базе разработки многослойных барьерных пленок.

Барьерные покрытия широко применяются в упаковочных материалах для предотвращения прохождения молекулы или композиции проникающего вещества, особенно для предотвращения контакта между содержимым упаковки и проникающим веществом. Улучшение барьерных свойств является важной задачей для изготовителей пленок, продаваемых для защиты продуктов, таких как продукты питания, косметика, сельскохозяйственные химикаты и фармацевтические препараты.

Вредные проникающие химикаты, включают кислород, углекислый газ, водяной пар, ароматические и алифатические углеводороды, промышленные дым, пестициды и прочие токсичные вещества, загрязняющие воздух и окружающую среду. Для защиты от проникающих химикатов желательно применение типичных термопластичных материалов, потому что они недороги, однако пластики являются проницаемыми для кислорода до такой степени, что количество проникающего кислорода намного выше, чем в случае металлического или стеклянного материала. Стеклянная и металлическая упаковки, используемые в производстве баночных и бутылочных консервов, и фольгированная бумага для упаковки суповых смесей и сухих закусок обладают практически нулевой проницаемостью для кислорода.

Барьерные покрытия могут также служить для удерживания газа внутри упаковки, например, газа, применяемого для модифицированных атмосферных упаковок, или гелия, удерживаемого внутри воздушных шаров; для удерживания влаги внутри упаковки так, чтобы содержимое не обезвожива-

лось; для удерживания запаха внутри упаковки, когда запахи могут быть дорогостоящими компонентами. Во всех этих случаях барьер сохраняет упакованное содержимое.

Барьерные свойства определяются структурой и составом материала. Характер структуры, т.е. кристаллическая или аморфная природа материала, присутствие слоев или покрытий, может влиять на барьерные свойства. Барьерные свойства многих материалов можно увеличить посредством применения жидкокристаллической или самоупорядоченной молекулярной технологии, посредством аксиально ориентированных материалов, таких как пленка из этилена и винилового спирта, или посредством биаксиально ориентированных нейлоновых пленок и посредством применения других полезных структур. Внутренняя полимерная структура может быть кристаллической или упорядоченной до известной степени для увеличения сопротивления проницаемости проникающего вещества.

Можно выбирать для пластичных или бумажных упаковочных покрытий материал, который предотвращает поглощение проникающего вещества барьерной поверхностью, и можно выбирать материал для предотвращения переноса проникающего вещества через барьер. Как правило, проницаемость зависит от концентрации и температуры. Проницаемость также является функцией давления, когда существует градиент между атмосферным давлением и структурой, окруженной покрывающей пленкой, и т.д., например, воздушные шары (положительное давление) и вакуумная упаковка (отрицательное давление).

Полагают, что проницаемость через полимерное покрытие является многоступенчатым явлением [7]. Прежде всего, за столкновением молекул проникающего вещества, такого как кислород, с полимером следует их сорбция в полимер. Проникающее вещество мигрирует через полимерную матрицу вдоль случайной траектории, и, в конце концов, проникающее вещество выделяется из полимера. Процесс достигает равновесия (химическая концентрация и давления) на обеих сторонах покрытия. Проникающая способность типичной молекулы через упаковочную пленку является функцией скорости диффузии и растворимости молекулы. Скорость диффузии показывает, как быстро происходит перенос молекулы через пленку.

Растворимость относится к концентрации или общему количеству проникающего вещества, которое может присутствовать в пленке. Диффузия и растворимость являются важными мерами для характеристик барьерного покрытия. Перенос паров через упаковочные пленки может происходить посредством капиллярного течения или активированной диффузии. Капиллярное течение включает проникновение небольших молекул через отверстия малого диаметра или микроскопические каналы пористой среды, которая, как правило, является нежелательной особенностью барьерного покрытия. Активированная диффузия вызывает диффузию через пленку за счет градиента концентрации и выделение из поперечной поверхности при более низкой кон-

центрации. Несколько факторов определяют способность молекулы проникающего вещества проникать через барьерное покрытие, включая размер, форму и химическую природу проникающего вещества, физические и химические свойства полимера и взаимодействия между проникающим веществом и полимером.

Известны различные прозрачные пластичные материалы, обладающие неудовлетворительными газобарьерными свойствами. Пленки, состоящие из термопластичной смолы, ориентированные пленки из полипропилена, полиэфира, полиамида или тому подобного, обычно обладают превосходными механическими свойствами, теплостойкостью, прозрачностью и т.п. и широко применяются в качестве упаковочных материалов. Однако когда эти пленки применяются для упаковки продуктов питания или других товаров, они являются неудовлетворительными в плане высоких барьерных требований к кислороду и другим газам.

Типичные барьерные материалы представляют собой однократный слой полимера, двойной слой совместно экструдированной или ламинированной полимерной пленки, покрытую однослойную или двухслойную либо многослойную пленку, обладающую одним или несколькими покрытиями на поверхности или обеих поверхностях.

Наиболее широко применяемыми барьерными полимерами для упаковки продуктов питания являются сополимеры этилена и винилового спирта (EVON), сополимеры этилена и винилацетата (EVA) и тройные сополимеры поливинилиденхлорида (PVDC).

Сополимерные смолы EVON, различающиеся по содержанию этиленовых звеньев, являются доступными в широком разнообразии сортов. Использование EVON в производстве упаковочных пленок по сравнению с полиэтиленом (ПЭ) позволяет увеличить барьерные свойства к газам, отдушкам и растворителям. Смолы EVON обычно применяются посредством совместной экструзии или ламинирования с полиолефинами, такими как полиэтилен и полипропилен, в качестве структурных и/или уплотняющих слоев, и с нейлоном, полиэтилентерефталатом (PET), полимолочной кислотой (PLA) или полигидроксикапролатом (PHA) в качестве структурных слоев.

Сополимеры PVDC имеют хорошую стойкость к проникновению газов, отдушек, ароматов и растворителей. Эмульсии PVDC наносятся в виде ротационных глубоких покрытий микронной толщины на различные основные пленочные структуры, такие как PET, нейлон, полипропилен, PLA и др.

Коммерчески доступны умеренные барьерные полимерные материалы, такие как пленки из монослойного PET, полиметилпентена и поливинилхлорида (PVC).

Относительная эффективность барьерных свойств полимеров, применяемых в упаковках, представлена на рис. 1.

Другие барьерные технологии включают металлизацию с помощью тонких покрытий алюми-

ния на различных основных пленочных структурах с применением вакуумного отложения.

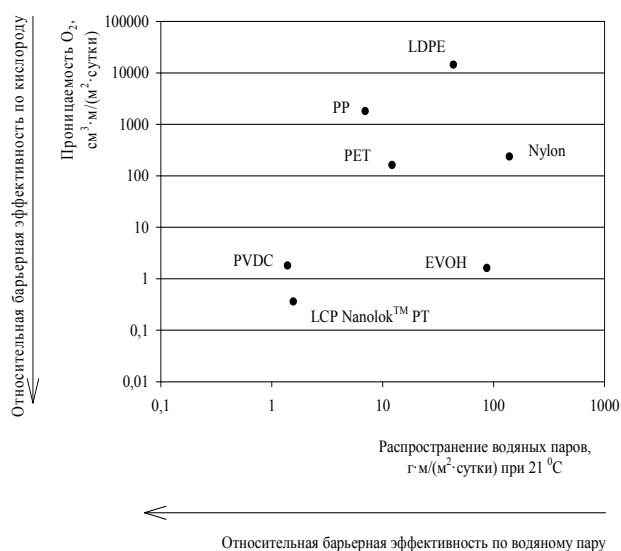


Рис. 1 – Эффективность барьерных свойств полимеров, применяемых в упаковках

Увеличение сроков хранения продуктов питания – одна из важнейших функций, которые выполняет упаковка. Инновации в этой области направлены, в первую очередь, на поиск новых барьерных материалов с низкой себестоимостью за счет снижения расхода упаковочного материала, т.е. собственно толщины и его цены при улучшении самих барьерных свойств (газо-, аромато- и паропроницаемости материала).

Весьма перспективными в этом отношении являются нанокompозиты. Нанонаполнитель может как включаться в состав смесей с полимерами (РА, РЕ, РР), так и использоваться в виде нанесенных на пленку покрытий. Использование, например, покрытия толщиной всего 1-2 мкм из нанокompозита Nanolok™ (рис. 1), разработанного компанией Naposog, позволяет полностью заменить слой EVON толщиной 12 мкм в многослойной структуре при сохранении аналогичных параметров газопроницаемости, но и с лучшей водостойкостью [8].

Использование нанокompозитов в барьерных упаковках – одно из перспективных коммерческих направлений развития традиционных материалов с гигантским потенциалом, которое обеспечивает повышение сроков хранения продуктов за счет:

- снижения газопроницаемости (кислородопроницаемости, проницаемость углекислого газа, азота, ароматов и т.д.);
- повышения или понижения паропроницаемости при использовании полиамидного слоя в 2-3 раза более тонкого в зависимости от процента добавки нанокompозита.

При использовании нанокompозитов на основе полиолефинов их свойства приближаются к барьерным полимерам. В перспективе возможна замена высокоплотных и дорогих традиционных барьерных материалов на легкие и сравнительно дешевые нанокompозиты полиолефинов.

Механизм повышения барьерных свойств полимерных слоев с нанокompозитами заключается в увеличении поверхностного контакта наночастиц с матрицей полимера и в формировании сложных лабиринтов в матрице пленки за счет присутствия в ней наночастиц. При формировании этих лабиринтов (рис.2) увеличивается и усложняется путь прохождения жидких и газообразных частиц через пленку, соответственно, снижается ее проницаемость [9].

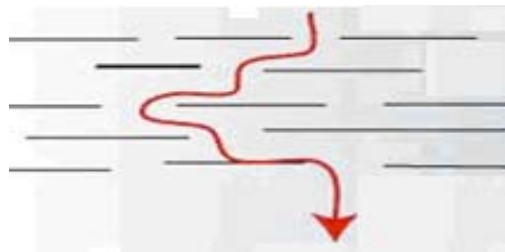


Рис. 2 – Механизм улучшения барьерных свойств нанокompозитов на основе органоглин

Одним из первых товарных применений нанокompозитов в качестве барьерных пленок было производство пастеризуемой бутылки для пива, запущенное в Китае.

Органоглины также повышают жесткость полиамидных пленок. В настоящее время основной областью применения для нанокompозитов на основе полиамидов являются упаковочные материалы с высокими барьерными свойствами для производства бутылок из ПЭТФ, где слои на основе нанокompозитов дают улучшение способности препятствовать проникновению кислорода и углекислого газа.

Так, компания Honeywell заявляет, что полиамидные нанокompозиты с 2% содержанием органоглины имеют кислородный барьер, в три раза превышающий кислородный барьер необработанных полиамидов, а при 4%-м содержании органоглины наблюдается шестикратное улучшение барьерных свойств. Это делает полиамидные нанокompозиты Aegis NC компании Honeywell пригодными для производства бутылок и пленок со средними барьерными свойствами при двойной жесткости, более высокой температуре допустимой деформации и повышенной прозрачности. Упаковка с нанокompозитом на основе нейлона 6 обеспечивает безопасное хранение мяса после технологической обработки (бекон, охлажденная нарезка, хот-доги), сыров, морепродуктов, сладостей, ароматизированных каш, смесей для кексов, закусок.

Полиамидные нанокompозиты могут стать менее затратными, чем пластмассы с высокими барьерными свойствами и даже стекло. Компанией Honeywell реализуется активно-пассивная барьерная система, которая называется Aegis OX, с использованием органоглин в качестве пассивного барьера, а также специальных полиамидных поглотителей кислорода в качестве дополнительной активной добавки. В результате использования этого сочетания удастся получить стократное снижение скорости передачи кислорода по сравнению с необработанным

ным полиамидом. Материалы Aegis испытаны основными производителями бутылок из ПЭТФ. Современные требования к барьерным свойствам материалов для пивных бутылок (в которых Aegis OX будет ядром трехслойной структуры) устанавливают максимальный предел проникновения кислорода через 120 дней, что превосходит средний срок нахождения бутылок в обращении от заполнения до использования потребителем.

Наноглины Nanomer® компании Nanosot используются на коммерческой основе в целях повышения барьерных свойств относительно кислорода и углекислого газа полиамида MXD6. Предлагаемый компанией компаунд Imperm® повышает существующий от природы газовый барьер аморфного MDX6 полиамида производства компании Mitsubishi Gas Chemical (MGC). Материал Imperm®, который реализуется компанией ColorMatrix, находит все большее применение в производстве многослойных бутылок PET, а также многослойных PET-листов для упаковки пищевых продуктов и напитков. Его применение в бутылках PET распространяется на газированные безалкогольные напитки, газированную воду и пиво. Нанокompозитный слой обладает лучшими барьерными свойствами (рис. 3 и 4) по сравнению с традиционными барьерными материалами, такими как высокобарьерный нейлон или EVONH [9].

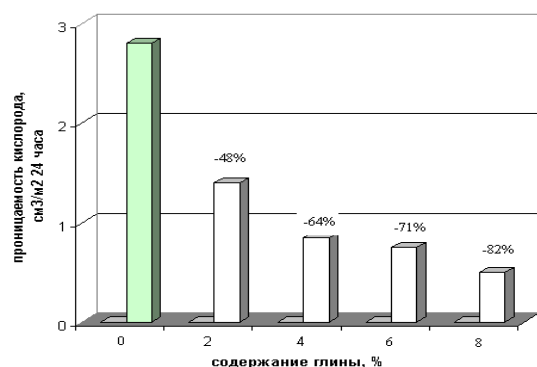


Рис. 3 – Барьерные свойства нанокompозита на основе PA 6 по отношению к кислороду

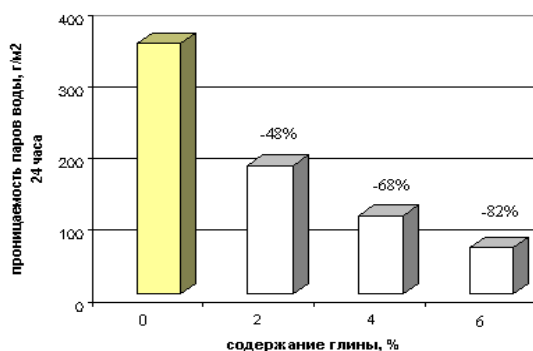


Рис. 4 – Барьерные свойства нанокompозита на основе PA 6 по отношению к парам воды

У нанокompозита Imperm, используемого в качестве центрального слоя трехслойного материала пивной бутылки из ПЭТФ, скорость передачи кислорода в сто раз ниже, чем у простого ПЭТФ.

Наноглины Nanomer®, добавленные в полиамид PA 6 путем полимеризации *in situ*, имеют различные виды коммерческого использования в качестве барьерных материалов для продления срока хранения продукции. Нанокompозиты PA 6, применяемые в качестве барьерных покрытий для картонной тары, например, контейнеров для молока или соков, в два раза увеличивают срок хранения продукта по сравнению с покрытиями на основе стандартного PA 6 [8]. Нанокompозиты на основе PA 6 также используются как структурные полимеры для упаковки таких продуктов, как закуска.

Нанокompозиты ORMLAS™ содержат органически модифицированный слоистый алюмосиликат, а разрабатываемая область барьерного применения включает многослойную упаковку пищевых продуктов, многослойные пищевые лотки для пайков индивидуального рациона питания в армии США ("Meals Ready-to-Eat" (MRE), а также различные космические применения [9].

Компания Triton работает над созданием нанокompозитов для использования в качестве барьеров для химических и биологических агентов. Нанокompозитная пленка применяется в многослойной структуре со стеклянными сетками или тканями [8].

Также удваивается жесткость нанокompозитов, а их блеск и прозрачность схожи с теми, которые дает дорогая высокопрозрачная сополиамидная пленка. Тем не менее, нанокompозиты также ограничивают выбросы бензина, метанола и органических растворителей. Компания Ube America разработала барьерные материалы на основе нанокompозитов для использования в топливных системах автомобилей [11]. Она использует до 5% органоглин для различных полиамидов. Компания сообщает, что при содержании 2% органоглины соответствующие нанокompозиты становятся в пять раз устойчивее к проникновению бензина, чем немодифицированные полиамиды. Ube разработала соэкструдированную линию материалов с топливным барьером под товарной маркой Ecobesta (структура: многослойная соэкструзия ПА12 + клеящее вещество + нанокompозиты ПА6/66 + ПА6), для которой используется в качестве среднего слоя нанокompозит из ПА 6/66. Линия на основе материалов Ecobesta имеет преимущества: высокую скорость экструзии; адгезионную способность; возможность утилизации; барьерные свойства; снижение затрат.

В табл.1 приводятся некоторые производители нанокompозитов различного назначения [9].

Работы по использованию наноразмерных органофильных монтмориллонитов в качестве наполнителей полимерных материалов проводятся и в КНИТУ [10-12]. Опыт исследований в этом направлении будет использован при увеличении барьерных свойств многослойных пленок.

Таблица 1 – Поставщики нанокomпозитов

Поставщик и торговая марка	Матричная смола	Нанонаполнитель	Целевой рынок
1	2	3	4
Bayer AG (Durethan LPDU)	Нейлон 6	Органо-глина	Барьерные пленки
Clariant	ПП	Органо-глина	Упаковка
Creanova (Vestamid)	Нейлон 12	Нанотрубки	Токопроводящие материалы
GE Plastics (Noryl GTX)	Полипропиленоксид (ППО)/ нейлон	Нанотрубки	Окрашенные детали автомобилей
Honeywell (Aegis)	Нейлон 6	Органо-глина	Многоцелевые
	Барьерный нейлон	Органо-глина	Бутылки и пленки
Hyperion	ПЭТФ гликоль, полибутилентерефталат, полифениленсульфид, ПК, ПП	Нанотрубки	Токопроводящие материалы
Kabelwerk Eupen of Belgium	ЭВА	Органо-глина	Провода и кабели
Nanocor (Imperm)	Нейлон 6	Органо-глина	Многоцелевые
	ПП	Органо-глина	Формование
	Нейлон MDX6	Органо-глина	Бутылки для пива из ПЭТФ
Polymeric Supply	Ненасыщенный полиэфир	Органо-глина	Морские перевозки
RTP	Нейлон 6, ПП	Органо-глина	Многоцелевые, Токопроводящие материалы
Showa Denko (Systemer)	Нейлон 6	Глина, слюда	Огнестойкие
	Ацеталь	Глина, слюда	Многоцелевые
Ube (Ecobesta)	Нейлон 6, 12	Органо-глина	Многоцелевые
	Нейлон 6, 66	Органо-глина	Топливные системы автомобилей
Unitika	Нейлон 6	Органо-глина	Многоцелевые

В целом, можно ожидать, что в ближайшее время появится множество коммерческих решений по увеличению сроков хранения продуктов питания в упаковках, содержащих нанокomпозиты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения комплексного проекта по договору №02.G25.31.0037, согласно постановлению Правительства Российской Федерации № 218 от 9 апреля 2010 г.

Литература

1. Зелке, С. Пластиковая упаковка / С. Зелке, Д. Кутлер, Р. Хернандес – СПб.: Профессия, 2011. - 560 стр.
2. Ханлон, Дж. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение / Дж. Ханлон, Р. Келси, Х. Форсинио – СПб.: Профессия, 2004. - 672 стр.
3. Knoll W., Advincula R.C. Functional polymer films. - USA.: Wiley VCH, 2011. - 1080 p.
4. John R. Wagner, Jr. Multilayer flexible packaging: Technology and applications for the food. Personal care and over-the-counter pharmaceutical industries. PDL Handbook Series. - Elsevier, 2010. - 258 p.
5. <http://www.creonenergy.ru>.
6. <http://news.unipack.ru/37665>.
7. Дж. Х.Бристон, Л.Л.Катан Полимерные пленки. 3-е изд.; Пер. с англ. Под ред. Э.П. Донцовой. Химия, Москва, 1993. 384с.
8. <http://www.omnexus.com>.
9. Нанокomпозиты: от исследований к практике <http://www.newchemistry.ru>.
10. С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина, Г.Х. Идиятуллина, Р.К.Сабиров, Изучение структуры и морфологии полибутена-1, модифицированного монтмориллонитом. Вестник Казанского технологического университета, 13, 9, С.313-315 (2010).
11. С.И. Вольфсон, Ю.Н. Хакимуллин. Производство полипропилена и биаксиально-ориентированной полипропиленовой пленки в Российской Федерации, Вестник Казанского технологического университета. 14, 23, 94 - 96 (2011).
12. С.И. Вольфсон, А.И. Нигматуллина, Р.К. Сабиров, Т.З. Лыгина, Н.И. Наумкина, А.М. Губайдуллина, Изучение влияния органоглины на свойства динамических термоэластопластов, Журнал прикладной химии, 83, 1, 126-137 (2010).

© С. И. Вольфсон – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; Р. М. Гарипов – д-р хим. наук, проф., зав. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ; Н.А. Охотина – канд. техн. наук, проф. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; Л. Ю. Закирова – канд. техн. наук, доц. КНИТУ; А. А. Ефремова – кандидат технических наук, доц. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, romanova_rg@mail.ru.