

**В. Н. Серова, Д. В. Сугоняко, М. Л. Верижников,
А. А. Тюфтин**

СВЕТСТОЙКОСТЬ И ДРУГИЕ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Ключевые слова: полимерные пленки, многослойные пленки, светопропускание, светостойкость, кислородная проницаемость, предел прочности, термостабильность.

Изучены эксплуатационные свойства полимерных пленок для продуктовой упаковки, такие как светопропускание, прочность и кислородная проницаемость до и после светового старения, а также термическая стабильность. Объектами исследования являлись однослойные пленки из полиэтилена высокого давления, биаксиально-ориентированного полипропилена и полиэтилентерефталата, а также многослойные пленки на основе полиэтилена высокого давления, полиамида и поливинилового спирта.

Key words: polymer films, multilayer films, light, light-fastness, oxygen permeability, strength, thermal stability.

Exploitive properties of polymer films for food packaging, such as light, strength and oxygen permeation before and after the light ageing and thermal stability have been studied. The objects of the research were single-layer films of high-pressure polyethylene, biaxial-oriented polypropylene and polyethyleneterephthalate, as well as multilayer films on the basis of high-pressure polyethylene, polyamide and polyvinyl alcohol.

Введение

В последние годы наблюдается динамичное повышение спроса на гибкие (полимерные) упаковочные материалы, и рынок полимерной упаковки развивается очень активно. Вместе с тем из-за возросшей конкуренции между производителями пищевых продуктов повышаются и требования, предъявляемые к современной упаковке. Так, наряду с барьерной стойкостью, красочностью, прочностью и санитарными нормами она должна отвечать и таким повышенным требованиям, как светостойкость, термическая стабильность, включая светостойкость и термостабильность нанесенных на них красочных слоев [1].

Среди барьерных материалов, используемых в упаковочной промышленности, в настоящее время доминируют многослойные полимерные пленки, хотя всего несколько лет назад российский рынок упаковочных материалов был ориентирован главным образом на выпуск традиционных однослойных пленок.

Цель настоящей работы – изучение эксплуатационных свойств однослойных пленок из полиэтилена (ПЭ) высокого давления, биаксиально-ориентированного полипропилена (БОПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а также многослойных пленок, содержащих чередующиеся слои из ПЭВД, полиамида и поливинилового спирта (ПЭ/ПА/ПВС).

Экспериментальная часть

Пленки из ПЭВД и многослойные были изготовлены в ООО «Данафлекс-нано» на экструзионном оборудовании фирмы Windmoller&Holsher (Германия), а именно: ПЭВД-пленки получали на выдувной линии Varex, а пленки ПЭ/ПА/ПВС - на плоскощелевой линии с 17-ти слойной соэкструзией Filmex (с нанопид-блоком). Пленки из БОПП и ПЭТФ были закуплены в ООО «Биакспен» и ООО «Мануфактура полимерных пленок» соответственно.

Толщина использованных в работе пленок равна: ПЭВД – 30 мкм; БОПП – 15 мкм; ПЭТФ – 12

мкм; ПЭ/ПА/ПВС-1 – 40 мкм; ПЭ/ПА/ПВС-2 – 150 мкм.

Спектральный коэффициент пропускания пленок измерялся на спектрофотометре СФ-46 (ЛЮМО) в диапазоне длин волн $\lambda = 190-700$ нм.

Для ультрафиолетового (УФ) облучения пленочных образцов использовался интегральный свет дуговой разрядной ртутной лампы высокого давления ДРТ-240, лучевой поток которой лежит в диапазоне $\lambda = 240-320$ нм, а его мощность равна 24,6 Вт. Расстояние от лампы до образцов составляло 30 см.

Инфракрасные (ИК) спектры поверхности полимерных пленок проводился на ИК Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ-08», имеющем спектральный диапазон $780-400$ см⁻¹. Для этого применялся метод нарушенного полного внутреннего отражения.

Диаграммы растяжения пленочных образцов регистрировались на разрывной машине Testwinner 992 (Германия). При этом скорость растяжения составляла 50 мм/мин.

Кислородная проницаемость пленок определялась согласно ASTM D 3985-05 на модульной системе MOCANOX-TRAN (модель 2/21).

Для оценки термостабильности пленочные образцы нагревались на воздухе при температуре 150°C.

Результаты и их обсуждение

Представление о значениях коэффициента пропускания (τ) одно- и многослойных пленок в УФ и видимой области спектра (в диапазоне длин волн $\lambda = 200-560$ нм) дают соответственно рис. 1 и рис. 2.

Характер приведенных спектров пропускания однослойных пленок (рис. 1) соответствует литературным данным [2]. Так, в отличие от кривых пропускания пленок из ПЭВД и БОПП, граница отрезания спектральной кривой ПЭТФ-пленки, содержащей в составе макромолекул хромовые группы, которые поглощают значительную часть УФ лучей, заметно сдвинута в длинноволновую область спектра.

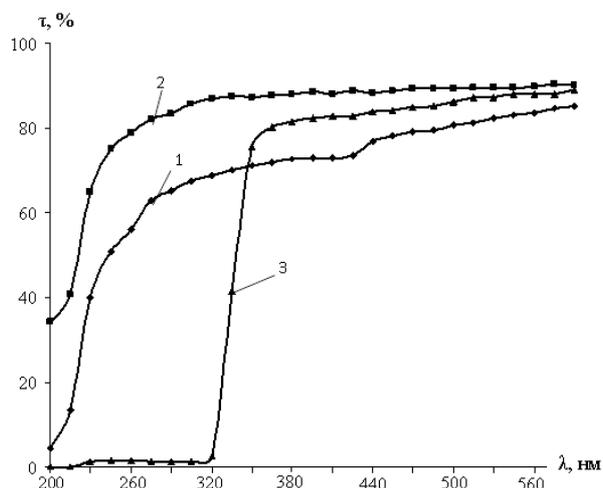


Рис. 1 - Спектральный коэффициент пропускания монослойных полимерных пленок: 1 – ПЭВД; 2 – БОПП; 3 – ПЭТФ

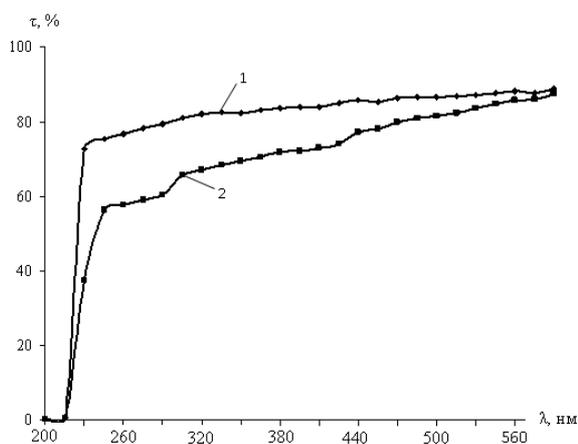


Рис. 2 - Спектральный коэффициент пропускания многослойных полимерных пленок: 1 - ПЭ/ПА/ПВС-1; 2 - ПЭ/ПА/ПВС-2

Что же касается многослойных пленок ПЭ/ПА/ПВС-1 и ПЭ/ПА/ПВС-2, то при увеличении толщины пленки наряду с закономерным снижением светопропускания в УФ и видимой области спектра, на участке $\lambda = 260-300$ нм спектральной кривой наблюдается уменьшение значения коэффициента τ . Так проявляется поглощение, характерное для хромофорных (амидных) групп [3].

Светостойкость полимерных пленок оценивалась по относительному изменению (снижению) коэффициента пропускания ($\Delta\tau$) образцов после их облучения УФ светом:

$$\Delta\tau = (\tau_0 - \tau_t),$$

где τ_0 и τ_t – коэффициент пропускания соответственно исходной и облученной пленки, измеренный при фиксированном значении λ .

Рис. 3 на примере ПЭТФ-пленки иллюстрирует изменение спектрального светопропускания пленок в процессе их УФ облучения.

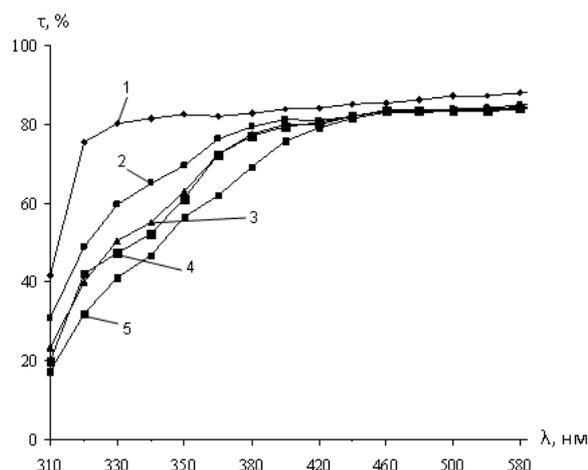


Рис. 3 – Изменение спектрального коэффициента пропускания ПЭТФ-пленки в процессе светового старения. Продолжительность УФ облучения, час: 1 0; 2 – 6; 3 – 11; 4 – 21; 5 – 30

Как видно, у пленки из ПЭТФ, а также у всех исследованных пленок и многих других полимерных материалов более заметное изменение (снижение) исходных значений τ после облучения наблюдается в УФ области спектра. Это согласуется с экспериментальными данными, полученными нами ранее при исследовании фотохимического старения ряда других полимерных материалов (см., например, работы [4-6]) и объясняется поглощением в этой области хромофорных групп, которые образуются в полимерах в процессе их фотоокислительной деструкции [7].

Кинетические кривые светового старения пленок в виде зависимости Δt от продолжительности облучения (t), полученные при $\lambda = 350$ нм, показаны на рис. 4.

По начальным участкам данных кинетических кривых рассчитаны соответствующие значения скорости светового старения (снижения светопропускания) пленок ($V_{\Delta\tau}$). Найденные значения $V_{\Delta\tau}$ наряду с другими показателями, характеризующими эксплуатационные свойства выбранных пленок, приведены в таблице.

Судя по зависимости, приведенной на рис. 4, и рассчитанным значениям $V_{\Delta\tau}$, стойкость к световому старению возрастает в следующем ряду упаковочных полимерных пленок: ПЭТФ < ПЭ/ПА/ПВС-2 < ПЭ/ПА/ПВС-1 < ПЭВД < БОПП.

Для того, чтобы проследить, как изменяется прочность пленок, подвергнутых фотохимическому старению, в таблице наряду со значениями предела прочности при растяжении (σ) показано относительное изменение (снижение) этого показателя ($\Delta\sigma$) после 30 часов облучения. Наименьшее падение прочности зафиксировано у пленки ПЭ/ПА/ПВС-2, отличающейся не только многослойностью, но и большей толщиной. Вместе с тем снижение предела прочности пленок из ПЭВД, ПЭТФ и ПЭ/ПА/ПВС-1 достигает довольно большой величины (> 70%). На происходящие при этом структурные изменения в полимерах указывают результаты проведенных ИК-спектроскопических исследований.

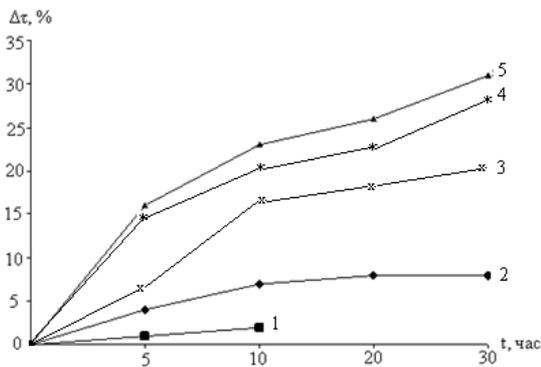
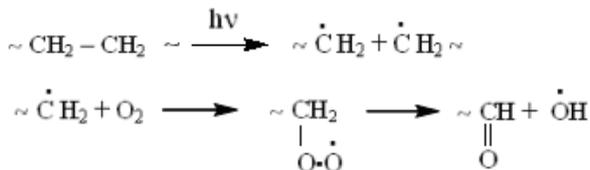


Рис. 4 - Кинетические кривые светового старения полимерных пленок: 1 – БОПП; 2 – ПЭВД; 3 – ПЭ/ПА/ПВС-1; 4 – ПЭ/ПА/ПВС-2; 5 – ПЭТФ

В ИК-спектре пленки из ПЭВД после фотостарения появились новые полосы поглощения при 1650 см^{-1} и 1700 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям карбонильных групп [3], которые образуются в результате фотоокислительной деструкции полимера по реакциям:



Исходя из аналогичных изменений, обнаруженных в ИК-спектрах многослойных пленок, можно считать, что их фотоокислительная деструкция протекает по такой же схеме.

После облучения ПЭТФ-пленки в ее ИК спектре обнаружены две новые полосы при 2850 см^{-1} и 2900 см^{-1} , характерные для валентных колебаний метиленовых групп, образование которых возможно в результате фотодиссоциации макромолекул полимера.

Пленка же из БОПП уже после 10 часов УФ облучения стала настолько хрупкой, что разрушилась, и проводить с ней дальнейшие испытания стало не возможным.

Сравнение приведенных в таблице 1 исходных значений σ показывает, что многослойные пленки по этому показателю уступают моно-пленкам из БОПП и ПЭТФ.

Таблица 1 - Сравнительные характеристики полимерных пленок

| Полимер | $V_{\Delta t}$, %/ч | σ , МПа | $\Delta\sigma$, % $t=30\text{ч}$ | P , $\text{см}^3/\text{м}^2$ в день | ΔP , % | Δm , % $t=2\text{ч}$ |
|-------------|----------------------|----------------|--------------------------------------|---|----------------|---------------------------------|
| ПЭВД | 0,8 | 22 | 84 | 5000 | - | 8 |
| БОПП | 0,3 | 66 | - | 2000 | - | 50 |
| ПЭТФ | 3,2 | 54 | 72 | 110 | - | 14 |
| ПЭ/ПА/ПВС-1 | 1,3 | 17 | 88 | 4,82 | 0* | 10 |
| ПЭ/ПА/ПВС-2 | 3,0 | 34 | 41 | 0,58 | 0** | 12 |

*Найдено после облучения в течение 30 часов.

**Найдено после облучения в течение 0,75 часов

В качестве наиболее важного показателя газобарьерных свойств упаковочных полимерных пленок

в таблице представлены данные определения кислородной проницаемости пленочных образцов (P). Требуемые значения P для гибкой упаковки пищевых продуктов должны находиться в интервале 1-100 [8, 9].

Как следует из полученных экспериментальных данных, предъявляемым требованиям отвечают только многослойные соэкструдированные (высокобарьерные) пленки - ПЭ/ПА/ПВС – и пленка из ПЭТФ. Для применения же других монослойных пленок в упаковочной промышленности необходима их модификация.

Важным результатом, касающимся пленок ПЭ/ПА/ПВС-1 и ПЭ/ПА/ПВС-2, также является и тот факт, что их кислородная проницаемость после фотостарения практически не изменилась.

При изготовлении упаковки из полимеров, например, путем сварки, важно располагать данными об их термической стабильности. Результаты изотермического термогравиметрического анализа приведены в таблице в виде потери массы (Δm) пленочными образцами после их нагревания в течение двух часов при температуре 150°C (которая превышает значения температуры стеклования исследуемых полимерных материалов).

Можно видеть, что из всех исследуемых полимерных пленок по термостабильности лидирует пленка из ПЭВД (в случае которой значение Δm минимально). Несколько уступают ей по данному показателю пленка из ПЭТФ и многослойные пленки, причем найденные значения Δm названных пленок отличаются не значительно. Существенно меньшей термостабильностью характеризуется пленка из БОПП.

Таким образом, изучены показатели эксплуатационных свойств моно- и многослойных полимерных пленок, наиболее широко используемых для упаковки пищевых продуктов. Установлено, что пленки ПЭ/ПА/ПВС-1 отличаются от моно-пленок высокими газобарьерными свойствами, которые не снижаются даже после их УФ облучения, однако в дальнейшем предстоит работа над повышением их прочности при растяжении, светостойкости и термической стабильности.

Экспериментальные данные, полученные в работе, могут быть полезны для специалистов, заинтересованных в изготовлении высококачественной и, следовательно, конкурентоспособной гибкой упаковки.

Литература

1. Намюр, Т. Производство упаковки. Новые центры прибыли / Т. Намюр. Пер. с англ. – М.: ПРИНТ-МЕДИА центр, 2006. – 308 с.
2. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы: монография / В.Н. Серова. - СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 384 с.
3. Сулягин, В.М. Физико-химические методы исследования полимеров: учеб. пособие / В.М. Сулягин, А.А. Ляпков. – Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та, 2010. – 140 с.
4. Серова, В.Н. Влияние модификации сополимера метил-метакрилата и метакриловой кислоты добавками арилзамещенных тиазолилтиосемикарбазида на его фотохимическую стабильность / В.Н. Серова, Н.А. Жукова, В.А.

- Мамедов, Р.А. Идрисов // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2010. - № 10. - С. 191-194.
5. Серова, В.Н. Модификация сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой добавками тиоуреидотиазолов / В.Н. Серова, Н.А. Жукова, В.А. Мамедов, В.И. Морозов // Пластические массы. - 2011. - № 5. - С. 25-27.
6. Серова, В.Н. Модификация полиметилметакрилата фосфор-, азот- и серосодержащими органическими соединениями / В.Н. Серова, Н.А. Мукменева, Е.Н. Черезова // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2012. - Т. 15. - № 15. - С. 160-162.
7. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. - М.: Мир, 1978. - С. 374.
8. Michael, L. Current Technologies in Food Packaging / L. Michael. - Book Am. Soc. for Testing and Materials, 1986. - P. 105.
9. Pastoriza, L. Salmon in modified atmospheres using high- and low-barrier packaging materials / L. Pastoriza, M. Bernárdez // Journal of Food. - 2011. - V 9. - P. 126-130.

© **В. Н. Серова** – д.х.н., проф. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, vnserova@rambler.ru; **Д. В. Сугоняко** – к.т.н., доц. той же кафедры; **М. Л. Верижников** – к.х.н., начальник отдела исследований и разработок ООО «Данафлекс-нано»; **А. А. Тюфтин** – к.х.н., менеджер отдела исследований и разработок ООО «Данафлекс-нано».