

Р. М. Гарипов, В. Н. Серова, С. А. Шевцова,
А. И. Хасанов

СВЕТО- И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Ключевые слова: многослойная пленка, полиэтилен, полиамид, сополимер этилена с виниловым спиртом, светопропускание, оптическая плотность, прочностные показатели, световое старение, кинетика, светостойкость, термоокислительная деструкция.

Изучены сравнительные характеристики девятислойных упаковочных пленок на основе полиолефинового пластимера (ПОП), полиамида (ПА) и сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС) - спектральное светопропускание, оптическая плотность и показатели прочности при растяжении образцов до и после ультрафиолетового (УФ) облучения, а также проведен их термогравиметрический анализ. Установлено, что большей светостойкостью обладает среднебарьерная пленка толщиной 50 мкм на основе ПОП и ПА, а меньшее изменение прочностных показателей после УФ-старения зафиксировано у высокобарьерной пленки толщиной 110 мкм, дополнительно содержащей слой СЭВС, которая, кроме того, обнаружила и повышенную стойкость к термоокислительной деструкции.

Keywords: multi-layer film, polyethylene, polyamide, a copolymer of ethylene vinyl alcohol, light transmittance, absorbance, strength indicators, light ageing, kinetics, light resistance, thermal-oxidative destruction.

Comparative characteristics nine-layer packaging films on the basis of the polyolefin plastomer (POP), polyamide (PA) and copolymer of ethylene vinyl alcohol (CEVA) is the spectral transmittance, absorbance and indicators tensile strength of samples before and after the ultraviolet (UV) radiation have been studied, and also their thermogravimetric analysis has been held. It is established that more light resistance has medium barrier film thickness of 50 microns, based on POP and PA, and the smaller the change of strength properties after ultraviolet aging was recorded on high barrier film thickness of 110 mm, optionally contain layers of CEVA, which, in addition, found and high resistance to thermal-oxidative destruction.

Введение

Всего несколько лет назад российский рынок упаковочных материалов был ориентирован главным образом на выпуск традиционных однослойных полимерных пленок. Наблюдающееся в последние годы успешное развитие упаковочной индустрии повысило интерес производителей к барьерным материалам с различными свойствами защиты продуктов, и сегодня доминирующими среди них являются многослойные пленки [1-3]. Варьируя общую толщину полимерного материала, толщину отдельных слоев, а также изменяя порядок их чередования, можно существенно улучшить свойства так называемой «гибкой» упаковки, включая ее наиболее важный показатель - проницаемость по отношению к кислороду. Так, если кислородная проницаемость однослойных упаковочных пленок из полиэтилена (ПЭ) находится в пределах 500-1000 см³/м² в день, а из полиамида (ПА) – 30-100 см³/м² в день, то в случае многослойных пленок, полученных на основе этих полимеров, данный показатель составляет всего 10-50 см³/м² в день при требованиях, предъявляемых к гибкой упаковке пищевых продуктов 1-100 см³/м² в день [4-6]. Это подтверждено и результатами проведенных нами ранее исследований барьерных свойств одно- и многослойных упаковочных полимерных пленок [7, 8].

Из-за большой конкуренции в упаковочной индустрии требования к гибкой упаковке становятся все жестче. Наряду с барьерной стойкостью, прочностью, красочностью и санитарными нормами современная упаковка должна отвечать и таким повышенным требованиям, как светостойкость и термическая стабильность.

В связи с вышеизложенным цель настоящей работы – изучение стойкости к световому и термоокислительному старению многослойных пленок для упаковки пищевых продуктов.

Объектами исследования в данной работе являлись образцы 9-слойных пленок толщиной 50 мкм и 110 мкм, предназначенные для упаковки сыра и мяса соответственно, изготовленные методом двойного раздува на экструзионном оборудовании итальянской фирмы GAP. В качестве полимеров, отвечающих за барьерные свойства, использовались ПА и сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС). В качестве сварного слоя был использован полиолефиновый пластимер (ПОП). Соединение отдельных слоев осуществлялось с помощью адгезивов (Ад). Структура пленок имела следующий вид: ПА/Ад/Ад/ПА/СЭВС/ПА/Ад/Ад/ПОП – высокобарьерная упаковочная пленка толщиной 110 мкм; ПОП/ПОП/Ад/ПА/Ад/ПА/Ад/ПОП/ПОП – среднебарьерная упаковочная пленка толщиной 50 мкм.

Экспериментальная часть

Для регистрации коэффициента светопропускания пленочных образцов использовался спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО).

Измерение оптической плотности и регистрация соответствующих спектральных кривых осуществлялись на спектроденситометре Spectrodens (Techkon, Германия).

Для изучения светостойкости пленочные образцы подвергались облучению интегральным светом ртутной лампы высокого давления ДРТ-240 – мощного источника ультрафиолетового (УФ) света с расстояния 20 см.

Инфракрасные (ИК) спектры полимерных пленок регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ-08», имеющем спектральный диапазон 780-400 см⁻¹, для чего применялся метод нарушенного полного внутреннего отражения.

Прочностные показатели пленок измерялись на разрывной машине Testwinner 992 (Германия) с выводом диаграммы растяжения. При этом скорость растяжения составляла 50 мм/мин.

Регистрация кривых термогравиметрического анализа производилась на приборе Perkin Elmer STA6000 на воздухе в температурном интервале 30-400⁰С при скорости подъема температуры 50С/мин.

Результаты и их обсуждение

Спектральный коэффициент пропускания (τ) пленок в интервале длин волн $\lambda = 240-680$ нм иллюстрирует рис. 1.

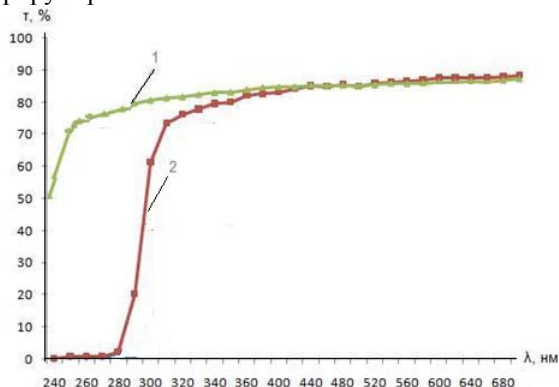


Рис. 1 - Спектральный коэффициент пропускания пленок: 1 – пленка толщиной 50 мкм; 2 – пленка толщиной 110 мкм

Очевидно, что на светопропускание полимерных пленок влияет, как их состав, так и толщина. По рис. 1 видно, что большей прозрачностью в УФ области спектра и синей части видимого диапазона (на $\lambda = 400-450$ нм) обладает среднебарьерная пленка толщиной 50 мкм. Граница же отрезания спектральной кривой высокобарьерной пленки толщиной 110 мкм заметно сдвинута в область более длинных волн, что обусловлено наличием в ее составе большего количества хромофорных групп [9].

Световое (фотохимическое) старение пленочных образцов в процессе их УФ облучения проявлялось заметным снижением их прозрачности, наиболее существенным в области $\lambda = 320-400$ нм, что обусловлено поглощением продуктов, образующихся в результате фотоокислительной деструкции полимеров [10]. При этом наблюдалось соответствующее увеличение оптической плотности пленок в названном интервале длин волн, а также снижение их прочностных показателей. С этих позиций критериями светостойкости являлись относительные изменения коэффициента пропускания ($\Delta\tau$), оптической плотности (ΔD), разрушающего напряжения ($\Delta\sigma$) и относительного удлинения ($\Delta\varepsilon$) при растяжении:

$$\Delta\tau = (\tau_0 - \tau_t) \cdot 100 / \tau_0, \Delta D = (D_t - D_0) \cdot 100 / D_0, \\ \Delta\sigma = (\sigma_0 - \sigma_t) \cdot 100 / \sigma_0, \Delta\varepsilon = (\varepsilon_0 - \varepsilon_t) \cdot 100 / \varepsilon_0,$$

где τ_0 , D_0 , σ_0 и ε_0 – соответственно коэффициент пропускания (найденный при постоянной длине волны), разрушающее напряжение и относительное удлинение до УФ облучения; τ_t , D_t , σ_t и ε_t – эти показатели после УФ облучения образцов продолжительностью t часов.

Кинетику светового старения пленок отражают приведенные на рис. 2 зависимости τ и D от продолжительности УФ облучения - $\tau = f(t)$ и $D = f(t)$ соответственно.

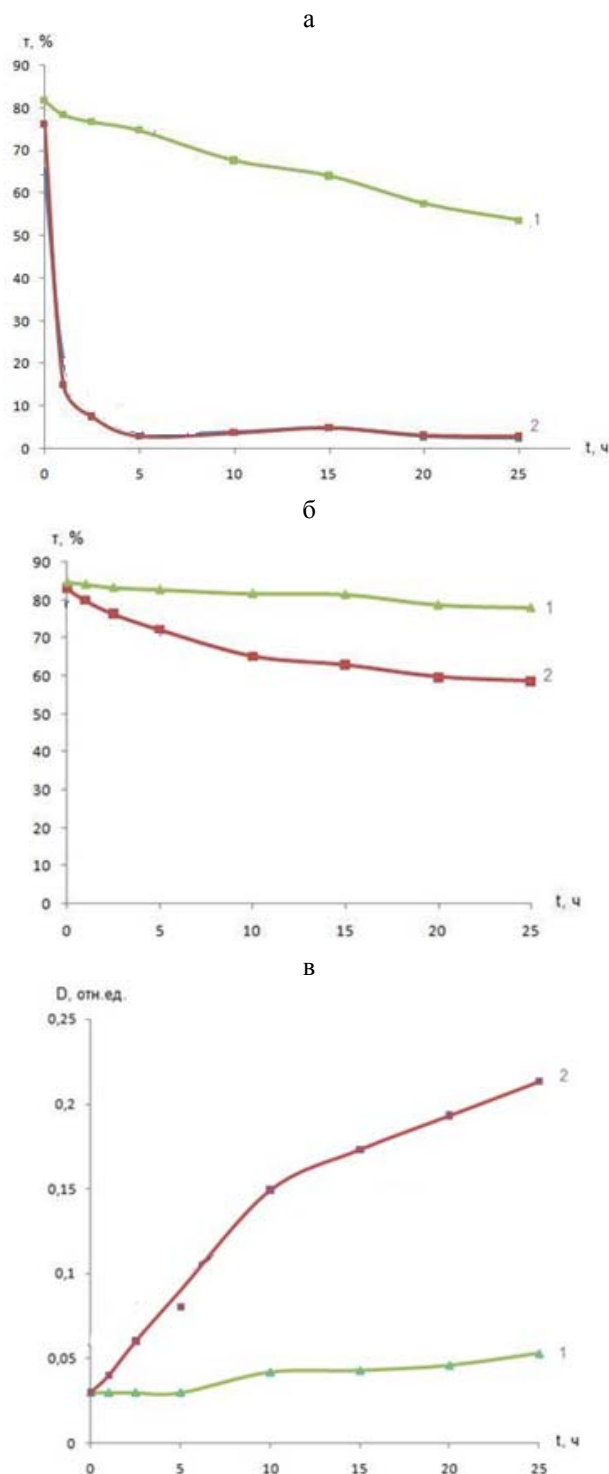


Рис. 2 - Зависимость $\tau = f(t)$, полученная при $\lambda = 320$ нм (а) и $\lambda = 400$ нм (б), и зависимость $D = f(t)$, полученная при $\lambda = 400$ нм (в): 1 – пленка толщиной 50 мкм; 2 – пленка толщиной 110 мкм

Как видно, с увеличением продолжительности УФ облучения образцов скорость протекающих фотохимических процессов постепенно снижается.

По начальным (прямолинейным) участкам кинетических кривых $\tau = f(t)$ и $D = f(t)$ были рассчитаны соответствующие значения начальной скорости снижения светопропускания (W_τ) и увеличение поглощения (оптической плотности) пленок (W_D). Все найденные характеристики светового старения пленочных образцов приведены в таблице 1 наряду с результатами изучения их методом ТГА.

Таблица 1 - Результаты изучения стойкости пленок к световому и термоокислительному старению

Показатель	Пленка толщиной 50 мкм	Пленка толщиной 110 мкм
W_τ , %/час $\lambda = 320$ нм $\lambda = 400$ нм	3.7 1.1	71.0 3.0
$\Delta\tau^*$, % ($t = 25$ час) $\lambda = 320$ нм $\lambda = 400$ нм	34.2 7.3	96.1 30.1
W_D , %/час $\lambda = 400$ нм	0	0.01
ΔD^* , % ($t = 25$ час) $\lambda = 400$ нм	43.4	85.9
$\Delta\sigma^*$, %	56.5	0
$\Delta\varepsilon^*$, %	78.5	23.8
T_{np} , °C	270	315
W_{np} , %/мин	0.7	0.6
T_{np} , °C	310	365
W_{np} , %/мин	0.4	1.6

*Найдено после УФ-облучения образцов в течение 25 часов.

Исходя из анализа найденных значений оптических характеристик (W_τ , $\Delta\tau$, W_D и ΔD), можно констатировать, что более высокой светостойкостью однозначно обладает среднебарьерная пленка толщиной 50 мкм.

Протекающие в пленках фотохимические изменения зафиксированы с помощью ИК-спектров. Так, после длительного (25-часового) УФ облучения в ИК-спектре пленки толщиной 50 мкм наблюдалось заметное возрастание интенсивности полос поглощения при 1262 см^{-1} и 1102 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям связи С-ОН групп, а также появление новой полосы при 1721 см^{-1} , которая отвечает валентным колебаниям С=О групп [11]. Последний эффект указывает на протекание в пленке процесса фотоокислительной деструкции полиэтиленового слоя.

Проследим, как изменились под воздействием их УФ облучения прочностные показатели испытываемых пленок. Их первоначальные (исходные) значения равны: для пленки толщиной 50 мкм $\sigma = 51,7$ МПа, $\varepsilon = 140\%$, для пленки толщиной 110 мкм $\sigma = 89,3$ МПа, $\varepsilon = 105\%$. Следовательно, изначально наиболее прочной и менее эластичной является высокобарьерная пленка. Таковой эта пленка оказалась и после длительного светового старения, что видно из

сравнения представленных в таблице значений относительного изменения данных прочностных показателей.

Для сравнительной оценки стойкости пленок к термоокислительной деструкции по данным ТГА были найдены значения температуры начала разложения (T_{np}), температуры интенсивного разложения (T_{ip}), а также скорости начального разложения (W_{np}) и скорости интенсивного разложения (W_{ip}), как тангенсы углов наклона касательных к соответствующим участкам кривых ТГА.

На кривых ТГА небольшое снижение массы пленок (до 1.5%) приходится на температурный интервал 50-100°C, после чего изменения массы с увеличением температуры не происходит вплоть до T_{np} . Более высокой стойкостью к термоокислительной деструкции характеризуется высокобарьерная пленка, что видно по найденным повышенным значениям, как T_{np} (наиболее практически важного показателя термических свойств полимеров) так и T_{ip} пленочных образцов. При этом, если значения W_{np} обеих пленок примерно одинаковы, то интенсивная термоокислительная деструкция высокобарьерной пленки протекает с заметно большей скоростью.

Таким образом, по кинетическим кривым изменения оптических характеристик (τ и D) исследованных девятислойных пленок, полученным в процессе их УФ облучения, установлено, что можно большей светостойкостью обладает среднебарьерная пленка толщиной 50 мкм. В то же время меньшее изменение прочностных показателей после УФ старения зафиксировано у высокобарьерной пленки толщиной 110 мкм, содержащей дополнительные слои СЭВС. Данная упаковочная пленка, кроме того, обнаружила и более высокую стойкость к термоокислительной деструкции.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения комплексного проекта по созданию высокотехнологического производства по договору № 02.G25.31.0037 согласно постановлению Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218.

Литература

1. Третьяков, А.О. Многослойные полимерные пленки. / А.О. Третьяков // Упаковка. – 2006. - №6. - с. 20-23.
2. Намюр, Т. Производство упаковки. Новые центры прибыли / Т. Намюр. Пер. с англ. – М.: ПРИНТ-МЕДИА центр, 2006. – 308 с.
3. Зелке С., Кутлер Д., Хернандес Р. Пластиковая упаковка. Пер. с англ. СПб: Профессия, 2011. – 564 с.
4. Сайт компании «ДАНАФЛЕКС» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.danaflex.ru/>. – Проверено 06.06.2014.
5. Michael L. Current Technologies in Food Packaging. Book Am. Soc. for Testing and Materials, 1986. - P. 105.
6. Pastoriza L., Bernárdez M. Salmon in modified atmospheres using high- and low-barrier packaging materials. // Journal of Food. 2011. V 9. P. 126-130.
7. Серова В.Н., Сугоняко Д.В., Верижников М.Л., Тюфтин А.А. Эксплуатационные свойства моно- и многослойных полимерных упаковочных пленок. // Пластические массы. 2014. № 5-6. С. 54-56.

8. Серова В.Н., Сугоняко Д.В., Верижников М.Л., Тюфтин А.А. Светостойкость и другие сравнительные свойства полимерных пленок для упаковки пищевых продуктов / Вестник Казан. технол. ун-та. - 2014. - Т. 17. - № 3. - С. 104-107.
9. Серова В.Н. Полимерные оптические материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 384 с.
10. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. - С. 374.
11. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров: справочник. Под ред. А.Х. Купцова, Г.Н. Жижиной. - М.: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2001. – 656

© **Р. М. Гарипов** – д.т.н., проф., зав. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ; **В. Н. Серова** – д.х.н., проф. той же кафедры, vnserova@rambler.ru; **С. А. Шевцова** – к.х.н., доц. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **А. И. Хасанов** – к.т.н., доц. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ.

© **R. M. Garipov** - - doctor of technical Sciences, Professor; the chair of printing processes and cinema-photomanerials technology KNRTU; **V. N. Serova** - doctor of chemical Sciences; Professor; the chair of printing processes and cinema-photomanerials technology KNRTU, vnserova@rambler.ru; **S. A. Shevtsova** - candidate of chemical Sciences; associate Professor, the chair of plastic technology KNRTU; **A. I. Khasanov** - candidate of chemical Sciences; assistant Professor the chair of printing processes and cinema-photomanerials technology KNRTU.