

УДК 678:620.22

DOI 10.35211/1990-5297-2023-10-281-25-29

*А. И. Тептина¹, Ю. А. Тимошина¹, Э. Ф. Вознесенский¹, Ю. В. Харапудько²***СОВРЕМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
С БАРЬЕРНЫМИ СВОЙСТВАМИ**¹ ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»² ООО «ДАНАФЛЕКС-НАНО»

e-mail: teptinaalyona@gmail.com

В работе рассмотрены перспективы создания барьерных полимерных пленочных материалов с нанокompозитными покрытиями на основе слоистых алюмосиликатов. Использование нанокompозитных покрытий перспективно для получения многослойных упаковочных материалов, имеющих высокие барьерные характеристики, способность к вторичной переработке, а также позволяет снизить стоимость упаковки за счет включения в состав экономически доступных полимерных материалов и наполнителей. Применение газоразрядной обработки полимерных пленок перед нанесением покрытий приводит к повышению адгезии пленок к наносимым функциональным нанокompозитным покрытиям, что может быть использовано для создания многослойных пленочных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: упаковочные материалы, полимерные пленки, барьерные свойства, нанокompозитные покрытия, адгезия, паропроницаемость.

*A. I. Teptina¹, Yu. A. Timoshina¹, E. F. Voznesensky¹, Yu. V. Kharapudko²***MODERN POLYMER FILM MATERIALS WITH BARRIER PROPERTIES**¹ Kazan National Research Technological University² DANAFLEX-NANO LLC

The paper considers the prospects of creating barrier polymer film materials with nanocomposite coatings based on layered aluminosilicates. The use of nanocomposite coatings has prospects for obtaining multilayer packaging materials characterized by high barrier properties, recyclability, and also reduces the cost of packaging by incorporating economically available polymeric materials and fillers. The application of gas-discharge treatment of polymer films prior to coating leads to increased adhesion of the films to the functional nanocomposite coatings, which can be used to create multilayer film materials with improved performance characteristics.

Keywords: packaging materials, polymer films, barrier properties, nanocomposite coatings, adhesion, water-vapor transmission resistance.

Введение

Рынок полимерных упаковочных материалов с начала 2000-х гг. ознаменовался устойчивой тенденцией роста, что обусловлено усовершенствованием технологий формирования новых функциональных и эксплуатационных характеристик данной продукции, а также доступностью сырья и унификацией производственных процессов [1]. Перспективную группу упаковочных материалов составляют материалы с барьерными свойствами, препятствующие или существенно замедляющие диффузию низкомолекулярных веществ (кислорода, водяных паров, углекислого газа, токсичных соединений) внутрь упаковки. Данные упаковочные материалы позволяют значительно продлить сроки хранения пищевых продуктов, уменьшить или исключить использование консервантов. Барьерные пленки незаменимы в производстве вакуумной упаковки.

Анализ современного состояния отечественного рынка полимерной упаковки показал, что потребление барьерных упаковочных материалов значительно превосходит производство. Суммарный объем рынка упаковочных материалов всех типов в 2022 г. составил порядка 1,2 трлн руб., а прогнозируемый рост к 2025 г. составит около 25–30 % [2]. Дефицит барьерных упаковочных материалов в РФ восполняется за счет импортной продукции, что определяет актуальность наращивания собственных производственных мощностей, расширения сырьевой базы и совершенствования технологий [1].

Для получения высокобарьерных полимерных пленок применяются различные подходы, среди которых использование барьерных полимеров [3; 4], нанесение тонких металлосодержащих и керамических [5], а также нанокompозитных покрытий [6]. Барьерные слои на основе сополимеров этилвинилового спирта EVOH

малоустойчивы к механическим повреждениям, обладают оптической мутностью, склонны к отслоению при растяжении упаковки [3]. Основным недостатком барьерных материалов на основе поливинилового спирта (PVOH) является высокая влажочувствительность [4]. Материалы с металлосодержащими и керамическими покрытиями плохо устойчивы к механическим воздействиям и мало пригодны для вторичной переработки, что усложняет их утилизацию.

Альтернативным направлением в получении высокобарьерных упаковочных материалов, обладающих оптической прозрачностью и способностью к переработке, являются нанокompозитные полимерные пленки с неорганическими дисперсными наполнителями. Использование в качестве наполнителей силикатов слоистой структуры позволяет снизить проницаемость полимерных материалов для низкомолекулярных веществ за счет образования лабиринтоподобной структуры [6]. Исследования в данном направлении активно ведутся за рубежом. Например, в работе [7] показано, что введение в полипропиленовый материал 6 масс. % наноглин позволяет снизить проницаемость материалов к кислороду на 24 %, авторам [8] удалось добиться 50 % снижения кислородопроницаемости материала из полиэтилентерефталата введением 3 масс. % монтмориллонита. Большинство разработок в области создания нанокompозитных барьерных материалов основано на введении наполнителя в расплав термопласта. Для производства пленок предлагаются процессы соэкструзии из гранулированных компаундов с диспергированным наполнителем [9]. В производстве многослойных пленочных материалов с барьерными свойствами практический интерес представляет разработка нанокompозитных покрытий на основе лаковых композиций.

В статье представлены результаты исследований по созданию полимерных барьерных упаковочных материалов с нанокompозитными покрытиями на основе нитроцеллюлозного лака и органофункционализированного монтмориллонита. Обзор научно-технической информации по тематике исследования не выявил структурированных данных о барьерных свойствах нитроцеллюлозных лаков.

Методы и материалы

В качестве основы для создания образцов барьерных материалов использовалась биаксиально ориентированная полипропиленовая

(БОПП) пленка толщиной 20 мкм (ООО «Биаксплен», Нижегородская обл.). Для формирования покрытия с барьерными свойствами использовалась полимерная композиция на основе нитроцеллюлозного (НЦ) лака марки NC-ADD-OC3D (ООО «Принт Колор», г. Домодедово). В качестве наполнителя использовался органофункционализированный монтмориллонит (АО «МЕТАКЛЭЙ», г. Карачев).

Перед нанесением нанокompозитного покрытия проводили модификацию БОПП пленки в высокочастотном (ВЧ) газовом разряде при подаваемой мощности 1,2–1,8 кВт, рабочем давлении 20–30 Па, расходе газа 0,95–0,98 н.см³/мин и продолжительности обработки 3–7 мин [10]. Оценку влияния газоразрядной обработки на свободную поверхностную энергию (СПЭ) БОПП пленки проводили по стандартной методике в соответствии с ASTM-D-2578, а также с использованием графического метода Бергер. Для оценки адгезии БОПП пленки к нанокompозитному покрытию использован метод испытания на расслаивание с использованием тестовой липкой ленты 3M 610 Scotch®.

Размер частиц слоистых алюмосиликатов, применяемых для наполнения лаковой композиции, исследован методом квазиупругого рассеяния света на анализаторе наночастиц ZetaPALS 90 Plus (Brookhaven, США).

Нанокompозитные покрытия наносились на БОПП пленку с помощью роликового аппликатора. Покрытие на основе композиции NC-ADD-OC3D, содержало 5 % наполнителя относительно массы сухого остатка.

Определение проницаемости полученного материала по водяному пару проводили в соответствии со стандартной методикой по ASTM F1249–13 на тестере скорости передачи водяного пара PERMATRAN-W® 3/34 (Mocor, США). Испытания по определению барьерных свойств образцов к кислороду осуществляли по ASTM D-3985 на тестере скорости пропускания кислорода Mocor OX-TRAN 2/21 (Mocor, США).

Результаты и обсуждения

Ключевую роль при создании функциональных материалов, полученных путем нанесения покрытий, играет сила адгезионного взаимодействия между материалом подложки и покрытия. Газоразрядная обработка является перспективным методом модификации поверхностных свойств полимерных материалов и может быть использована для повышения ад-

гезионного взаимодействия в многослойных системах [10]. Результаты влияния газоразрядной обработки на СПЭ образцов БОПП пленки представлены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что после газоразрядной обработки в среде воздуха наблюдается наибольшее повышение СПЭ образцов. Увеличение СПЭ опытных образцов по сравнению с исходными составляет 97 % и обусловлено преимущественно увеличением кислотно-основной составляющей. Оценки коэффициента поверхностного натяже-

ния образцов, эквивалентного СПЭ, тестовыми маркерами с чернилами с известными значениями поверхностного натяжения, согласуются с данными, полученными методом Бергер.

Качественная оценка адгезии лакового покрытия к поверхности пленки с использованием тестовой липкой ленты показала полное отслаивание покрытия с поверхности исходного образца (рис. 1, *а*). Предварительная газоразрядная обработка БОПП пленки повысила адгезию нанокompозитного покрытия, что видно по отсутствию отслаивания покрытия (рис. 1, *б*).

Таблица 1

Значения СПЭ и ее компонентов для БОПП пленок до и после газоразрядной обработки

Режим обработки	СПЭ, мДж/м ²	Дисперсионная составляющая СПЭ, Дж/м ²	Кислотно-основная составляющая СПЭ, мДж/м ²
Исходный образец (не активированная сторона)	28,6	25,7	1,9
Образец после газоразрядной обработки в среде аргона	53,7	25,2	28,5
Образец после газоразрядной обработки в среде воздуха	56,3	24,4	31,9

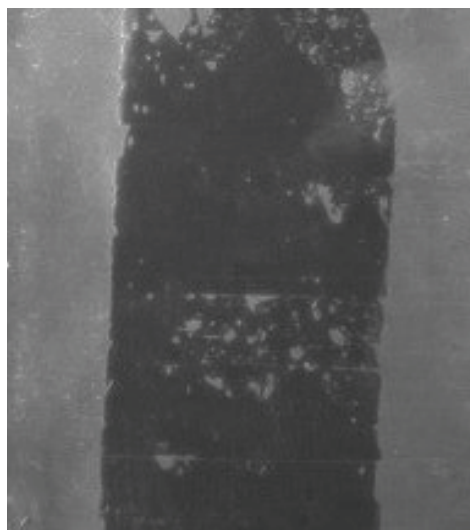
*а**б*

Рис. 1. Поверхность БОПП пленок с нанокompозитным покрытием после отрыва тестовой липкой ленты 3М 610 Scotch®:
а – исходный образец; *б* – образец с газоразрядной обработкой

На барьерные свойства нанокompозитных покрытий оказывает влияние степень диспергирования наполнителя [9]. Для диспергирования частиц наполнителя использовалась ультразвуковая (УЗ) обработка. Влияние продолжительности УЗ диспергирования на размер частиц слоистых алюмосиликатов в суспензии для наполнения лаковой композиции представлено на рис. 2.

Для наполнения лаковой композиции использовали суспензию после 20 мин УЗ диспергирования (рис. 2) со средним размером частиц 120 нм (рис. 3).

Результаты оценки барьерных свойств полученных образцов пленок с нанокompозитным покрытием по проницаемости водяного пара и кислорода представлены в табл. 2.

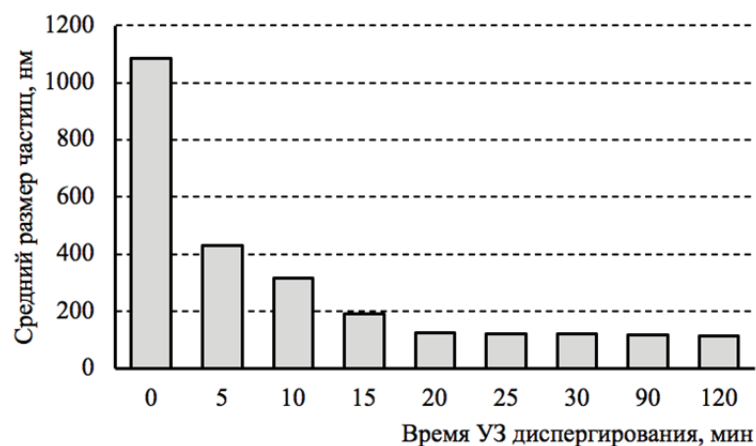


Рис. 2. Влияние продолжительности УЗ диспергирования на размер частиц слоистых алюмосиликатов

Полученные результаты показали, что для образцов БОПП пленок с нанокompозитным покрытием наблюдается повышение барьерных свойств к кислороду на 55 % по сравнению об-

разцом без покрытия и на 42 % по сравнению с образцом с НЦ лаковым покрытием, проницаемость по водяному пару остается соразмерной образцу без покрытия.

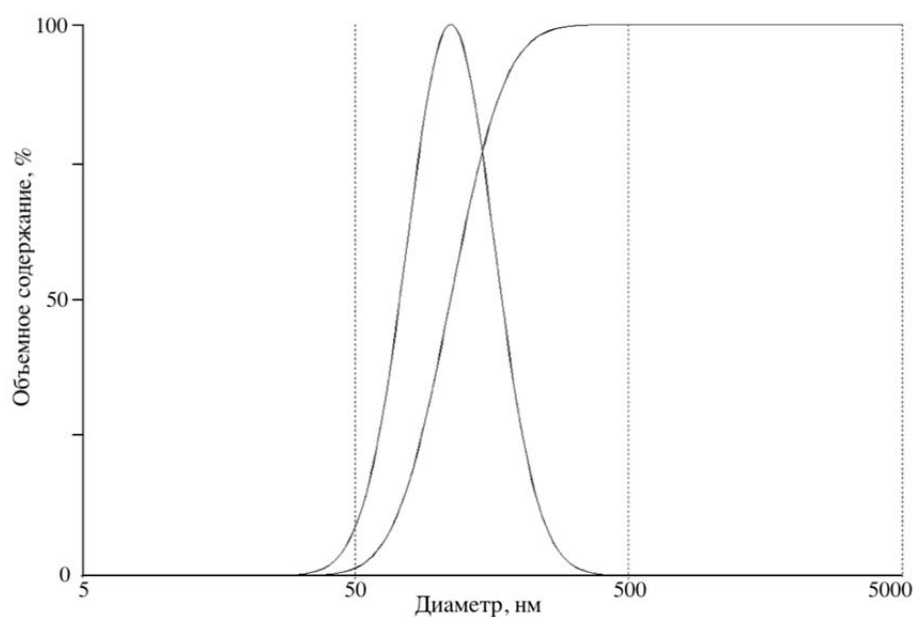


Рис. 3. Распределение размеров частиц слоистых алюмосиликатов

Таблица 2

Проницаемость образцов по водяному пару и кислороду

Образец	Проницаемость по кислороду, $\text{см}^3/\text{м}^2/24 \text{ ч}$	Проницаемость по водяному пару, $\text{г}/\text{м}^2/24 \text{ ч}$
БОПП пленка без покрытия	2267	6,1
БОПП пленка с НЦ лаковым покрытием	1737	6,1
БОПП пленка с нанокompозитным покрытием на основе НЦ лака и монтмориллонита	1011	6,0

Выводы

1. Показано, что газоразрядная обработка полимерных пленок приводит к повышению их СПЭ и адгезии наносимых функциональных нанокompозитных покрытий. Полученные результаты могут быть использованы для создания многослойных пленочных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

2. Нанесение нанокompозитных покрытий на основе нитроцеллюлозного лака с наноразмерными слоистыми алюмосиликатами приводит к повышению барьерных свойств полимерных пленок к кислороду. Интерес для дальнейших исследований представляет влияние степени эксфолиации и равномерности распределения слоистых алюмосиликатов в нанокompозитном покрытии на проницаемость низкомолекулярных веществ и получения на их основе материалов с высокобарьерными свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Импортзамещение полимерной упаковочной продукции на российском рынке / О. В. Копнина, А. И. Мерзликина, А. С. Щербаков // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В. Г. Шухова. – Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2022. – С. 164–168.
2. Эксперты спрогнозировали рост рынка пищевой упаковки в РФ на 30 % в 2025 году // INTERFAX.RU – Режим

доступа: URL: <https://www.interfax.ru/business/881481> (дата обращения: 05.03.23).

3. Методы получения двухосноориентированных термоусаживающихся полимерных пленок с высокими барьерными свойствами (обзор) / А. Е. Заикин, Р. М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 20. – С. 87–92.

4. Пленочные композиты на основе поливинилового спирта и гидроксипатита / О. Н. Мусская, В. К. Крутько, А. И. Кулак, Ю. А. Лесникович // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – Т. 3, № 2. – С. 28–33.

5. Thin Al₂O₃ barrier coatings onto temperature-sensitive packaging materials by atomic layer deposition / T. Hirvikorpi, M. Vähä Nissi, J. Nikkola, A. Harlin, M. Karppinen // Surface & Coatings Technology. – 2011. – № 205. – С. 5088–5092.

6. Барьерные свойства пленок на основе нанокompозитов / С. И. Вольфсон, Р. М. Гарипов, Н. А. Охотина, Л. Ю. Закирова, А. А. Ефремова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 5. – С. 128–132.

7. Нанокompозиты на основе полипропилена / С. Лу, К. Ван, Я. Ц. Чуа // Композиты на основе полиолефинов. – СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – С. 310–350.

8. Nanocomposite fire retardants / D. Porter, E. Metcalfe, M.J.K. Thomas // Fire and Materials. – 2000. – V. 24, Is. 1. – P. 45–52.

9. Нанокompозиты, получаемые диспергированием слоистых силикатов в расплавах полимеров / С. С. Песецкий, С. П. Богданович, Н. К. Мышкин // Полимерные материалы и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 7–37.

10. Плазмохимическая модификация полиэтиленовых пленок для газопроницаемых многослойных текстильных материалов / Ю. В. Харапудько, А. Е. Карноухов, Ю. А. Тимошина, Э. Ф. Вознесенский, Н. В. Тихонова // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2022. – № 2. – С. 11–13.