



© В. О. Коротка, аспірантка, УАД, Львів, Україна

**ВИВЧЕННЯ СТРУКТУРНОЇ БУДОВИ
БІОДЕГРАДУЮЧИХ ПЛІВОК
ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЕКОПАКОВАНЬ**

У статті наведені результати досліджень структурної будови плівок на основі поліетилену високої і низької щільності у комбінації з оксо-біодеградуючими домішками та без них методом оптичної світлової та електронної мікроскопії. Представлені порівняння мікрофотографій поперечного перерізу плівок з домішками та традиційної поліетиленової плівки. Проаналізовано взаємодію у системі «плівка—фарбовий шар», а також вплив фібрилярної структури поверхні плівок на адгезійну міцність.

Ключові слова: біодеградуючі полімерні матеріали, оксо-біодеградуючі плівки, оптична світлова мікроскопія, скануюча електронна мікроскопія, мікрофотографія, макромолекулярна структура, адгезія.

Постановка проблеми

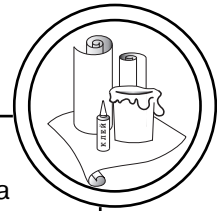
За підрахунками провідних дослідницьких компаній, уже в найближчому майбутньому прогнозується стрімкий розвиток полімерних пакувальних матеріалів. Проте, як відомо, такі матеріали окрім своїх переваг, створюють певні проблеми. Накопичення полімерного сміття, яке в природному середовищі майже не розкладається, несе загрозу екології планети. Боротьба з цим питанням стала поштовхом для створення полімерних матеріалів, безпечних для довкілля. Під дією біотичних факторів, а саме: кисню, світла, температури, вологості, за відносно короткий період часу, такі матеріали розкладаються до безпечних компонентів. Отож, біодеградуючі полімери

сьогодні створюють серйозну конкуренцію традиційним полімерам на ринку пакувальної індустрії [1–4].

На даний час основна увага науковців спрямована на дослідження періоду розпаду біодеградуючих полімерів, їх властивостей. Як відомо, здатність до деградації полімеру визначається його хімічною природою, молекулярною масою, надмолекулярною структурою [5]. Саме тому, вивчення структурних особливостей біодеградуючих полімерних матеріалів є актуальним питанням.

Аналіз попередніх досліджень

Проведений аналіз літературних джерел вказує, що дослідження структури оксо-біодегра-



дуючих полімерів майже не проводилися. Як відомо такі матеріали на 97–99 % за масою складаються із поліетилену, тому варто спиратися на дослідження його структурної будови.

Келлер та Мейчін [6], у своїх роботах досліджували структуру поліетилену і підтвердили існування набору паралельних ламелей, розміщених відповідно до напрямку прикладення механічного навантаження. В роботах Пеннінгса і Кайля [7] досліджувалися процеси формування фібрилярної структури плівок з поліетилену з міцністю до 10 ГПа. Їхніми роботами було підтверджено, що морфологічна структура поліетиленових плівок залежить від орієнтації в розчині або розплаві, від наявності домішок, а також від різниці швидкості між розчином та процесом утворення ланцюга.

Новиков Д. В., Лаврентьев Д. К. [8, 9] у своїх роботах також стверджують, що формування ламелярної структури поліетилену відбувається внаслідок його кристалізації в процесі екструзії розплаву полімеру.

Мета роботи

Дослідження структурної будови плівок на основі поліетилену високої та низької щільності у комбінації з оксо-біодеградуючими домішками та без них методом оптичної світлової та електронної мікроскопії. Вивчення взаємодії поверхні плівки із фарбовим шаром.

Результати проведених досліджень

Для проведення досліджень було обрано зрізці плівок на ос-

нові поліетилену, а саме: плівка № 1 — зрізці плівки на основі поліетилену високої щільності (HDPE) товщиною 25 мкм; плівка № 2 — зрізці плівки на основі HDPE та оксо-біодеградуючої домішки OX5854PE фірми Tosaf товщиною 25 мкм; плівка № 3 — зрізці плівки на основі HDPE та оксо-біодеградуючої домішки EP OBD-1 фірми EnerPlastics LLC товщиною 33 мкм; плівка № 4 — зрізці плівки на основі поліетилену низької щільності (LDPE) та оксо-біодеградуючої домішки EP OBD-1 фірми EnerPlastics LLC товщиною 95 мкм.

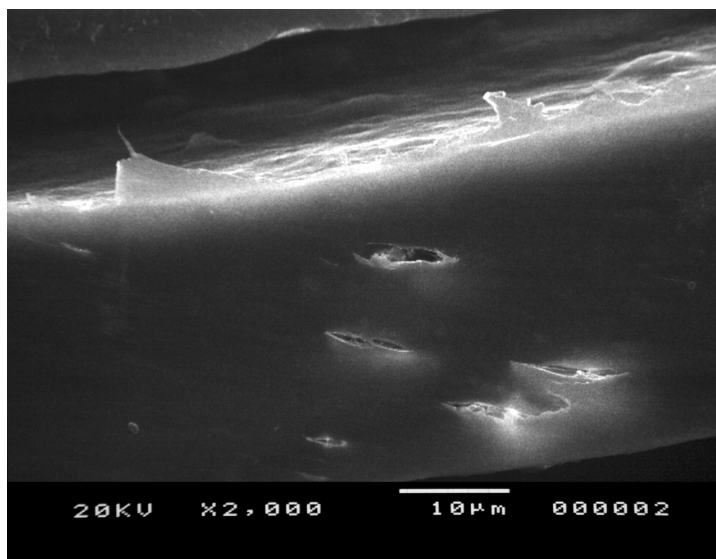
Для досліджень в оптичній світловій та електронній трансмісійній мікроскопії необхідно отримати поперечні зрізи досліджуваних плівок. З цією метою невеликі ділянки досліджуваного матеріалу, розміром 0,5×5 мм заливають у пластикову капсулу епоксидною смолою типу Epon, призначену для досліджень в електронній мікроскопії. Після полімеризації смоли, отримані блоки за допомогою ультрамікротому LKB 8800 (Швеція) ріжуть скляним ножом на напівтонкі зрізи (товщиною 1 мкм) для досліджень у світловій мікроскопії. Напівтонкі зразки кладуть на предметні скельця.

Напівтонкі зрізи волокон досліджують в світловому мікроскопі БІОЛАМ при збільшеннях об'єктива ×40, фотографування проводять за допомогою дзеркальної цифрової камери Olympus E520 з розміром зображення 10 мегапікселів. Отримані зображення, збільшені у 170 разів.

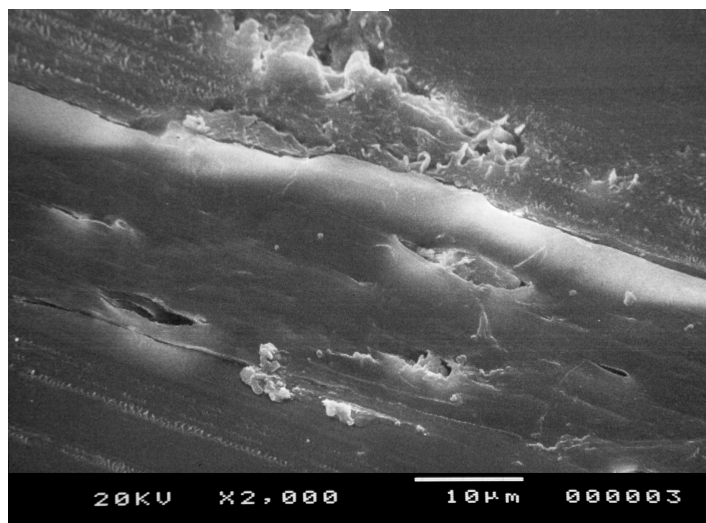


Вивчення структури плівок здійснювали також в електронному трансмісійному мікроскопі SELMI МЭМ-100-01 з використанням ультратонких зрізів та в скануючому електронному мікроскопі JEOL T220A. Зображення одержали при збільшенні у 1000 та 2000 разів (Японія) [10].

Як відомо, властивості матеріалів залежать від їх структури, яку можна дослідити з використанням методу електронної та світлової мікроскопії. Отримані мікрофотографії скануючої електронної мікроскопії досліджуваних зрізів (рис. 1, 2) дають змогу проаналізувати структур-

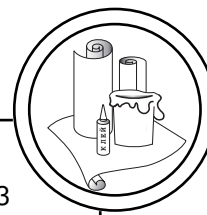


а



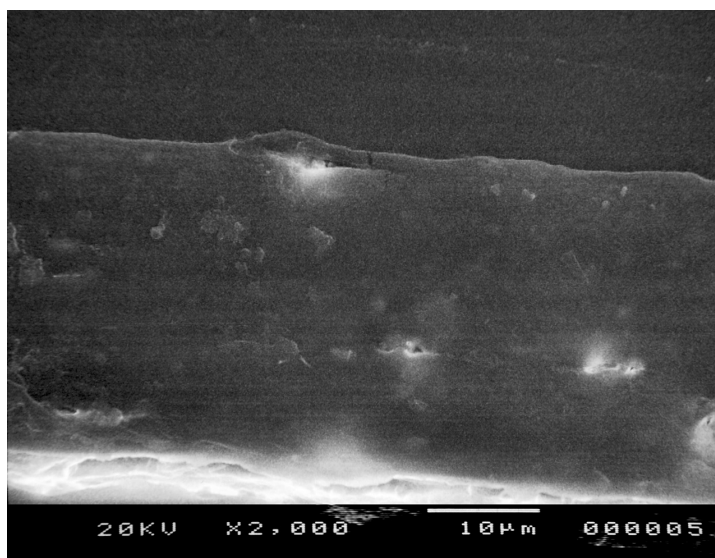
б

Рис. 1. Мікрофотографії поперечного перерізу зрізів плівок № 1 (а) та № 2 (б), одержаних методом скануючої електронної мікроскопії

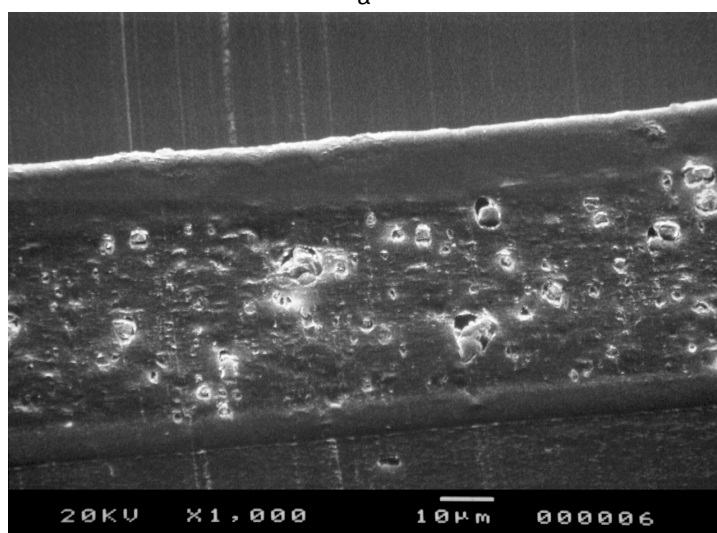


ну будову плівок, для якої характерні нерівномірність та неоднорідність; вказують на те, що структура плівок є аналогічною структурі волокон. Порівнюючи зображення топографії поверхні усіх зрізів плівок, одержаних методом оптичної світлової мікроскопії (рис. 3, 4) можна

стверджувати, що плівки № 1–3 на основі HDPE — одношарові, в той час, як зрізець плівки № 4 на основі LDPE містить три шари. З допомогою мікрофотографій поперечного перерізу плівок можна визначити глибину кожного із шарів плівок. З рисунків 3, а, б видно, що товщина



а



б

Рис. 2. Мікрофотографії поперечного перерізу зрізів плівок № 3 (а) та № 4 (б), одержаних методом скануючої електронної мікроскопії

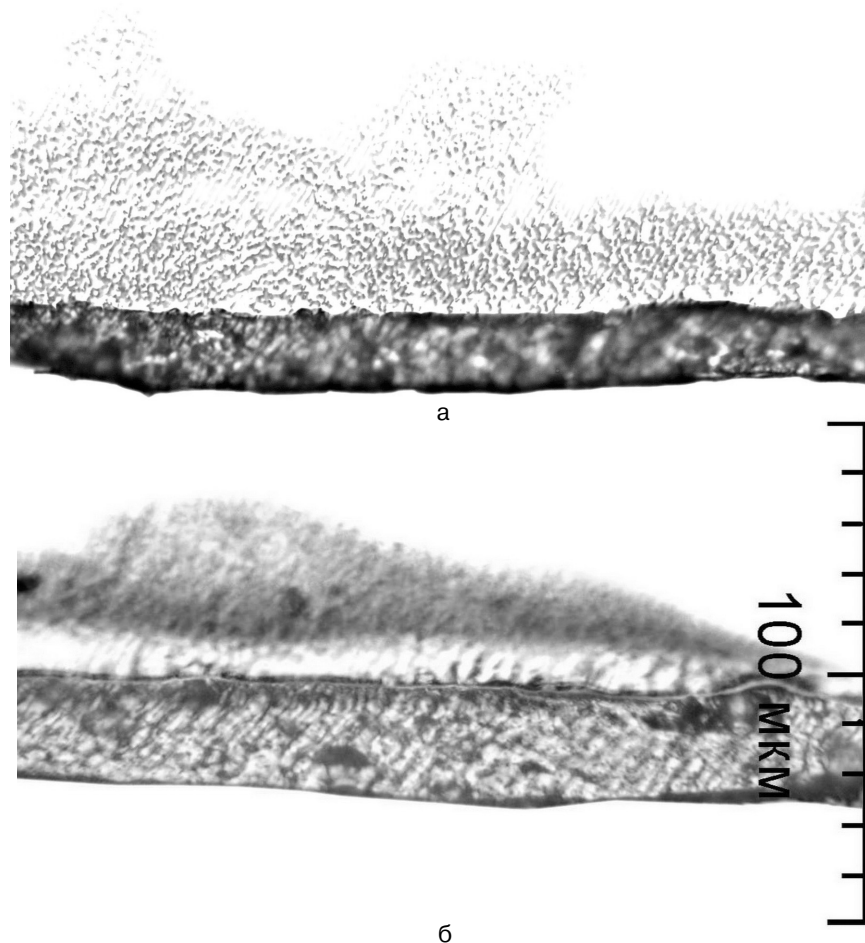


Рис. 3. Мікрофотографії поперечного перерізу зрізків плівок № 1 (а) та № 2 (б), одержаних методом оптичної світлової мікроскопії

зрізків плівок № 1, 2 — 25 мкм, плівка № 3 — 33 мкм (рис. 4, а), плівка № 4 — 95 мкм, де товщина верхнього шару 10 мкм, нижнього — 15 мкм, середнього — 70 мкм (рис. 4, б). Порівнюючи структуру шарів зрізка плівки № 4 на основі LDPE, видно, що для внутрішнього шару характерна неоднорідність та зернистість.

Аналіз мікрофотографій рис. 1, 2 вказує, що для поверхні усіх

досліджуваних зрізків плівок характерна фібрилярна структура з наявністю глобул розміром 0,1–0,3 мкм, з чіткими границями, поверхня плівок добре розвинена, що сприяє збільшенню адгезії шару фарби до основи. Присутня деяка шорсткість поверхні плівок також сприяє адгезійній міцності в процесі задрукування і на досліджуваних зрізках не спостерігається

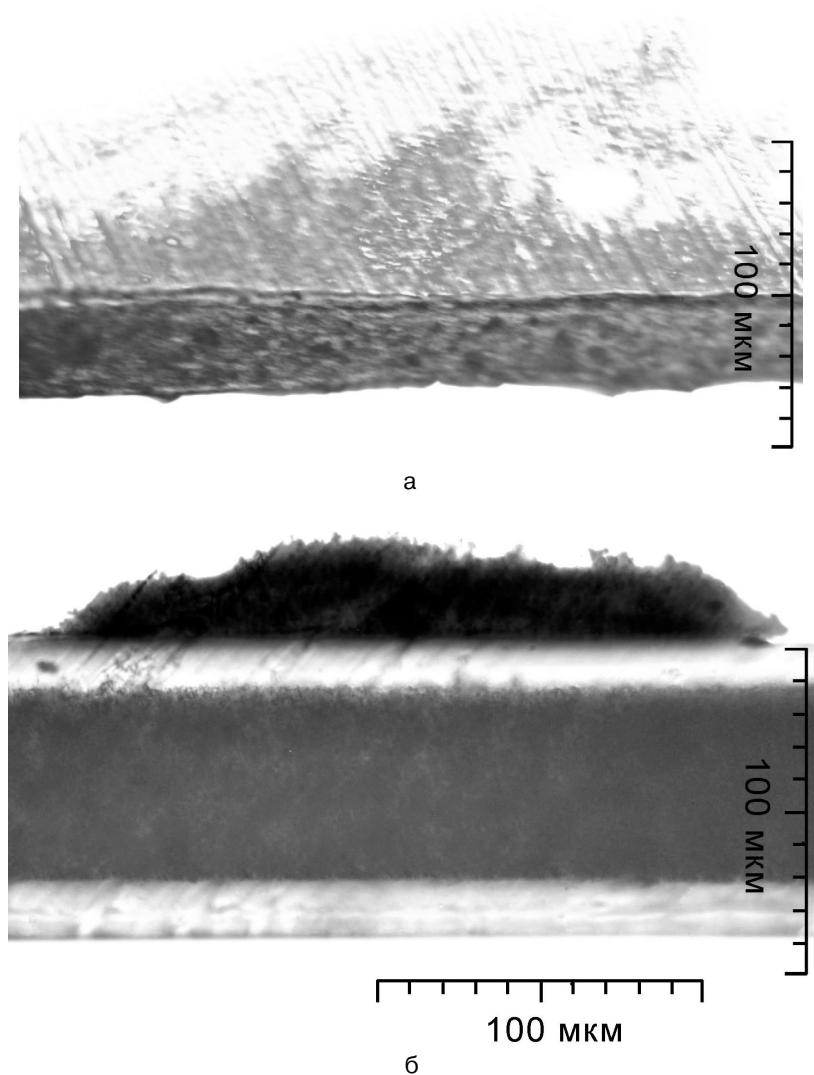
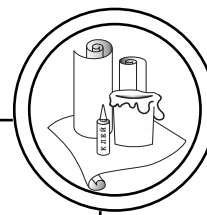


Рис. 4. Мікрофотографії поперечного перерізу зрізків плівок № 3 (а) та № 4 (б), одержаних методом оптичної світлової мікроскопії

відшаровування фарбового зображення. Це було підтверджено дослідженнями стійкості фарбового шару до стирання (150–200 циклів). Найкращі результати адгезії фарбового шару зафіксовані для зрізка плівки № 4 на основі LDPE, що пояснюється більшою шорсткістю

поверхневого шару плівки, який забезпечує кращу адгезійну міцність в процесі трафаретного друку. На збільшення шорсткості поверхні, очевидно, впливають мікрозерна, які утворюють хвилеподібну структуру шириною смуг 5–6 мкм. Зі збільшенням шорсткості по-



верхні плівки збільшується мікротвердість, що є позитивно для майбутнього пакування.

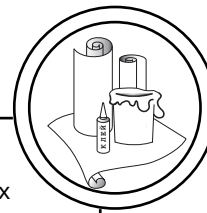
Аналіз мікрофотографій, представлених на рис. 1, б, 2, а, 2, б підтверджує наявність оксидодеградуючої домішки, яка нерівномірно розподілена у структурі плівок. Для взірців плівок № 2–3 на основі HDPE характерна крупнозернистість домішки, з розміром частинок до 8 мкм. Біодеградуюча домішка у плівці на основі LDPE являє собою дрібнозернисту, однорідну структуру з розміром зерен від 1–3 мкм. Порівняння результатів досліджень адгезійної міцності фарбового шару вказують на те, що наявність біодеградуючої домішки у структурі плівки суттєвого впливу на її друкарсько-технічні властивості не виявляє.

Список використаної літератури

1. Глобальный рынок гибкой упаковки [Електронний ресурс] // ФлексоПлюс. — 2011. — № 12. — Режим доступу : <http://www.printing.uz>.
2. Маркетинговое исследование рынка биоразлагаемой упаковки. Декабрь 2010 года. Департамент маркетинговых исследований Research-Techart [Електронний ресурс] // Режим доступу : www.research-techart.ru.
3. Короткая В. О. Исследование качества изображения трафаретной печати на биоразлагаемых пленочных материалах / В. О. Короткая // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. — 2013. — № 5. — С. 34–39.
4. Коротка В. О. Аналіз сучасних тенденцій виготовлення пакувань з біодеградуючих полімерних матеріалів / В. О. Коротка // Кваліологія книги : зб. наук. праць. — Л. : УАД, 2012. — № 2(22) — С. 93–99.
5. Роговина С. З. Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов / С. З. Роговина, А. В. Грачев, К. В. Алексян, Э. В. Прут // Химия растительного сырья. — 2010. — № 4. — С. 45–50.
6. Keller A. Oriented crystallization in polymers / A. Keller, M. J. Machin // Journal of Macromolecular Science. Part B. — 1967. — Vol. 1. — P. 41–91.
7. Pennings A. J. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III / A. J. Pennings, A. M. Kiel // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. — 1965. — Band 205. — P. 160–162.
8. Карпов Е. А. Изменение структуры и механических свойств жесткоэластических образцов полиэтилена при отжиге / Е. А. Карпов, В. К. Лаврентьев, Е. Ю. Розова, Г. К. Ельяшевич // Высокомолекулярные соединения. — 1995. — № 12. — С. 2035–2042.

Висновки

Безумовно, що актуальними є глибші вивчення структури біодеградуючих плівкових матеріалів та їх впливу на фізико-механічні властивості пакувань, виготовлених з них. Електронно-мікроскопічні дослідження, очевидно, впливають на підбір режимів трафаретного друку і якість одержаних зображень та, пов'язані із цим, проблеми закріплення фарбового шару на відбитку. На характер структурних досліджень плівок впливає їх технологія виготовлення, спосіб введення домішок на певному етапі екструзії поліетиленової плівки. Врахування усіх цих факторів дозволяє спрогнозувати довговічність майбутнього пакування.



9. Новиков Д. В. Переход беспорядок—порядок в микропористых ориентированных пленках полиэтилена / Д. В. Новиков, В. К. Лаврентьев, Г. К. Ельяшевич, V. Bukosek // Физика твердого тела. — 2012.— № 9(54). — С. 1783–1786.

10. Уикли Б. А. Электронная микроскопия для начинающих : Пер. с англ. / Б. А. Уикли. — М. : Мир, 1975. — 338 с.

References

1. Global'nyj rynek gibkoj upakovki [Elektronnyi resurs] // FleksoPljus. — 2011. — № 12. — Rezhym dostupu : <http://www.printing.uz>.

2. Marketingovoe issledovanie rynka biorazlagaemoj upakovki. Dekabr' 2010 goda. Departament marketingovyh issledovanij Research-Techart [Elektronnyi resurs] // Rezhym dostupu : www.research-techart.ru.

3. Korotkaja V. O. Issledovanie kachestva izobrazhenija trafaretnoj pechati na biorazlagaemyh plenochnyh materialah / V. O. Korotkaja // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Problemy poligrafii i izdatel'skogo dela. — 2013. — № 5. — S. 34–39.

4. Korotka V. O. Analiz suchasnykh tendentsii vyhotovlennia pakovan z biodehraduiuchykh polimernykh materialiv / V. O. Korotka // Kvalilohiia knyhy : zb. nauk. prats. — L. : UAD, 2012. — № 2(22) — S. 93–99.

5. Rogovina S. Z. Issledovanie termostabil'nosti smesej na osnove sinteticheskikh polimerov i prirodnyh polisaharidov / S. Z. Rogovina, A. V. Grachev, K. V. Aleksanjan, Je. V. Prut // Himija rastitel'nogo syr'ja. — 2010. — № 4. — S. 45–50.

6. Keller A. Oriented crystallization in polymers / A. Keller, M. J. Machin // Journal of Macromolecular Science. Part B. — 1967. — Vol. 1. — P. 41–91.

7. Pennings A. J. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III / A. J. Pennings, A. M. Kiel // Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. — 1965. — Band 205. — P. 160–162.

8. Karpov E. A. Izmenenie struktury i mehanicheskikh svojstv zhestkojelasticheskikh obrazcov polijetilena pri otzhige / E. A. Karpov, V. K. Lavrent'ev, E. Ju. Rozova, G. K. El'jashevich // Vysokomolekuljarnye soedinenija. — 1995. — № 12. — S. 2035–2042.

9. Novikov D. V. Perehod bezporjadok—porjadok v mikroporistyh orientirovannyh plenках polijetilena / D. V. Novikov, V. K. Lavrent'ev, G. K. El'jashevich, V. Bukosek // Fizika tverdogo tela. — 2012.— № 9(54). — S. 1783–1786.

10. Uikli B. A. Jelektronnaja mikroskopija dlja nachinajushchih : Per. s angl. / B. A. Uikli. — М. : Mir, 1975. — 338 s.

В статье приведены результаты исследований структурного строения пленок на основе полиэтилена высокой и низкой плотности в сочетании с оксо-биоразлагаемыми добавками и без них методом оптической световой и электронной микроскопии. Представлены сравнения микрофотографий поперечного сечения пленок с добавками и традиционной полиэтиленовой пленки. Проанализировано взаимодействие в системе «пленка—красочный слой», а также влияние фибриллярной структуры поверхности пленок на адгезионную прочность.



Ключевые слова: биоразлагаемые полимерные материалы, оксо-биоразлагаемые пленки, оптическая световая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, микрофотография, макромолекулярная структура, адгезия.

The results of the studies of the structure of the films based on polyethylene of high and low density combined with an oxo-biodegradable additives and without them with the use of optical light and electronic microscopy have been shown in the article. The comparison of the cross-section of the films with additives and conventional polyethylene films micrographs are presented. The interaction in the «film—ink layer» system and the impact of the film surface fibrillar structure on the adhesion strength was analysed.

Keywords: biodegradable polymeric materials, oxo-biodegradable films, optical light microscopy, scanning electron microscopy, photomicrograph, macromolecular structure, adhesion.

Рецензент — С. Ф. Гавенко, д.т.н.,
професор, УАД

Надійшла до редакції 25.06.14