

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКРИЛОВЫХ СЛОЕВ В ГИБКИХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

*Муратов Искандер Ильдарович, аспирант, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68, e-mail: [iskander.muratov@mail.ru](mailto:iskander.muratov@mail.ru)*

*Гарипов Руслан Мирсаетович, д.х.н., профессор, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68, e-mail: [rugaripov@mail.ru](mailto:rugaripov@mail.ru)*

*Ефремова Анна Алексеевна, к.т.н., доцент, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, Казань, ул. К. Маркса, 68, e-mail: [annet\\_e@mail.ru](mailto:annet_e@mail.ru)*

**Аннотация.** В работе описано применение акриловых слоев в гибких упаковочных материалах для пищевой продукции. Одними из важнейших характеристик таких материалов являются их барьерные свойства, а именно стойкость к проникновению кислорода внутрь упаковки, и стойкость к процессу стерилизации. В качестве барьерной упаковки широко используются многослойные ламинаты с ПЭТФ пленкой, поверх которой нанесен нанослой оксида алюминия (AlOx). Однако у данных слоев есть существенный недостаток, связанный с тем, что они имеют низкую стойкость к механическим деформациям. В результате механической деформации при изготовлении упаковки происходит существенное снижение барьерных свойств по кислороду по причине возникновения дефектов в хрупком слое оксида алюминия. В связи с этим актуальной задачей является нанесение специального защитного

покрытия поверх слоя оксида алюминия. Известны различные виды покрытий, используемых для защиты неорганических барьерных нанослоев. В работе изучено влияние защитного акрилового покрытия на сохранение барьерных свойств многослойной упаковки после механической деформации. Дополнительно изучено влияние защитного акрилового покрытия на прозрачность конечной упаковки, а также стойкость к стерилизации упаковочного материала с защитным покрытием.

**Ключевые слова:** акриловое покрытие, кислородопроницаемость, оксид алюминия, ПЭТФ пленка, прозрачность, стерилизация, гибкая упаковка, барьерные свойства.

## **USE OF ACRYLIC LAYERS IN FLEXIBLE PACKAGING MATERIALS**

*Muratov Iskander Ildarovich, graduate student, Kazan National Research Technological University, 420015, Russia, Tatarstan, Kazan, Karl Marx street, 68, e-mail: iskander.muratov@mail.ru*

*Garipov Ruslan Mirsaetovich, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Kazan National Research Technological University, 420015, Russia, Tatarstan, Kazan, Karl Marx street, 68, e-mail: rugaripov@mail.ru*

*Efremova Anna Alekseevna, Ph.D., Associate Professor, Kazan National Research Technological University, 420015, Russia, Tatarstan, Kazan, Karl Marx street, 68, e-mail: annet\_e@mail.ru*

**Abstract.** This paper describes the use of acrylic layers in flexible packaging materials for food products. One of the most important characteristics of such materials are their barrier properties, namely, resistance to the penetration of oxygen into the package and resistance to the sterilization process. Multilayer laminates with a PET film, on top of which a layer of aluminum oxide ( $AlO_x$ ) is applied, are widely used as barrier packaging. However, these layers have a significant drawback associated with the fact that they have low resistance to mechanical deformations. As a result of mechanical deformation in the manufacture of packaging, there is a significant decrease in the barrier properties of oxygen due to the occurrence of defects in the brittle layer of aluminum oxide. In this regard, the urgent task is to apply a special protective coating on top of the aluminum oxide layer. There are various types of coatings used to protect inorganic barrier nanolayers. The paper studies the effect of protective acrylic coating on the preservation of the barrier properties of multilayer packaging after mechanical deformation. Additionally, was studied the effect of the protective acrylic coating on the transparency of the final packaging, as well as the sterilization resistance of the packaging material with a protective coating.

**Key words:** acrylic coating, oxygen permeability, aluminium oxide, PET film, transparency, sterilization, flexible packaging, barrier properties.

В настоящее время гибкие упаковочные материалы находят широкое применение в упаковочной промышленности, постепенно вытесняя жесткую упаковку [1]. Согласно прогнозам международных маркетинговых компаний объем рынка гибкой упаковки в ближайшие 5 лет будет увеличиваться на 3-5% ежегодно.

Более половины мирового объема потребления гибких упаковочных материалов приходится на долю пищевых продуктов [2]. К упаковочным материалам, применяемым под упаковку продуктов питания, выдвигаются высокие требования по целому ряду эксплуатационных свойств, основными из которых являются барьерные свойства, а именно, стойкость к кислородопроницаемости, а также стойкость к процессу стерилизации.

Перспективными барьерными материалами являются пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и биаксиально-ориентированного полипропилена (БОПП) с нанослоями из оксидов алюминия ( $AlO_x$ ) и кремния ( $SiO_x$ ) [3 - 4]. Однако недостатком пленок

с барьерным покрытием оксидов алюминия является их слабая стойкость к механическим деформациям. В результате механических деформаций таких пленок, возникающих на различных этапах изготовления упаковки, происходит нарушение целостности (растрескивание) окисных слоев и барьерные свойства пленок ухудшаются.

Для устранения данного недостатка используют различные защитные покрытия. Известны покрытия из меламин и подобных веществ [5-8], из органических элементоорганических полимеров, таких как органополисилоксаны, органофункциональные силаны, фторсодержащие композиции [9 - 10].

Наиболее перспективным является использование лаковых покрытий на основе органических полимеров [11]. В зависимости от состава выделяют несколько видов органических лаков: масляные, алкидные, нитролаки, эпоксидные, полиуретановые и акриловые лаки. Среди органических лаков наиболее подходящими являются акриловые лаки, которые отличаются высокой прозрачностью, хорошей адгезией и влагостойкостью. Кроме того, акриловые лаки считаются одними из самых экологически чистых, в связи с отсутствием в их составе обычных органических растворителей. Такие лаки возможно наносить одновременно с основным технологическим процессом изготовления многослойного упаковочного материала (на печатной машине или ламинаторе в зависимости от структуры упаковочного материала).

Поэтому изучение возможности использования новых акриловых покрытий в структуре многослойных упаковочных материалов с использованием пленок с оксидными нанослоями является актуальной задачей.

#### Экспериментальная часть

В работе использованы ПЭТФ пленка с нанослоем  $AlO_x$  (компания Данафлекс-Нано, Россия) и ПЭТФ пленка с  $AlO_x$  и защитным покрытием марки PLX (компания Uflex, Индия). Для ламинирования была использована неориентированная полипропиленовая (ПП) пленка (компания Данафлекс-Нано, Россия). Характеристики данных пленок представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Характеристики исходных пленок

Вид материала	Толщина пленки, мкм	Толщина нанослоя $AlO_x$ , нм	Кислородопроницаемость, $см^3/(м^2 \times сутки)$
ПЭТФ/ $AlO_x$ пленка (Данафлекс-Нано, Россия)	12	40-60	5,09
ПЭТФ/ $AlO_x$ пленка с покрытием, PLX (компания Uflex, Индия)	14,5	40-60	1,54
ПП пленка (Данафлекс-Нано, Россия)	60	-	≈3000

Для получения покрытия использовали акриловый лак, характеристики которого представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Характеристики акрилового лака

Наименование показателя	Значение
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Исходная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при $20 \pm 0,5$ °C, сек	50±5
Массовая доля нелетучих веществ, % масс.	50±5

Акриловый лак наносили на пленку ПЭТФ/ $AlO_x$  на печатном оборудовании Heliostar GL (Windmoeller & Hoelscher, Германия) методом глубокой печати со скоростью 150 м/мин.

Исходный акриловый лак доводили до рабочей вязкости 14-16 секунд по вискозиметру ВЗ-4 с помощью растворителя этилацетата. Толщина защитного покрытия (сухого остатка) составила 2,5 мкм.

Ламинирование (склеивание) ПЭТФ/АlОх пленок с ПП пленкой проводили на дуплексном сольвентном ламинаторе Rotomec CL850D (BOBST, Швейцария) со скоростью 150 м/мин. В качестве клеевой композиции использовался сольвентный клей Adcote 811A с отвердителем Mog Free 200C (Dow, Германия). Грамматура нанесения клея (по сухому) составила 3,5 г/м<sup>2</sup>.

Деформацию (скручивание) образцов проводили с помощью прибора определения стойкости к деформации Labthink FDT-02 по международному стандарту ASTM F392-93 [12]. Образцы были подвергнуты 5-ти кратному скручиванию. После деформации образцов были измерены их барьерные свойства с помощью прибора для определения кислородопроницаемости Mocom OX-TRAN 2/21 по международному стандарту ASTM D3985-17 [13]. Стерилизацию ламинатов образцов проводили с помощью лабораторного автоклава Systec DX-65 при 134°C в течение 40 минут. Прозрачность пленок была измерена с помощью спектрофотометра ВУК Haze-Gard по международному стандарту ASTM D1003-13 [14].

На рис. 1 представлена схема поэтапного производства многослойного ламината.

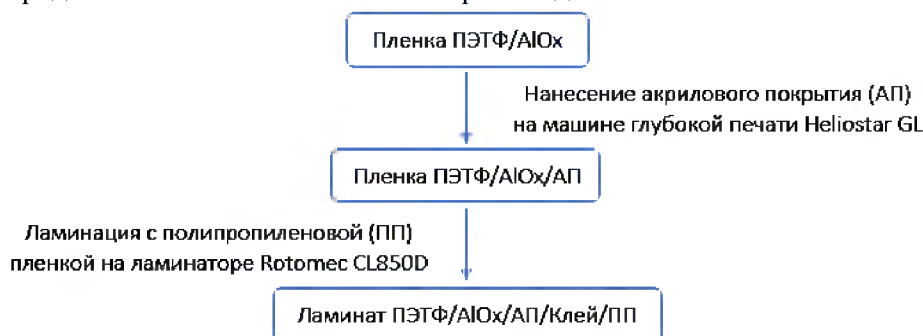


Рис. 1. Схема поэтапного производства многослойного ламината

Структуры используемых в работе пленок и ламинатов представлены на рис.2.

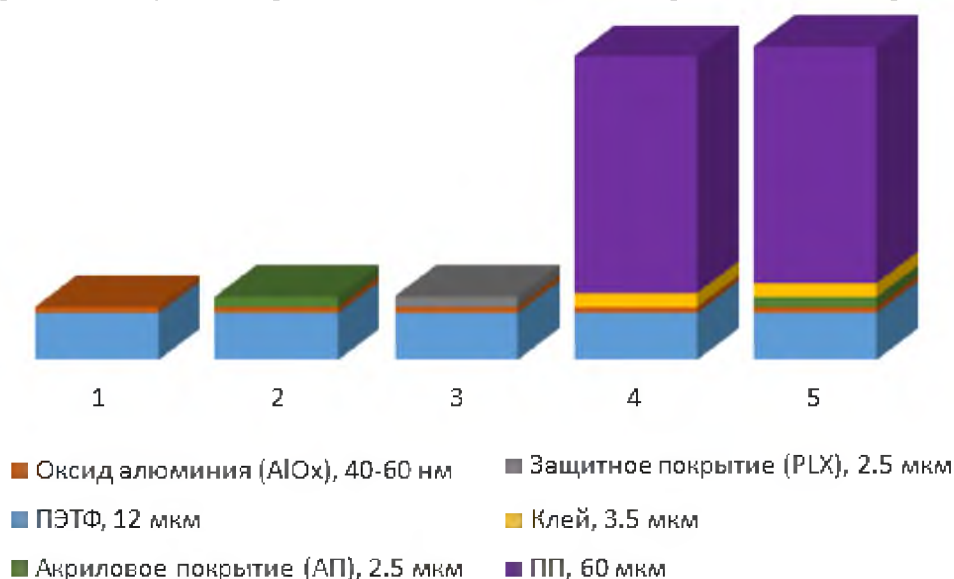


Рис. 2. Структуры используемых в работе пленок и ламинатов:  
 1 – ПЭТФ/АlОх (общая толщина 12 мкм); 2 – ПЭТФ/АlОх/АП (общая толщина 14,5 мкм); 3 – ПЭТФ/АlОх/PLX (общая толщина 14,5 мкм); 4 – ПЭТФ/АlОх/Клей/ПП (общая толщина 75,5 мкм); 5 – ПЭТФ/АlОх/АП/Клей/ПП (общая толщина 78 мкм)

## Обсуждение результатов

Результаты измерения кислородопроницаемости ПЭТФ пленок до и после механической деформации представлены на рисунке 3.

Результаты измерения показывают, что до деформации барьерные свойства всех образцов находятся на одном уровне. После деформации значение кислородопроницаемости пленки ПЭТФ/АlОх/АП составило  $21,2 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \times \text{сутки})$ , а значение кислородопроницаемости пленки ПЭТФ/АlОх после 5 скручиваний составило  $64,26 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \times \text{сутки})$ . Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование акрилового покрытия препятствует разрушению барьерного нанослоя и барьерные свойства после механической деформации в 3 раза выше. Пленка ПЭТФ/АlОх/PLX также обладает свойством сохранения барьерных свойств после механической деформации. После скручивания значения кислородопроницаемости ПЭТФ пленки марки PLX и ПЭТФ пленки с акриловым покрытием соизмеримы.

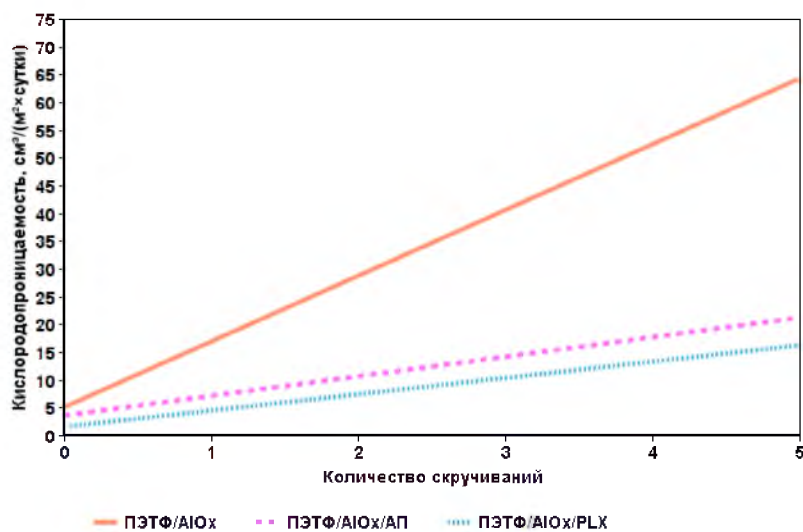


Рис. 3. Кислородопроницаемость ПЭТФ пленок до и после скручивания

В связи с тем, что ПЭТФ пленки с оксидом алюминия используются в структуре многослойного ламината, было проверено влияние акрилового покрытия на стойкость слоя оксида алюминия к деформации в составе ламината. Результаты измерения кислородопроницаемости представлены на рисунке 4.

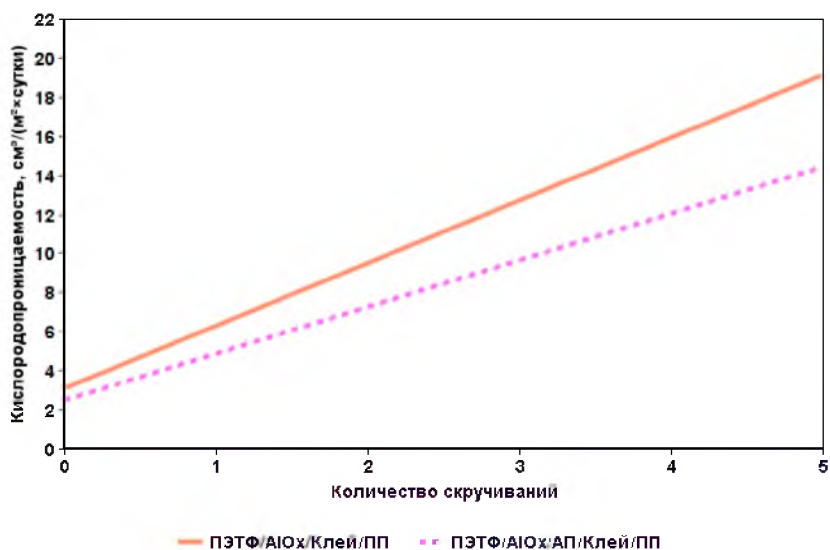


Рис. 4. Кислородопроницаемость многослойного ламината до и после скручивания

Нанесение акрилового покрытия также положительно сказывается на сохранении барьерных свойств в готовых многослойных ламинатах. Значение кислородопроницаемости ламината ПЭТФ/АlОх/АП/Клей/ПП составило 14,41 см<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>×сутки), а ламината ПЭТФ/АlОх/Клей/ПП - 19,11 см<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>×сутки), таким образом, эффективность использования акрилового покрытия составляет 25% (рисунок 4).

В связи с тем, что ПЭТФ пленки с оксидом алюминия в составе многослойного ламината часто используются под упаковку продуктов, подвергаемых стерилизации, было интересно определить изменение защитных свойств ламината, выдержанного в условиях стерилизации. Значение кислородопроницаемости ламината ПЭТФ/АlОх/АП/Клей/ПП после выдержки в условиях стерилизации составило 2,26 см<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>×сутки), а последующее пятикратное скручивание привело к росту кислородопроницаемости до значений 6,94 см<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>×сутки).

Таким образом, после стерилизации и скручивания ламината с акриловым покрытием происходит увеличение стойкости к проникновению кислорода. Значение кислородопроницаемости ламината с использованием акрилового покрытия после стерилизации и скручивания составило 6,94 см<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>×сутки), что ниже значения кислородопроницаемости ламината с использованием акрилового покрытия до стерилизации и после скручивания, составляющее 14,41 см<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>×сутки). Вероятнее всего это связано с более качественным проникновением акрилового покрытия в микродефекты (микротрещины) оксида алюминия в процессе стерилизации, в результате чего лучше сохраняются барьерные свойства.

Для конечной упаковки одним из важных свойств является прозрачность, чтобы потребитель упакованной продукции мог оценить содержимое упаковки. В связи с этим было интересно проверить влияние акрилового покрытия на прозрачность ПЭТФ пленки с оксидом алюминия, а также на прозрачность многослойного ламината до и после стерилизации. Результаты измерения прозрачности ПЭТФ пленок представлены в табл.3.

Таблица 3 – Прозрачность ПЭТФ пленок и ламината

Вид материала	Прозрачность, %
Пленка ПЭТФ/АlОх	90,4
Пленка ПЭТФ/АlОх/АП	92,1
Пленка ПЭТФ/АlОх/PLX	91,5
Ламинат ПЭТФ/АlОх/АП/Клей/ПП до стерилизации	90,2
Ламинат ПЭТФ/АlОх/АП/Клей/ПП после стерилизации	89,6

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что прозрачность пленки ПЭТФ/АlОх/АП находится на одном уровне с пленками ПЭТФ/АlОх и ПЭТФ/АlОх/PLX. Значения прозрачности всех образцов находятся на уровне 90%.

Результаты измерения прозрачности ламината до и после стерилизации показывают, что акриловое покрытие выдерживает процесс стерилизации, значение прозрачности ламината после стерилизации остается на уровне прозрачности ламината до стерилизации.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что нанесение защитного акрилового покрытия на ПЭТФ пленку с оксидом алюминия положительно сказывается на сохранении барьерных свойств многослойного упаковочного материала после механической деформации. При этом защитное покрытие не ухудшает оптические свойства конечного ламината и выдерживает процесс стерилизации.

#### Список литературы

1. Пищевая упаковка: тенденции рынка [Электронный ресурс]. URL: <https://article.unipack.ru/70260/> (дата обращения: 14.03.2019).

2. Современный рынок гибкой упаковки [Электронный ресурс]. URL: <https://news.milkbranch.ru/2018/12/sovremennyyi-rvnyok-gibkoj-upakovki/> (дата обращения: 17.03.2019).
3. Барьерные пленки: особенности состава и технологии изготовления. Журнал Мясные технологии. - 2011. - № 6 - С.27-29.
4. Абдель-Бари Е.М. Полимерные пленки. Пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова. - СПб.: Профессия, 2006. - 352 с.
5. Технология нанесения меламинового покрытия [Электронный ресурс]. URL: <http://www.polymery.ru> (дата обращения: 15.03.2019).
6. Freshure coatings: Innovation in clear barrier coatings [Электронный ресурс]. URL: <http://www.aimcal.org> (дата обращения: 15.03.2019).
7. Пат. 2353476 РФ. Способ получения композитного материала / Яроми Шахаб (NL); Патентообладатель ДСМ Ай Пи ЭССЕТС Б.В. (NL); заявл. 2004-05-10; опубл. 27.04.2009.
8. Свойства вещества: 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин [Электронный ресурс]. URL: <http://chemister.ru> (дата обращения: 16.03.2019).
9. Пат. 2435799 РФ. Упаковочный ламинированный материал, способ изготовления упаковочного ламинированного материала и изготовленный из него упаковочный контейнер / ФАЙЕТ Пьер (CH), РОША Жиль (CH), БОННБО Ален (CH) и др.; Патентообладатель Тетра Лаваль Холдингз энд Файнэнс С.А. (CH); заявл. 2007-04-04; опубл. 10.12.2011.
10. Мономеры и олигомеры для получения покрытий на подложке [Электронный ресурс]. URL: <http://vseokraskah.net> (дата обращения: 17.03.2019).
11. Основные принципы защиты неорганических нанопокровов от механических разрушений при изготовлении барьерной упаковочной пленки (обзорная статья) / И.И. Муратов, Р.М. Гарипов, А.А. Ефремова и др. // Вестник технологического университета. – 2018. - №5. – С.78-86.
12. ASTM F392-93(2004), Standard Test Method for Flex Durability of Flexible Barrier Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1993.
13. ASTM D3985-17, Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
14. ASTM D1003-13, Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.