

УДК 678-416

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОРОННОЙ ОБРАБОТКИ УПАКОВОЧНЫХ  
ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Ефремова А.А., Гарипов Р.М., Григорьев А.Ю., Абдуллин А.З.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Казанский национальный исследовательский  
технологический университет»,*

*420015, Российская Федерация, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К.*

*Маркса, 68, annet\_e@mail.ru*

Исследовано влияние параметров коронной обработки на поверхностные свойства упаковочных пленок на основе различных полимеров. Определены оптимальные режимы активации поверхности пленок. Исследовано изменение полярной и дисперсионной составляющих общей свободной поверхностной энергии.

***ВВЕДЕНИЕ***

Упаковочная индустрия переживает технологическую революцию, направленную на повышение удобства и защиты потребителей, а также на поставку новых решений для производства и сбытовой цепочки. В последнее время интенсивное развитие получили полимерные пленки с флексографской печатью [1]. Это в первую очередь, связано с бурным развитием индустрии по выпуску товаров в красочной упаковке из полимерных материалов.

Одной из проблем при нанесении печати на поверхность полимерных пленок является несоответствие поверхностной энергии полимерных пленок с поверхностным натяжением печатных красок [2, 3]. Полимерные пленки представляют собой химически инертные и невпитывающие поверхности с низкой поверхностной энергией. Из-за этого не обеспечивает-

ся требуемый уровень адгезии печатных красок, клеев и других адгезивов к пленке.

Это требует использования перед нанесением адгезивов повышения уровня поверхностной энергии различными способами активации, одним из которых является коронная обработка [4, 5]. Ранее была оценена изменение свободной поверхностной энергии и ее составляющих в процессе коронной обработки термоусадочных пленок [6]. Представляет интерес изучение изменения свободной поверхностной энергии и ее составляющих после коронной обработки широко применяемых в упаковочной индустрии полимерных пленок. Это позволит оценить интервал времени нанесения адгезивов без повторной активации.

#### *ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ*

В качестве объектов исследования в работе использовали широко применяемые в упаковочной индустрии полимерные пленки: полиэтиленовая (ПЭ) пленка марки ПЭ\_КВБ\_П\_40\_DANA\_CAST/885, полипропиленовая (ПП) марки БИАКСПЛЕН, полиэтилентерефталата ПЭТ марки SML FILMS LIMITED SM800N и полиамида (БОПА). Толщину пленок измеряли электронным толщиномером PARAMCHY-C2 с точностью 0,1 мкм. Коронную обработку проводили с помощью лабораторного коронатора КР1-200, с максимальной мощностью генератора 1500 Вт. Для измерения краевого угла смачивания методом лежащей капли использовали гониометр ЛК-1.

Общую свободную поверхностную энергию полимерной пленки, которая состоит из дисперсионной  $\gamma_s^d$  и полярной  $\gamma_s^p$  составляющих, можно оценить по формуле Оуэнса-Вендта [7]:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

Оценка поверхностной энергии проводилась по краевому углу смачивания, определенного для трех стандартных жидкостей с известным значением поверхностного натяжения и полярной и дисперсионной составляющих (таблица 1).

Таблица 1. Значения поверхностного натяжения некоторых жидкостей и их значения полярной и дисперсионной составляющих [7].

Жидкость	Поверхностное натяжение, Дж/м <sup>2</sup>	Дисперсионная составляющая жидкости, Дж/м <sup>2</sup>	Полярная составляющая жидкости, Дж/м <sup>2</sup>
Вода	72,2	22	50,2
Формамид	57,5	31,8	25,7
Глицерин	63,7	33,9	29,8

При известных значениях косинуса угла смачивания между жидкостью и пленкой, поверхностного натяжения жидкости и ее полярной и дисперсионной составляющих по уравнению Оунса-Вендта, Рабеля и Кьельбле, можно вычислить расчетные значения полярной и дисперсионной составляющих пленки [8]:

$$\frac{\gamma_l(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \gamma_s^d + \frac{\sqrt{\gamma_s^p} * \sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}}$$

где  $\gamma_l$  – поверхностное натяжение жидкости;  $\cos \theta$  – косинус угла смачивания между жидкостью и подложкой;  $\gamma_l^d$  – дисперсионная составляющая жидкости;  $\gamma_l^p$  – полярная составляющая жидкости;  $\gamma_s^d$  – дисперсионная составляющая подложки;  $\gamma_s^p$  – полярная составляющая подложки.

На основании определенных значений для тестовых жидкостей и измеренных углов смачивания исследованных поверхностей (пленки БОПП и ПП с различным уровнем коронной обработки) с помощью линейной аппроксимации был построен график в координатах  $W_a / \sqrt{2\gamma_l^d}$ ,  $\sqrt{\gamma_l^p / \gamma_l^d}$ .

где  $W_a$  – термодинамическая работа адгезии тестовых жидкостей. Точка пересечения графика с осью ординат представляет собой  $(\gamma_s^d)^2$ , а тангенс угла наклона прямой линии равняется  $\sqrt{\gamma_s^p}$ . Сумма, найденных таким образом из графика значений  $(\gamma_s^d + \gamma_s^p)$  представляет собой значение полной СПЭ полимерной пленки.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка поверхностной энергии исходных пленок проводили по краевому углу смачивания, определенного для трех стандартных жидкостей с известным значением поверхностного натяжения и полярной и дисперсионной составляющих с использованием прибора ЛК-1. Энергетические характеристики поверхности исходных пленок представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики исследуемых пленок.

Полимерная пленка	Толщина, мкм	Поверхностная энергия, Дин/см		
		СПЭ	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
ПП	30	28,95	23,13	5,82
ПЭ	40	26,20	24,27	1,93
ПЭТФ	12	43,57	30,67	12,90
БОПА	15	39,46	20,69	18,77

Из таблицы видно, у исходных пленок СПЭ определяется дисперсионной составляющей, величина которой зависит от внутренней энергии поверхностных макромолекул полимера, которые имеют дисбаланс межмолекулярных сил вследствие контакта с инородной средой [7].

За оставшуюся часть поверхностной энергии (т. н. полярную поверхностную энергию) отвечают электростатические силы, источником которых являются полярные группы. Стандартная структура полиолефиновых плёнок (например, ПЭ и ПП) не подразумевает присутствия изолирован-

ных полярных групп. Поэтому значение полярной составляющей для ПЭ и ПП пленок составляют всего 1,93 и 5,82 Дин/см соответственно. А пленки на основе ПА и ПЭТФ имеют более высокие значения полярной составляющей, достигающие до 50 % в общем значении СПЭ [7].

Исходные пленки были подвергнуты коронной обработке на лабораторном коронаторе КР1-200. На рисунке 1 приведены зависимости влияния дозы коронной обработки на поверхностную энергию пленок. С ростом дозы коронной обработки, поверхностная энергия увеличивается до определенного значения, характерного для каждого полимера, а затем выходит на постоянное значение. Видно, что для пленок из различных полимеров доза коронной обработки, необходимая для достижения, требуемого для нанесения адгезивов уровня поверхностной энергии, значительно отличается. Для полипропиленовой пленки это значение находится в интервале 70-80 Вт·мин/м<sup>2</sup>, для полиэтиленовой 30-40 Вт·мин/м<sup>2</sup>. А для пленок на основе ПА и ПЭТ необходима доза в интервале 150-200 Вт·мин/м<sup>2</sup>.

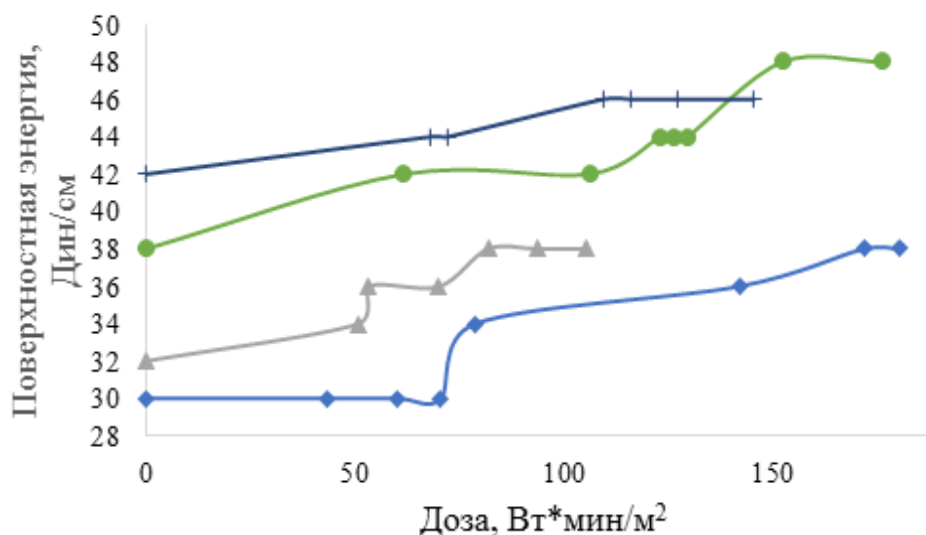


Рис. 1. Влияние дозы коронной обработки на поверхностную энергию пленок ПЭТФ (+), ПЭ (▲), ПП (◆) и БОПА (●).

Таким образом, для получения энергетических характеристик пленок, достаточных для нанесения адгезивов, необходимы следующие дозы обра-

ботки:  $70,0 \text{ Вт}\cdot\text{мин}/\text{м}^2$  – для ПЭ пленки,  $141,7 \text{ Вт}\cdot\text{мин}/\text{м}^2$  – для ПП пленки,  $207,0 \text{ Вт}\cdot\text{мин}/\text{м}^2$  – для ПЭТФ пленки и  $129,3 \text{ Вт}\cdot\text{мин}/\text{м}^2$  – для ПА пленки.

В таблице 3 приведены результаты измерений параметров СПЭ пленок после коронной обработки (в течение 1 часа после коронной обработки).

Таблица 3. СПЭ и ее составляющие активированных пленок.

Наименование показателя	ПП	ПЭ	ПЭТФ	ПА
СПЭ, Дин/см	36,86	41,82	50,37	51,67
$\gamma_s^d$ , Дин/см	21,31	13,35	16,89	15,16
$\gamma_s^p$ , Дин/см	15,55	28,47	33,48	36,51

Из таблицы видно, что при коронной обработке наблюдается существенное снижение дисперсионной составляющей при резком росте полярной составляющей СПЭ. Это может быть объяснено поляризацией макромолекул поверхностного слоя, вследствие чего, вероятно, снижается дисбаланс макромолекул поверхностного слоя, а количество полярных групп увеличивается.

Для практического применения активированных полимерных пленок, необходимо не только получение высоких значений поверхностной энергии, но и их стабильность в процессе хранения активированных пленок, так как активированные пленки в процессе хранения имеют тенденцию менять свои энергетические свойства.

В работе исследовано изменение полярной и дисперсионной составляющих общей свободной поверхностной энергии активированных пленок от времени хранения (до 49 суток). Как видно из рисунков 2 и 3, в процессе хранения при нормальных условиях характер изменения полярной и дисперсионной составляющих СПЭ различен. У пленок на основе ПП и ПЭТФ полярная составляющая практически не меняется в течение 49 суток, а у пленок на основе БОПА и ПЭ происходит падение этого парамет-

ра, вероятно, из-за снижения количества полярных фрагментов, образовавшихся на поверхности пленки, на стадии коронной обработки.

Падение дисперсионной составляющей наблюдается у пленок ПЭ и ПЭТФ, а для пленок на основе БОПА и ПП она остаётся практически постоянной. Такое снижение дисперсионной составляющей можно объяснить протеканием релаксационных процессов макромолекул поверхностного слоя, стремящихся занять более выгодное энергетическое состояние.

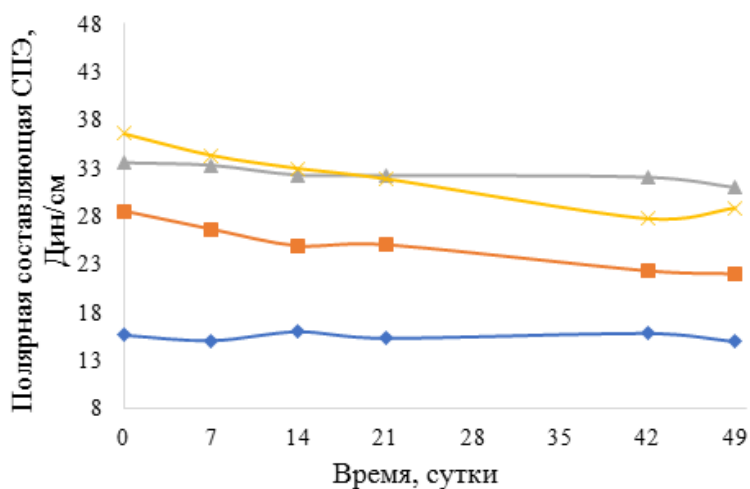


Рис. 2. Зависимость значений полярной составляющей исследуемых пленок от времени хранения для ПЭТФ (▲), ПЭ (■), ПП (◆), ПА (x) пленок.

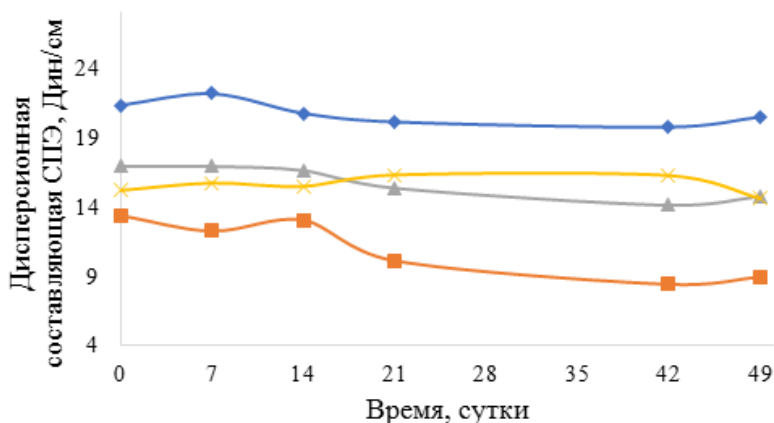


Рис. 3. Зависимость значений дисперсионной составляющей исследуемых пленок от времени хранения для ПЭТФ (▲), ПЭ (■), ПП (◆), ПА (x) пленок.

Таким образом, изучен процесс сохранности эффекта коронной обработки во времени. За 49 суток общий спад поверхностной энергии по

пленкам ПЭТ, БОПА и ПЭ достигает 10-15 %, а для полипропиленовой пленки – 4 %.

Анализ изменений значений СПЭ пленок показал, что допустимый уровень поверхностной энергии для пленок ПЭ и ПП сохраняется 14 суток, более длительный срок хранения требует в повторную коронную обработку для обеспечения хорошей адгезии к печатным краскам, клеям и т.д. Обработка пленок ПЭТФ и БОПА, при режимах коронной обработки, указанных выше, обеспечивает сохранность высоких энергетических характеристик в течение всего исследованного периода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Серова В.Н., Носкова Э.Н., Мирхусаинов Э.Р. // Вестник технологического университета. 2016. Т.19. №15. С.67-69.
2. Collaud Coen M., Lehmann R., Groening P., Schlapbach L. // Applied Surface Science. 2003. №1-4 (207). P.276-286.
3. Власов М.А., Сумароков В.Н. // Электронная обработка материалов АН МССР. 1974. №6. С.53-56.
4. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. Москва: Химия 1974.
5. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров. Москва: МГУП, 2008.
6. Ефремова А.А., Строева Г.Ю., Григорьев А.Ю., Гарипов Р.М. // Вестник технологического университета. 2016. Т.19. №3. С.72-74.
7. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы: Наука и технология. Москва: Мир, 1991.
8. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. /Monopolar surfaces/ Chemical Reviews. 1988. V.88. P.927-941.