

УДК 678.86

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

О. В. Криховець, В. Г. Слободяник

Українська академія друкарства,
вул. Під Голоском, 19, Львів, 79020, Україна

Стрімке зростання ринку гнучкого пакування веде до збільшення кількості відходів. Залишки пластикового пакування можуть зберігатись десятиліттями, створюючи значне навантаження на довкілля. Забруднення ґрунту та води Світового океану відходами пластику набули загрозливих масштабів. Екологічні проблеми, пов'язані з утилізацією побутових відходів та залишків упаковки, стають глобальними і потребують негайного вирішення. І пошуки вчених спрямовані як на вдосконалення технологій вторинної переробки полімерних речовин, так і на виготовлення пакування, яке здатне розкладатися у природному середовищі за невеликі проміжки часу, не навантажуючи додатково екосистему. Плівкові матеріали на основі полівінілового спирту розкладаються в природному середовищі на вуглекислий газ і воду. Ми отримали плівкові матеріали на основі водорозчинного і біосумісного полівінілового спирту. Досліджено фізико-механічні та поверхневі властивості отриманих плівок. Здатність до розтягу та міцність плівок мають задовільні значення та змінюються незначно. Завдяки своїм гідрофільним властивостям плівки можуть задруковуватися водяними чорнилами струменевим друком.

Ключові слова: пакувальні матеріали, плівки, полівініловий спирт, рівноважний кут змочування, гідрофільні властивості.

Постановка проблеми. Основою сучасного пакування є полімерні матеріали, які завдяки таким характеристикам, як міцність, хімічна та антикорозійна стійкість, хороші діелектричні та оптичні властивості та легкість у роботі знаходять дедалі ширші сфери застосування. Серед полімерного пакування одне з важливих місць займають пакувальні плівки. Із зростанням асортименту товарів збільшується різноманіття пакувальних матеріалів із заданими необхідними характеристиками. Ринок гнучких пакувань розвивається дуже стрімкими темпами. Як зазначено у публікації [1], обсяг ринку гнучких пакувань, згідно з прогнозами провідних дослідницьких компаній, у найближчі 3–5 років досягне \$ 314,98 млрд — \$ 325,391 млрд із середньорічним зростанням 3,3–3,87 % у 2020–2027 рр. І це збільшує навантаження на довкілля, адже об'єм ринку гнучкого пакування зросте до 29 856 кілотон у 2027 р. «Тривалість життя» полімерів досягає декількох десятків років, забруднюючи ґрунт, повітря та воду. Обсяги цих відходів і їх вплив на довкілля набули загрозливих масштабів. Екологічні проблеми, пов'язані з утилізацією побутових

відходів та залишків упаковки, потребують негайного вирішення. Пошуки вчених спрямовані на вдосконалення технологій утилізації полімерної продукції, які є дороговартісними. Альтернативою використанню пластику є виготовлення екологічного пакування, яке здатне розкладатися в природному середовищі за невеликі проміжки часу, не навантажуючи додатково екосистему. Біодеградує пакування має зберігати важливі експлуатаційні характеристики протягом певного терміну використання і бути здатним до розкладання у природному середовищі під дією біофізичних та біохімічних чинників. Факторами, що стимулюють зростання ринку біодеградуєчих матеріалів, окрім зростаючої обізнаності щодо пластикових відходів та їх несприятливого впливу на навколишнє середовище, є зростаючий попит з боку харчової промисловості та високий попит у секторі сільського господарства та садівництва [2]. Згідно з прогнозами аналітичних компаній, до 2026 року обсяг глобального ринку біодеградуєчих матеріалів досягне 1,4 мільярда доларів зі середньорічним зростанням на 7,2 % [2]. Основою для виготовлення біодеградуєчого пакування дослідники вибирають водорозчинний полімер — полівініловий спирт [3, 4, 5]. Композитні матеріали на основі водорозчинного полівінілового спирту знаходять широке застосування і є перспективними для наукових досліджень. Використання водних полімерних дисперсій як плівкоутворюючих систем дає змогу зменшити навантаження на навколишнє середовище через їх нетоксичність і біорозкладання. Плівки на основі ПВС характеризуються прозорістю, відсутністю токсичності, хімічною стійкістю та міцністю. Вони здатні розкладатися у природному середовищі на вуглекислий газ і воду, а незначна кількість інших домішок може слугувати мінеральним добривом у сільському господарстві. Дослідження плівок на основі ПВС є актуальним питанням створення екологічних плівкових пакувальних матеріалів. Оскільки для пакувальних матеріалів важливим є можливість нанесення необхідної інформації про назву та склад товару, терміни виготовлення та зберігання, то дослідження механічних та поверхневих властивостей отриманих плівок дасть можливість визначити можливі сфери застосування та розробити технологічні умови друку.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. У поєднанні з різними наповнювачами як пластифікатори плівки на основі ПВС можна використовувати у харчовій галузі, медицині, хімічній промисловості, оскільки вони відзначаються високими бар'єрними характеристиками [3, 4, 5]. Змінюючи природу і кількість пластифікатора, можна отримувати плівку різної еластичності та міцності. Для покращення механічних властивостей плівки найчастіше використовують гліцерин. У харчовій промисловості ПВС застосовують для зв'язування води, як глазуючий агент, як основа їстівних пакувальних плівок. Для покращення захисту та стійкості до зволоження харчових продуктів пропонуються плівки на основі ПВС з додавання полісахариду пулулану, крохмалю, целюлози з протеїнами. Автори [3] розглядають добавку природного походження — пектин. Встановлено, що для досягнення кращої міцності плівки без погіршення її еластичності оптимальним є вміст 10 % пектину та гліцерину в складі плівки [3, с. 33]. Вплив полівінілового спирту ПВС на властивості їстівних плівок на основі картопляного крохмалю та

желатину розглянуто у публікації [4]. Встановлено, що додавання ПВС збільшує динамічну в'язкість розчинів плівки, підвищує температуру застигання плівки. Збільшується міцність досліджуваних плівок та показник паропроникності.

Перспективним є створення полімерних композитів ПВС з нанонаповнювачами. У публікаціях [6, 7] розглянуто властивості плівок на основі полівінілового спирту та модифікованого монтморилоніту $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$. Встановлено, що введення монтморилоніт-полівінілпіроліденової суміші до полівінілового спирту дещо знижує механічну міцність та еластичність плівок. Завдяки гідрофільному характеру монтморилоніту підвищується водо- та бензотривкість плівок. Модифікування полівінілового спирту монтморилонітом знижує ступінь кристалічності одержаних композитів та підвищує їх термостійкість [7].

ПВС широко використовують у медичній практиці. З метою покращення властивостей і розширення можливостей застосування ведеться пошук нових матеріалів на основі ПВС і біосумісних речовин [5, 8, 9]. Автори праці [5] отримали полімерні композитні матеріали на основі ПВС, які показали високу антибактеріальну ефективність при вмісті наночастинок срібла більше ніж 0,018 %. Для надання антисептичних властивостей у плівки вводять йод (йодовані ПВС-плівки), ацетилпіридинію бромід або діоксидин [8]. У публікації [9] плівкові композитні матеріали одержували на основі розчину полівінілового спирту і гелю гідроксиапатиту. Введення до 33 % гідроксиапатиту до складу плівок ПВС підвищує їх гідрофобність та температуру деструкції, а УФ- та термічна обробка таких матеріалів збільшує їх гідрофільні властивості [9]. Такі плівки використовуються в стоматології [8], для виготовлення розхідних медичних матеріалів, пакування фармацевтичних препаратів, харчових продуктів, і обсяги їх використання зростають [10]. Тому виготовлення та дослідження плівок на основі полівінілового спирту є актуальним питанням у галузі створення нових біорозкладних пакувальних матеріалів.

Метою статті — вивчення розчинності у воді полівінілового спирту різних марок, одержання плівок та порівняння їх механічних та поверхневих властивостей.

Методи досліджень. Як вихідні матеріали використовували полівініловий спирт таких марок: Polyviol 6 04/140, Polyviol W 25/100, Polyviol M 13/140, ПВС 40/2, ПВС 55/12. Зразки плівок виготовляли з водних розчинів ПВС, які виливали на скляну або тефлонову поверхню для висихання. Товщину плівок виміряно за допомогою товщиноміра ИЗВ-2. Механічні властивості плівок досліджувалися на універсальній випробувальній розривній машині (динамометрі). Вивчення поверхневих властивостей композитних плівок проводили на приладі для визначення контактного кута змочування. Контактні кути змочування визначали шляхом реєстрації цифровою камерою профілів краплин тестових рідин на поверхні плівки з подальшим автоматичним обрахунком косинуса контактного кута змочування [11].

Виклад основного матеріалу дослідження. При виготовленні розчинів наважку полімеру ПВС всипали у воду кімнатної температури і нагрівали на водяній бані, помішуючи, до повного розчинення. При охолодженні до кімнатної температури розчини полівінілового спирту марок Polyviol 6 04/140 і ПВС 55/12

зберігали прозорість і гомогенність. У розчинах зразків Polyviol M 13/140 і ПВС 40/2 спостерігалось помутніння і візуальне збільшення в'язкості та менша розчинність серед досліджуваних полімерів. Для виготовлення плівок одержані розчини виливали на чашки Петрі та сушили за кімнатної температури. Готові плівки відділяли від скляної підкладки. Отримані плівки практично прозорі, рівномірні за товщиною, м'які та еластичні на дотик. Було встановлено, що товщина досліджуваних зразків плівок була в межах 0,04–0,06 мм.

Фізико-механічні властивості плівок досліджувалися на універсальній випробувальній розривній машині (динамометрі) відповідно до ГОСТ 14359—69 та ГОСТ 14236—81, відстань між затискачами 40 мм. Результати дослідження наведено у таблиці.

Таблиця

| № зразка | Марка ПВС | Товщина плівки, мм | Розривне зусилля (P), гс | Розтяг (Δl), мм |
|----------|------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|
| 1 | Polyviol 6 04/140, , , | 0,047 | 1440 | 32,0 |
| 2 | Polyviol W 25/100, | 0,045 | 1350 | 29,5 |
| 3 | Polyviol M 13/140 | 0,050 | 1540 | 38,0 |
| 4 | ПВС 55/12 | 0,060 | 1740 | 20,0 |

Одержали результати, які підтверджують прямопропорційну залежність між міцністю плівок та їх товщиною. Розтяг цих досліджуваних плівок марки Polyviol теж є прямопропорційним з товщиною і міцністю. Винятком є плівка ПВС 55/12, яка має найменший розтяг, але при цьому має найкращі механічні властивості. Це пояснюється іншим виробником та технологією виготовлення. Усі плівки, виготовлені із ПВС-марок Polyviol 6 04/140 і ПВС 55/12, мають хороші фізико-механічні властивості, вони прозорі і гомогенні, еластичні та гнучкі. Тому для подальших досліджень використали саме ці марки ПВС.

Важливим показником при використанні пакувальних плівкових матеріалів є здатність до нанесення на їх поверхню зображень чи маркувань. Тому вважаємо за необхідність проведення досліджень поверхневих властивостей отриманих плівок. Визначали кути змочування на прикладі тестових рідин, які капали на плівки на основі ПВС, які ми виготовили. Як тестові рідини для змочування використовували дистильовану воду і етиленгліколь. Оскільки властивості досліджуваних плівок зразків 1, 2, 3 є схожими, тому для вивчення їх поверхневих властивостей ми взяли лише зразки 1 (Polyviol 6 04/140) і 4 (ПВС 55/12) (рис.).

Вивчення поверхневих властивостей плівок, виготовлених із ПВС-марок Polyviol 6 04/140 і ПВС 55/12, проводили на комплексному приладі для визначення контактного кута змочування. Ці кути змочування визначали фотографуванням краплин тестових рідин на поверхні плівок і автоматизованим розрахунком за допомогою розробленої комп'ютерної програми [12]. Як тестові рідини для змочування використовували дистильовану воду і етиленгліколь.

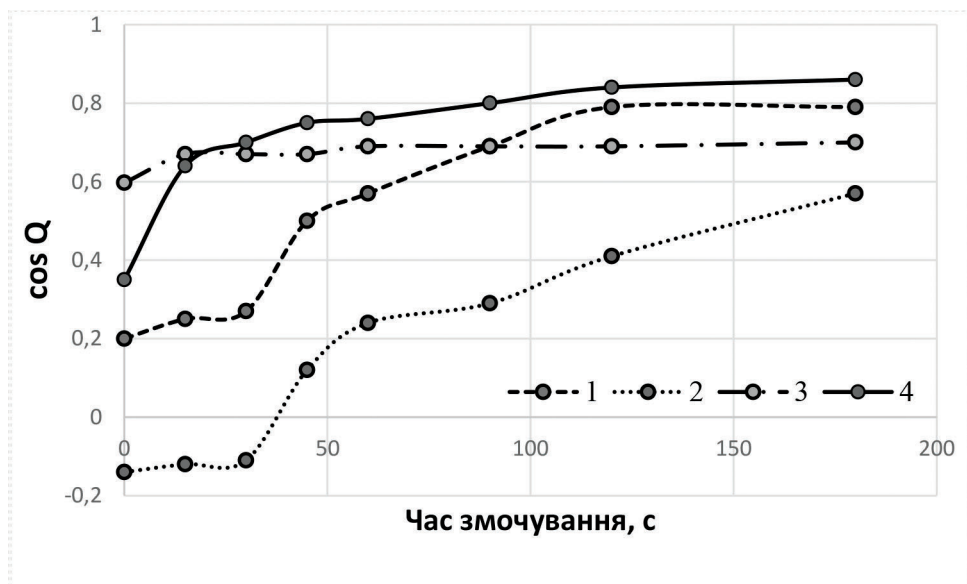


Рис. Кінетика процесу змочування плівок:

1 — ПВС Polyviol 6 04/140 — вода; 2 — ПВС 55/12 — вода;
3 — ПВС Polyviol 6 04/140 — етиленгліколь; 4 — ПВС 55/12 — етиленгліколь

Досліджувані зразки плівок при змочуванні водою мають схожий характер, це видно з графіків на рис., різниця між якими становить приблизно 0,2 одиниці. Аналізуючи графічну залежність змочування плівок етиленгліколем, бачимо, що рівноважні кути змочування аналогічно мають ту саму різницю, що становить приблизно 0,2 одиниці. Найкращі результати при змочуванні етиленгліколем проявляє плівка ПВС Polyviol 6 04/140.

На основі здійснених досліджень можна дійти висновку, що за досить короткий час у три хвилини досліджувані плівки показали гарний результат змочування тестовими рідинами. Завдяки своїм гідрофільним властивостям вони можуть задруковуватися водяними чорнилами струменевим друком із забезпеченням високої адгезійної взаємодії.

Висновки. Отримані плівкові матеріали на основі водорозчинного і біосумісного полівінілового спирту можуть використовуватися як необхідне на внутрішньому та світовому ринку біодеградує пакування. Завдяки своїм гідрофільним властивостям вони можуть задруковуватися водяними чорнилами струменевим друком із забезпеченням високої адгезійної взаємодії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Гибкая упаковка: плюсов пока больше, чем минусов, соответственно, и рост неизбежен. URL: <https://printus.com.ua/article/read/4152>.
2. Biodegradable Films Market by Type (PLA, Starch Blends, Biodegradable Polyesters, PHA), Application (Food Packaging, Agriculture & Horticulture, Cosmetic & Personal Care Products)

- Packaging, Industrial Packaging) and Region - Global Forecast to 2026. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biodegradable-films-market-77112988.html>.
3. Пакувальні біодеградабельні плівки на основі полівінілового спирту / Чорна А. І., Шульга О. С., Арсеньева Л. Ю., Кобилінський С. М., Гончаренко Л. А. Упаковка. 2016. № 6. С. 32–35. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Upakovka_2016_6_13.
 4. Шульга О. С. Вплив полівінілового спирту на властивості їстівних плівок на основі картопляного крохмалю і желатину. Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]. 2017. Т. 81. Вип. 2. С. 27–35. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Np_2017_81_2_6.
 5. Получение и свойства антибактериальных полимерных композитов на основе поливинилового спирта и наночастиц серебра / Толстов А. Л., Маланчук О. Н., Бей И. Н., Климчук Д. А. Полимерный журнал. 2013. Т. 35. № 4. С. 343–349.
 6. Експлуатаційні властивості плівок на основі полівінілового спирту та модифікованого монтморилоніту / Красінський В. В., Антонюк В. В., Яховіч Т., Васишак Р. І. Вісник національного університету «Львівська політехніка». 2016. № 841. С. 377–383.
 7. Дослідження нанокompозитів на основі полівінілового спирту методом диференційної скандувальної калориметрії / Красінський В. В., Дулебова Л., Гайдос І., Іванух О. О. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2021. Vol. 4. No. 2. Pp.188–194.
 8. Розробка складу та технології стоматологічної лікарської плівки з діоксидом / Гриновець І. С., Лучечко Р. І., Гриновець В. С., Бумаценко В. В. Сучасна стоматологія. 2021. № 5. С. 36–38.
 9. Пленочные композиционные материалы на основе гидроксипатита и поливинилового спирта / Мусская О. Н., Кулак А. И, Крутько В. К., Уласевич С. А., Лесникович Л. А., Суходуб Л. Ф. Журнал нано- та електронної фізики. 2015. № 1. С. 2–5.
 10. Криховець О. В. Сучасні тенденції пошуку оптимальної полімерної плівкової упаковки. Квалілогія книги. 2019. № 2. С. 88–98.
 11. Repeta V. Influence of Surface Energy of Polymer Films on Spreading and Adhesion of UV-Flexo Inks. *Acta Graphica*. 2013. № 3–4. Pp. 79–84.
 12. Свідоцтво на реєстрацію авторського права на твір, Україна. №28766. Комп'ютерна програма «Аналіз кінетики розтікання рідин». Дата реєстрації 15.05.09.

REFERENCES

1. Gibkaja upakovka: pljusov poka bol'she, chem minusov, sootvetstvenno, i rost neizbezhen. Retrieved from <https://printus.com.ua/article/read/4152> (in Russian).
2. Biodegradable Films Market by Type (PLA, Starch Blends, Biodegradable Polyesters, PHA), Application (Food Packaging, Agriculture & Horticulture, Cosmetic & Personal Care Products Packaging, Industrial Packaging) and Region - Global Forecast to 2026. Retrieved from <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biodegradable-films-market-77112988.html> (in English).
3. Chorna, A. I., Shulha, O. S., Arsenieva, L. Yu., Kobylinskyi, S. M., & Honcharenko, L. A. (2016). Pakovalni biodehradabelni plivky na osnovi polivinilovoho spyrtu: Upakovka, 6, 32–35. Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/Upakovka_2016_6_13 (in Ukrainian).
4. Shulha, O. S. (2017). Vplyv polivinilovoho spyrtu na vlastyvyosti yistivnykh plivok na osnovi kartopljanoho krokhmalii i zhelatynu: Naukovi pratsi [Odeskoi natsionalnoi akademii kharchovykh

- tehnolohii], 81, 2, 27–35. Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/Np_2017_81_2_6 (in Ukrainian).
5. Tolstov, A. L., Malanchuk, O. N., Bej, I. N., & Klimchuk, D. A. (2013). Poluchenie i svoystva antibakterial'nyh polimernyh kompozitov na osnove polivinilovogo spirta i nanochastic se- rebra: Polimernij zhurnal, 35, 4, 343–349 (in Russian).
 6. Krasinskyi, V. V., Antoniuk, V. V., Yakhovich, T., & Vasysyak, R. I. (2016). Eksploatatsii- ni vlastyvoli plivok na osnovi polivinilovoho spyrtu ta modyfikovanoho montmorylonitu: Visnyk natsionalnoho universytetu «Lvivska politehnika», 841, 377–383 (in Ukrainian).
 7. Krasinskyi, V. V., Dulebova, L., Haidos, I., & Ivanukh, O. O. (2021). Doslidzhennia nano- kompozytiv na osnovi polivinilovoho spyrtu metodom dyferentsiinoi skanduvalnoi kalory- metrii: Chemistry, Technology and Application of Substances, 4, 2, 188–194 (in Ukrainian).
 8. Hrynovets, I. S., Luchechko, R. I., Hrynovets, V. S., & Bumatsenko, V. V. (2021). Rozrobka skladu ta tekhnohii stomatolohichnoi likarskoi plivky z dioksydynom: Suchasna stomatolo- hii, 5, 36–38 (in Ukrainian).
 9. Musskaja, O. N., Kulak, A. I., Krut'ko, V. K., Ulasevich, S. A., Lesnikovich, L. A., & Suho- dub, L. F. (2015). Plenochnye kompozicionnye materialy na osnove gidroksiapatita i polivini- lovogo spirta: Zhurnal nano- ta elektronnoi fiziki, 1, 2–5 (in Russian).
 10. Krykhovets, O. V. (2019). Suchasni tendentsii poshuku optymalnoi polimernoi plivkovoii upa- kovky: Kvalilohiia knyhy, 2, 88–98 (in Ukrainian).
 11. Repeta, V. (2013). Influence of Surface Energy of Polymer Films on Spreading and Adhesion of UV-Flexo Inks: Acta Graphica, 3–4, 79–84 (in English).
 12. Svidotstvo na reiestratsiiu avtorskoho prava na tvir, Ukraina. №28766. Komp'uterna prohra- ma «Analiz kinetyky roztykannia ridyn». Data reiestratsii 15.05.09 (in Ukrainian).

doi: 10.32403/1998-6912-2022-2-65-96-103

EXPLOITATION PROPERTIES OF PELLICLES BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

O. V. Krykhovets, V. G. Slobodyanyk

*Ukrainian Academy of Printing,
19, Pid Holoskom St., Lviv, 79020, Ukraine
olexandrakrykhov@gmail.com*

The rapid growth of the flexible packaging market leads to an increase in waste. Plastic packaging residues can persist for decades, creating a significant burden on the environment. Pollution of soil and ocean water by plastic waste has reached alarming proportions. Environmental problems associated with the disposal of household waste and packaging residues are becoming global and need to be addressed immediately. And the searches of scientists are aimed both at improving the technologies of recycling polymeric substances and at the manufacture of packaging that can decompose in the natural environment in short periods of time, without introducing an additional load on

the ecosystem. Pellicle materials based on polyvinyl alcohol decompose in the natural environment into carbon dioxide and water, and a small amount of other impurities can serve as a mineral fertilizer in agriculture. The study of PVA-based pellicles is an urgent issue of creating environmentally friendly pellicle packaging materials. Since it is important for packaging materials to be able to apply the necessary information about the name and composition of the product, the terms of manufacture and storage, the study of the mechanical and surface properties of the pellicles obtained will make it possible to determine possible areas of application and develop technological conditions for printing. The study of the surface properties of films is carried out in order to establish the possibility of applying images or markings on their surface. The research of the surface properties of film materials are performed by determining the contact angle of wetting. Kinetic curves of the process of wetting composites with water and ethylene glycol are given. This makes it possible to print films or label water-based inks.

Keywords: *packaging materials, pellicle, polyvinyl alcohol equilibrium wetting angle, hydrophilic properties.*

Стаття надійшла до редакції 11.08.2022.

Received 11.08.2022.