



О. В. Криховець, В. Г. Слободяник

Українська академія друкарства, м. Львів, Україна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2603-0991> – О. В. Криховець

<https://orcid.org/0000-0001-6982-7194> – В. Г. Слободяник



slobvalya33@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОДЕГРАДУЮЧИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

Вступ. Пошук сучасних біодеградуючих пакувальних матеріалів є вимогою сьогодення. Використання синтетичних полімерів супроводжується збільшенням відходів та екологічними проблемами. Альтернативою може бути використання біополімерів, які здатні розкладатися протягом короткого часу, не завдаючи шкоди природному середовищу. На перспективність цього напрямку вказує аналітичний прогноз компанії Markets and Markets Research, згідно з яким передбачається середньорічне зростання світового ринку біодеградуючих матеріалів на 7,2 % завдяки зростанню попиту з боку харчової промисловості і високому попиту у секторі сільськогосподарства та садівництва. Плівкові матеріали на основі ПВС здатні до розкладу в природних умовах і є альтернативою синтетичним пластиковим матеріалам. Поєднання полівінілового спирту з різними наповнювачами в якості пластифікаторів надає плівковим матеріалам необхідних технологічних характеристик і розширює можливості використання у харчовій галузі, медицині, хімічній промисловості, сільському господарстві.

Метою цього дослідження є створення плівкових композитів на основі полівінілового спирту, як можливих екологічних плівкових матеріалів для гнучких упаковок та вивчення їх поверхневих властивостей.

Методи. Зразки плівок виготовляли з водних розчинів ПВС, гліцерину і мурашиної кислоти методом наливу на скляну або тефлонову поверхню. Товщину плівок виміряно за допомогою товщиноміра ИЗВ-2. Вивчення поверхневих властивостей композитних плівок проводили на приладі для визначення контактного кута змочування.

Результати досліджень. Додавання мурашиної кислоти та гліцерину в якості пластифікатора дає змогу одержати плівки з покращеними механічними характеристиками. При збільшенні вмісту гліцерину плівки стають еластичнішими, зростає їх здатність до розтягування. Вивчення поверхневих властивостей композитних плівок проводились з метою встановлення можливості нанесення на їх поверхню зображень чи маркування. Дослідження поверхневих властивостей плівкових матеріалів проводили шляхом визначення контактного кута змочування. Наведено кінетичні криві процесу змочування композитів водою та етиленгліколем. Встановлено що по мірі введення в полімерну композицію гліцерину і мурашиної кислоти зростає гідрофільність плівок.

Висновки. Отримані плівкові матеріали на основі водорозчинного і біосумісного полівінілового спирту з вмістом мурашиної кислоти і гліцерину можуть використовуватись в якості необхідного на внутрішньому та світовому ринку біодеградуючого пакувального матеріалу. Завдяки своїм гідрофільним властивостям можна задрукувати плівки чи проводити маркування упаковок чорнилом на водній основі і така природна спорідненість дасть змогу забезпечити високу адгезійну взаємодію при цифровому струменевому друці.

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

О. В. Krykhovets, V. G. Slobodyanyk

Ukrainian Academy of Printing, Lviv, Ukraine

STUDY OF SURFACE PROPERTIES OF BIODEGRADING FILMS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

Introduction. The search for modern biodegradable packaging materials is a requirement today. The use of synthetic polymers is accompanied by an increase in waste and environmental problems. An alternative may be the use of biopolymers that can decompose in a short time without harming the environment. Markets and Markets Research's analytical forecast, which predicts an average annual growth of 7.2% in the global market for biodegradable materials

due to growing demand from the food industry and high demand in the agricultural and horticultural sectors, indicate the prospects in this area. PVA-based film materials are capable of decomposition under natural conditions and are an alternative to synthetic plastic materials. The combination of polyvinyl alcohol with various fillers as plasticizers gives the film materials the necessary technological characteristics and expands the possibilities of use in the food industry, medicine, chemical industry, and agriculture.

The purpose of this study is to create film composites based on polyvinyl alcohol as possible environmentally friendly film materials for flexible packaging and to study their surface properties.

Methods. Samples of films were made from aqueous solutions of PVA, glycerine and formic acid by watering on a glass or Teflon surface. The thickness of the films was measured using a thickness gauge IZV-2. The study of the surface properties of composite films was performed on a device for determining the contact angle of wetting.

Research results. The addition of formic acid and glycerol as a plasticizer allows for obtaining films with improved mechanical properties. As the glycerine content increases, the films become more elastic, and their ability to stretch increases. The study of the surface properties of composite films was carried out to establish the possibility of applying images or markings on their surface. Investigations of the surface properties of film materials were performed by determining the contact angle of wetting. Kinetic curves of the process of wetting composites with water and ethylene glycol are given. It was found that as the introduction into the polymer composition of glycerol and formic acid, the hydrophilicity of the films increases.

Conclusions. The obtained PVA-based film materials with formic acid and glycerol can be used as essential biodegradable packaging materials. Due to its hydrophilic properties, this makes it possible to print films or label water-based inks, and this natural affinity will allow for high adhesion interaction in digital inkjet printing

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

Вступ. Плівкові полімерні матеріали посідають важливе місце в різних галузях промисловості, будівництві, сільському господарстві, медицині, а також стали незамінними у домашньому господарстві. Зростає використання плівкових матеріалів як універсальної упаковки. Збільшення асортименту і кількості вироблених товарів веде до зростання кількості використаної упаковки, а значить і до збільшення кількості відходів. «Тривалість життя» синтетичних полімерних матеріалів сягає декількох десятків років. Побутові відходи забруднюють величезні площі родючих ґрантів, продукти їх розкладу проникають у глибокі пласти землі та у водні запаси. А забруднення Світового океану відходами пластику впливає не лише на склад води, але і на життя мешканців, та набуває загрозливих масштабів. Тому пошуки вчених ведуться в двох напрямках: вдосконалення технологій вторинної переробки пластикових побутових відходів і створення якісної упаковки, яка здатна розкладатись в природних умовах за порівняно невеликий термін і не навантажувати додатково екосистему [1, 2, 3]. Щороку в світі виробляється величезна кількість біопластиків та інших біодеградабельних полімерів, які використовуються в якості пакувальних матеріалів. Обсяг світового ринку біорозкладних плівок в 2021 році оцінюється в 1,0 мільярда доларів США [1]. Відмова від пластикових упаковок в Європі та обмеження, введені в Україні, збільшують потребу в екологічних пакувальних матеріалах. Згідно з прогнозом аналітичних компаній, до 2026 року обсяг глобального ринку біодеградуючих матеріалів досягне 1,4 мільярда доларів США з середньорічним зростанням на 7,2% [1]. Основними факторами, що стимулюють зростання

ринку, 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 [1].

Аналіз останніх досліджень та публікацій.

Плівки на основі полівінілового спирту мають важливі технологічні та високі бар'єрні характеристики. Полівініловий спирт (ПВС) – це водорозчинний полімер. У поєднанні з різними наповнювачами в якості пластифікаторів, плівки на основі ПВС можна використовувати у харчовій галузі, медицині, хімічній промисловості. Для розширення областей застосування плівок ПВС в літературі описані різні способи модифікації та створення композитів на їх основі [4]. Для надання плівкам ПВС водостійкості вводять зшивальні агенти, зокрема епіхлоргідрин в лужному середовищі чи піддають композит термо- і УФ-обробці. Під час термообробки макромолекули ПВС піддаються дегідратації з утворенням міжмолекулярних ефірних містків. При цьому можливі побічні реакції, що призводять до утворення подвійних зв'язків, на що може вказувати зміна забарвлення полімеру в темно-коричневий колір. З метою пом'якшення умов дегідратації і уникнення побічних реакцій, автори [5] пропонують одночасну дію температури 100-150 °С і мікрохвильового випромінювання. Ступінь структурування сягає 90-100 % при оптимальній температурі 120 °С.

У роботі [6] розглянули властивості плівок на основі полівінілового спирту з нанонаповнювачем модифікованим монтморилонітом $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. 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. У роботі [7] описано одержання нових матеріалів на основі ПВС і гідроксидів/оксидів Be, Mg, Zn, Cd, B, Al, Cr і Fe. Автори цієї роботи відносять ці матеріали до сполук комплексоутворювальних органічних полімерів з нерозчинними неорганічними речовинами. Їхня ланцюгова структура містить ізольовані в органічній матриці ланцюги неорганічних полімерів ПВС як добавка Е 1203 дозволений до використання у харчовій галузі на території України і ЄС, оскільки не встановлено несприятливого впливу його на організм людини. У харчовій промисловості ПВС застосовують для зв'язування води, як основа їстівних пакувальних плівок. Для покращення захисту та стійкості до зволоження харчових продуктів розробляють плівки на основі ПВС з додавання полісахариду пулулану, крохмалю, целюлози з протеїнами. З метою надання певних смакових та естетичних якостей вводять природні барвники, лимонну кислоту, гліцерин, целюлозовмісні наповнювачі із дріжджами, з яких видалено нуклеїнові кислоти. Такі плівки пропонуються для покриття заморожених продуктів, фруктів і овочів. З метою пошуку біодеградабельних пакувальних матеріалів на основі ПВС, у роботі [3] в якості пластифікатора використовують добавку природного походження – пектин. Пектин міститься в рослинній сировині, плодах, овочах і належить до розчинних харчових волокон. Він проявляє сорбційні властивості, позитивно впливає на кишково-шлунковий тракт, відіграє важливу роль в обміні речовин. У харчовій промисловості пектин використовують як желетвірний, стабілізуючий, вологоутримуючий агент. Автори [3] встановили, що при вмісті 10% пектину досягається краща міцність без погіршення еластичності. А подальше збільшення вмісту гліцерину та пектину у складі плівок зменшує показники міцності під час розриву.

Вплив плівкоутворювача полівінілового спирту ПВС на властивості їстівних плівок на основі картопляного крохмалу та желатину розглянуто в роботі [8]. Встановлено, що додавання ПВС збільшує динамічну в'язкість розчинів плівки. Збільшення концентрації ПВС підвищує температуру застигання розчину плівки. Збільшується міцність досліджуваних плівок та показник паропроникності.

Завдяки біосумісності, хімічній стабільності, еластичності ПВС широко використовують у медичній практиці. З метою покращення властивостей і розширення можливостей застосування ведеться пошук нових матеріалів на

основі ПВС і біосумісних речовин [9, 10, 11]. У роботі [9] плівкові композитні матеріали одержували на основі розчину полівінілового спирту і гелю гідроксиапатиту. Введення до 33% гідроксиапатиту у склад плівок ПВС підвищує їх гідрофобність та температуру деструкції, а УФ- та термічна обробка таких матеріалів збільшує їх гідрофільні властивості [9]. Автори роботи [12] отримали полімерні композитні матеріали на основі ПВС, які показали високу антибактеріальну ефективність при вмісті наночастинок срібла більше 0,018 %.

Виготовлення та дослідження плівок на основі полівінілового спирту є актуальним питанням у галузі створення біодеградуючих пакувальних матеріалів. Упаковка – це не лише тара, а і носій інформації, з погляду естетики – дизайнерський об'єкт. Для пакувальних матеріалів важливим є можливість нанесення необхідної інформації про назву та склад товару, терміни виготовлення та зберігання. Дослідження поверхневих властивостей дасть можливість визначити області застосування та розробити технологічні умови друку.

Метою статті є створення плівкових матеріалів на основі полівінілового спирту, як можливих екологічних біорозкладних матеріалів для гнучких упаковок, дослідження поверхневих властивостей плівок для прогнозування можливості нанесення зображень чи маркування

Методи досліджень. Як вихідні матеріали використовували полівініловий спирт марки УН-17, гліцерин марки ФС 42-2202-84, мурашину кислоту (85%, ч.). Зразки плівок виготовляли з водних розчинів ПВС, в які додавали розраховану кількість гліцерину і мурашиної кислоти. Отримані емульсії виливали на скляну або тефлонову поверхню для висихання. Товщину плівок виміряно за допомогою товщиноміра ИЗВ-2. Вивчення поверхневих властивостей плівок проводили на приладі для визначення контактного кута змочування. Контактні кути змочування визначали шляхом ресстрації цифровою камерою профілів краплин тестових рідин на поверхні плівки з подальшим автоматичним обрахунком косинуса контактного кута змочування [12].

Результати досліджень та їх обговорення. Об'єктом дослідження є плівкові матеріали на основі полівінілового спирту (табл.1). В якості пластифікатора використовували гліцерин. Додавання мурашиної кислоти може надати плівковим матеріалам антибактеріальних властивостей. Отримані плівки практично прозорі і рівномірні за товщиною. При збільшенні вмісту гліцерину плівки стають м'якими, еластичнішими на дотик. Із зростанням вмісту гліцерину збільшується товщина плівок (табл.1).

Таблиця 1
Склад зразків плівок та їх товщина

№ зразка	Вміст ПВС, %	Вміст гліцерину, %	Вміст мурашиної кислоти, %	Товщина плівки, мм
1	100	-	-	0,104
2	75	25	-	0,131
3	75	-	25	0,150
4	50	25	25	0,155
5	20	40	40	0,160

Важливим показником при використанні пакувальних плівкових матеріалів є здатність до нанесення на їх поверхню зображень чи маркувань. Відповідно було проведено дослідження поверхневих властивостей отриманих плівок. Вивчення поверхневих властивостей композитних плівок проводили на приладі для визначення контактного кута змочування. В якості тестових рідин для змочування використовували дистильовану воду (рис. 1) і менш полярний розчинник етиленгліколь (рис. 2).

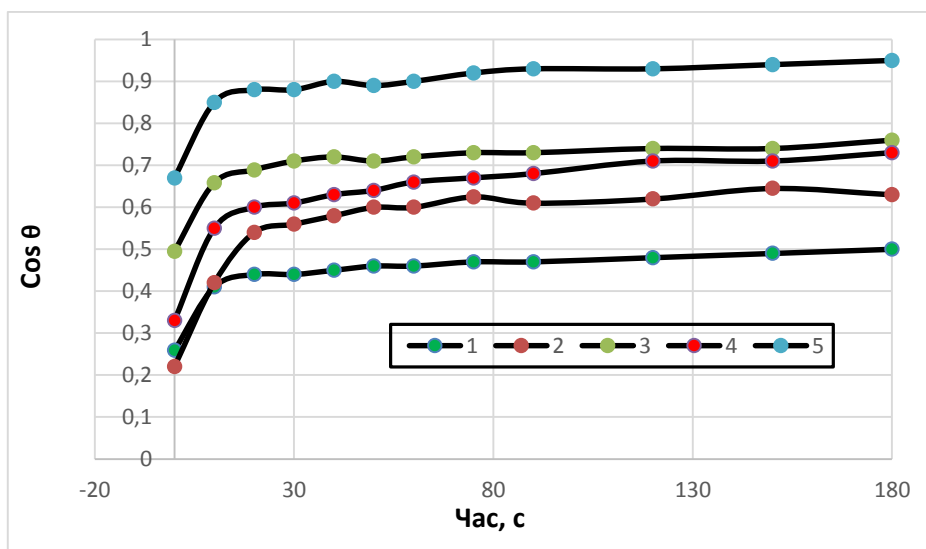


Рисунок 1 – Кінетика процесу змочування водою полімерних плівок: 1 –100 % ПВС; 2 – 75 % ПВС, 25 % гліцерину; 3 – 75 % ПВС, 25 % мурашиної кислоти; 4 – 50 % ПВС, 25 % гліцерину, 25 % мурашиної кислоти; 5 – 20 % ПВС, 40 % гліцерину, 40 % мурашиної кислоти

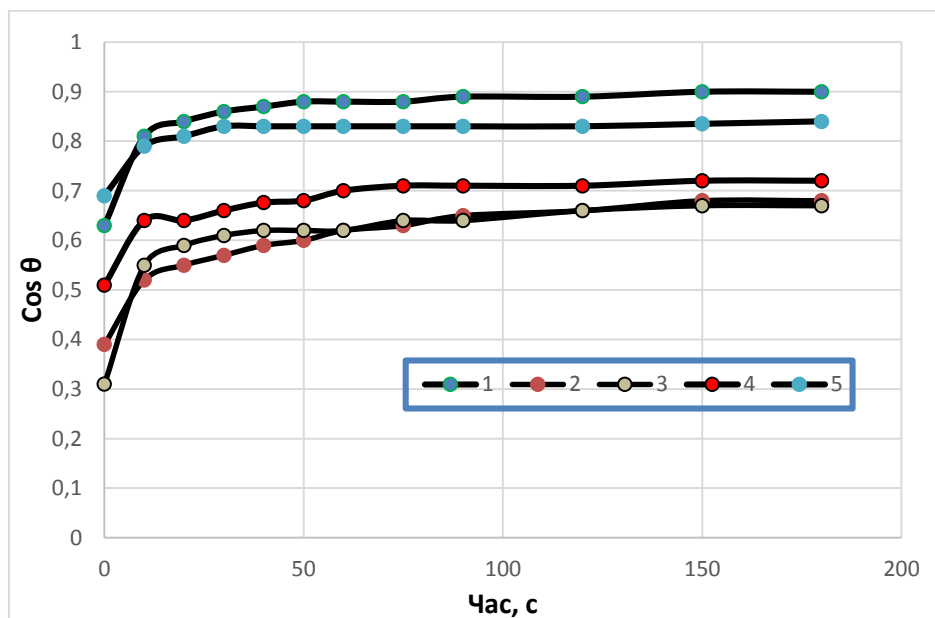


Рисунок 2 – Кінетика процесу змочування етиленгліколем полімерних плівок: 1 –100 % ПВС; 2 – 75 % ПВС, 25 % гліцерину; 3 – 75 % ПВС, 25 % мурашиної кислоти; 4 – 50 % ПВС, 25 % гліцерину, 25 % мурашиної кислоти; 5 – 20 % ПВС, 40 % гліцерину, 40 % мурашиної кислоти

У таблиці 2 показано різницю у змочуванні плівок тестовими рідинами.

Таблиця 2
Рівноважний кут змочування ($\cos \Theta$)

Номер полімерної плівки	Назва речовини	Вода дистильована	Етиленгліколь
1		0,50	0,70
2		0,64	0,68
3		0,76	0,67
4		0,73	0,72
5		0,95	0,84

Результати дослідження показали, що по мірі введення в полімерну композицію гліцерину і мурашиної кислоти гідрофільність плівок зростає. Такі зміни можна пояснити формуванням на поверхні плівки полярних молекулярних груп. Відповідно це дає можливість задрукувати плівки чи проводити маркування упаковок чорнилом на водяній основі цифровим струменевим друком і така природна спорідненість дасть змогу забезпечити високу адгезійну взаємодію.

Висновки. Використання біополімерів, які здатні розкладатися протягом короткого часу, не завдаючи шкоди природному середовищу, в якості пакувальних матеріалів є актуальним з погляду екологічної ситуації сьогодення. Аналіз напрямів у розробці і застосуванні біодеградуючих плівок показав перспективність створення плівок на основі полівінілового спирту. Плівки на основі водорозчинного і біосумісного полівінілового спирту з вмістом мурашиної кислоти і гліцерину можуть використовуватись в якості пакувального матеріалу і завдяки своїм гідрофільним властивостям можуть задрукуватися водяним чорнилом струменевого друку з забезпеченням високої адгезійної взаємодії.

Список літератури:

1. 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. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biodegradable-films-market-77112988.html>
2. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Черная И.В. Биоразлагаемые материалы на основе ПЭНП, крахмала и моноглицеридов. /Innovations in

publishing, printing and technologies. International Scientific-Practical Conference. Kaunas, 2021. P. 75-86.

3. Чорна А. І., Шульга О. С., Арсеньєва Л. Ю., Кобилінський С. М., Гончаренко Л. А. Пакувальні біодеградабельні плівки на основі полівінілового спирту. Упаковка. 2016. № 6. С. 32-35. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Upravovka_2016_6_13.

4. Криховець О. В. Сучасні тенденції пошуку оптимальної полімерної плівкової упаковки. Квалілогія книги. 2019. № 2. С. 88–98.

5. Способ получения водостойкой пленки на основе поливинилового спирта. Алексеева Н.В., Евтушенко А.М., Зубов В.П., Чихачёва И.П., Кубракова И.В. RU 2256674: <http://www.findpatent.ru/patent/225/2256674.html>.

6. Красінський В.В., Антонюк В. В., Яховіч Т., Васишак Р.І. Експлуатаційні властивості плівок на основі полівінілового спирту та модифікованого монтморилоніту. Вісник національного університету “Львівська політехніка”. 2016. № 841. С. 377-383.

7. Просанов И.Ю., Булина Н.В., Герасимов К.Б. Комплексы поливинилового спирта с нерастворимыми неорганическими соединениями. Физика твердого тела. 2013, том 55, вып. 10. С. 2016-2018.

8. 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. -: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Np_2017_81_2_6.

9. Мусская О.Н., Кулак А.И, Крутько В.К., Уласевич С.А., Лесникович Л.А., Суходуб Л.Ф. Пленочные композиционные материалы на основе гидроксипатита и поливинилового спирта. Журнал нано- та електронної фізики. 2015. №1. С.2-5.

10. Гриновець І.С., Лучечко Р.І., Гриновець В.С., Бумаценко В.В. Розробка складу та технології стоматологічної лікарської плівки з діоксидом. Сучасна стоматологія. 2021. №5. С.36-38.

11. Іщенко О.В., Ресницький І.В., Коляда М.К., Ляшок І.О., Шинкарьова К.В., Швидка К.М. Плівки медичного призначення на основі природних полімерів. Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки. 2017. № 1 (106). С. 76-86.

12. Толстов А.Л., Маланчук О.Н., Бей И.Н., Климчук Д.А. Получение и свойства антибактериальных полимерных композитов на основе поливинилового спирта и наночастиц серебра. Полімерний журнал. 2013. Т. 35, № 4. С. 343-349.

13. Repeta V. Influence of Surface Energy of Polymer Films on Spreading and Adhesion of UV-Flexo Inks. Acta Graphica. 2013. № 3-4. P. 79–84.

References:

1. 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. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biodegradable-films-market-77112988.html>
2. Vasylev Y.Yu., Ananov V.V., Chernaya Y.V. Byrozlaheyme materyaly na osnove PЭNP, krakhmala y monohlytserydov. Innovations in publishing, printing and technologies. International Scientific-Practical Conference. Kaunas. 2021. P. 75-86. (In Lithuania).
3. Chernaya A.I., Shulga O.S., Arsenieva L.Y., Kobylinskiy S.M., Goncharenko L.A. Biodegradable packaging films based on polyvinyl alcohol. Upakovka. 2016. № 6. С. 32-35. - http://nbuv.gov.ua/UJRN/Upakovka_2016_6_13. (In Ukrainian).
4. Metod of manufacturing waterproof polyvinyl alcohol-based film. Alekseeva N.V., Evtushenko A.M., Zubov V.P., Chikhacheva I.P., Kubrakova I.V. RU 2256674: <http://www.findpatent.ru/patent/225/2256674.html>. (In Russian).
5. Krykhovets O.V. Modern tendenciens of search of the optimal polymeric film packaging. Kvalilogia knygy. 2019. № 2. С. 88–98. (In Ukrainian).
6. Krasinskyi V. V., Antonuk V. V., Jachowicz T., Vasysyak R. I. Operational properties of films based on polyvinyl alcohol and modified montmorillonite. Visnyk natsionalnoho universytetu «Lvivska politekhnika». 2016. 841, 377–383. (In Ukrainian).
7. Prosanov, I. Iu., Bulina, N. V., & Gerasimov, K. B. (2013). Kompleksy polivinilovogo spirta s nerastvorimymi neorganicheskimi soedineniiami: Fizika tverdogo tela, 55, 10, 2016–2018. (In Russian).
8. Shulha O. S. Influence of polyvinyl alcohol on the edible films properties bases on potato starch and gelatin : Scientific Works, (2018). 81 (2), 27-35. Retrieved from Retrieved from <https://doi.org/10.15673/swonaft.v81i2.900>. (In Ukrainian).
9. Musskaya O.N., Kulak A.I., Krut'ko V.K., Ulasevich S.A., Lesnikovich L.A., Suchodub L.F. Composite Films Based on Hydroxyapatite and Polyvinyl Alcohol. Journal of Nano- and Electronic Physics. 2015. №1, 2-5. (In Ukrainian).
10. Hrynovets I., Luchechko R., Hrynovets V., Bumacenko V. Development of the composition and technology of dental medical film with dioxidine. Suchasna stomatologia. 2021 (5), 36-38. (In Ukrainian)
11. Ishchenko O.V., Resnytskyi I.V., Koliada M.K., Liashok I.O., Shynkarova K.V., Shvydka K.M. Films intended for medical purposes based on natural polymers. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu. Serii Tekhnichni nauky. 2017, 1(106). 76-86. (In Ukrainian).
12. Tolstov A.L., Malanchuk O.M., Bey I.M., Klimchuk D.A. Preparation and characterization of antibacterial polymer composites based on poly(vinyl alcohol) and nanoparticulate silver. Polimernyy zhurnal. 2013. T. 35, № 3. С. 343-349. (In Ukrainian).
13. Repeta V. Influence of Surface Energy of Polymer Films on Spreading and Adhesion of UV-Flexo Inks. Acta Graphica. 2013. № 3-4, 79–84. (In Croatia).

© О. В. Криховець, В. Г. Слободяник, 2022.

Науково-методична стаття.

Надійшла до редакції 26.04.2022.

Прийнято до публікації 27.05.2022.