

Исследование поверхностных свойств биокomпозиционных материалов, модифицированных обработкой в плазме коронного разряда

Илья Ю. Васильев¹ iljanaras@ya.ru  0000-0001-8488-5907
Владимир В. Ананьев¹ vovan261147@ya.ru  0000-0002-2049-7929

¹ Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, 38, г. Москва, 107023, Россия

Аннотация. Проведены исследования, направленные на определение особенностей печати на биокomпозиционных полимерных материалах. Установлено, что необработанные композиционные пленки характеризуются низкой адгезионной прочностью на границе композиционная пленка – краска, поверхностное натяжение не превышало 28 мН/м, краевой угол смачивания составил больше 80 градусов. При активации поверхности методом «коронного» разряда адгезионные свойства проявляются в большей степени, причем, с увеличением напряжения обработки «коронного» разряда, увеличивается и адгезионная прочность. Так, при обработке поверхности напряжением 25 кВ поверхностное натяжение для исследуемых композитов оценивали выше 40 мН/м, а краевой угол смачивания меньше 45 градусов. Для БГК на основе ПЭНП и ТПК различной основы (кукурузный, гороховый, рисовый) адгезионная прочность оценивали в интервале от 2,9 до 3,5 Н/см², для ПКМ на основе ПЭНП и ОРД - 29 Н/см². Результатом такой работы является увеличение поверхностного натяжения, вследствие появления полярных групп на поверхности композиционных пленок, в частности, кислородсодержащих С-О и С=О, что подтверждается Фурье-ИК-спектроскопией. Несмотря на то, что при активации поверхности композиционных пленок адгезионная прочность на границе пленка-краска увеличивается, замечено, что для БГК на основе ПЭНП и термопластичного крахмала адгезионные свойства непостоянные и со временем снижаются. Спустя две недели адгезионную прочность оценивали, в среднем, 1,4 Н/см². Скорее всего, БГК при активации поверхности «коронным» разрядом не переходят в электретное состояние, а также действуют внешние факторы, такие как температура и влажность, в результате уменьшается количество полярных групп на поверхности. Для ПКМ на основе ПЭНП и ОРД наоборот, наблюдали незначительное снижение адгезионной прочности с 29 до 27 Н/см², что обуславливается химической природой исходных компонентов.

Ключевые слова: биоразлагаемые полимеры, композиционные пленки, печать, полиэтилен, крахмал, оксо-разлагающаяся добавка, адгезия, поверхностное натяжение, смачивание, «коронный» разряд.

Investigation of surface properties of biocomposite materials modified by corona plasma treatment

Ilya Yu. Vasilyev¹ iljanaras@ya.ru  0000-0001-8488-5907
Vladimir V. Ananyev¹ vovan261147@ya.ru  0000-0002-2049-7929

¹ Moscow Polytechnic University, st. Bolshaya Semenovskaya., 38 Moscow, 107023, Russia

Abstract. Studies aimed at determining the features of printing on biocomposite polymer materials were carried out. It has been found that the untreated composite films have a low adhesion strength at the composite film-paint interface, the surface tension did not exceed 28 mN/m, and the contact wetting angle was greater than 80 degrees. When the surface is activated by the "corona" discharge method, the adhesion properties appear to a greater extent, and with an increase in the processing stress of the "corona" discharge, the adhesion strength also increases. Thus, in a 25 kV surface treatment, the surface tension for the test composites was estimated to be above 40 mN/m and the contact wetting angle was less than 45 degrees. For BHA based on LDPE and TPC of various bases (corn, pea, rice), adhesion strength was evaluated in the range from 2.9 to 3.5 N/cm², for PCM based on LDPE and ORD - 29 N/cm². The result of this work is an increase in surface tension due to the appearance of polar groups on the surface of composite films, in particular oxygen-containing C-O and C = O, as confirmed by Fourier IR spectroscopy. Although the adhesion strength at the film-paint interface is increased when the surface of the composite films is activated, it has been observed that for LDPE-based BHC and thermoplastic starch, the adhesion properties are not constant and decrease over time. After two weeks, adhesion strength was evaluated, on average, 1.4 N/cm². Most likely, BHCs do not transition to the electret state when the surface is activated by "corona" discharge, and external factors such as temperature and humidity act, as a result of which the number of polar groups on the surface decreases. On the contrary, a slight decrease in adhesion strength from 29 to 27 N/cm² was observed for PCM based on LDPE and OPD, which is due to the chemical nature of the starting components.

Keywords: biodegradable polymers, composite films, printing, polyethylene, starch, oxo-decomposable additive, adhesion, surface tension, wetting, corona discharge.

Для цитирования

Васильев И.Ю., Ананьев В.В. Исследование поверхностных свойств биокomпозиционных материалов, модифицированных обработкой в плазме коронного разряда // Вестник ВГУИТ. 2023. Т. 85. № 2. С. 205–215. doi:10.20914/2310-1202-2023-2-205-215

For citation

Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V. Investigation of surface properties of biocomposite materials modified by corona plasma treatment. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2023. vol. 85. no. 2. pp. 205–215. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2023-2-205-215

Введение

К актуальным проблемам химии высокомолекулярных соединений относится и задача создания биоразлагаемых полимерных композиций [1] на основе синтетических полимеров, включая полиолефины [2]. Последние, благодаря своим высоким эксплуатационным свойствам [3], составляют половину от всех производимых полимеров и их производство в России, как и в мире с каждым годом растет [4]. Они весьма устойчивы к внешним воздействиям, поэтому изделия на их основе после эксплуатации сохраняются без изменения длительное время и, накапливаясь, наносят вред окружающей среде [5]. Поэтому одним из перспективных решений утилизации и переработки синтетических полимеров и изделий из них является придание им свойства биоразлагаемости [6], например, путем наполнения соединениями природного или синтетического происхождения [7].

Придание синтетическим полимерам свойства биоразлагаемости, которые разрушаются под действием факторов окружающей среды: микроорганизмов, природно-климатических факторов, света, кислорода воздуха, влаги, агрессивных сред и других, позволяет значительно сократить количество полимерного мусора и улучшить экологическую обстановку [8,9].

Наибольший интерес среди множества полимеров природного происхождения, позиционируемых в качестве модификатора для биоразложения, вызывает крахмал [10], который накапливается во многих видах растений, в том числе в клубнях, семенах, стеблях и листьях. Крахмалы различаются по происхождению. Для их производства используют картофель, рис, пшеницу или кукурузу [11]. Крахмал практически полностью биоразлагаем, и возобновляется в природных условиях. Поэтому его используют в качестве основного сырья при изготовлении биоразлагаемых материалов [12].

Еще одним, набирающим популярность направлением создания полимеров, способных к разложению является технология введения в структуру полимеров молекул, содержащих в своем составе функциональные группы [13,14], способствующие ускоренному фото- [15] или окси-разложению полимера [16]. Данный метод представляется наиболее простым и относительно дешевым методом решения части экологических проблем. Особенно важно, чтобы добавки, вводимые в полимер, были безопасны при использовании получаемых из композиции изделий [17].

В технологических процессах изготовления упаковочной продукции полимерная пленка контактирует с различными жидкостями, в частности,

с полиграфическими красками. Для создания изображения на полимерных упаковочных материалах используют глубокий или флексографский способ печати. Глубокий способ печати экономически не выгоден тем, что используется для печати больших тиражей ввиду высокой стоимости технологического оборудования, больших затрат на печатные формы и расходные материалы [18]. Наиболее приемлемым и чаще всего используемым для запечатывания гибкой полимерной упаковки является флексография. Стоит отметить, что гибкая полимерная упаковка является гидрофобным (невпитывающим) материалом и для запечатывания используются краски, пленкообразование которых осуществляется за счет физического или фотохимического процесса [19]. Во флексографском способе печати для запечатывания гибкой полимерной упаковки используют краски: водно-дисперсионные, на органических растворителях (сольвентные) и УФ-полимеризации (УФ-краски). Основные свойства, которые необходимо контролировать при нанесении краски на поверхность гибкой полимерной упаковки: скорость и механизм пленкообразования, а также качество красочного слоя (стойкость к истиранию и царапанию, светостойкость, химическая стойкость, адгезионная прочность) [20].

Для штатного протекания процесса печати необходимо, чтобы поверхность полимерного материала была гидрофильной. Большинство пленок, предназначенных для гибкой упаковки, являются химически инертными, непористыми и имеют низкое поверхностное натяжение и, как следствие, характеризуются низким адгезионным взаимодействием с печатными красками и другими наносимыми на поверхность полимерной пленки жидкостями [21].

Одним из перспективных и распространенных методов повышения поверхностного натяжения пленочных материалов и увеличения адгезии является метод обработки в плазме «коронного» разряда [22].

Данный метод является наиболее распространенным на предприятиях, позиционируемых на печати упаковочной продукции, ввиду энергоемкости технологического процесса, простоты и производительности. При этом важно оценивать такие характеристики, как адгезионная прочность печатной краски на поверхности полимерного материала, а также качество запечатанной поверхности [23].

Цель работы – проанализировать особенности печати на биокомпозиционных полимерных пленках, модифицированных наполнителями различной химической природы: термопластичных

крахмалов (кукурузный, гороховый, рисовый), а также оксо-разлагающейся добавки (ОРД), представляющей собой амфифильный полимерный металлокомплекс (прооксиданты в виде карбоксилата железа) и определить влияние обработки в плазме «коронного» разряда на адгезионную прочность на границе композиционная пленка-краска.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали:

- биологически разрушаемые гибридные композиции (БГК) на основе ПЭНП и термопластичного крахмала (ТПК) различного происхождения (кукурузный, гороховый, рисовый);
- полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полиэтилена и оксо-разлагающейся добавки (ОРД), представляющей собой амфифильный полимерный металлокомплекс (АПМ) (прооксиданты в виде карбоксилата железа).
- краска флексографская водно-дисперсионная Red, марки Pantone, фирмы «ПолиФлекс». Состав краски: спирты, сложные эфиры, связующее, пигмент и добавки.
- краска флексографская на органических растворителях Yellow, марки Pantone, фирмы «ПолиФлекс». Состав краски: спирты, вода, связующее, пигмент и добавки.

Биологически разрушаемые гибридные композиции (БГК) на основе ПЭНП и термопластичного крахмала различного происхождения (кукурузный, гороховый, рисовый), а также ПКМ на основе ПЭНП и ОРД получали на лабораторном двухшнековом и плоскощелевом экструдере производства "МашПласт" (Россия) при температурах 100 °С (в зоне загрузки) до 140 °С (в зоне головки).

Нанесение печатных красок на композиционные пленки осуществляли на флексографском пробопечатном устройстве Flexiproof 100 UV фирмы – Service (Россия). Скорость печати достигала 50 м/мин.

Для определения поверхностного натяжения композиционных пленок использовали тестовые маркеры фирмы «Arcotest» (Германия). Тестовые маркеры содержат жидкость с определенным поверхностным натяжением. Диапазон значений поверхностного натяжения – от 26 до 52 мН/м. Использовали образец размерами 50 x 50 мм. Поочередно наносили с помощью кисти на поверхность композиционной пленки жидкость и наблюдали процесс смачивания поверхности. Если в течение 30 с жидкость не собирается в сферическую каплю,

то происходит смачивание поверхности, наоборот – не смачивание.

Краевой угол смачивания определяли с помощью лабораторной установки, оснащенной компьютерным интерфейсом с программным обеспечением «Image» (Россия), при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха от 50 до 80 %. Для этого вырезали образец композиционной пленки размерами 30 x 10 мм и располагали ее на предметном столике лабораторной установки по определению краевого угла смачивания, оснащенной гониометрической приставкой и цифровой камерой. Используя шприц, наносили каплю воды. Определяли равновесный – не изменяющийся во времени краевой угол смачивания. Абсолютная ошибка при определении краевого угла смачивания стандартна и составляет не более 0,5 градуса.

Обработку поверхности композиционных пленок для повышения их адгезионного взаимодействия проводили с помощью установки «коронного» разряда при зазоре между электродами – 2 мм, частоте тока – 20 кГц и напряжении в интервале от 10 до 25 кВ. Образец проходил между электродами дважды. Для этого вырезали образцы композитов размерами 60 x 220 мм. Поочередно закрепляли образцы на гуммированном цилиндре «коронной» установки, предварительно очистив его от поверхностных загрязнений. Экспериментальная установка для обработки композиционных пленок «коронным» разрядом состоит из двух основных элементов: блока питания и узла обработки. Принципиальная схема для обработки пленки «коронным» разрядом представлена на рисунке 1.

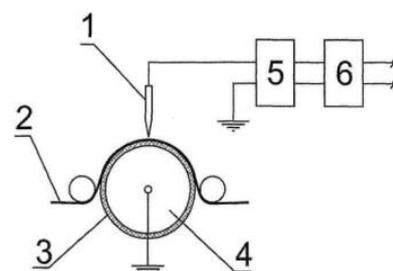


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для обработки композиционных пленок «коронным» разрядом: 1 – коронирующий электрод, 2 – композиционная пленка, 3 – диэлектрическое покрытие заземленного электрода, 4 – заземленный электрод, 5 – трансформатор, 6 – генератор

Figure 1. Scheme of experimental installation for processing composite films with «corona» discharge: 1 – corona electrode, 2 – composite film, 3 – dielectric coating of the grounded electrode, 4 – grounded electrode, 5 – transformer, 6 – generator

Адгезионную прочность на границе композиционная пленка – печатная краска оценивали методом нормального отрыва с использованием специальной ячейки согласно ГОСТ 32299–2013. Сущность метода состоит в приклеивании цилиндрического грибка (площадь поверхности 1 см²) к окрашенной поверхности образца с помощью прочного и быстро отверждающегося полимерного цианакрилатного клея. Усилие нормального отрыва краски от поверхности пленки регистрируется динамометром, соединенным с грибком через гибкую сцепку.

Адгезию красочного покрытия к композиционной пленке определяли методом решетчатых надрезов согласно ГОСТ 31149–2014 при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности 50–80 %; и методом липкой ленты согласно ГОСТ 15140–78 при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности 50–80 %.

Изучение химической структуры БГК осуществляли методом Фурье–ИК–спектроскопии с приставкой МНПВО на приборе ФСМ -1201 (Germany) с разрешением в 1,0 см⁻¹ (спектральный диапазон волновых чисел 375–7900 см⁻¹).

Морфологию поверхности краски, запечатанной на различных композиционных пленках, исследовали с помощью поляризационного микроскопа «Полам-Р312» в проходящем и отраженном свете при увеличении × 50 и × 200.

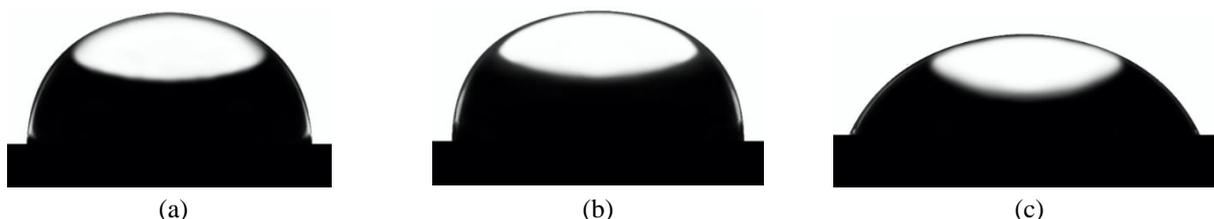


Рисунок 2. Профиль капель: (а) – БГК на основе ПЭНП и кукурузного ТПК – 60 мас. %, (б) – БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК – 60 мас. %, (с) – ПКМ на основе ПЭНП и ОРД – 3 мас. %

Figure 2. View of droplet profiles: (a) – BHC based on LDPE and corn TPS – 60 wt %, (b) – BHC based on LDPE and rice TPS – 60 wt %, (c) – PCM based on LDPE and ORD – 3 wt %

Результаты

Биологически разрушаемые гибридные композиции на основе ПЭНП и термопластичного крахмала различного происхождения (кукурузный, гороховый и рисовый), получали на двухшнековом и одношнековом экструдере при температурах 100 °С (в зоне загрузки) до 140 °С (в зоне головки) [24,25], где долю ТПК в БГК варьировали при соотношении от 40:60 мас. % [26].

Для изготовления биокомпозиционных полимерных пленок на основе ПЭНП и оксо-разлагающейся добавки (ОРД) использовали плоскощелевой метод экструзии, при котором гранулы ПЭНП смешивали с гранулами оксо-разлагающейся добавки при разных концентрационных соотношениях, где доля ОРД в композиционных пленках составляла от 1–3 мас. %. Температурные режимы экструзии от 100 °С (в зоне загрузки) до 125 °С (в зоне головки).

Позиционируя композиционные полимерные пленки в качестве упаковки для пищевых продуктов, поверхность пленок запечатывается, либо на них наносится этикетка [27].

Первоначально определили краевой угол смачивания при нормальных условиях (рисунок 2). Параллельно определяли поверхностное натяжение (δ) с помощью тестовых чернил. Испытание проводили при тех же условиях, что и для определения краевого угла смачивания (таблица 1).

Таблица 1.

Определение поверхностных свойств композиционных пленок

Table 1.

Determination of surface properties of composite films

Состав композиции, масс % Composition, wt %	Поверхностное натяжение δ, мН/м Surface tension of the δ, mn/m	Краевой угол смачивания, градусы Contact angle of wetting, degrees
БГК на основе ПЭНП:ТПК кукурузный = 40 :60 BHC based on LDPE: corn TPS = 40 :60	28	83
БГК на основе ПЭНП:ТПК гороховый = 40 :60 BHC based on LDPE: pea TPS = 40 :60	26	86
БГК на основе ПЭНП:ТПК рисовый = 40 :60 BHC based on LDPE: rice TPS = 40 :60	28	81
ПКМ на основе ПЭНП: ОРД = 97 :3 LDPE based PCM: ORD = 97 :3	30	80

Анализируя данные, представленные в таблице, для всех композиционных пленок краевой угол смачивания выше 80 градусов, что характеризует ограниченное смачивание.

В свою очередь, поверхностное натяжение для всех композитов меньше 38 мН/м, что является недостаточным для осуществления печати и свидетельствует о низкой степени адгезии.

С целью повышения активации поверхности композиционных пленок провели поверхностную модификацию методом обработки в плазме «коронного» разряда. После чего вновь измерили

поверхностное натяжение и определили краевой угол смачивания. Поверхностные свойства после обработки представлены на рисунках 3 и 4.

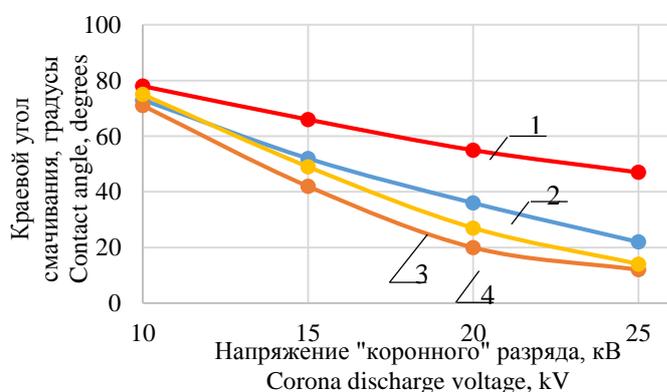
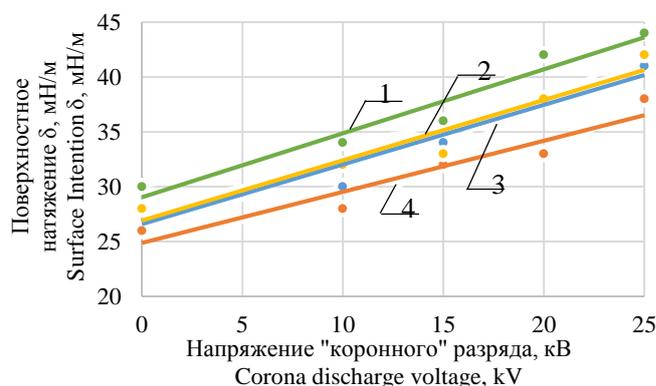


Рисунок 3. Поверхностное натяжения после обработки «коронным» разрядом 1 – ПКМ на основе ПЭНП и ОРД – 3 мас. %; содержание ТПК – 60 мас. %; 2 – БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК, 3 – БГК на основе ПЭНП и кукурузного ТПК, 4 – БГК на основе ПЭНП и горохового ТПК

Рисунок 4. Гидрофильность поверхности пленок после обработки «коронным» разрядом Содержание ТПК – 60 мас. %: 1 – БГК на основе ПЭНП и горохового ТПК, 2 – БГК на основе ПЭНП и кукурузного ТПК, 3 – БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК, 4 – ПКМ на основе ПЭНП и ОРД – 3 мас. %

Figure 3. Surface tension after corona treatment 1 – PCM based on LDPE and ODA – 3 wt %; TPS content – 60 wt %; 2 – LDPE-based BHC and rice TPS, 3 – LDPE-based BHC and corn TPS, 4 – LDPE-based BHC and pea TPS

Figure 4. Hydrophilicity of film surface after corona treatment. TPS content – 60 wt %: 1 – LDPE and pea TPS based BHC, 2 – LDPE and corn TPS based BHC, 3 – LDPE and rice TPS based BHC, 4 – LDPE based PMC and ODA – 3 wt %

После поверхностной модификации краевой угол смачивания для всех исследуемых композиций снижается. Обработка «коронным разрядом» приводит к увеличению гидрофильности, определяемой по величине краевого угла смачивания водой. Так, к примеру, краевой угол смачивания для необработанного ПКМ на основе ПЭНП и ОРД равен 80 градусов, для обработанной пленки при напряжении 25 кВ этот показатель равен 14 градусов. В процессе обработки в плазме «коронного разряда» рельеф поверхности композиционных пленок изменяется, это обычно достигается за счет окисления поверхности, вследствие ее гидрофилизации, образуются полярные группы на поверхности пленки, улучшается смачивание поверхности и повышение адгезионного взаимодействия.

В свою очередь, значения поверхностного натяжения композиционных пленок увеличиваются, что соответствует требованиям к запечатыванию: достижение необходимой адгезии позволяет наносить на пленочные материалы печатную краску.

Для дополнительной оценки изменений, произошедших в процессе обработки «коронным» разрядом композиционных пленок, определили спектральные характеристики, используя метод Фурье-ИК-спектроскопии.

Исследования методом ИК-спектроскопии МНПВО показали, что при обработке «коронным» разрядом в спектре появляется пик поглощения в области 1240 см^{-1} и $1720\text{--}1760\text{ см}^{-1}$, характерных для колебаний кислородсодержащих групп (C-O, C=O) для всех исследуемых композитов. Модификация поверхностного слоя, сопровождающееся разрывом полимерной цепи с последующим её окислением (C=O), и приводит к появлению в спектре поглощения интенсивных полос колебаний этих связей.

Результатом такой модификации является, с одной стороны, значительное «усиление» спектра поглощения, с другой стороны, наличие кислородсодержащих групп типа – C=O, – OH в поверхностном слое увеличит вероятность других видов взаимодействия: химического, водородных связей. И тот и другой процессы дают вклад в увеличение адгезии. Это свидетельствует о справедливости предположений, что кислородсодержащие функциональные группы образуются в процессе «коронирования» при обработке в воздушной атмосфере.

Изготовили красочные оттиски с помощью флексографской установки FlexiProof 100 UV фирмы – «Service». Использовали водно-дисперсионную и сольвентную краску. На рисунках 5 и 6 представлена морфология поверхности красочного слоя на исследуемых композиционных пленках.

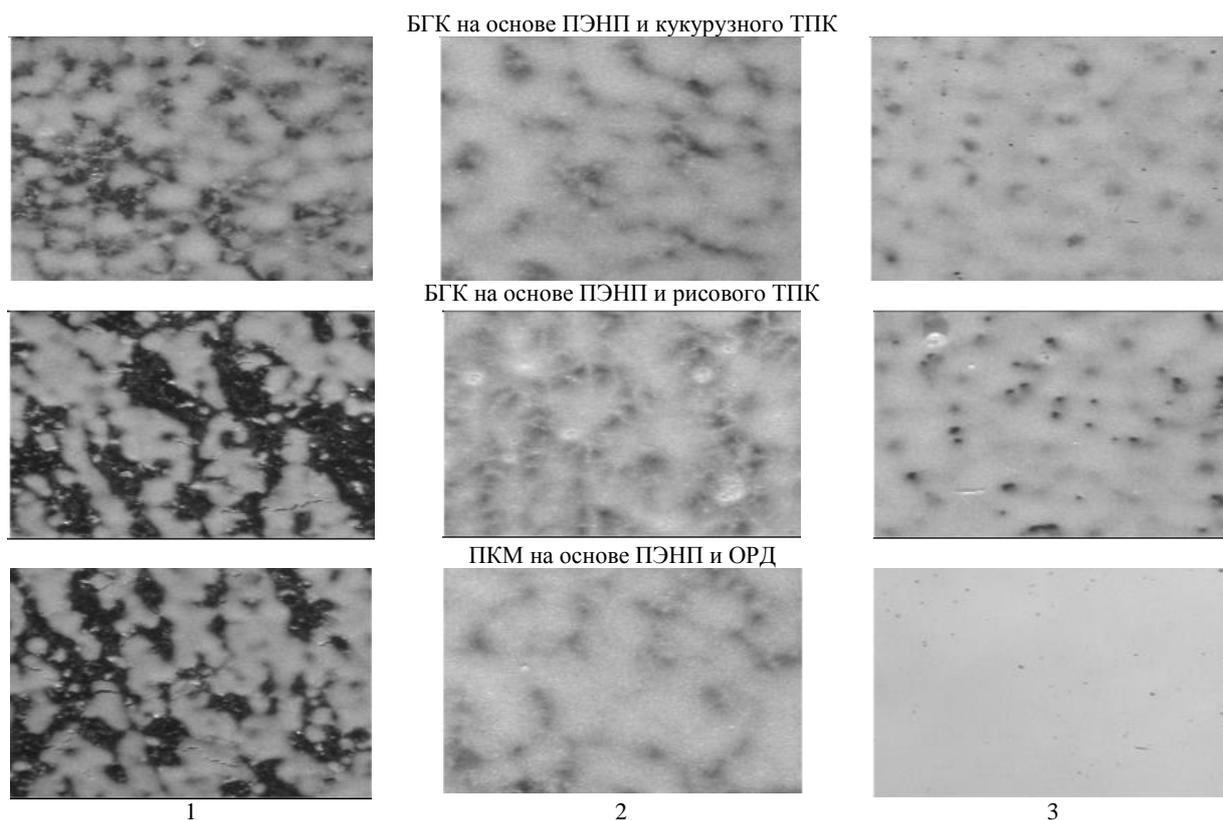


Рисунок 5. Морфология поверхности слоя водно-дисперсионной краски ПолиФлекс, нанесенной на композиционные пленки, увеличение $\times 200$ 1 – не обработанные, 2 – обработанные «коронным» разрядом при напряжении 20 кВ, 3 – при напряжении 25 кВ

Figure 5. Surface morphology of PolyFlex water dispersion paint applied to composite films, increase in $\times 200$ 1 – not processed, 2 – treated with "corona" discharge at voltage of 20 kV, 3 – at voltage of 25 kV

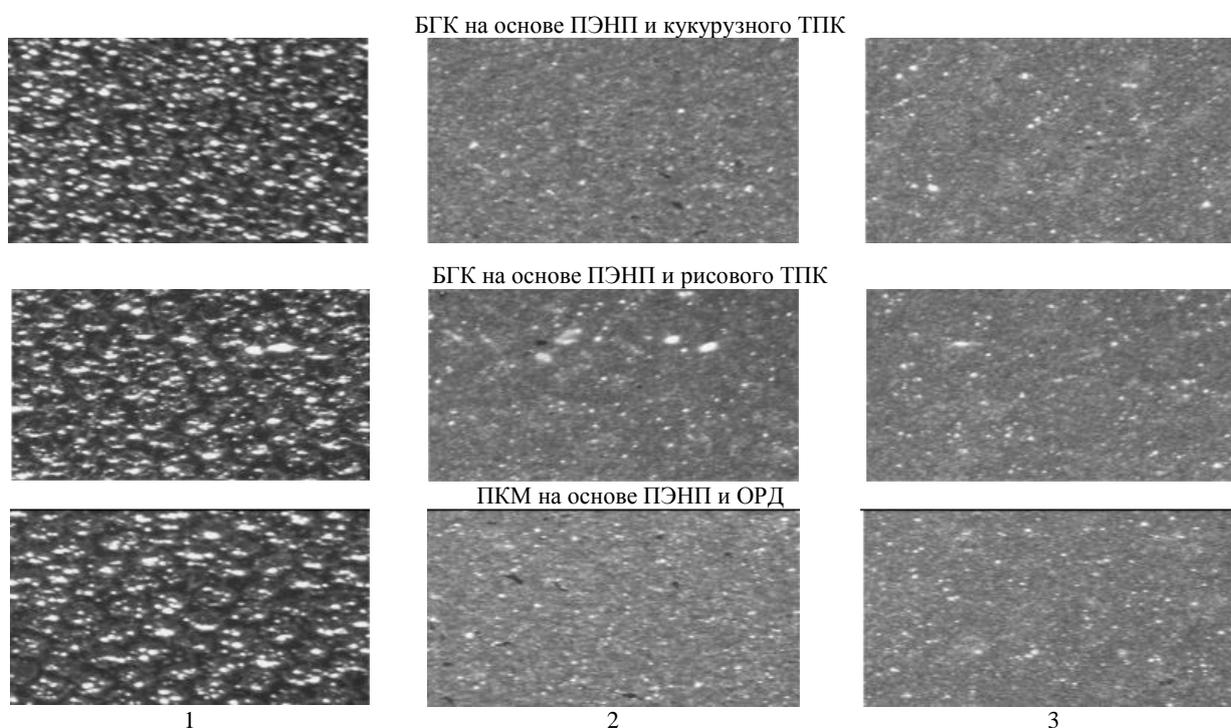


Рисунок 6. Морфология поверхности слоя сольвентной краски ПолиФлекс, нанесенной на композиционные пленки, увеличение $\times 200$ 1 – не обработанные, 2 – обработанные «коронным» разрядом при напряжении 20 кВ, 3 – при напряжении 25 кВ

Figure 6. Surface morphology of PolyFlex solvent paint layer applied to composite films, increase in $\times 200$ 1 – not processed, 2 – treated with "corona" discharge at voltage of 20 kV, 3 – at voltage of 25 kV

Анализируя результаты, представленные на рисунках 5 и 6 на поверхности необработанных композиционных пленок распределение краски осуществляется неравномерно, с повышением активации поверхности до 20 кВ краска на основе водной дисперсии распределяется на поверхности композиционных пленок более равномерно. Причем для композиционной пленки, в состав которой входит ОРД при напряжении, равном 25 кВ, достигается полное смачивание по сравнению с композиционными пленками, в составе которых присутствует термопластичный крахмал.

При использовании красок, содержащих органические растворители, при увеличении активации поверхности до 25кВ, наблюдали равномерное распределение краски на поверхности композиционных пленок.

Определили, как заряд распределяется на пленке после активации поверхности. Для этого получили фотографии распределения заряда на поверхности активированной пленки, используя электронейтральный порошок для лазерных принтеров. Причем испытания проводили в день обработки и через трое суток (рисунок 7).

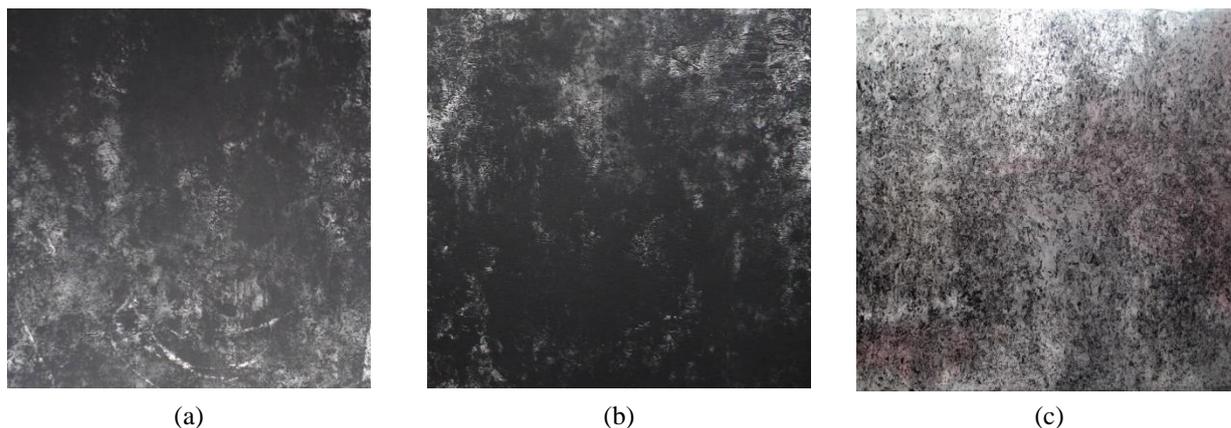


Рисунок 7. Распределение тонирующего порошка на поверхности БГК пленки на основе ПЭНП и рисового ТПК – 60 мас. % (а) – необработанная поверхность, (b) – обработанная поверхность, (c) – обработанная поверхность после 3 суток, увеличение $\times 50$

Figure 7. Distribution of toning powder on BHC film surface based on LDPE and rice TPS – 60 wt % (a) – untreated surface, (b) – treated surface, (c) – treated surface after 3 days, enlargement $\times 50$

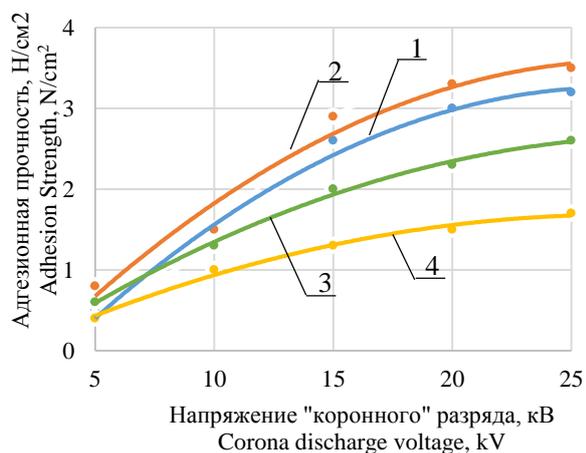


Рисунок 8. Адгезионная прочность на границе композиционной пленки (БГК при использовании рисового ТПК) – краска от величины «коронирующего» напряжения для краски на органических растворителях. Активация поверхности: 1 – 3 часа, 2 – 24 часа, 3 – 3 суток, 4 – 14 дней

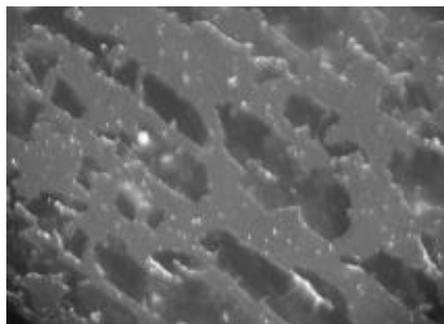
Figure 8. Adhesive strength at the boundary composite film (BHC when using rice TPS) – paint from the value of "corona" stress for paint on organic solvents. Surface activation: 1 – 3 hours, 2 – 24 hours, 3 – 3 days, 4 – 14 days

Из представленных фотографий видно, что необработанная композиционная пленка, в отличие от обработанных пленок коронным разрядом имеет небольшой заряд, который распределяется на поверхности неравномерно. По истечении трех суток количество удерживаемого на поверхности композиционной пленки порошка уменьшается. Это может быть связано с тем, что БГК, в состав которой вводили ТПК во время обработки «коронным» разрядом, не переходит в электретное состояние.

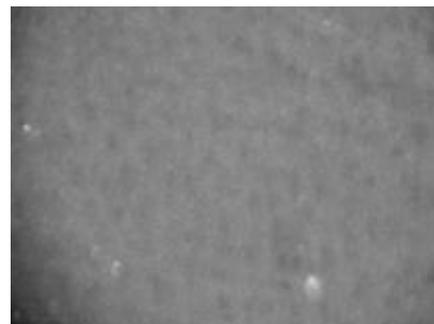
Анализируя результаты, представленные на рисунке 8, адгезионная прочность на границе композиционная пленка – печатная краска увеличивается по мере увеличения напряжения «коронного» разряда как в случае применения сольвентной краски, так и для водно-дисперсионной краски. По истечении трех часов после нанесения краски адгезионная прочность равна $3,2 \text{ Н/см}^2$, спустя сутки увеличивается до $3,5 \text{ Н/см}^2$, по прошествии трех дней снижается и спустя две недели характеризуется $1,7 \text{ Н/см}^2$. Это связано с тем, что действуют внешние факторы, такие, как температура и влажность, в результате

уменьшается количество полярных групп на поверхности. Можно сделать заключение, что сила адгезии сравнима (или выше) силы когезионного взаимодействия в красочном покрытии. Для БГК на основе ПЭНП и кукурузного ТПК спустя две недели адгезионная прочность не превышала $1,4 \text{ Н/см}^2$, для БГК на основе ПЭНП и горохового ТПК характеризовалась на уровне $1,1 \text{ Н/см}^2$.

Для ПКМ на основе ПЭНП и ОРД также как и для БГК адгезионная прочность увеличивается с увеличением напряжения «коронного» разряда и спустя сутки характеризовалась 29 Н/см^2 .



(a)



(b)

Рисунок 9. Адгезионная прочность методом липкой ленты на ПКМ на основе ПЭНП и ОРД с нанесенным красочным слоем, не обработанной – (а) и обработанной «коронным» разрядом напряжением 25 кВ – (б) увеличение $\times 50$

Figure 9. Adhesive strength by adhesive tape on PCM based on LDPE and ADR with applied paint layer, not treated – (a) and treated with "corona" discharge with voltage of 25 kV – (b) increase $\times 50$

Анализируя данные по определению адгезионной прочности красочного покрытия, полученных с помощью краски на основе водной дисперсии и на основе органических растворителей двумя методами для БГК пленок на основе ПЭНП и термопластичного крахмала различного происхождения, во всех случаях, проявляют низкое адгезионное взаимодействие, что согласуется с выдвинутым предположением о том, что БГК пленки не переходят в электретное состояние.

Для ПКМ на основе ПЭНП и ОРД, адгезионная прочность на необработанной поверхности практически отсутствует (рисунок 9а). Краска отслаивается от поверхности композиционной пленки и переходит на липкую ленту. При обработке «коронным» разрядом напряжением 25 кВ возникает адгезионное взаимодействие на границе раздела композиционная пленка-краска и при отслаивании липкой ленты краска остается на поверхности пленки (рисунок 9б).

Таким образом, в результате экспериментального исследования определили, что напряжение обработки «коронным» разрядом влияет как на адгезионную прочность, так и на равномерность нанесения красочного слоя флексографским способом на поверхность композиционных пленок. Причем наиболее эффективен этот метод для ПКМ на основе ПЭНП и ОРД, а также красок, содержащих органические растворители.

Заключение

Проанализировали особенности печати на биокомпозиционных полимерных пленках. Определили, что при активации поверхности композиционных пленок «коронным» разрядом поверхностное натяжение увеличивается, краевой угол смачивания снижается, выполняется условие, при котором возможно осуществить печать.

Установили, что активация поверхности «коронным» разрядом приводит к образованию кислородсодержащих групп (C-O , C=O), что подтверждает Фурье-ИК-спектроскопия (появление пика поглощения в области 1240 см^{-1} и $1720\text{--}1760 \text{ см}^{-1}$) вследствие чего увеличивается адгезионное взаимодействие на границе композиционная пленка-краска.

Установили взаимосвязь между напряжением «коронного» разряда и адгезионной прочностью: при увеличении напряжения обработки поверхности композиционных пленок увеличивается и адгезионная прочность. Данная закономерность позволяет установить критерии для нанесения красок на поверхность композиционных пленок. Однако, для композитов на основе ПЭНП и термопластичного крахмала адгезионная прочность на границе композиционная пленка-краска непостоянная и со временем снижается.

Скорее всего, это связано с тем, что БГК пленки не переходят в электретоное состояние, а также воздействуют факторы окружающей среды: температура, влажность, в результате чего уменьшается количество полярных групп на поверхности композиционных пленок.

Для ПКМ на основе ПЭНП и ОРД при увеличении напряжения «коронного» разряда увеличивается адгезионная прочность и со временем снижается незначительно, что обуславливается химической природой исходных компонентов.

Благодарности

Настоящее исследование проведено при финансовой поддержке Московского политехнического университета в рамках гранта имени В.Е. Фортова.

Acknowledgments

This work was financially supported by the Moscow Polytechnic University within the framework of the grant named after Vladimir Fortov.

Литература

- 1 Васильева Н.Г. Биоразлагаемые полимеры // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №. 22. С. 156-157.
- 2 Razavi S.M.A., Cui S.W, Ding H. Structural and physicochemical characteristics of a novel water-soluble gum from *Lallemantia royleana* seed // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. V. 83. P. 142–151. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.11.076
- 3 Kwon S.S. Kong B.J., Park S.N. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2015. V. 92. P. 146–154. doi: 10.1016/j.ejpb.2015.02.025
- 4 Salarbashi D., Tajik S., Shojaee-Aliabadi S. et al. Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporated *Zataria multiflora* Boiss and *Mentha pulegium* essential oils // Food Chemistry. 2014. V. 146. P. 614–622. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.09.014
- 5 Tajik S., Maghsoudlou Y., Khodaiyan F. et al. Soluble soybean polysaccharide: A new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging // Carbohydrate Polymers. 2013. V. 97. № 2. P. 817–824. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.05.037
- 6 Asyakina L.K., Dolganyuka V.F., Belova D.D. et al. The study of rheological behavior and safety metrics of natural biopolymers // Foods and Raw Materials. 2015. V. 4. № 1. P. 70–78. doi: 10.21179/2308–4057–2016- 1–70–78
- 7 Torres F.G., Troncoso O.P., Torres C. et al. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops // International Journal of Biological Macromolecules. 2011. V. 48. № 4. P. 603–606. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026
- 8 Колпакова В.В., Усачёв И.С., Сарджвеладзе А.С., Лукин Н.Д. и др. Термопластичный крахмал в составе биоразлагаемой полимерной пленки // Кондитерское и хлебопекарное производство. 2018. №. 1-2. С. 21-25.
- 9 Lukin D., Kolpakova V., Ananyev V. et al. Application of thermoplastic starch and starch containing waste of food industry in biodegradable polymer compositions // Proceedings of the 12th international conference on polysaccharides-glycoscience. Prague. 2016. P. 58–62.
- 10 Kolpakova V.V., Usachev I.S., Sarjveladze A.S. Solomin D.A., Ananyev V.V., Vasiliev I.Yu. Improving the technology of using thermoplastic starch for a biodegradable polymer film // Food industry. 2017. V. 8. P. 34–38.
- 11 Avérous L., Pollet E. Biodegradable polymers // Environmental Silicate Nano-Biocomposites. London: Springer, 2012. P. 13–39. doi: 10.1007/978–1–4471–4108–2_2
- 12 Wilhelm H.M., Sierakowski M.R., Souza G.P. et al. Starch films reinforced with mineral clay // Carbohydrate Polymers. 2003. V. 52. №. 2. P. 101–110. doi: 10.1016/S0144–8617(02)00239–4
- 13 Tabasum Shazia, Younas Muhammad, Zaeem Muhammad Ansab, Majeed Irfan et al. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. V. 122. №. 1. P. 969–996. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092
- 14 Ren H., Ouyang G., Iyer S.S., Yang Y.–T. Mechanism and process window study for die-to-wafer (d₂w) hybrid bonding // ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2021. V. 10. №. 6. P. 064008. doi: 10.1149/2162–8777/ac0a52
- 15 Токарева Н.Е. Оценка скорости разложения полиэтилена с добавкой D2W // Инновационные факторы развития транспорта // Теория и практика. 2018. С. 79-81.
- 16 Обыденова А.А., Мяленко Д.М. Исследование физико-механических и органолептических характеристики биоразлагаемой полимерной упаковки на основе полиэтилена, модифицированного оксо-добавкой D2W // Пищевые инновации и биотехнологии. 2022. С. 298-300.
- 17 Ершова О.В., Бодьян Л.А., Пономарев А.П., Бахаева А.Н. Влияние химической деструкции на изменение физико-механических свойств упаковочных полимерных плёнок с добавкой d₂w // Современные проблемы науки и образования. 2015. №. 1-1. С. 1981-1981.
- 18 Серова В.Н., Гарипов Р.М. Флексографская печать на полимерных упаковочных пленках (обзор) // Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21. №. 11. С. 106-114.
- 19 Komolova E.A., Toshchakova Y.D., Litunov S.N. Printing on film // In the book: Technology and technology of petrochemical and oil and gas production. Materials of the 9th International Scientific and Technical Conference. 2019. P. 254–255.
- 20 Никуличева С.М. Сочетание различных технологий в полиграфии // Дизайн и архитектура: синтез теории и практики. 2019. С. 207-212.
- 21 Серова В.Н., Носкова Э.Н., Мирхусайнов Э.Р. Характеристики флексографской печати на полимерных пленках // Вестник Казанского технологического университета. 2016. V. 19. №. 15. С. 67-69.

- 22 Кадыкова Ю.А., Арзамасцев С.В., Бредихин П.А. Коронный разряд как метод модификации полиэтилена // Роль опорного вуза в развитии транспортно-энергетического комплекса саратовской области (Трансэнергоком-2018). 2018. С. 38-40.
- 23 Галиханов М.Ф., Шайхiev И.Г., Дряхлов В.О. Применение коронного разряда для модификации полимерных мембран // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология. 2022. С. 121-125.
- 24 Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Чернов М.Е. Тонкие химические технологии // Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. №. 3. С. 231-241. doi: 10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241
- 25 Vasil'ev I.Y., Anan'ev V.V., Sultanova Y.M., Kolkpakova V.V. The Influence of the Composition of Polyethylene, Starch, and Monoglyceride Biodegradable Compositions on Their Physicomechanical Properties and Structure // *Polymer Science, Series D*. 2022. V. 15. №. 1. P. 122-127. doi: 10.1134/S1995421222010257
- 26 Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов // Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. №. 6. С. 44-55. doi: 10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55
- 27 Vasilyev I., Ananiev V., Sultanova Yu., Kolkpakova V. Effect of the Biodegradable Compounds Composition with Monoglycerides on Mechanical Properties // In: *Materials Science Forum*. 2021. V. 1031. P. 7-16. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.7

References

- 1 Vasilyeva N.G. Biodegradable polymers. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2013. vol. 16. no. 22. pp. 156-157. (in Russian).
- 2 Razavi S.M.A., Cui S.W., Ding H. Structural and physicochemical characteristics of a novel water-soluble gum from *Lallemantia royleana* seed. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016. vol. 83. pp. 142-151. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.11.076
- 3 Kwon S.S., Kong B.J., Park S.N. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2015. vol. 92. pp. 146-154. doi: 10.1016/j.ejpb.2015.02.025
- 4 Salarbashi D., Tajik S., Shojaee-Aliabadi S. et al. Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporated *Zataria multiflora* Boiss and *Mentha pulegium* essential oils. *Food Chemistry*. 2014. vol. 146. pp. 614-622. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.09.014
- 5 Tajik S., Maghsoudlou Y., Khodaiyan F. et al. Soluble soybean polysaccharide: A new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging. *Carbohydrate Polymers*. 2013. vol. 97. no. 2. pp. 817-824. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.05.037
- 6 Asyakina L.K., Dolganyuka V.F., Belova D.D. et al. The study of rheological behavior and safety metrics of natural biopolymers. *Foods and Raw Materials*. 2015. vol. 4. no. 1. pp. 70-78. doi: 10.21179/2308-4057-2016-1-70-78
- 7 Torres F.G., Troncoso O.P., Torres C. et al. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011. vol. 48. no. 4. pp. 603-606. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026
- 8 Kolkpakova V.V., Usachev I.S., Sarzhveladze A.S., Lukin N.D. et al. Thermoplastic starch in the composition of biodegradable polymer film. *Confectionery and bakery production*. 2018. no. 1-2. pp. 21-25. (in Russian).
- 9 Lukin D., Kolkpakova V., Ananyev V. et al. Application of thermoplastic starch and starch containing waste of food industry in biodegradable polymer compositions. *Proceedings of the 12th international conference on polysaccharides-glycoscience*. Prague. 2016. pp. 58-62.
- 10 Kolkpakova V.V., Usachev I.S., Sarzhveladze A.S., Solomin D.A., Ananyev V.V., Vasiliev I. Yu. Improving the technology of using thermoplastic starch for a biodegradable polymer film. *Food industry*. 2017. vol. 8. pp. 34-38.
- 11 Avérous L., Pollet E. *Biodegradable polymers. Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. London, Springer, 2012. pp. 13-39. doi: 10.1007/978-1-4471-4108-2_2
- 12 Wilhelm H.M., Sierakowski M.R., Souza G.P. et al. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*. 2003. vol. 52. no. 2. pp. 101-110. doi: 10.1016/S0144-8617(02)00239-4
- 13 Tabasum Shazia, Younas Muhammad, Zaeem Muhammad Ansab, Majeed Irfan et al. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. vol. 122. no. 1. pp. 969-996. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092
- 14 Ren H., Ouyang G., Iyer S.S., Yang Y.-T. Mechanism and process window study for die-to-wafer (d2w) hybrid bonding. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2021. vol. 10. no. 6. pp. 064008. doi: 10.1149/2162-8777/ac0a52
- 15 Tokareva N.E. Estimation of the rate of decomposition of polyethylene with the addition of D2W. *Innovative factors in the development of transport. Theory and practice*. 2018. pp. 79-81. (in Russian).
- 16 Obydenova A.A., Myalenko D.M. Study of physicochemical and organoleptic characteristics of biodegradable polymer packaging based on polyethylene modified with the oxo-additive D2W. *Food Innovations and Biotechnologies*. 2022. pp. 298-300. (in Russian).
- 17 Ershova O.V., Bodian L.A., Ponomarev A.P., Bakhaeva A.N. The influence of chemical destruction on changes in the physical and mechanical properties of packaging polymer films with the addition of d2w. *Modern problems of science and education*. 2015. no. 1-1. pp. 1981-1981. (in Russian).
- 18 Serova V.N., Garipov R.M. Flexographic printing on polymer packaging films (review). *Bulletin of the Technological University*. 2018. vol. 21. no. 11. pp. 106-114. (in Russian).
- 19 Komolova E.A., Toshchakova Y.D., Litunov S.N. Printing on film. In the book: *Technology and technology of petrochemical and oil and gas production. Materials of the 9th International Scientific and Technical Conference*. 2019. pp. 254-255.

20 Nikulicheva S.M. Combination of various technologies in printing. Design and architecture: synthesis of theory and practice. 2019. pp. 207-212. (in Russian).

21 Serova V.N., Noskova E.N., Mirkhusainov E.R. Characteristics of flexographic printing on polymer films. Bulletin of the Kazan Technological University. 2016. vol. 19. no. 15. pp. 67-69. (in Russian).

22 Kadykova Yu.A., Arzamashev S.V., Bredikhin P.A. Corona discharge as a method of polyethylene modification. The role of a flagship university in the development of the transport and energy complex of the Saratov region (Transenergocom-2018). 2018. pp. 38-40. (in Russian).

23 Galikhanov M.F., Shaikhiev I.G., Dryakhlov V.O. Application of corona discharge for modification of polymer membranes. Rational use of natural resources and processing of technogenic raw materials: fundamental problems of science, materials science, chemistry and biotechnology. 2022. pp. 121-125. (in Russian).

24 Vasiliev I.Yu., Ananyev V.V., Chernov M.E. Fine chemical technologies. Fine chemical technologies. 2022. vol. 17. no. 3. pp. 231-241. doi: 10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241 (in Russian).

25 Vasil'ev I.Y., Anan'ev V.V., Sultanova Y.M., Kolpakova V.V. The Influence of the Composition of Polyethylene, Starch, and Monoglyceride Biodegradable Compositions on Their Physicomechanical Properties and Structure. Polymer Science, Series D. 2022. vol. 15. no. 1. p. 122-127. doi: 10.1134/S1995421222010257

26 Vasiliev I.Yu., Ananyev V.V., Kolpakova V.V., Sarzhveladze A.S. Development of technology for producing biodegradable compositions based on polyethylene, starch and monoglycerides. Fine chemical technologies. 2020. vol. 15. no. 6. pp. 44-55. doi: 10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55 (in Russian).

27 Vasilyev I., Ananiev V., Sultanova Yu., Kolpakova V. Effect of the Biodegradable Compounds Composition with Monoglycerides on Mechanical Properties. In: Materials Science Forum. 2021. vol. 1031. pp. 7-16. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.7

Сведения об авторах

Илья Ю. Васильев научный сотрудник, кафедра инновационных материалов принтмедиаиндустрии, Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, 38, г. Москва, 107023, Россия, iljanaras@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-8488-5907>

Владимир В. Ананьев к.т.н., профессор, кафедра инновационных материалов принтмедиаиндустрии, Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, 38, г. Москва, 107023, Россия, vovan261147@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-2049-7929>

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Ilya Yu. Vasilyev researcher, innovative materials of the printing media industry department, Moscow Polytechnic University, st. Bolshaya Semenovskaya., 38 Moscow, 107023, Russia, iljanaras@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-8488-5907>

Vladimir V. Ananyev Cand. Sci. (Engin.), professor, innovative materials of the printing media industry department, Moscow Polytechnic University, st. Bolshaya Semenovskaya., 38 Moscow, 107023, Russia, vovan261147@ya.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-2049-7929>

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 24/04/2023	После редакции 12/05/2023	Принята в печать 01/06/2023
Received 24/04/2023	Accepted in revised 12/05/2023	Accepted 01/06/2023