

## БЕТТА НУКЛЕЙОВАНИЙ ПОЛІПРОПІЛЕН ЯК ПЕРСПЕКТИВНИЙ МАТЕРІАЛ ДЛЯ ПАКУВАННЯ З МОДИФІКОВАНОЮ АТМОСФЕРОЮ

Стаття присвячена особливостям кристалізації поліпропілену та створенню мікропористих плівок на його основі. Упаковка з модифікованою атмосферою – це інноваційна технологія пакування з використанням мікропористих плівок, зокрема на основі поліпропілену. Отримання бетта нуклеюваного поліпропілену та мікропористих плівок на його основі – нова ефективна технологія, яка дозволяє просто регулювати мікропористість отримуваних плівок та забезпечувати належну якість упаковки.

**Ключові слова:** поліпропілен, кристалічна форма, упаковка з модифікованою атмосферою, нуклеатор, мікропориста плівка.

R.SH. ISKANDAROV, B.M. SAVCHENKO, N.V. SOVA, O.O. SLIEPTSOV

Kyiv National University of Technology and Design

## BETA NUCLEATED POLYPROPYLENE AS A PERSPECTIVE MATERIAL FOR PACKAGING WITH MODIFIED ATMOSPHERE

Modified atmosphere packaging has been an innovative technology to meet the consumer's demand for more natural and fresh foods. Packaging products in a modified atmosphere can significantly improve the shelf life of the product, but it is vital that the right packaging material. This paper reviews the literature on the scientific basis of these claims. Modified-atmosphere packaged foods have become increasingly common, as food manufacturers have attempted to meet consumer demands for fresh, refrigerated foods with extended shelf life. Atmospheric conditions inside the packaging material depend on its permeability, packaging films are chosen depending on the individual needs and characteristics of the different food products. In modified atmosphere packaging, a key factor in the choice of the barrier material is the rate at which gases can pass through it – its permeability. This is a popular choice as it seals well through a degree of contamination and has good anti-fogging and peel-ability characteristics. To meet the desired film properties for modified atmosphere packaging, the various plastic films are either laminated or coextruded. But the use of a beta-polypropylene film is an alternative to these methods. In this modern world, the packaging films of the required gas transmission properties are made available through advanced technology. This technology may lead to a significant increase in the range of products packaged in modified atmospheres. Main aspects of existing technology and main the principles of cavitation foaming are discussed. Cavitation foaming by beta nucleated polypropylene are described as the main goals for further study.

**Keywords:** polypropylene, crystalline form, modified atmosphere packaging, nucleate, microporous film.

### Вступ

Упаковка з модифікованою атмосферою використовується для зберігання свіжої продукції та її характеристики залежать від модифікації атмосфери всередині упаковки, досягнутої природною взаємодією двох процесів: частоти дихання товару та проникності пакувальної плівки. Упаковка з модифікованою атмосферою – це перевірена технологія для зберігання натуральної та свіжої їжі, яка розвивається з кожним днем. Завдяки динамічному явищу дихання і проникнення відбуваються одночасно, що зумовлює вибір відповідної полімерної системи для досягнення бажаної атмосфери і підтримування її якомога довше. У сучасному світі пакувальні плівки з необхідними властивостями для транспортування газу отримують за допомогою передових технологій. Незважаючи на те, що у промисловості виробництво упаковки з модифікованою атмосферою зростає, більшість пакувальних матеріалів все ще виготовляється з чотирьох основних полімерів, серед яких поліпропілен (ПП) є найперспективнішим полімерним матеріалом [1].

### Постановка задачі

З метою обґрунтування вибору вивчення проблеми атмосферного пакування було розглянуто ринок пакування. Ринок товарів характеризується високим рівнем конкуренції, де кожен виробник прагне максимально привернути увагу споживачів та отримати максимальний прибуток. Підвищення ролі пакування зумовлене збільшенням асортименту продукції та потреби продовження терміну зберігання товарів. З'являються нові пакувальні матеріали та способи пакування. Роль упаковки у сучасному світі постійно зростає. Пакування запобігає псуванню, а також полегшує транспортування продукції для наступної реалізації. Конкуренція змушує виробників розробляти якісні та недорогі пакувальні матеріали.

В концепції пакувальних матеріалів також виділяється проблема вузькоспеціалізованого пакування. Адже дуже важливо на етапі розроблення нового пакувального матеріалу визначитися з асортиментом товарів та закласти можливості для збільшення діапазону використання.

### Викладення основного матеріалу

Поліпропілен (ПП) – це синтетичний термопластичний неполярний полімер з класу поліолефінів. Є одним з найрозповсюджених та кращих матеріалів для виготовлення харчових контейнерів, який відрізняється високими конструкційними, хорошими бар'єрними властивостями і дозволяє проводити стерилізацію в упаковці. Високі бар'єрні властивості забезпечують зберігання аромату продукту в упаковці з поліпропілену [2].

Однією з важливих особливостей які впливають на властивості поліпропілену, є здатність до кристалізації та утворення різних кристалічних структур. Полімери можуть кристалізуватися при

охлажденні розплаву нижче температури склування. Кристалізація полімерів є мимовільним процесом, який також відбувається і при орієнтаційному витягуванні. Це істотно впливає на механічні та інші властивості поліпропілену. В кінцевому виробі ступінь кристалічності залежить від швидкості охолодження, а також від молекулярно-масового розподілу та типу ПП. Також окремо можна виділити кристалізацію під час орієнтаційного витягування полімерів (рис. 1).

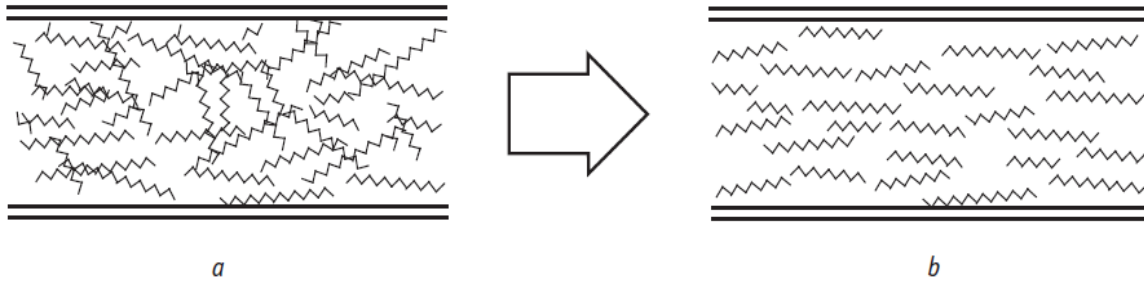


Рис. 1. Орієнтація макромолекул під час процесу орієнтаційного витягування: а – до витягування, б – після витягування

Цей ефект викликаний орієнтацією осей макромолекул в напрямку витягування, що призводить до збільшення ступеня кристалічності полімеру. Викликані зміни обумовлюються збільшенням кристалічності при витягуванні полімеру, і можуть проявлятися більше, ніж зміни, зумовлені появою анізотропії внаслідок орієнтації [3].

Також поліпропілен володіє властивістю поліморфізму. Це значить, що він може кристалізуватися в трьох видах різних кристалічних структур ( $\alpha$ ,  $\beta$ , і  $\gamma$ ). Для отримання тієї або іншої кристалічної структури використовують агенти нуклеації, які можуть привести до кристалізації ПП в одній зі своїх менш поширених форм, і це має значний вплив на фізичні властивості в кінцевому виробі [4].

Найбільш поширена кристалічна форма ПП – альфа-кристали моноклінної форми. Під час виробництва плівкових матеріалів, більше 95% кристалів є типу альфа. Менш поширена форма, відома як бета або гексагональна форма кристалів, як правило, складає менше 5% кристалів. Гамма-кристалічна форма є рідкісною та отримати її в промислових масштабах під час виготовлення ПП продукції практично неможливо [5].

Процес кристалізації протікає за так званим механізмом нуклеації і складається з ряду послідовних стадій:

- нуклеація;
  - зростання центрів нуклеації;
  - вдосконалення структури всередині утвореної фази (вторинна кристалізація).
- Розрізняють три типи нуклеації: мимовільна гомогенна, гетерогенна і орієнтаційна.

Гомогенна нуклеація відбувається при зниженні температури нижче температури плавлення. В цьому випадку відбувається мимовільна агрегація полімерних ланцюгів. При досягненні критичних розмірів агрегатів агрегація стає незворотною – виникають центри кристалізації. Температура, при якій утворюються стійкі агрегати – температура кристалізації.

Гетерогенна нуклеація виникає завдяки присутності в рідкій фазі агентів нуклеації (нуклеаторів). У технологічній практиці це найважливіший прийом регулювання надмолекулярної структури полімерів. Процес нуклеації показаний на рис. 2.

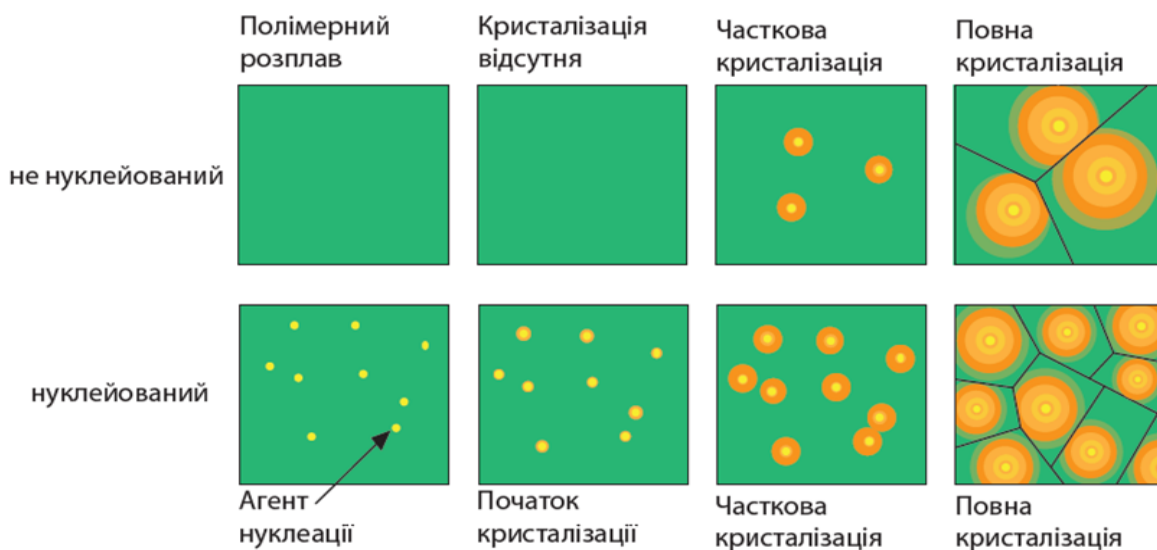


Рис. 2. Зародження і зростання сферолітів в розплаві при кристалізації ПП

Орієнтаційна нуклеація – процес, який передбачає упорядкування молекул при деформації розтягування. Цей процес має велике значення при переробці термопластів (плівок).

З виникненням центрів кристалізації процес кристалізації йде мимовільно. Кількість центрів кристалізації і розмір кристалітів залежать від температури і швидкості охолодження полімеру.

Для отримання бетта кристалічної структури полімеру використовується гетерогенна нуклеація за допомогою нуклеаторів. Нуклеатори – речовини, які зумовлюють нуклеацію (утворення зародків кристалітів), що водять в розплав для регулювання ступеня кристалічності.

Серед нуклеуючих агентів для  $\alpha$ -нуклеації ПП виділяють найбільш ефективні: сіль органічного фосфату, дикарбонові кислоти. Ці нуклеатори сприяють утворенню моноклінної кристалічної структури. Така модифікація, як показують дослідження, відрізняється підвищеною жорсткістю і міцністю. Нуклеатори  $\gamma$ -кристалічної форми – червоний хінакрідоновий пігмент, *n*, *n*-дициклогексил-2,6-нафталін дикарбоксамід, призводять до підвищеного вмісту гексагональної кристалічної фази, що зумовлює підвищення ударної в'язкості і невелике зниження жорсткості полімеру.

Нуклеатори можуть вводитись безпосередньо в ПП, з подальшим диспергуванням в розплаві. Інший спосіб – це утворення нуклеатору в процесі взаємодії добавок при компаундуванні полімеру, наприклад, стеарат кальцію та пімелінова кислота, які утворюють пімелат кальцію [4, 6].

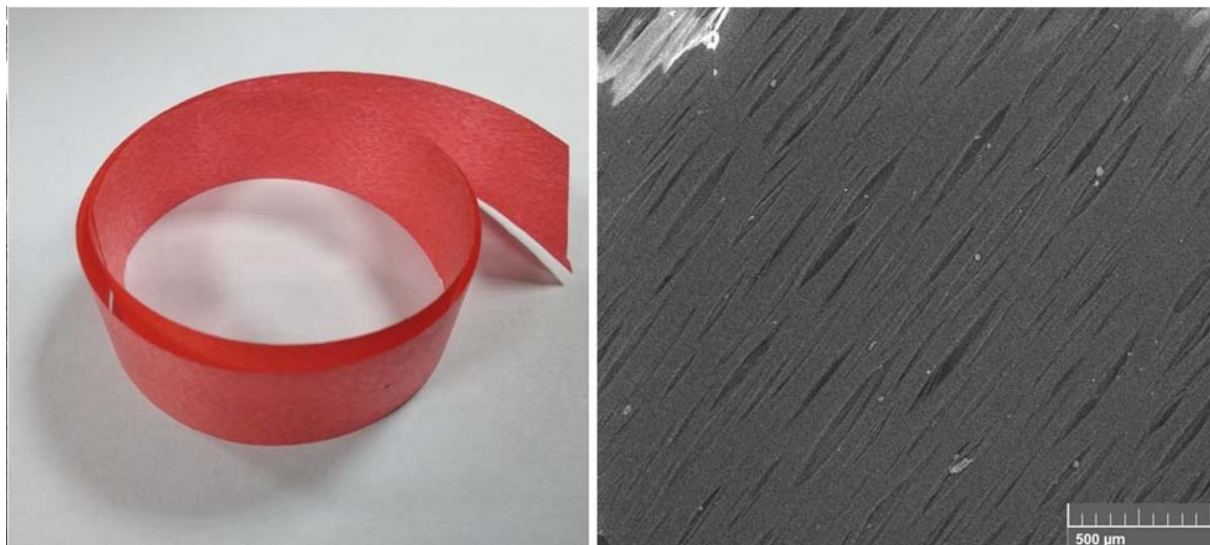
Вміст бета-кристалічної фази залежить від активних і селективних якостей бета-нуклеатору і від температури, при якій полімер кристалізувався. Також важливим фактором, що впливає на ступінь мікрослінування, є температура, за якої відбувається орієнтаційне витягування. При зниженні температури витягування утворюється більша кількість мікропорожнин [7].

Таблиця 1

**Властивості бетта та альфа кристалічних фаз поліпропілену**

Властивість	$\alpha$ -ПП	$\beta$ -ПП
Температура плавлення кристалічної фази, °С	160-165	151-153
Модуль пружності, ГПа	2,0	1,8
Межа текучості, МПа	36,5	29,5
Міцність при розриві, МПа	39,5	44
Подовження при розриві, %	420	480
Вміст мікропорожнин, % об.	0	0-80

Дані табл. 1 показують основні механічні властивості альфа та бетта кристалічних фаз поліпропілену, вміст мікропорожнин залежить від швидкості орієнтації та охолодження плівкового чи листового матеріалу.

**Рис. 3. Зовнішній вигляд та СЕМ фотографія мікропористої плівки з ПП**

Плівки з цією характеристикою є повітропроникними. Використовуючи дану технологію можливо отримувати плівкові матеріали, через які газоподібні речовини можуть легко проходити при високих швидкостях, при цьому блокуються рідини та мікроорганізми. Застосування даного типу плівок призведе до вдосконалення технології отримання пакування з контрольованою та модифікованою атмосферою.

#### Висновки

Застосування бетта-нуклейованого поліпропілену у виробництві мікропористих плівок та листових матеріалів з покращеними міцнісними характеристиками має інноваційний характер виробництва та просту технологію рециклінгу за рахунок моно-складу плівки. Бета-нуклейований поліпропілен дозволяє

отримувати високомікропористі плівки, в яких розмір мікропорожнини є унікальним та не може бути досягнутий за допомогою інших методів, які використовуються для виготовлення мікропористих плівок.

Данна технологія дозволяє отримувати пористі матеріали з широким вмістом мікропорожнин 0–80 % об'ємних, що значно збільшує асортимент товарів для пакування та надає варіативності використання пакування з модифікованою атмосферою.

### Література

1. Mangaraj S. Applications of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables: A Review / S. Mangaraj, T. K. Goswami, P. V. Mahajan // Springer-Verlag. – 2009. – № 1. – P. 1–133.
2. Jones T. A. Crystalline forms of isotactic polypropylene / T. A. Jones, J. M. Aizlewood, R. D. Beckett // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1964. – № 75. – P. 134–158.
3. Макаров А. А. Ориентирования полимерных композиционных пленок / А. А. Макаров, С. В. Власов. // *Полимерные материалы*. – 2004. – № 2. – С. 8–11.
4. Jacoby P. Beta Nucleation of Polypropylene Properties, Technology, and Applications / Philip Jacoby. – Waltham: William Andrew is an imprint of Elsevier, 2014. – (1).
5. Jacoby P. Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products / Philip Jacoby. // William Andrew is an imprint of Elsevier. – 2007. – P. 32–35.
6. К вопросу о нуклеировании трубных марок сополимеров пропилена с этиленом / [А. В. Куличенко, О.Б. Ушакова, А. Н. Иванов и др.] // *Полимерные трубы*. – 2010. – № 4. – С. 33–35.
7. Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers / J. Kotek, I. Kelnar, J. Baldrian, M. Raab // *European Polymer Journal*. – 2004. – P. 679–684.

### References

1. Mangaraj S. Applications of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables: A Review / S. Mangaraj, T. K. Goswami, P. V. Mahajan // Springer-Verlag. – 2009. – № 1. – P. 1–133.
2. Jones T. A. Crystalline forms of isotactic polypropylene / T. A. Jones, J. M. Aizlewood, R. D. Beckett // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1964. – № 75. – P. 134–158.
3. Makarov A. A. Orientirovaniya polimernykh kompozitsionnykh plenok / A. A. Makarov, S. V. Vlasov. // *Polimernye materialy*. – 2004. – № 2. – С. 8–11.
4. Jacoby P. Beta Nucleation of Polypropylene Properties, Technology, and Applications / Philip Jacoby. – Waltham: William Andrew is an imprint of Elsevier, 2014. – (1).
5. Jacoby P. Beta nucleating masterbatch offers enhanced properties in polypropylene products / Philip Jacoby. // William Andrew is an imprint of Elsevier. – 2007. – P. 32–35.
6. К вопросу о нуклеировании трубных марок сополимеров пропилена с этиленом / [А. В. Куличенко, О.Б. Ушакова, А. Н. Иванов и др.] // *Polimernye truby*. – 2010. – № 4. – С. 33–35.
7. Tensile behaviour of isotactic polypropylene modified by specific nucleation and active fillers / J. Kotek, I. Kelnar, J. Baldrian, M. Raab // *European Polymer Journal*. – 2004. – P. 679–684.

Рецензія/Peer review : 14.6.2019 р.

Надрукована/Printed : 18.7.2019 р.  
Рецензент: д.т.н., проф. Будащ Ю. А.