



**Конкурс для школьников «Гениальные мысли»
Автореферат проекта призера II степени среди 9 классов**

Название работы – Влияние времени хранения на изменение физических свойств барьерных пленок с нанокompозитами глины.

Автор – Лаврентьева Анастасия Анатольевна (9 класс, МБОУ "Лицей № 2", г. Чебоксары).

Руководитель – Лаврентьев Анатолий Генрихович, учитель физики, МБОУ "Лицей № 2", г. Чебоксары.

Основная идея работы, цели, задачи. Актуальность и новизна работы

Сегодня упаковка играет очень важную роль при выборе потребителем того или иного товара. При упаковке многих материалов на передний план выходит гибкая упаковка на основе полиэтилена. Многослойные полимерные пленки доминируют среди барьерных материалов, используемых в упаковочной промышленности.

На сегодняшний день алюминиевая фольга является наиболее популярным барьерным материалом, используемым в гибкой упаковке [1]. По ряду объективных преимуществ на смену им приходят полимерные плёнки с добавлением нанокompозитов (в частности, силикатной наноглины), которые повышают барьерные свойства упаковочного материала.

Предметом исследования стали барьерные пленки со слоем нанокompозита (в частности наноглины), которые пролежали в помещении в течение 8 лет.

Целью данной работы является исследование возможности использования барьерных пленок с нанокompозитами глины для долговременного хранения продуктов питания.

На предыдущих этапах работы проводилась сравнительная характеристика физических параметров пленки с фольгой и с нанокompозитами глины. В процессе долговременного хранения продуктов питания упаковка подвергается воздействию различных температурных условий и ультра - фиолетовых излучений.

Задачи данного этапа:

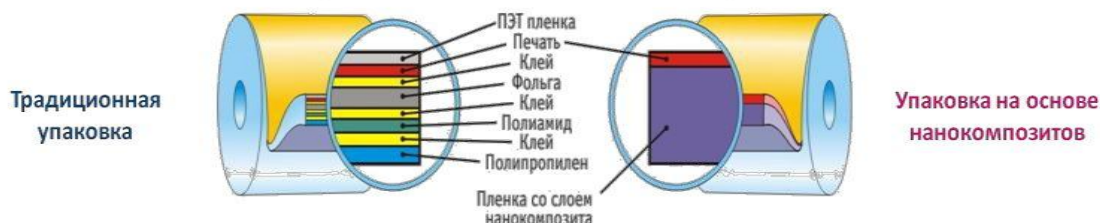
- Исследовать влияние времени хранения на изменение физических (механических и термических) параметров традиционной упаковки на основе фольги и с нанокompозитами глины при различных температурных условиях;
- Исследовать изменение структуры поверхности образцов под действием УФИ излучения;
- Исследование изменения барьерного эффекта.

Актуальность работы заключается в том, что исследуется возможность использования гибкой упаковки для долговременного хранения продуктов питания. В литературе нет информации, как сохраняются ее характеристики после длительного хранения в различных условиях.

Основные результаты

Состав и структура барьерных пленок со слоем нанокompозитов глины

Анализ литературы показал, что при производстве барьерных пленок с использованием алюминиевой фольги, она получается многослойной. На смену традиционным пленкам приходят полимерные плёнки с добавлением нанокompозитов (в частности, силикатной наноглины), повышающие барьерные свойства упаковочного материала.



Монтмориллонит состоит из чередующихся слоев восьмигранного оксида алюминия, зажато между двумя четырехгранными слоями оксида кремния. Органическая обработка глины превращает обычно гидрофильный монтмориллонит в гидрофобный, позволяя ему контактировать с самыми различными полимерными матрицами.

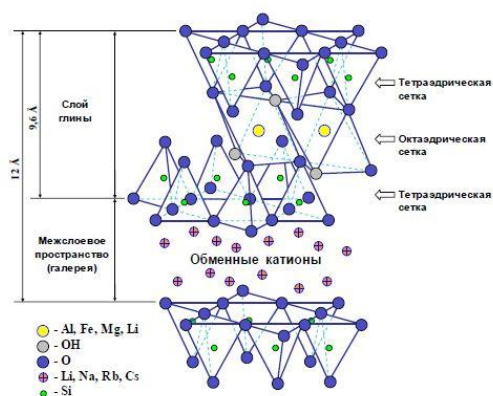
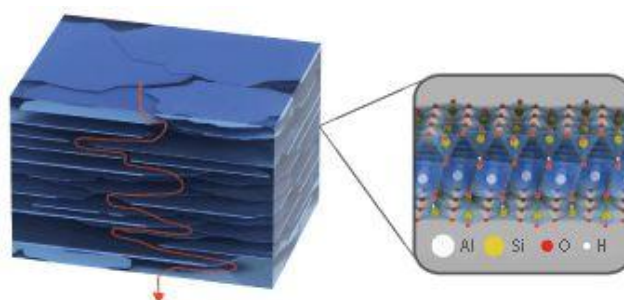


Рис. 1 - Структура монтмориллонита

Особенность наноглины, как наполнителя для полимерных материалов, состоит в особой форме частиц – это очень тонкие, но достаточно протяженные пластины полярного силиката, которые, будучи диспергированы в полимерной матрице, по всей видимости, сохраняют определенную ориентацию друг относительно друга.



Проникновение газов, прежде всего кислорода, затруднено слоистой структурой, образованной нанокompозитом в толще пленки.

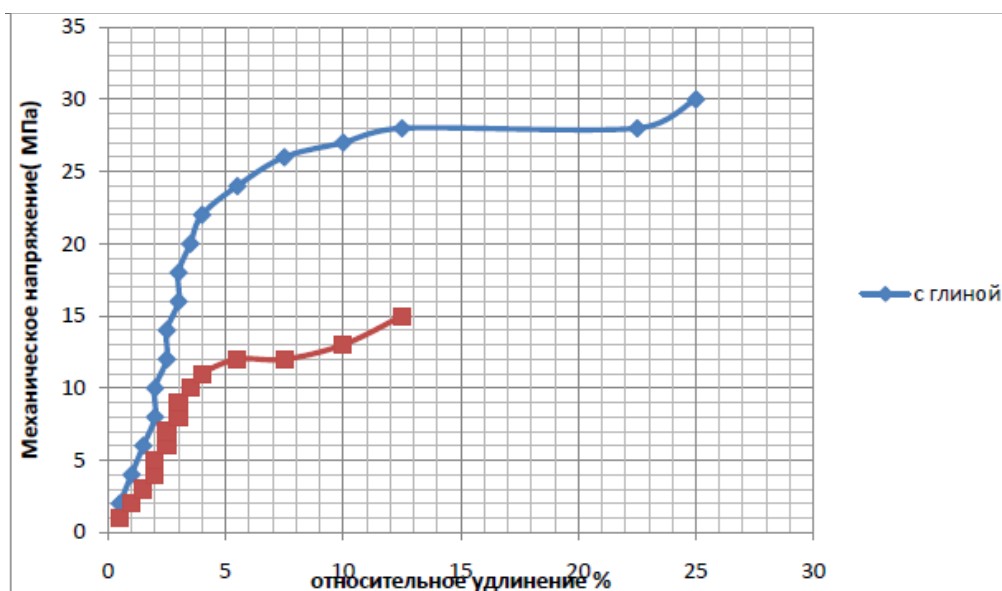
Строение монослоя наноглины.

Их присутствие сильно затрудняет диффузию малых молекул в полимерной матрице как непосредственно за счет барьерного эффекта, так и за счет того, что частицы глины способствуют кристаллизации полимера[2].

Экспериментальное исследование механических свойств гибких упаковок.

На первом этапе сравнивалось изменение механических параметров пленок при хранении при комнатной температуре, после термической обработки и хранения в холодильном оборудовании. Построены диаграммы растяжения образца 1 (с алюминиевой фольгой) и образца 2 (с нанокompозитами глины). Экспериментальным путем исследовалось влияние наполнителя из наночастиц глины на механические параметры обеих пленок: модуль упругости пленки при растяжении, предел прочности, выполнение закона Гука, текучесть. Для сравнения физических параметров построена диаграмма растяжения пленки на основе нанокompозитов глины и с применением алюминиевой фольги.

Образец	Ширина (мм)	Длина образца (мм)	Толщина (мм)
С алюминиевой фольгой	10	200	0,2
На основе нанокompозитов глины	10	200	0,1



Для пленки с алюминиевой фольгой предел прочности $\sigma_{пр.} = 15$ МПа, с нанокompозитами глины $\sigma_{пр.} = 30$ МПа. Модуль Юнга рассчитывали по формуле

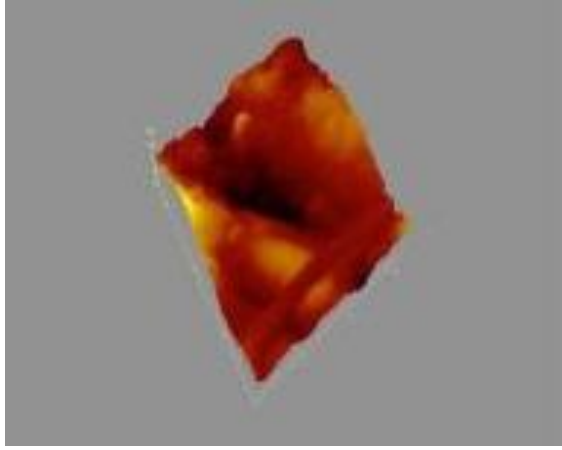
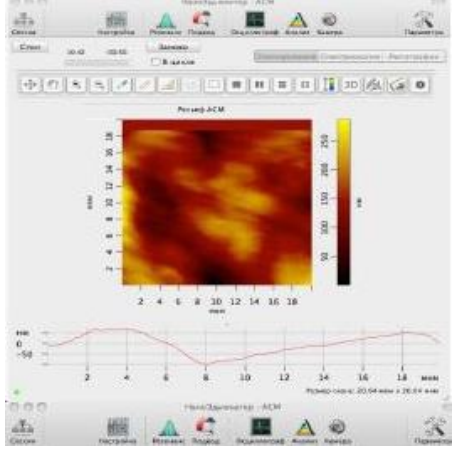
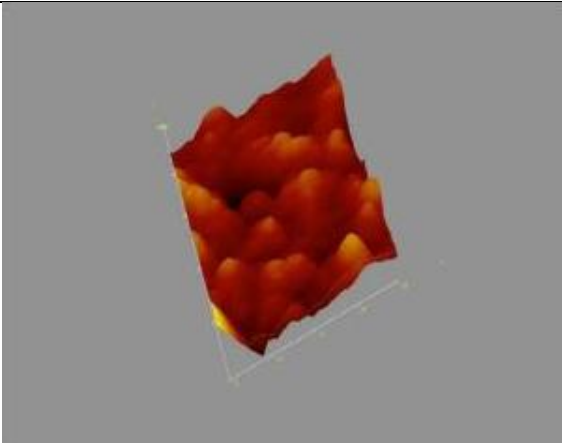
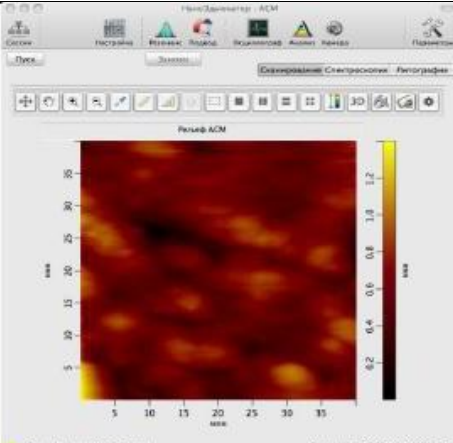
$$E = \frac{F}{s\varepsilon'}$$

где F – максимальная сила, при которой выполняется закон Гука;
s – первоначальная площадь сечения.

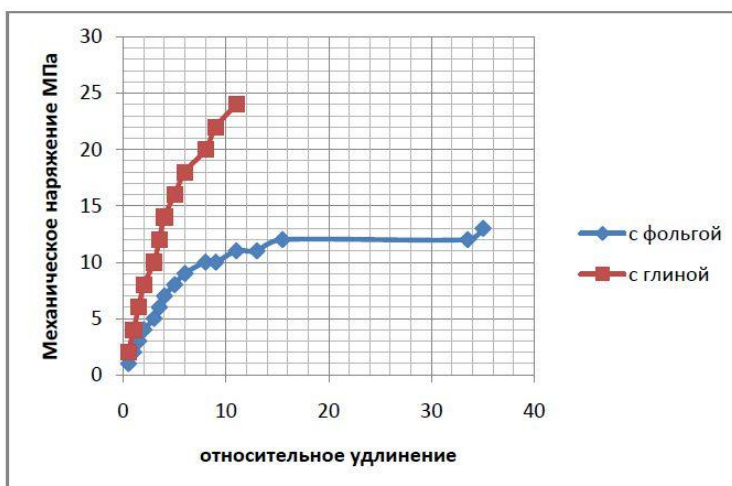
	F (Н)	Относительное удлинение	S*10-6 (м ²)	Модуль упругости E (ГПа)
С алюминиевой фольгой	7	3,5	2	1
С нанокompозитами глины	4	2,5	1	1.6

Вывод на данном этапе: пленки на основе нанокompозитов глины оказались более упругими, остаточная деформация возникает при более высоких напряжениях, модуль упругости оказался лучше, чем с алюминиевой фольгой.

Для исследования изменения структуры образцов под воздействием нагрузок использовали СЗМ «NanoEducator» в лаборатории МБОУ «Лицей №2». Из множества сканов были выбраны те, в которых появляется определенная закономерность. Анализ изображений показал, что пленка состоит из отдельных гранул. Исследования проводили в зоне образования разрывов (шейки) и вне зоны разрыва.

	Образец с алюминиевой фольгой	Образец с нанокompозитами глины
В районе зоны разрыва		
Вне зоны разрыва		

Деформации с нанокompозитами можно относить к упругим, а с фольгой – скорее к хрупким[3]. Во втором образце точки разрыва начинают развиваться равномерно по всему образцу, а с фольгой – основном в зоне разрыва.

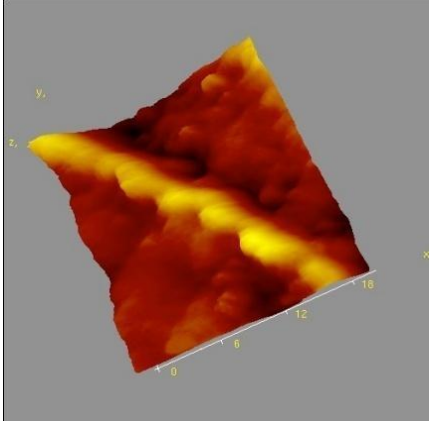
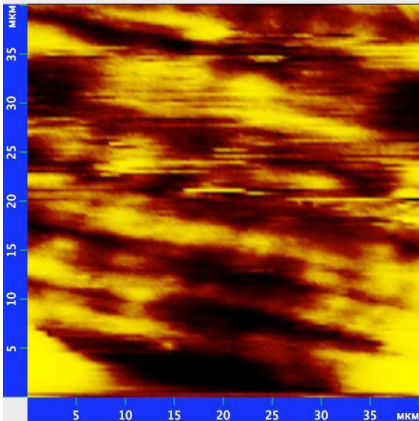
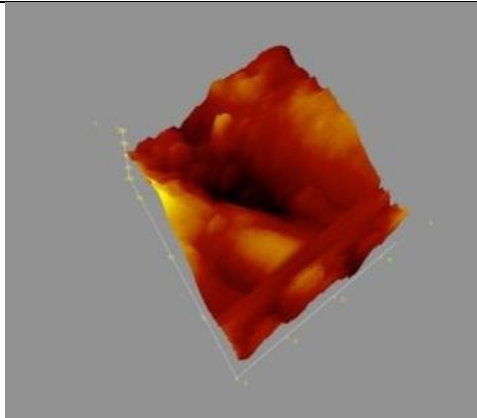
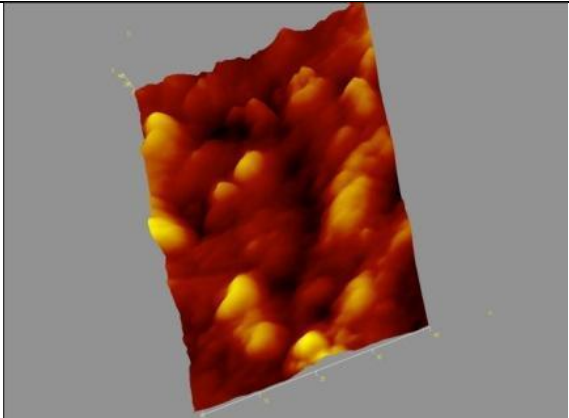


Влияние высоких температур на физические параметры пленок.

Так как отсутствие фольги в составе пленки позволяет использовать микроволновую печь для разогрева продукта, на втором этапе сделаны исследование поверхностной структуры пленки после термической обработки в микроволновой печи. На следующем этапе сравнили изменения механических свойств пленки после термической обработки в микроволновой печи. Образец с фольгой тоже рискнули поместить в печь

	До термической обработки		После термической обработки	
	Предел прочности $\delta \cdot 10^6$ (Па)	Модуль упругости	Предел прочности $\delta \cdot 10^6$ (Па)	Модуль упругости
Пленка с фольгой	15	1	13	1
Пленка с нанокompозитами глины	30	1,6	24	1,6

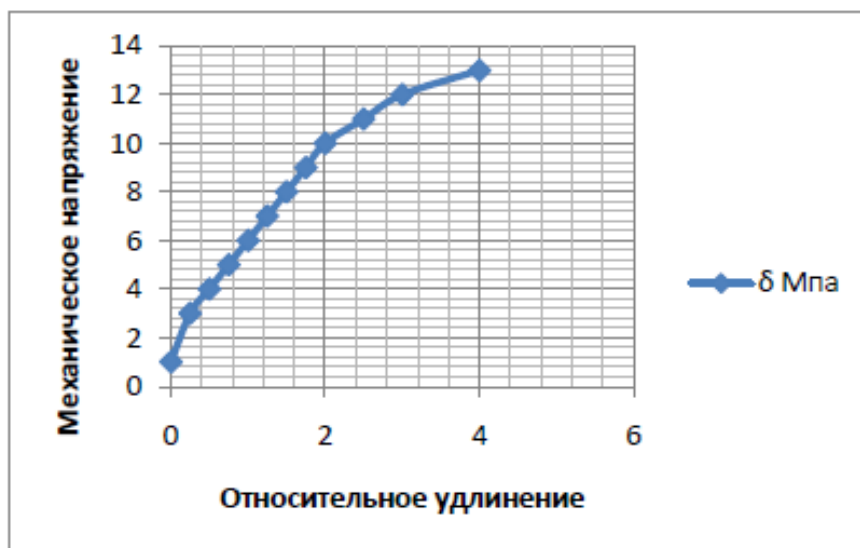
Из диаграмм растяжения и после расчетов сделали выводы: предел прочности с глиной уменьшился на 20%, а с фольгой на 16 %. Пленка с фольгой стал более пластичной, а с нанокompозитами глины – более упругими и хрупкими. Но уже после термической обработки уже продукты не хранятся долго. Полученные результаты можно объяснить после СЗМ анализа пленок.

	Образец с алюминиевой фольгой	Образец с нанокompозитами глины
В районе зоны разрыва		
Вне зоны разрыва		

Вывод: после термического воздействия изменилась структура поверхности. По изменению рельефа пленки с фольгой можно сделать гипотезу, что произошел разрыв фольги, поэтому образец стал более пластичным. На пленке с нанокompозитами глины увеличались места разрыва гранул, которые стали центрами разрывов.

Влияние низких температур на изменение физических характеристик пленок

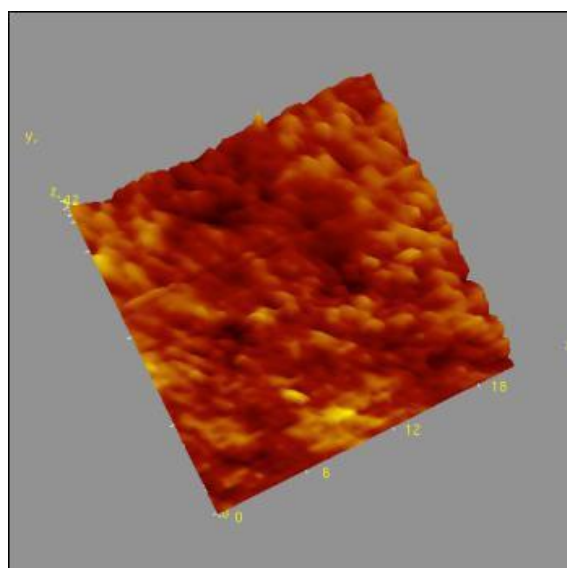
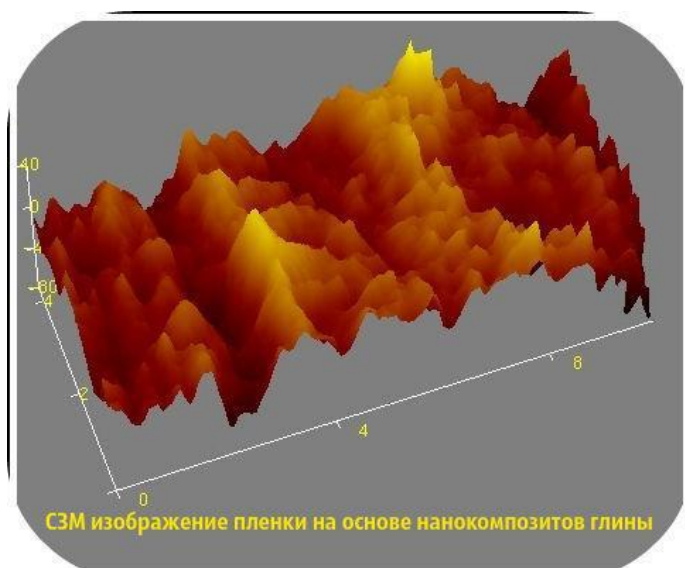
В некоторых случаях пищевые продукты хранятся при отрицательной температуре. Для исследований брали пленки, пролежавшие в холодильнике в течение месяца. После холодильной камеры деформацию пленки можно отнести к хрупкой. После небольшого удлинения пленка сразу произошел разрыв. Предел прочности $\delta = 13 \cdot 10^6$ (Па).



Моделирование воздействия УФ излучения на исследуемые образцы.

Срок службы полиэтиленовой пленки зависит от интенсивности воздействия на нее ультрафиолетовых лучей Солнца. В результате воздействия УФ излучения молекулярные связи полиэтилена со временем разрываются, пленка теряет эластичность, прочность, становится ломкой и под воздействием ветра разрушается. Используя УФ лампы ДРШ - 250 (250 Вт) с расстояния 20 см., облучали образцы пленок в течение 4,5 часов. Один час воздействия эквивалентен годовому воздействию.

Результаты СЗМ исследования: количество разрывов на поверхности пленки с алюминиевой фольгой меньше, но более крупного размера – 1,5мкм, а с нанокompозитами – 500 нм.



Исследование барьерного эффекта пленки с нанокompозитами глины.

Одним из преимуществ полимерной упаковки, в отличие от металлической тары и стеклянной, является то, что они могут быть избирательно проницаемыми к газам и парам, а также гибко реагировать на различные внешние воздействия, которые приводят к изменениям в составе и свойствах пищи. На биохимические процессы, происходящие внутри пищевого продукта, и его сохранность, несомненно, влияет состав газовой среды внутри упаковки, определяющий взаимодействия между средой (газовой фазой) внутри упаковки, упакованным продуктом и внешней средой через стенки упаковки. В состав газовой атмосферы обычной упаковки входят: кислород (21%), азот (78%), двуокись углерода (около 0,1%), инертные газы и водяные пары, количество которых зависит от влажности и температуры в данный момент времени. Основным барьерным качеством пленок является кислородопроницаемость.

По паспортным данным производителя новая пленка с толщиной 100мкм обладает кислородопроницаемостью $0,4 \text{ см}^3/(\text{м}^2 \text{ 24часа})$.

Для определения газопроницаемости пленок существуют специальные приборы[4], которых нет у нас в городе. В лабораторных условиях используются мембранный метод[5], проведение которого в школьных условиях оказалась невозможной. В лаборатории лица собрали установку, с помощью которого можно сравнить изменение кислородопроницаемости пленки в зависимости от температуры. С помощью ячейки Майера воду разлагали на кислород и водород. Кислород собирали в сосуд, закрытый с одного конца пленкой. Сосуд первоначально заполнен водой. По мере накопления кислорода вода выдавливается из цилиндра. После наполнения сосуда кислородом, измеряем время диффузии и объем прошедшего кислорода.



Эксперименты проводили с нормальной пленкой, пленкой после термической обработки и хранения при отрицательной температуре.

Структуры используемых пленок показаны в таблице.

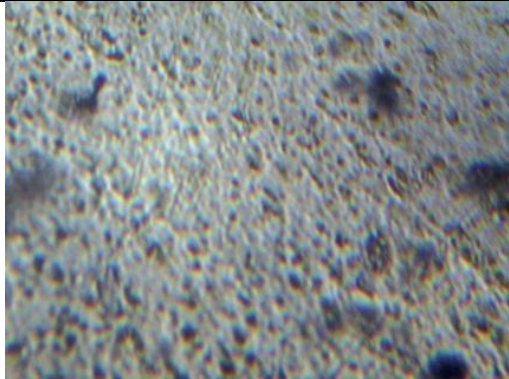

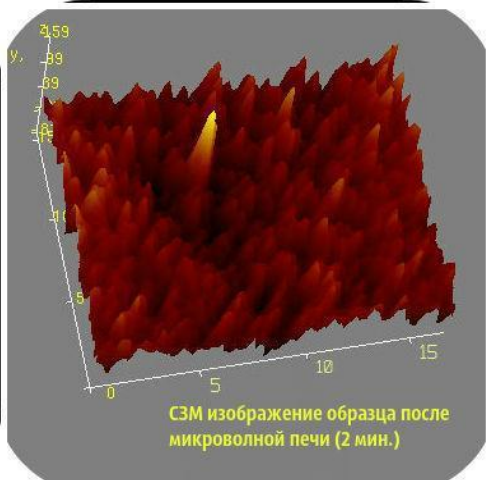
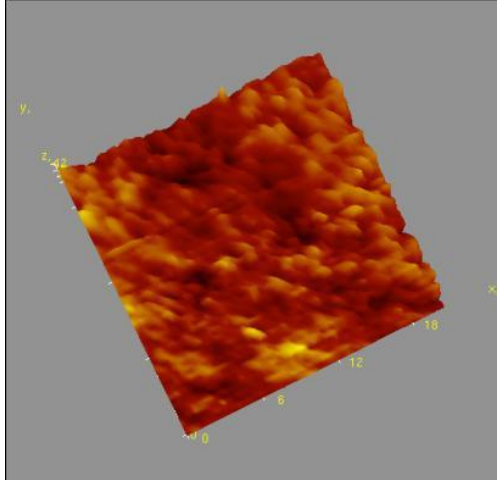
Рельеф поверхности	Пленка	
	после термической обработки	после холодильника
Изображение через оптический микроскоп		
СЗМ изображение	 СЗМ изображение образца после микроволновой печи (2 мин.)	

Таблица зависимости кислородопроницаемости пленок при комнатной температуре.

Время (сутки*час)	Изменения объема O ₂ (см ³) в пленках		
	Без температурных нагрузок	После термической обработки	После холодильника
15*24	0.1	0.2	0.15
Кислородопроницаемость см ³ /(м ² 24часа)	0.5	0.9	0.7

Выводы, заключение, перспективы

- Исследования показали, что структура кристаллической решетки нанокompозитов глины позволяет создавать барьерные пленки, которые сохраняют свои характеристики стабильными в течение долгого времени;
- Исследования показали, что физические характеристики барьерные пленки с нанокompозитами глины оказались стабильнее при воздействии времени: пленки на основе нанокompозитов глины оказались более упругими, остаточная деформация возникает при более высоких напряжениях, модуль упругости оказался лучше, чем с алюминиевой фольгой (Модуль Юнга на 33% ,предел прочности на 50 %).
- При соблюдении условий хранения барьерные пленки с нанокompозитами глины не теряют свои физические свойства. Модуль упругости остался неизменным, предел прочности уменьшился на 10% в течение 7 лет. (Данные от руководителя проекта).
- Использование нанокompозитов позволяет делать пленку более тонким, и при этом выдерживать большие нагрузки.

- Отсутствие фольги позволяет производить термическую обработку продукции. Но после этого уменьшается пластичность.
- Главная характеристика барьерных пленок: низкая кислородопроницаемость сохраняется с течением времени. В условиях школьной лаборатории удалось исследовать изменение барьерных характеристик (кислородопроницаемости) пленок. После термической обработки барьерные свойства уменьшаются, но после термической обработки продукты долго не хранятся. После хранения при отрицательных температурах кислородопроницаемость изменяется незначительно.

Список цитированных источников

1. <https://plastinfo.ru/information/articles/148>
2. Вестник технологического университета. 2015. Т.18, №18 В. В. Пискарев, Е. А. Викторова. Полимерная композитная глина, как многофункциональный материал. Свойства, состав, использование в дизайне и моделировании.
3. Лаврентьев А.Г. Возможности СЗМ «NanoEducator» при выполнении лабораторных работ по предметам естественнонаучного цикла — СПб.: Школьная лига, Издательство «Лема», 2013. – 36
4. <http://ru.labthink.com/products/test-property/>
5. <https://cyberleninka.ru/article/n/membrannyy-metod-opredeleniya-gazopronitsaemosti-polipropilenovyh-lent/viewer>