
**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-346-356>

УДК 655.028



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Скрытая маркировка прозрачной пленки полипропилена

А.А. Николаев[✉], А.П. Кондратов

Московский политехнический университет, Москва, 107023 Россия

[✉]Автор для переписки, e-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com

Аннотация

Цели. Количественно описать термохромные свойства пленок изотактического полипропилена – крупнотоннажного полимера, широко используемого в производстве гибкой упаковки товаров и продуктов питания, и обосновать возможности скрытой маркировки прозрачной упаковки.

Методы. Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная фотометрия, ИК Фурье-спектрометрия, гравиметрия, термостатирование, физико-механические испытания, в том числе прочности.

Результаты. Обнаружен и исследован термохромный эффект дихроизма в поляризованном свете на промышленных образцах прозрачной двуосноориентированной пленки изотактического полипропилена. Установлено изменение фазового состава пленкообразующей композиции в процессе кратковременного нагревания при маркировке. Показано отсутствие термоусадки и изменения прозрачности в неполяризованном свете, обеспечивающее возможность скрытой записи информации и ее контрастного проявления в проходящем потоке света при определенном расположении светофильтров.

Выводы. Установлены причины и оптимальные условия термохромного эффекта. Предложено использовать локальную контактную термообработку пленки полипропилена для скрытой записи информации и маркировки упаковки товаров и продуктов с целью защиты от подделок.

Ключевые слова: ориентированная пленка, поляризованный свет, термообработка, изотактический полипропилен, дифференциальная калориметрия, дихроизм, цветное различие, скрытая маркировка

Для цитирования: Николаев А.А., Кондратов А.П. Скрытая маркировка прозрачной пленки полипропилена. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(4):346–356. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-346-356>

RESEARCH ARTICLE

Method for hidden marking of transparent polypropylene film

Alexander A. Nikolaev✉, Alexander P. Kondratov

Moscow Polytechnic University, Moscow, 127008 Russia

✉Corresponding author, e-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com

Abstract

Objectives. To quantitatively describe the thermochromic properties of films of isotactic polypropylene, a large-tonnage polymer widely used in the production of flexible packaging for goods and foodstuffs, as well as substantiate the possibility of covert labeling of transparent packaging.

Methods. Differential scanning calorimetry, polarization photometry, infrared Fourier spectrometry, gravimetry, temperature control, physical and mechanical strength testing.

Results. The identified thermochromic effect of dichroism in polarized light on industrial samples of transparent biaxially oriented film of isotactic polypropylene was studied. A change in the phase composition of the film-forming composition during short-term heating during marking was established. The absence of heat shrinkage and change in transparency in non-polarized light was shown, which provides the possibility of hidden recording of information and its contrast manifestation in a passing light stream at a certain arrangement of light filters.

Conclusions. The causes and optimal conditions of the thermochromic effect are established. It is proposed to use local contact heat treatment of a polypropylene film for covert recording of information and marking of product packaging in order to protect against counterfeiting.

Keywords: oriented film, polarized light, heat treatment, isotactic polypropylene, differential calorimetry, dichroism, color difference, hidden marking

For citation: Nikolaev A.A., Kondratov A.P. Method for hidden marking of transparent polypropylene film. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):346–356 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-346-356>

ВВЕДЕНИЕ

Центральная проблема инновационного материаловедения для изделий массового спроса – оптимизация соотношения цены материала и

продуктового результата его использования в промышленном производстве. Эффект плеохроизма в анизотропных полимерных пленках может стать основой новых технологически сложных методов защиты товарной продукции и упаковки

уникальных изделий от подделки, не требующих использования дорогостоящих материалов [1]. Эффект плеохроизма полиолефинов ранее был исследован в многослойных пленках полиэтилена, которые используются для упаковки пищевых продуктов, а также в прямом контакте с быстро портящейся продукцией. Несколько слоев пленки одного и того же полимера, наложенных и склеенных между собой, и полученные цветные эффекты в поляризованном свете дают возможность применить такую технологию для создания кодирования по системе Microsoft Tag [2–4].

В представленных ранее работах предлагается использовать многослойные полимерные пленки для получения идентификационных и защитных элементов на товарах, представляющих ценность. Эти элементы применяются как в видимом световом диапазоне 400–700 нм, но под разными углами наблюдения, так и в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах с использованием специальных устройств и вспомогательных элементов (поляризаторов, источников света в диапазоне длин волн 360–400 нм и др.) [5–8]. В патентных источниках описаны высокочувствительные и материалоемкие, но близкие по технологии способы маркировки многослойных двулучепреломляющих пленок [9].

В настоящей работе предлагается экспериментальное обоснование возможности маркировки упаковки из полипропиленовой пленки путем кратковременной локальной термообработки под давлением с использованием промышленного оборудования для тепловой сварки термопластичных полимеров и термогравиметрии [10]. При локальном тепловом воздействии на пленку с определенной периодичностью и скважностью повторения термообработки по длине или ширине ее свойства изменяются, и однородный пленочный материал становится интервальным. Для уточнения и дальнейшего использования термина «интервальный материал» следует указать, что этот термин обозначает частный случай или один из вариантов реализации так называемых «градиентных» полимеров. Этот термин был впервые введен А.А. Аскадским в докладах на конференциях по результатам теоретических и экспериментальных работ по технологии неоднородно сшитых эластомеров, после чего получил международное признание [11]. Периодичность или скважность, размеры и амплитуда, различия свойств интервалов могут выполнять роль ключа в записи и считывании информации и использоваться при маркировке упаковки. Если различие свойств интервалов не определяется визуально, а требует особого источника света, способа освещения или применения поляризаторов [12], то такие интервальные

материалы являются перспективными в светотехнике [8], технологии скрытой оптической и рельефной маркировки [13] и борьбы с подделкой упаковываемых продуктов или товаров [9].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования – товарные образцы двуслоноориентированной «рукавной» пленки изотактического полипропилена (*Бюрократ*, Россия) толщиной 22 ± 1.5 мкм (далее БОПП-22) и толщиной 105 ± 2 мкм (далее БОПП-105) соответственно.

Для оценки механических свойств и расчета возможной анизотропии пленок измеряли предел прочности при растяжении с постоянной скоростью 50 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012).

Для оценки внутренних напряжений и контроля термоусадки пленок при температуре, соответствующей температуре термомеханической обработки, в процессе маркировки и получении образцов интервальных материалов разработана лабораторная методика и специализированная оснастка для предотвращения коробления и прилипания пленки при нагревании до температуры плавления полипропилена. Методика включает изготовление конверта с антиадгезионным тефлоновым покрытием, внутрь которого помещаются образцы пленки размером 50×50 мм. Конверт с образцом полипропиленовой пленки нагревается на поверхности расплавленного сплава Вуда до температуры 150°C в течение 5–50 с.

Для оценки оптических свойств пленки в проходящем поляризованном свете использовали просмотровый стол [14], модифицированный для получения поляризованного света (рис. 1). Источник света – светодиодная лента светосилой 300 лм, цветовая температура 6500 К. Для поляризации света использовался поляризатор общего назначения с одиночной пропускностью 44.5%, эффектом поляризации 95.8% (*Nitto*, Япония) (оттенок *a*: (*N*-bromosuccinimide, NBS) 25 – (–1.6), оттенок *b*: (NBS) 25 – (–0.9)).

Описание оптических эффектов после термообработки, и измерение параметров цвета пленки в проходящем свете осуществляли по фотографиям, полученным в комнатных (лабораторных) условиях при различном освещении с использованием камеры 12 Мп и цветового профиля Display P3.

¹ ISO 527-2:2012. Пластмассы. Методы испытания на растяжение. М.: Стандартиформ; 2018. 24 с. [ISO 527-2:2012. Plastics – Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for mouldings and extrusions plastics. Publication date: 2012.02.]

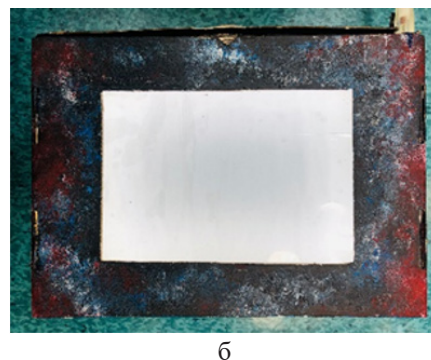
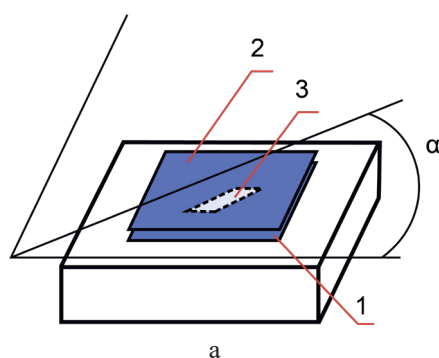


Рис. 1. Просмотровый стол: (а) схематическое изображение; (б) вид сверху (фотография).
1 – полярizador; 2 – анализатор; 3 – пленка полипропилена; α – угол поворота пленки полипропилена.

Fig. 1. Viewing table: (a) schematic representation; (b) top view (photo).

1 – polarizer; 2 – analyzer; 3 – polypropylene film; α is the angel of rotation of the polypropylene film.

Цветовой эффект оценивали по цветовым координатам равноконтрастной системы оценки цвета $L^*a^*b^*$, а также по величине цветового отличия ΔE_{ab} :

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2},$$

где L^* – светлота, a^* – координаты красно-зеленого оттенка, b^* – координаты желто-синего оттенка, согласно цветовому пространству CIELab (точнее, CIE 1976 $L^*a^*b^*$ или CIE-76).

Цветовые координаты L , a , b замерялись по фотографиям в программном обеспечении Adobe Photoshop (Adobe Systems, США) по 10-ти точкам поля с расчетом среднего значения. Фотографию открывали в программе с использованием встроенного цветового профиля DisplayP3. Не изменяя цветового профиля на фотографии инструментом «Пипетка» выделялось 10 произвольных точек, которым соответствуют цветовые координаты системы $L^*a^*b^*$.

Для измерения термохромных эффектов готовили несколько серий по 5 образцов двух видов. Из пленок полипропилена толщиной 22 ± 1.5 мкм и 105 ± 2 мкм вырезали прямоугольные образцы размером 30×50 мм во взаимно перпендикулярных направлениях вдоль направления преимущественной ориентации макромолекул (максимальная прочность) – 1, и перпендикулярно направлению преимущественной ориентации макромолекул – 2 (рис. 2).

Для определения оптимального режима наблюдения и оптических измерений была исследована зависимость цветового различия смежных интервалов пленки от расположения образца между поляризаторами в скрещенном (закрытом) положении с шагом в 15° (рис. 1а). По результатам оптических измерений и расчета цветового

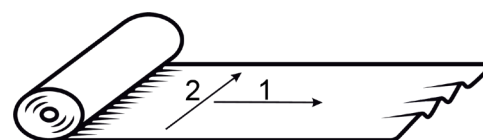


Рис. 2. Препарирование двуосноориентированной пленки полипропилена.

1 – направление преимущественной ориентации макромолекул (→),

2 – перпендикулярное направление (⊥).

Fig. 2. Preparation of a biaxially oriented polypropylene film (→),

Arrow 1 is the direction of preferential orientation macromolecules, Arrow 2 is the perpendicular direction (⊥).

различия смежных интервалов пленки установлено условие фотофиксации максимума термохромного эффекта (рис. 3).

Наибольшее цветовое различие наблюдается при повороте образца пленки на 45° относительно поляризаторов, а наименьшее при повороте на 0° и на 90° . Исходя из этого эффекта далее положение в 45° пленки по отношению к поляризаторам будет называться **активным**, а при расположении в 0° или в 90° – **инертным**.

Кратковременную (≤ 1 с) термомеханическую обработку производили на лабораторном термосварочном стенде марки HSE-3 (RDM Test Equipment, Великобритания) под давлением 0.2 МПа (30 psi). Охлаждение проходило самопроизвольно на поверхности стола при температуре лабораторного помещения в условиях одинаковых для всех образцов. Стенд для сварки пленок в автоматическом режиме однообразно и равномерно сжимает плоские поверхности нагревателя.

Таким образом получали объекты для исследования оптических свойств и термохромных эффектов: два вида образцов интервальных пленок с термомодифицированной структурой

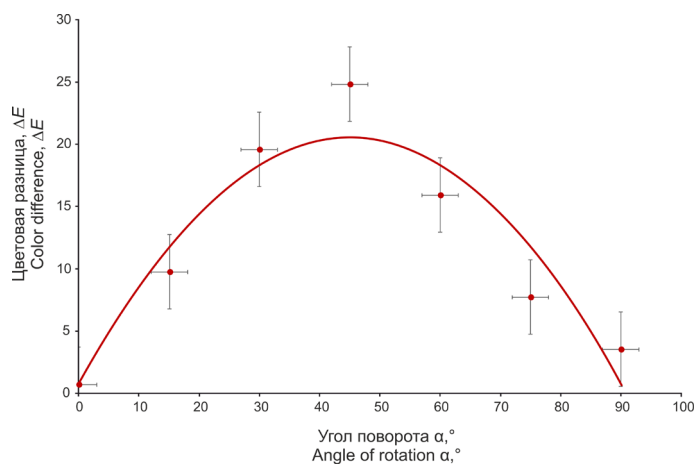


Рис. 3. Зависимость цветового различия интервалов в полипропиленовой пленке толщиной 105 ± 5 мкм от угла их расположения между поляризаторами.

Fig. 3. Dependence of the color difference intervals in a polypropylene film 105 ± 5 μm thick on the angle of their arrangement between polarizers.

интервалов, периодически повторяющихся по их длине и расположенных во взаимно перпендикулярных направлениях вдоль или поперек направления преимущественной ориентации макромолекул полипропилена.

Для оценки кристаллической структуры интервальных пленок полипропилена с термомодифицированной структурой использовали дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). Диаграммы в координатах «сигнал датчика ДСК–температура» получали при скорости нагревания 10 °C/мин.

Химический состав пленки исследовали методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 2201/2202 (Инфраспек, Россия) с использованием библиотек спектров: HR Spectra Polymers and Plasticizers by ATR, HR Hummel Polymer and Additives, Hummel Polymer Sample Library, Synthetic Fibers by Microscope и HR Nicolt Sampler Library.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [15, 16] было показано, что при прохождении естественного солнечного света и света, получаемого с помощью современных систем освещения помещений, сквозь систему «поляризатор – многослойная полимерная пленка (стопа Столетова) – поляризатор» наблюдается эффект плеохроизма, обеспечивающий существенное

цветовое различие пленок с разным числом слоев. Цвет и количественные параметры проходящего сквозь многослойный пакет поляризованного света зависят от химического состава пленкообразующего полимера, структуры и наличия внутренних напряжений в пленках. Наиболее яркие цвета обнаружены на термоусадочных пленках из стеклообразных полимеров – полистирола и поливинилхлорида, получаемых одноосной ориентационной вытяжкой, характеризующихся высоким уровнем внутренних напряжений и термостимулируемой усадкой до 60%. Разориентация макромолекул и снижение уровня внутренних напряжений путем термообработки влияет на интенсивность эффекта плеохроизма, который предложено использовать для записи информации и скрытой маркировки пленочной упаковки из этих полимеров [3, 4].

Многие промышленно выпускаемые пленки изотактического полипропилена, широко используемые в производстве гибкой упаковки товаров и продуктов питания, не проявляют эффекта плеохроизма при сборке многослойных материалов, что не позволяло использовать их в скрытой маркировке. Отсутствие оптической активности пленок полипропилена, возможно, было связано с низким уровнем внутренних напряжений, недостаточной анизотропией или ортотропностью пленок. Правомочно предположить, что при нагревании пленок полипропилена до температуры, близкой к интервалу температур плавления, будет происходить рекристаллизация и/или нарушение ориентации макромолекул, что позволит осуществить оптическую маркировку пленок в виде «водяных знаков», различимых визуально в поляризованном свете.

Перед поиском технологических путей оптической маркировки прозрачной упаковки из полипропилена оценивали наличие внутренних напряжений в исследуемых образцах по величине термоусадки и анизотропии механических свойств — известных факторов определяющей эффекты дихроизма или плеохроизма [17].

Результаты испытаний прочности пленок и оценки термоусадки при температуре 150 °C представлены в табл. 1.

Оба образца пленки изотактического полипропилена, отличающиеся по толщине в 5 раз, являются анизотропными. В направлении преимущественной ориентации макромолекул предел прочности тонкой пленки превосходит прочность пленки толщиной 105 мкм почти в 2 раза, что является следствием экструзионного эффекта и большей кратности вытяжки при ее изготовлении. Анизотропия механических свойств пленок, определяемая по пределу прочности, составляет 60–80%, но практически не проявляется при термоусадке.

Таблица 1. Механические свойства пленок полипропилена во взаимно перпендикулярных направлениях
Table 1. Mechanical properties of polypropylene films in mutually perpendicular directions

Пленка (толщина, мкм) Film (thickness, μm)	БОПП-22 BOPP-22		БОПП-105 BOPP-105	
Направление высежки образца Die cutting direction	1 ($\Rightarrow$)	2 ($\perp$)	1 ($\Rightarrow$)	2 ($\perp$)
Предел прочности, МПа Tensile strength, MPa	67 ± 2	41 ± 2	45 ± 2	25 ± 2
Анизотропия прочности Strength anisotropy	1.63		1.8	
Термоусадка пленки, % Thermal shrinkage of the film, %	2 ± 0.5	2 ± 0.5	2 ± 0.5	2 ± 0.5
Степень кристалличности, % Degree of crystallinity, %	44.4		37.6	

Поскольку макромолекулы полипропилена промышленных марок имеют отклонения от изотактичности, различную среднюю длину и образуют дефектные кристаллы, которым соответствует различная температура плавления [17], то правомерно ожидать изменение структуры и оптических характеристик пленок и интенсивности эффекта дихроизма при их нагревании в интервале температур ниже средней температуры плавления изотактического полипропилена. Локальная термообработка термофиксированной пленки в интервале температур ниже средней температуры плавления изотактического полипропилена не должна влиять на форму и габаритные размеры упаковки или этикетки, вызывать их заметного коробления, поэтому рассматривается в настоящем исследовании как способ скрытой оптической маркировки пленки.

Для проведения испытаний интервал температуры металлического передатчика тепла выбирался путем контактного теплообмена от максимальной температуры упаковываемого в пленку

продукта до температуры плавления полимера, а интервалы времени их контакта были сопоставимы со временем нахождения упаковки в высокопроизводительном фасовочном оборудовании, осуществляющем герметизацию упаковки термосваркой и/или маркировку.

Термомеханическая обработка образцов полипропиленовой пленки толщиной 105 ± 2 мкм при температуре 120°C , под давлением 0.207 МПа (30 psi) в течение 0.5 с привела к заметному невооруженным глазом изменению «светлоты» образца в поляризованном свете. Термообработанная область образца пленки, далее называемая «модифицированный интервал», рассеивает проходящий поток поляризованного света и поэтому на фото имеет более светлый оттенок (рис. 4). При варьировании угла, под которым образец интервальной пленки располагается между двумя поляризаторами в скрещенном (закрытом) положении, наблюдается визуально заметное осветление модифицированного интервала пленки при сохранении цвета немодифицированной части (рис. 4).

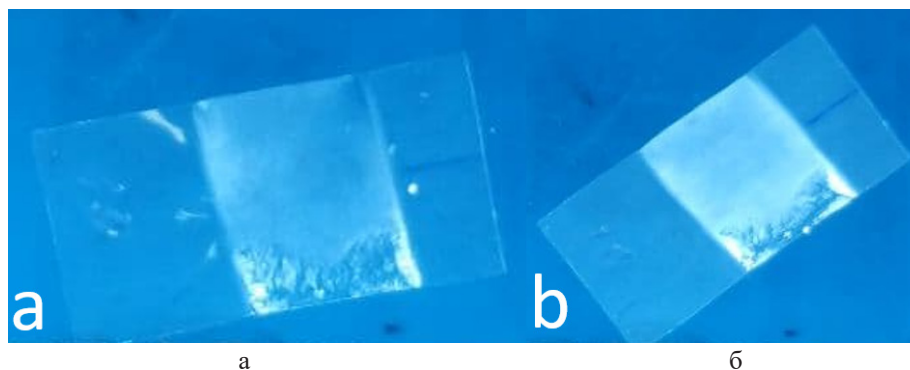


Рис. 4. Эффект дихроизма в образце интервальной пленки полипропилена в проходящем поляризованном свете при расположении образца пленки относительно поляризаторов под углом 15° (а) и 45° (б).

Fig. 4. Dichroism effect in a sample interval polypropylene film in transmitted polarized light when film sample is located relative to polarizers at angles 15° (a) and 45° (b).

Причиной дихроизма в образце интервальной пленки полипропилена может быть изменение надмолекулярной и/или кристаллической структуры ортотропно ориентированной при разных температурах вытяжки пленки или химического состава пленкообразующего полимера вследствие нагревания при контакте с металлическим электродом сварочного агрегата под давлением.

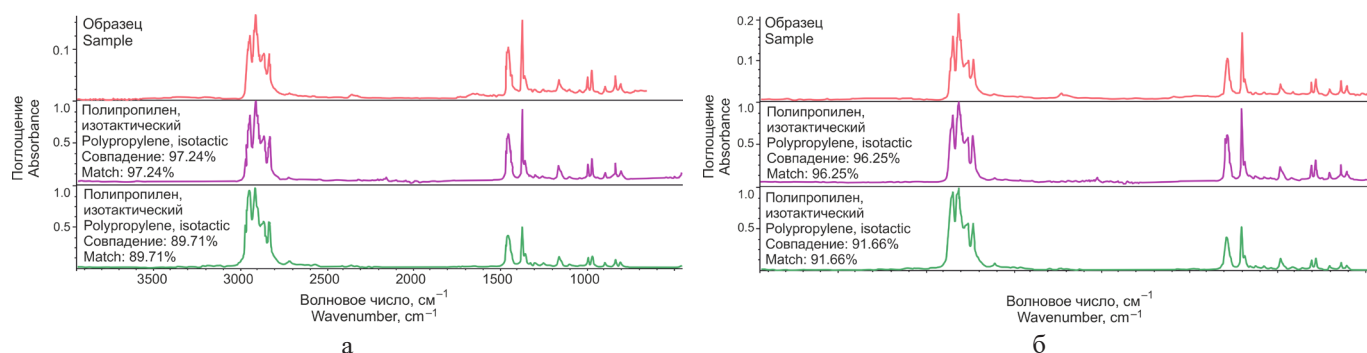
Для разделения влияния и количественной оценки теплового, механического и химического (рецептурного) факторов на оптические свойства пленки образцы интервальной пленки исследовались методами ИК спектроскопии, гравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

На ИК спектрометре было обнаружено, что в обоих образцах полимерной пленки возможно наличие примеси низкомолекулярной фракции олефина (рис. 5а), которая после нагревания из

пленки до 130–150 °С удаляется и не идентифицируется на поверхности пленки (рис. 5б).

Подтвердить сублимацию компонента из пленки полипропилена можно сравнив массы пленок до и после нагревания на высокоточных весах. Заранее подготовленные образцы (20 штук суммарной массой около 5 г) взвешивают на аналитических весах различной конструкции с точностью до 4 знака и помещают в предварительно разогретый термостат. После термостатирования суммарная масса образцов пленок уменьшилась в среднем на 0.003 г, что на порядок превышает погрешность измерения массы.

На основании гравиметрии образцов пленки до и после термостатирования правомерно предположить, что в процессе нагревания (при скрытой маркировке) идет сублимация этого компонента термопластичной композиции изотактического



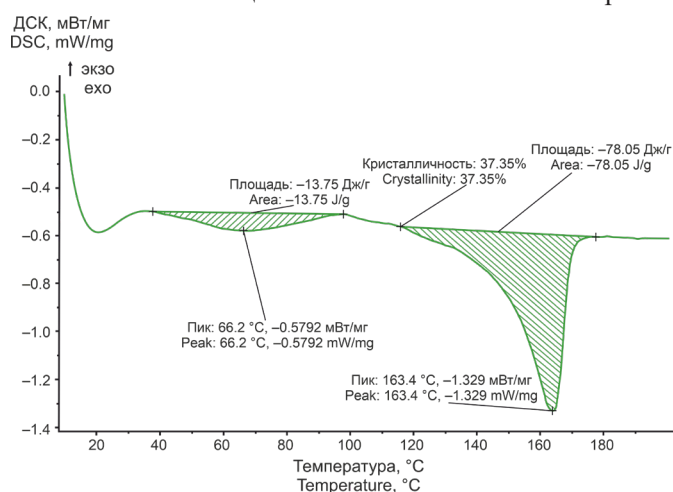
Показатель Index	Совпадение, % Match, %	Соединение Compound	Показатель Index	Совпадение, % Match, %	Соединение Compound
67	97.24	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic	67	96.25	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic
942	89.71	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic	942	91.66	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic
41	88.46	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic	566	90.29	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic
67	88.12	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic	324	89.86	Полипропилен+ поли(этилен:пропилен) Polypropylene+ poly(ethylene:propylene)
943	87.31	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic	67	89.85	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic
129	86.24	Олефин Olefin	1061	86.94	Поли(пропилен:бутанон), 2:1 Poly(propylene:butanone), 2:1
566	86.22	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic	41	86.52	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic

Рис. 5. Идентификация ИК-спектров пленки БОПП-105: (а) до термообработки; (б) после термообработки.

Fig. 5. Identification of the IR-spectra BOPP-105 film: (a) before heat treatment; (b) after heat treatment.

полипропилена, который влияет на ее оптические (цветовые) характеристики. Это предположение подтверждается результатом ДСК (рис. 6). На эндотермических кривых ДСК образцов после термомодификации в интервале низких температур (60–80 °С) «исчезает» эндпик. «Исчезновение» эндопика на диаграммах ДСК при 60–80 °С отражает сублимацию, дополимеризацию и кристаллизацию олефина. Степень кристалличности возрастает в полтора раза с 37% до 57%. Добавленная кристалличность, по-видимому, является дефектной и представляет собой мелкие надмолекулярные структуры, рассеивающие поляризованный световой поток, проходящий сквозь модифицированные участки пленки.

По диаграммам ДСК (рис. 6) выбран интервал температуры, при которой термообработка пленки полипропилена может обуславливать максимальное изменение цвета и обеспечивать контраст

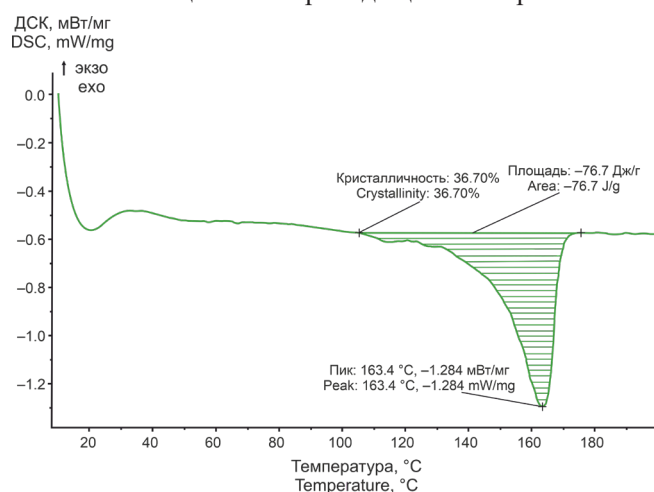


а

смежных интервалов в поляризованном свете. Для изотактического полипропилена этот интервал температуры пленки составляет 60–100 °С. Однако с учетом высокого теплового сопротивления контактирующих поверхностей и необходимости максимального сокращения времени контакта маркируемой пленки и инструмента нагрева для повышения производительности процесса исследовали температурный диапазон 60–170 °С.

Результат маркировки представлен в виде фотографий фрагментов переходных зон и модифицированных интервалов, полученных в проходящем поляризованном свете на образцах пленки толщиной 22 ± 1.5 мкм, вырезанных в направлении 1 (табл. 2 и 3). Аналогичные результаты получены на пленке толщиной 105 ± 2 мкм.

По фрагментам фотографий и значениям цветового различия смежных интервалов видно, что изменение цвета в проходящем поляризованном



б

Рис. 6. Диаграммы дифференциальной сканирующей калориметрии пленок полипропилена:

(а) до термообработки; (б) после термообработки.

Fig. 6. Differential scanning calorimetry diagrams of polypropylene films:

(a) before heat treatment; (b) after heat treatment.

Таблица 2. Цветовое различие интервалов в пленке полипропилена БОПП-22 при активном $\alpha = 45^\circ$ расположении образцов (рис. 3)

Table 2. Color difference of intervals in a BOPP-22 polypropylene film with active $\alpha = 45^\circ$ arrangement of samples (Fig. 3)

Температура, °С Temperature, °C	60	70	80	90	100	110
Визуальная оценка эффекта Visual evaluation of the effect						
Цветовое различие, ΔE Color difference, ΔE	0	1.86	15.73	24.81	32.51	33.80
Температура, °С Temperature, °C	120	130	140	150	160	170
Визуальная оценка эффекта Visual evaluation of the effect						
Цветовое различие, ΔE Color difference, ΔE	47.51	48.80	53.80	39.14	32.39	30.90

Таблица 3. Цветовое различие интервалов в пленке полипропилена БОПП-22 при инертном $\alpha = 90^\circ$ расположении образцов (рис. 3)**Table 3.** Color difference of intervals in a BOPP-22 polypropylene film with an inert $\alpha = 90^\circ$ arrangement of samples (Fig. 3)

Температура, °C Temperature, °C	60	70	80	90	100	110
Визуальная оценка эффекта Visual evaluation of the effect						
Цветовое различие, ΔE Color difference, ΔE	0	0	0	2.11	1.94	3.15
Температура, °C Temperature, °C	120	130	140	150	160	170
Визуальная оценка эффекта Visual evaluation of the effect						
Цветовое различие, ΔE Color difference, ΔE	0.94	12.03	9.78	57.68	57.53	59.00

свете после термообработки наблюдается при активном расположении пленки, уже начиная с 70°C , но значение цветового различия ниже, чем нужно для чувствительности человеческого глаза [3, 4]. Максимальное цветовое различие смежных интервалов пленки полипропилена толщиной 22 мкм наблюдается при температуре 140°C и составляет 53.8. Аналогичное изменение оптических свойств пленки после термообработки видно и при инертном положении образцов интервальной пленки между поляризаторами, но при более высоких

температурах. Максимальное цветовое различие в результате кратковременного контакта (0.25 с) достигает 59.0 при температуре 170°C , то есть в середине интервала плавления кристаллитов полипропилена [17]. При этом максимальное цветовое различие смежных интервалов пленки полипропилена толщиной 105 мкм существенно зависит от расположения образцов между поляризаторами (рис. 7).

Наиболее эффективный режим обработки полипропиленовой пленки толщиной 22 мкм – 130°C в течение 0.1 с, поскольку дальнейшее повышение температуры или увеличение времени обработки не увеличивает цветовое изменение. Однако при 130°C пленка размягчается и может прилипать к обрабатывающей аппаратуре, поэтому рекомендуется сократить время воздействия до 0.05 с, или обрабатывать пленку при температуре 125°C в течение 0.1 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность изменения цвета прозрачной двуосноориентированной «рукавной» пленки изотактического полипропилена в проходящем поляризованном свете и использования термохромного эффекта для скрытой маркировки прозрачной упаковки путем кратковременной локальной термообработки. Термообработка двуосноориентированной пленки изотактического полипропилена стимулирует частичное удаление и длительную аморфизацию низкомолекулярной фракции олефина без термоусадки, изменения степени кристалличности и средней температуры плавления кристаллической структуры.

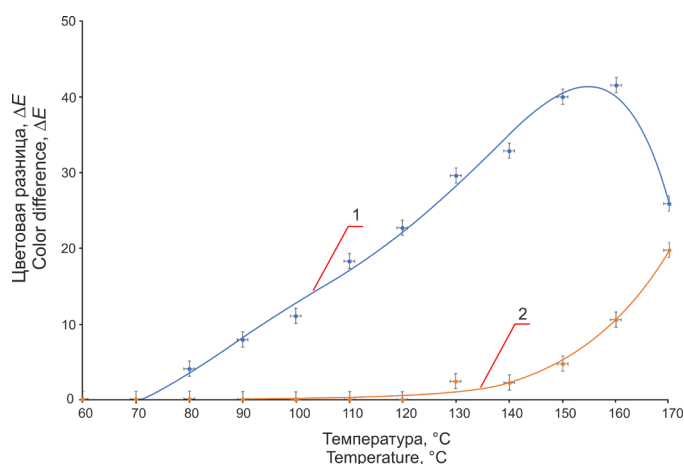


Рис. 7. Цветовое различие смежных интервалов пленки полипропилена (БОПП-105) после тепловой маркировки при активном $\alpha = 45^\circ$ (1) и инертном $\alpha = 90^\circ$ (2) расположении образцов между поляризаторами.

Fig. 7. Color difference between adjacent intervals of a polypropylene film (BOPP-105) after thermal marking with active $\alpha = 45^\circ$ (1) and inert $\alpha = 90^\circ$ (2) arrangement of samples polarizers.

Установлены оптимальные температурно-временные условия контактной обработки пленки инструментом, нагретым до температуры ниже температуры плавления изотактического полипропилена для получения максимального цветового различия смежных участков обработанной и необработанной пленки.

Показана существенная зависимость цветового различия смежных интервалов пленки полипропилена от расположения термообработанного участка пленки между скрещенными поляризаторами, которую целесообразно использовать при инструментальном оформлении нового способа идентификации термохромной маркировки прозрачной полимерной упаковки.

Вклад авторов

А.А. Николаев – планирование эксперимента, проведение исследований, сбор и представление материала, написание статьи;

А.П. Кондратов – анализ результатов эксперимента, научное редактирование.

Authors' contributions

A.A. Nikolaev – planning the experiment, carrying out the study, collection and provision of the material, writing the text of the article;

A.P. Kondratov – writing the text of the article, scientific editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Jonza J.M., Ouderkirk A.J., Weber M.F. *Clear to colored security film*: US Pat. US6045894. Publ. 04.04.2000.
- Hebrink T.J., Gilbert L.R., Jonza J.M., Ruff A.T. *Optical polarizing films with designed color shifts*: European patent application EP3067721 A1. Publ. 14.09.2016. Bull. 2016/37.
- Kondratov A.P., Yakubov V., Volinsky A.A. Recording digital color information on transparent polyethylene films by thermal treatment. *Appl. Opt.* 2019;58(1):172–176. <https://doi.org/10.1364/ao.58.000172>
- Kondratov A.P., Volinsky A.A., Chen J. Scaling Effects on Color and Transparency of Multilayer Polyethylene Films in Polarized Light. *Adv. Polym. Technol.* 2018;37(3):668–673. <https://doi.org/10.1002/adv.21708>
- Lehtonen J. *Marking method*: European patent application EP1111409 A3. Publ. 27.06.2001. Bull. 2001/26.
- Lui Y.J., Jonza J.M. *Color shifting film with a plurality of fluorescent colorants*: Pat. US6506480B2. Publ. US20020114929A1. Publ. 22.08.2002.
- Smithson R. L.W., Biernath R.W. *Optically active materials and articles and systems in which they may be used*: Pat. WO 2010074875A1. Publ. 01.07.2010.
- Kondratov A.P. New materials for light strain-optical panels. *Light & Engineering*. 2014;22(3):74–77.
- Free M.B., Wolk M.B., Biernath R.W., Johnson S.A., Merrill W.W., Edmonds W.F., Jalbert C.A. *Patterned marking of multilayer optical film by thermal conduction*: Pat. WO 2015034910 A1. Publ. 12.03.2015
- Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном. *Тонкие химические технологии*. 2018;13(6):35–41. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41>

[Svatikov A.Yu., Simonov-Emelyanov I.D. The thermal stability of polymer cable compounds with a flame-retarding filler. *Fine Chem. Technol.* 2018;13(6):35–41 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41>]

11. Askadskii A.A. *Physical Properties of Polymers. Prediction and Control*. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers; 1996. 336 p.

12. Krakhalev M.N., Prishchepa O.O., Sutormin V.S., Zyryanov V.Y. Polymer dispersed nematic liquid crystal films with conical boundary conditions for electrically controllable polarizers. *Opt. Mater.* 2019;89:1–4. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.004>

13. Cherkasov E.P., Kondratov A.P., Nazarov V.G. The process of tactile (relief) marking of thermo shrinkable membranes and labels. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019;1399:044036 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1399/4/044036>

14. Ihara H., Takafuji M., Kuwahara Y. Transparent polymer films functionally-webbed with glutamide-based supramolecular gels and their optical applications. *Kobunshi Ronbunshu*. 2016;73(1):30–41. <https://doi.org/10.1295/koron.2015-0056>

15. Kozawa Y., Sato S. Generation of a radially polarized laser beam by use of a conical Brewster prism. *Opt. Lett.* 2005;30(22):3063–3065. <https://doi.org/10.1364/OL.30.003063>

16. Nikolaev A.A., Nagornova I.V., Kondratov A.P. Contactless monitoring method both carbon-chain thermoplastics inhomogeneity as applicable to the blown type extruders. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019;1260(3):032029. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1260/3/032029>

17. Hanna L.A., Cudby M.E.A., Hendra P.J., Maddams W., Willis H.A., Zichy V. Vibrational spectroscopic study of structural changes in isotactic polypropylene below the melting point. *Polymer*. 1988;29(10):1843–1847. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90401-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90401-6)

Об авторах:

Николаев Александр Африканович, преподаватель кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Полиграфический институт, ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, д. 38). E-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 8146-7143.

Кондратов Александр Петрович, д.т.н., профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Полиграфический институт, ФГАОУ «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, д. 38). E-mail: apkrezerv@mail.ru. Scopus Author ID 6603924314, SPIN-код РИНЦ 8689-3888, <https://orcid.org/0000-0001-6118-0808>

About the authors:

Alexander A. Nikolaev, Lecturer, Department of Innovative Materials of the Print Media Industry, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com. RSCI SPIN-code 8146-7143.

Alexander P. Kondratov, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Innovative Materials of the Print Media Industry, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: apkrezerv@mail.ru. Scopus Author ID 6603924314, RSCI SPIN-code 8689-3888, <https://orcid.org/0000-0001-6118-0808>

*Поступила: 04.02.2022; получена после доработки: 30.03.2022; принята к опубликованию: 18.07.2022.
The article was submitted: February 04, 2022; approved after reviewing: March 30, 2022; accepted for publication: July 18, 2022.*