

Колосов О. Е.,
Сокольський О. Л.,
Малецький С. В.

ДОСЛІДЖЕННЯ БАР'ЄРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПАКУВАЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Розглянуто особливості сталого процесу дифузії по товщині полімерного плівкового пакувального матеріалу та механізму «розчинення — дифузія». Описано результати експериментальних досліджень бар'єрних властивостей по відношенню до проникності газів і газових сумішей різних непористих полімерних плівкових пакувальних матеріалів, призначених для довготривалого зберігання продуктів. Досліджено динаміку процесу проникнення вологи всередину полімерного плівкового пакування.

Ключові слова: полімерна упаковка, вологопроникність, дифузія, бар'єрні властивості, масообмін.

1. Вступ

Відомо, що відносно багатьох упакованих продуктів сучасний ідеальний пакувальний матеріал, крім виконання звичайних функцій (утримання і запобігання ушкодженню продукту), повинен також забезпечувати інертність і необхідні бар'єрні властивості для ізолювання упакованого продукту від дії навколишнього середовища [1, 2]. В ідеальному випадку при забезпеченні чудових інертних бар'єрних властивостей не спостерігається ніякого обміну молекулами (такими, наприклад, як кисень, азот, вуглецевий газ, вода, іони, компоненти упакованих продуктів або компоненти пакувальних матеріалів) між пакувальним матеріалом і матеріалами, розміщеними в цю упаковку.

У реальності ж такого пакувального матеріалу не існує. Незважаючи на те, що деякі матеріали є практично повністю інертними, наприклад, скло, однак за певних умов навіть зі скляної упаковки можуть бути вищелочені певні іони. Інша розповсюджена упаковка, а саме металева, як і скляна, володіє чудовими бар'єрними властивостями, однак вона теж не є повністю інертною. Адже в певних розчинниках може бути розчинена металева упаковка будь-якого типу. Крім того, через металеву і скляну упаковку може дифундувати водень.

Таким чином, підвищення термінів зберігання та якості пакованої продукції є актуальною задачею. Для забезпечення даної вимоги необхідно визначити механізми проникнення парів та газів крізь упаковку, особливості їх взаємодії з продукцією та дослідити кількісні характеристики цих процесів.

2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єкт дослідження — процес проникнення вологи та інших речовин всередину упаковки з полімерного плівкового пакувального матеріалу та їх сорбційного поглинання упакованим продуктом. На основі теоретичного аналізу необхідно встановити основні чинники, характерні для проникнення вологи в упаковку з вказаних матеріалів, яка герметизується, як правило

шляхом зварювання. Оскільки на динаміку процесу впливає різниця концентрацій вологи по обидва боки шару плівки, також необхідно враховувати й взаємодію продукту з вологою всередині упаковки. Для проведення експериментальних досліджень відібрано найпоширеніші плівкові пакувальні матеріали:

- поліетилен низької густини (ПЕНГ);
- поліетилен високої густини (ПЕВГ);
- поліпропілен (ПП);
- співполімер поліетилену з вінілацетатом (СЕВА).

Експериментальні дослідження проводились в ексикаторі, який являє собою посудину, в якій підтримується певна вологість повітря. Зразки у вигляді заварених пакетів з досліджуваних пакувальних матеріалів з гранульованим силікагелем всередині укладались на спеціальну керамічну ґратку. Площина з'єднання з кришкою для досягнення герметичності змащувалась мастилом. На дно ексикатора наливався насичений водний розчин гідрокарбоната натрію, завдяки чому в ньому підтримувалась постійна вологість повітря.

Зазвичай таку схему експерименту застосовують лише для досліджень поглинаючої здатності зразків, а для досліджень дифузійних процесів використовується більш складне обладнання, яке не завжди доступне дослідникам.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи є аналіз бар'єрних властивостей різних полімерних плівкових пакувальних матеріалів, призначених для довготривалого зберігання продуктів.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Зробити аналіз основних типів взаємодії упакованого продукту і упаковки, які можуть спостерігатися між матеріалом полімерної плівкової упаковки і упакованим харчовим продуктом.
2. Зробити аналіз основних чинників, які впливають на сорбційну і дифузійну поведінку матеріалу полімерної плівкової упаковки та її проникність.
3. Провести експериментальні дослідження бар'єрних властивостей по волозі різних полімерних плівкових пакувальних матеріалів.

4. Аналіз літературних даних

Відомо, що полімерні пакувальні матеріали набагато менш інертні, ніж метал і скло [1, 3]. Але при цьому вони є відносно проникними по відношенню до газів. Обмін речовин, який може здійснюватися між упакованим продуктом і пакувальним матеріалом, а також здатність матеріалу полімерної плівкової упаковки переносити речовини між навколишнім середовищем та продуктом, найчастіше істотно обмежують термін придатності останнього [4]. Всі вищеперелічені явища зазвичай є взаємодіями упаковки з навколишнім середовищем і упакованим продуктом, які потребують більш детального розгляду.

Сучасна полімерна упаковка є ефективним засобом, що дозволяє створювати навколо упакованих всередині неї харчових продуктів штучне середовище з метою збільшення термінів їх зберігання. Штучне середовище всередині упаковки можна отримати, використовуючи інноваційні плівкові матеріали, які вибірково пропускають певні гази і пари. Крім того, всередині упаковки можуть бути розміщені речовини для активної модифікації внутрішньої атмосфери (поглиначі кисню, етилену, поглиначі або продукувачі вуглекислого газу, етанолу та ін.), або ці інтерактивні добавки можуть бути введені до складу упаковуваного продукту чи пакувальних матеріалів перед їх суміщенням в єдине ціле перед запечатуванням упаковки [1–5].

Однак найбільш просте і поширене рішення у цьому випадку — ізоляція внутрішнього простору полімерної плівкової упаковки від дії навколишнього середовища. Із ізольованого простору упаковки може видалятися повітря (наприклад, вакуумуванням), або наявне повітря заміщуватися інертним газом чи інертною сумішшю газів.

З моменту утворення модифікованої газової атмосфери всередині ізольованої упаковки відразу ж починають відбуватися її зміни. Протягом усього терміну зберігання упакованого продукту склад атмосфери всередині упаковки постійно змінюється внаслідок виділення парів і газів, пов'язаних з біохімічними процесами, що відбуваються в упакованому харчовому продукті.

Крім цього, наявні гази (пари), що містяться всередині упаковки, і зовнішня атмосфера прагнуть до досягнення рівноваги за рахунок їх взаємного проникнення крізь стінки полімерної плівкової упаковки, існуючі нещільності і мікроотвори, що зазвичай спостерігаються в зварних і клеєних швах.

Швидкість цих процесів залежить від концентрації газів (парів) усередині упаковки і в зовнішній атмосфері. Щоб запобігти швидкій зміні складу атмосфери всередині упаковки, плівковий матеріал, залежно від призначення МАР (упаковки з модифікованою атмосферою), повинен володіти тими чи іншими бар'єрними властивостями, а також бути здатним підтримувати бар'єрні властивості упаковки протягом усього часу її функціонування [1–5].

По відношенню до упаковки бар'єр означає протидію переходу через «пакувальний матеріал — границя», що відокремлює упакований харчовий продукт від зовнішнього середовища, зокрема:

- кисню (в упаковку);
- водяної пари (в- і з упаковки);
- ароматичних речовин (в- і з упаковки);
- світла (в упаковку);
- інертних газів (з упаковки).

У найбільш загальному вигляді полімерний плівковий матеріал повинен бути:

- максимально вологонепроникним, кисненепроникним, непроникним до інертних газів (CO_2 , N_2 тощо), щоб зберігати модифіковану газову атмосферу всередині упаковки;
- світлонепроникним, щоб не ініціювати біологічні процеси в харчових продуктах;
- непроникним до парів ароматичних речовин, перешкоджаючи зміні ароматичних властивостей продукту та адсорбцію ними сторонніх запахів.

Крім того, очевидно, що надання плівкам високобар'єрних властивостей має бути економічно обґрунтованим і знаходитись в розумних межах, виходячи з типу і властивостей упакованого харчового продукту, умов і тривалості його зберігання [4].

Здатність полімерної упаковки або плівкового матеріалу, з якого вона виготовлена, пропускати рідини, пари або гази, визначається проникністю. Проникність газів і газових сумішей через непористу плівкову полімерну упаковку розглядають зазвичай в рамках механізму «розчинення — дифузія». При цьому припускають, що переміщення дифундує речовини (так звану пенетрату — у разі дифузії рідини або пермеату — у разі дифузії потоку газової суміші, що пройшов через плівкову полімерну упаковку) у полімерній матриці є результатом послідовних перескоків дифундує молекул з одного положення рівноваги в інше.

Відповідно цьому припущенню, запропоновані до теперішнього часу фізичні та математичні моделі механізму переміщення дифундує речовини розроблені із залученням понять вільного (незайнятого) об'єму полімеру, статистичної механіки, рівноважної і нерівноважної термодинаміки, енергетичних, структурних та інших параметрів [1–9]. Проте розробка вищезгаданих моделей переміщення пенетрату (пермеату) ускладнюється тим, що спостерігаються суттєві відмінності в газоперенесенні через полімерну плівкову упаковку, сформовану на основі різних полімерів, наприклад, на основі каучуків і склоподібних полімерів (тобто при температурах вище і нижче температури склування T_c полімеру).

Додаткові труднощі виникають при пластифікації полімеру пенетрантом, що зазвичай здійснюється для поліпшення технологічності при одержанні полімерної упаковки, її набуханні та часткової кристалізації тощо. Особливістю полімерів також є те, що за параметрами газопроникності вони займають проміжне положення між рідинами і неорганічними матеріалами.

Слід зазначити, що до теперішнього часу досить повно описані два основних механізми проникності полімерних плівок, а саме:

- 1) фазове перенесення;
- 2) активованої дифузії.

При фазовому перенесенні потік дифундує речовини проходить через пори, мікротріщини, капіляри плівкового пакувального матеріалу, нещільності зварних швів, не змінюючи свого фазового стану. Зрозуміло, що для цього розміри наявних мікроотворів повинні бути більше розмірів молекул проникаючої речовини. Так, наприклад, фазове перенесення може мати місце в білоперламутровій двоосноорієнтованій поліпропіленовій плівці (ВОРР — *англ.*), високонापівненому поліетилені ПЕ (РЕ — *англ.*), перфорованих плівках й ін., а також у негерметично звареної або склеєної упаковки [5, 6].

Плівка ВОРР володіє чудовою прозорістю, високою еластичністю, блиском і міцністю на розрив, що дозволяє використовувати більш тонкі плівки на її основі (в порівнянні з іншими полімерними плівками), відмінними бар'єрними властивостями на паро- та газопроникність, діелектричними характеристиками і стійкістю до сторонніх запахів. Плівка ВОРР виготовляється методом плоскощільної екструзії [6] і застосовується для виробництва декоративної обгортки, флексографічного друку, ламінування, для виготовлення гнучких пакувальних матеріалів для харчової продукції. Існуючі типи ВОРР такі: прозора, біла, перламутрова і металізована [1].

Для виявлення негерметичності полімерної плівкової упаковки при дослідженні фазового переносу використовують різні методи, найпростіший з яких — виявлення в закритій упаковці течі під шаром води у вакуумній камері. Застосовуються також течешукачі більш складних конструкцій. Крім цього, використовуються прилади, які вимірюють в упаковці зі зміненою атмосферою (МАР — *Modified Atmosphere Packaging*) і VP (вакуумній упаковці) концентрацію O_2 , CO_2 , інших газів і парів.

При перенесенні речовини, що обумовлено другим механізмом проникності полімерних плівок, а саме активованою дифузією, вищезгаданий процес розглядається як сума послідовно протікаючих процесів, які включають:

- 1) сорбцію і розчинення газу (пари) в прикордонному (внутрішньому) шарі плівки;
- 2) дифузію атомів (молекул) через шар полімерного плівкового матеріалу;
- 3) десорбування і виділення газу (пари) зі зворотним (зовнішньої) сторони плівки [1].

Проникність багатошарових полімерних плівкових матеріалів залежить від фізичних і хімічних властивостей компонентів, а також від наступних параметрів протікання процесу: температури, тиску і концентрації речовини. Ці умови при тестуванні полімерних плівок зазвичай стандартизуються (температура T , °C; вологість ϕ , % та ін.).

На проникність полімерних плівкових матеріалів по відношенню до газів і парів впливають вищезазначені умови протікання процесу і комплекс фізико-хімічних властивостей полімерних плівкових матеріалів: хімічний склад полімеру (природа і кількість функціональних груп), орієнтація, ступінь кристалічності, температура склування, енергія когезії (полярність), вільний об'єм, температура, вологість полімерів [1].

Аналіз періодичних видань останніх років підтверджує вищезазначене. Так, зокрема, в статті [10] підтверджується важливість розгляду завдання досліджень проектування полімерної плівкової упаковки з необхідними бар'єрними властивостями взагалі, особливо упаковки в захисній газовій атмосфері, проте не вказується конкретних шляхів реалізації цих завдань.

Стаття [11] присвячена вивченню характеристик проникності різних полімерних матеріалів (гомогенні і гетерогенні системи) по різних пакувальних газах, за різних умов навколишнього середовища, бо вкрай необхідно знати, чи адаптований обраний матеріал до вибраного контакту з певними харчовими продуктами. Проте і в цій роботі не наведено аналіз основних чинників, які впливають на сорбційну і дифузійну поведінку матеріалу полімерної плівкової упаковки та її проникність.

Характеристика матеріалів, що використовуються для м'яса і м'ясопродуктів упаковки з точки зору механічних

і бар'єрних властивостей, досліджується в статті [12], проте, в ній не проведено аналіз основних типів взаємодії упакованого продукту і упаковки, які можуть спостерігатися між матеріалом полімерної плівкової упаковки і упакованим харчовим продуктом.

Процес хімічного перенесення речовини крізь полімерну багатошарову сандвіч-упаковку описується в статті [13], проте в ній не наведено експериментальних даних досліджень бар'єрних властивостей по волозі досліджених полімерних матеріалів.

У статті [14] вивчаються передумови умови для забезпечення збереження якості харчової продукції, яка знаходиться в упаковці, що містить покриття у вигляді молочної сироватки, і що володіє високим бар'єром по відношенню до кисню і водяної пари, проте не деталізуються чинники, які впливають на сорбційну і дифузійну поведінку матеріалу полімерної плівкової упаковки та її проникність.

У статті [15] досліджуються питання впливу методу модифікації поверхні гідрофільних рулонних матеріалів на адсорбцію парів води полімерної упаковки, проте не аналізуються питання сорбційної і дифузійної поведінки матеріалу полімерної плівкової упаковки.

У статті [16] оцінюється вплив методу термоформування від швидкості передачі даних по товщині і кисню відібраних пакувальних матеріалів, проте практично не досліджуються питання сорбційної і дифузійної поведінки матеріалу полімерної плівкової упаковки.

Таким чином, з вищенаведеного літературного огляду слідує, що використання підходу до проектування пакувальних плівкових матеріалів з необхідними стійкими бар'єрними властивостями, заснованому на дослідженні процесів перенесення дифундуєчої речовини, зумовлених активованою дифузією, дозволяє забезпечити надійне зберігання упакованого в таку упаковку харчового продукту без істотної зміни його споживчих властивостей протягом необхідного (регламентованого) строку його зберігання t_{36} .

Аналізу основних чинників, які впливають на проникнення речовин, та визначенню проникності вологі крізь плівкові пакувальні матеріали й присвячена дана робота.

5. Матеріали та методи дослідження

5.1. Методика теоретичного дослідження. При протіканні активованої дифузії молекули газів, парів та інших низькомолекулярних речовин можуть розчинятися в полімерній плівковій упаковці, дифундувати через неї, а потім передаватися в контактуючу з полімером упакований харчовий продукт. При цьому ступінь і швидкість вищевказаних процесів залежать від багатьох факторів: хімічної та фізичної структури полімеру, а також від природи дифундуєчих молекул [1].

Водночас рушійною силою результуючого процесу перенесення молекул пенетранту з однієї точки в іншу є природна схильність до врівноваженості хімічної активності часток пенетрату. Для передачі через полімерну плівкову упаковку пенетрату останній повинен мати здатність переміщатися як усередині полімерної упаковки, так і крізь неї. Якщо пенетрат не може проникати в полімерну плівкову упаковку або переміщатися всередині неї після проникнення, то така полімерна плівкова упаковка зможе забезпечити чудові бар'єрні властивості.

Слід зазначити, що здатність пенетрату переміщатися всередині полімерної плівкової упаковки у значній мірі залежить від величини вільного об'єму полімерів, що входять до складу матеріалу такої упаковки. Вільний об'єм — це незайнятий молекулами полімеру простір, тобто порожнечі між молекулами полімеру або між сегментами полімерних молекул. При цьому фізична структура полімеру і його температура є важливими параметрами, що визначають об'єм вільного простору всередині матеріалу полімерної плівкової упаковки.

Ще одним важливим параметром є температура сидування ($T_{ст}$) — це температура, при якій полімер переходить при охолодженні з високоеластичного або в'язкотекучого в склоподібний стан. За деякими винятками, найбільш низький рівень проникності характерний для полімерів, що є у склоподібному стані, тобто знаходяться нижче температури сидування $T_{ст}$.

Молекулярні взаємодії в таких системах починаються з моменту контакту упаковки і упакованого в неї продукту та тривають протягом усього терміну придатності останнього. Одночасно взаємодії з полімерною плівковою упаковкою включають зміни в упакованому продукті, на які впливають процеси масопереносу, що відбуваються в пакувальному плівковому матеріалі.

Взаємодії з пакувальними матеріалами можна класифікувати на такі типи:

- 1) проникність з'єднань через полімерну плівкову упаковку;
- 2) сорбцію сполук полімерною плівковою упаковкою;
- 3) міграцію сполук з полімерної плівкової упаковки [1].

На рис. 1 схематично зображені процеси дифузії, сорбції та проникності, що відбуваються в полімерному плівковому пакувальному матеріалі.

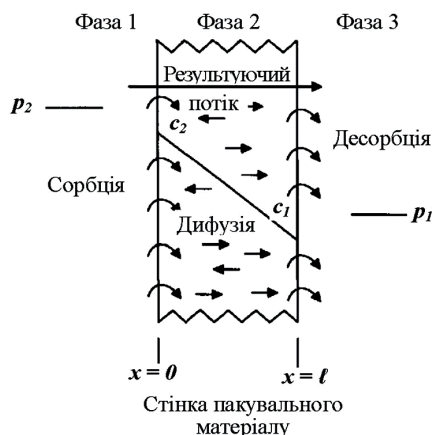


Рис. 1. Процеси сорбції, десорбції і дифузії крізь полімерний плівковий пакувальний матеріал [1]: p — парціальний тиск газу (парів); c — концентрація проникаючої речовини в полімерному плівковому пакувальному матеріалі

При цьому вважається, що коефіцієнти дифузії D і розчинності K_p є основними параметрами, регулюючими процеси масопереносу в полімерних плівкових пакувальних системах. А в більшості випадків лімітуючим фактором процесу дифузії є сорбція і розчинення газу (пари) в прикордонному шарі полімерного плівкового матеріалу.

Проникність — це властивість полімерної упаковки або плівкового матеріалу, з якого вона виготовлена,

пропускати проникаючі речовини у вигляді газів, парів (пермеатів) або рідин (пенетратів) через гомогенний (або гетерогенний) пакувальний матеріал. У той же час процес проникності не включає переміщення проникаючих речовин через отвори, тріщини або інші дефекти упаковки (що розглядаються в основному при механізмі фазового перенесення).

Очевидно, що проникність здатна в істотній мірі вплинути на термін придатності упакованого продукту, так як цей продукт може як приєднувати, так і виділяти які-небудь компоненти, або піддаватися небажаним хімічним реакціям з молекулами проникаючих речовин. Також на склад упакованих продуктів здійснюють певний вплив процеси виділення вологи і діоксиду вуглецю (CO_2), поглинання вологи сухими продуктами або окислення чутливих до дії кисню продуктів. Тому всі вищевказані процеси кумулятивно впливають на термін придатності упакованого продукту.

Необхідно відзначити й процес міграції — передачі в упакований продукт речовин, що спочатку знаходяться в матеріалі полімерної плівкової упаковки. Типовими прикладами мігруючих речовин є залишкові мономерні, розчинники, залишкові каталізатори та добавки до полімерів. Процес міграції може негативно впливати на органолептичні якості упакованого продукту, а також на його токсикологічні характеристики. Це відбувається внаслідок того, що при цьому процесі може відбуватися поглинання (сорбція) небажаних компонентів з полімерних плівкових пакувальних матеріалів.

У полімерних пакувальних системах, поряд з проникністю і міграцією, також виділяють сорбцію — так зване «зникнення запаху», що являє собою процес поглинання пакувальним полімерним плівковим матеріалом компонентів упакованого продукту, які обумовлюють наявність запаху або офарблюючих сполук (т. зв. сорбатів).

При дослідженні термодинамічної рівноваги полімерної пакувальної системи виходять з того, що основною рушійною силою, яка спонукає молекули переміщатися всередині полімеру або переходити з полімеру в навколишню фазу і назад, є хімічний потенціал. За подобою того, як електричний потенціал батареї викликає переміщення електронів по провіднику, так і хімічний потенціал є рушійною силою фізичних і хімічних явищ, що відбуваються в полімерних системах.

5.2. Методика та засоби проведення експериментального дослідження. Для визначення швидкості проникності вологи плівкових матеріалів було використано водопоглинаючі властивості силікагеля, запакованого в пакети з даних матеріалів. Кількість вологи, що проникла крізь пакувальний матеріал та поглинулася силікагелем, визначалась ваговим методом за ГОСТ 16483.19-72.

Було досліджено такі пакувальні плівкові матеріали:

- поліетилен низької густини (ПЕНГ) товщиною 20 мкм;
- поліетилен високої густини (ПЕВГ) товщиною 25 мкм;
- поліпропілен (ПП) товщиною 20 мкм;
- співполімер поліетилену з вінілацетатом (СЕВА) товщиною 20 мкм.

З вказаних матеріалів формувались пакети з вкладеним всередину силікагелем, попередньо висушеним до нульової вологості. Подальші дослідження проводились в ексикаторі, на дно якого наливався насичений розчин соди, на вставку укладались пакети, кришка герметично

закривалась та здійснювалась витримка за температури 20 °С. Зразки періодично зважували з похибкою не більш ніж 0,001 г. Зміна маси пакета й визначає кількість вологи, що проникла крізь плівковий матеріал.

6. Результати дослідження

Згідно класичних канонів збереження енергії, зокрема принципу мінімуму потенційної енергії, будь-яка система прагне перейти в такий стан, при якому її потенційна енергія виявиться мінімальною. Відповідно до цього, речовини в природних умовах будуть прагнути переміщатися з області з більш високим хімічним потенціалом в область з більш низьким хімічним потенціалом. Іншими словами, пакувальна система прагне досягти стану стабільної термодинамічної рівноваги.

Шукане рівняння хімічного потенціалу має наступний вигляд [1]:

$$\mu_i = \mu_i^o + R \cdot T \cdot \ln(a_i), \quad (1)$$

де μ_i — хімічний потенціал речовини i ; μ_i^o — хімічний потенціал речовини i в стандартному стані; R — універсальна газова постійна; T — абсолютна температура, К; a_i — хімічна активність.

Хімічний потенціал речовини, а значить, і його хімічна активність a_i , визначаються щодо деякого стандарту або базового стану. Зазвичай для рідин або твердих матеріалів базовий стан вибирається як стан чистої речовини при розглянутій температурі. Величина хімічної активності a_i проникаючої речовини зазвичай пропорційна величині її концентрації і може бути представлена наступним чином:

$$a_i = \gamma \cdot c_i, \quad (2)$$

де c_i — концентрація речовини; γ — коефіцієнт активності.

При цьому у газовій фазі при атмосферному тиску або частковому вакуумі γ приблизно дорівнює 1. Таким чином, активність приблизно дорівнює концентрації: $a_i \approx c_i$.

У випадку газових фаз концентрація може бути виражена у вигляді парціального тиску p_i за законом ідеального газу Дальтона [1]:

$$p_i = c_i RT = \frac{n_i}{V} RT, \quad (3)$$

де n_i — кількість речовини (в молях); V — об'єм ідеального газу.

Такі вирази, (3), повністю відповідають ідеальному газу, тобто такого газу, в якому між молекулами не існує ніяких взаємодій. Більшість газів ведуть себе практично як ідеальні гази (якщо величина тиску p_i не надто висока). Таким чином, наведений вираз (3) досить добре підходить і для реальних газів. Досліджуючи процес розчинення у полімерних пакувальних системах, згідно з яким з'єднання (наприклад таке, як кисень) на молекулярному рівні змішується з ридиною (наприклад, такою, як вода) або твердим матеріалом (наприклад, таким як, полімер плівкового пакувального матеріалу), виходять з того, що у разі полімерних плівкових пакувальних матеріалів утворений розчин поводить себе як ідеальний, для якого коефіцієнт хімічної активності $a_i \approx 1$. Таким

чином, у всіх термодинамічних співвідношеннях хімічну активність a_i для полімерних плівкових пакувальних матеріалів можна замінити на концентрацію: $a_i \approx c_i$.

При цьому співвідношення між концентрацією речовини в рідкій (або твердій) фазі і концентрацією речовини c_i (або її парціальним тиском p_i) в газовій фазі виражається відомим законом Генрі [1] (рис. 2):

$$p_i = k \cdot c_i, \quad \text{або} \quad c_i = S_A \cdot p_i, \quad (4)$$

де S_c — коефіцієнт пропорційності, або коефіцієнт розчинності.

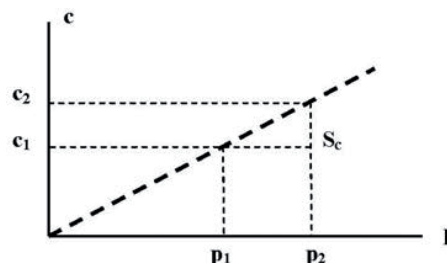


Рис. 2. Закон Генрі, що описує поведінку речовини при її розчиненні

Закон Генрі (4) точно описує поведінку ідеальних розчинів, проте його можна використовувати і для більшості реальних розчинів у разі їх низької концентрації. Зокрема, закон Генрі добре описує поведінку кисню O_2 і діоксиду вуглецю (CO_2) при тиску приблизно в 0,1 МПа, а також поведінку парів багатьох органічних сполук при їх низьких концентраціях [1]. Слід також зазначити, що коефіцієнт розчинності S_c передусім залежить від температури T .

Якщо між органічним розчинником і матеріалом полімерної плівкової упаковки спостерігається сильна взаємодія, то в цьому випадку може використовуватися рівняння Флорі-Хаггінса, в якому міститься параметр взаємодії χ , що залежить від характеру взаємодії між органічним розчинником і полімерним матеріалом.

Висше було зазначено, що уявлення про проникність через матеріал полімерної плівкової упаковки передбачає три стадії (рис. 1): 1 — розчинення проникаючої речовини на межі розділу плівкової полімерної упаковки; 2 — дифузія проникаючої речовини усередині полімерної плівки з області з більш високою концентрацією в область з більш низькою концентрацією; 3 — дифузія проникаючої речовини на протилежній межі розподілу плівкової полімерної упаковки.

Три вищевказані стадії завжди присутні в будь-якій пакувальній системі незалежно від того, чи відповідають значення D і S_c законам Фіка і Генрі, відповідно чи ні. Для опису процесу сорбції при високому тиску CO_2 в полімерних плівкових матеріалах, таких як поліетилентерефталат (ПЕТФ), може використовуватися рівняння Ленгмюра-Генрі, яке містить два параметри, що характеризують адсорбцію, а саме константу адсорбційної рівноваги і величину граничної адсорбції, відповідної повному заповненню поверхні мономолекулярним шаром адсорбата:

$$c = kp + \frac{C_H bp}{1 + bp}, \quad (5)$$

де C_H — постійна ємність Ленгмюра; b — константа спорідненості (адсорбційної рівноваги) Ленгмюра.

Така модель (5) використовується для склоподібних полімерів і при високому тиску проникаючих речовин. Отже, коефіцієнт проникності K_p можна виразити за наступним виразом:

$$K_p = kD_D + \frac{C'_H b D_H}{1 + b p}, \quad (6)$$

де D_D і D_H — відповідно коефіцієнти дифузії сукупностей законів Генрі і Ленгмюра відповідно.

Як було раніше сказано, полімерний плівковий матеріал з прийнятними бар'єрними властивостями володіє низькими значеннями об'єднаного коефіцієнта дифузії D і коефіцієнта розчинності S_c по відношенню до конкретної проникаючої речовини. При цьому бажано, щоб як коефіцієнт дифузії D , так і коефіцієнт розчинності S_c , мали низьке значення.

Коефіцієнт проникності K_p характеризує тільки певну конкретну пару «полімер — проникаюча речовина». При цьому полімерна плівкова структура може володіти хорошими бар'єрними властивостями по відношенню до однієї проникаючої речовини і середніми або навіть поганими бар'єрними властивостями — по відношенню до іншої проникаючої речовини.

Для задоволення різноманітних потреб тих галузей промисловості, які здійснюють виробництво пакувальних матеріалів, у даний час доступна велика кількість багат шарових полімерних структур з широким діапазоном бар'єрних характеристик [7–9, 17, 18]. Широко доступні також матеріали з чудовими бар'єрними властивостями, які можуть захистити упакований продукт від дії кисню, водяної пари або пари органічних сполук, а також структури з високими значеннями проникності K_p по відношенню до O_2 або CO_2 , які необхідні, наприклад, при виробництві упаковки з модифікованою газовою атмосферою [19–28].

Дослідження проникності плівкових матеріалів проводились в ексикаторі (рис. 3) за нормальних умов. Було прийнято припущення, що водопоглинаюча спроможність силікагеля дозволяє повністю поглинути вологу, яка дифундувала всередину пакета, підтримуючи всередині нього майже нульову вологість.

Залежності зміни маси силікагеля в пакетах із різних плівкових матеріалів у часі, що вимірювався в днях,

показані на рис. 4. З наведених на рис. 4 графіків витікає, що поглинаюча здатність силікагеля залишалась сталою на протязі 15–20 днів від початку експерименту. Менш щільна молекулярна структура ПЕНГ та особливо СЕВА спричиняють більшу спроможність до пропускання води, що може бути небажано для тривалого зберігання продукції в пакуваннях з даних матеріалів.

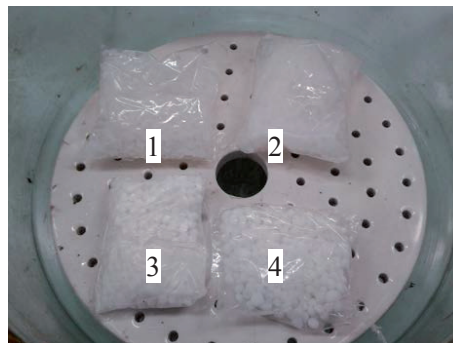


Рис. 3. Зразки досліджуваних плівкових матеріалів в ексикаторі: 1 — ПП; 2 — ПЕВГ; 3 — ПЕНГ; 4 — СЕВА

Найбільш важливими є значення приросту маси продукту в перші дні вимірювань, коли степінь поглинання силікагеля ще є майже сталою. З них можна отримати приведені значення коефіцієнтів проникності досліджуваних пакувальних плівкових матеріалів (у $г \cdot мм / мм^2$) за формулою:

$$K = \frac{\Delta m \cdot \delta}{S},$$

де Δm — приріст маси продукту, г; δ — товщина плівки, мм; S — площа поверхні плівки, мм.

Отримані значення зведено в табл. 1.

Таким чином, з отриманих у табл. 1 даних витікає, що найбільшу проникність за вологою мають СЕВА та ПЕНГ, а найменшу — ПП, що робить його найбільш придатним серед досліджуваних матеріалів, призначених для зберігання продукції, яка може взаємодіяти з вологою.

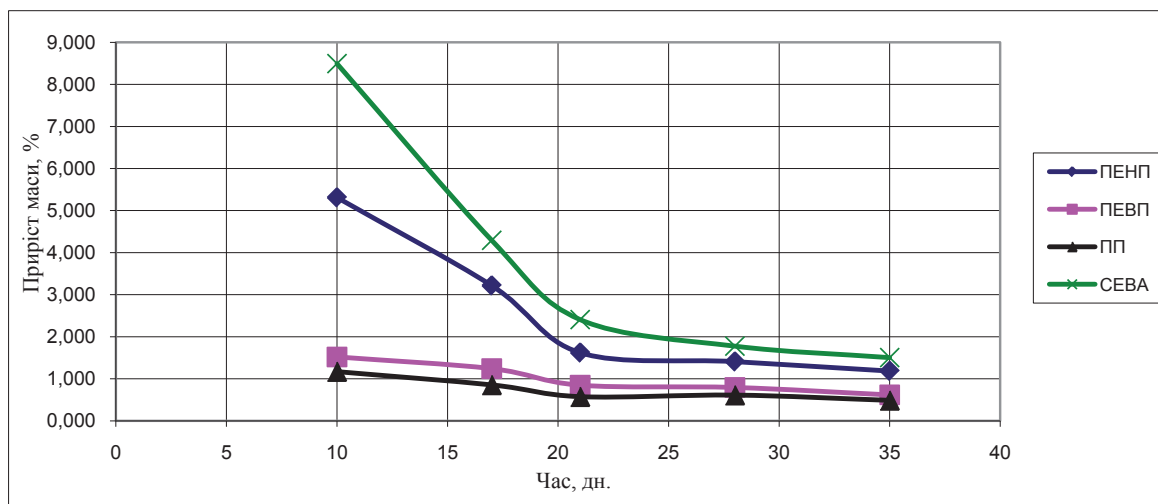


Рис. 4. Залежності зміни маси силікагеля в пакетах (γ %) із різних плівкових матеріалів у часі (в днях)

Таблиця 1

Значення коефіцієнтів проникності пакувальних плівкових матеріалів

Тип матеріалу	Коефіцієнт проникності, г·мм/мм ² ·10 ⁶
ПЕНГ	2,38
ПЕВГ	1,00
ПП	0,7
СЕВА	2,55

Наведена методика експериментальних досліджень є новою, вона не потребує дорогівартісної апаратури та придатна для дослідження бар'єрних властивостей різних пакувальних матеріалів та виробів. Проте внаслідок обмеженої поглинаючої здатності адсорбента вона дає не повністю достовірні результати динаміки поглинання за досить тривалих термінів, що перевищує, 15–20 днів. Напрями її вдосконалення полягають у використанні більш ефективного за поглинаючою здатністю адсорбенту, а також періодичним, наприклад, щотижневим, оновленням стандартно використовуваного для подібних досліджень адсорбенту у вигляді силікагелю.

7. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Серед сильних сторін даного дослідження варто виділити встановлення основних діючих чинників та експериментальні дослідження динаміки процесу проникнення речовин всередину упаковки в поєднанні з поглинаючою здатністю пакованого продукту. Запропонована методика експериментальних досліджень враховує вплив поглинаючої здатності пакованого продукту на швидкість просочення вологи всередину упаковки. Вона не потребує спеціалізованого обладнання та висококваліфікованого персоналу.

Weaknesses. Слабкою стороною даного дослідження є те, що внаслідок обмеженої поглинаючої здатності адсорбента воно дає не повністю достовірні результати динаміки поглинання за досить тривалих термінів, що перевищують 15–20 днів.

Opportunities. Напрями вдосконалення наведеного дослідження полягають у використанні більш ефективного за поглинаючою здатністю адсорбенту, а також періодичним, наприклад, щотижневим, оновленням стандартно використовуваного для подібних досліджень адсорбенту у вигляді силікагелю.

Threats. Недоліки результатів дослідження можуть полягати у тому, що дана методика та застосоване обладнання є спрощеними в порівнянні зі спеціалізованими, які досягають більшої достовірності, хоча й з більшими матеріальними та часовими витратами.

8. Висновки

1. Проаналізовано основні типи взаємодії упакованого продукту і упаковки, які можуть спостерігатися між матеріалом полімерної плівкової упаковки і упакованим харчовим продуктом. На цей час найбільш дослідженими механізмами проникності полімерних плівок, на базі яких здійснюється проектування їх бар'єрних властивостей, є фазове перенесення та активована дифузія. В рамках першого механізму досліджується перенесення дифундуючої речовини при незмінному її фазовому стані через наявні пори, мікротріщини, нещільності зварних

швів та капіляри плівкового пакувального матеріалу. В рамках механізму активованої дифузії дослідження проникності є більш складним та комплексним, так як розглядається сума послідовно протікаючих процесів. Серед даних процесів сорбція і розчинення газу чи пари в прикордонному шарі плівки, дифузія атомів (молекул) через шар полімерного плівкового матеріалу та десорбування і виділення газу чи пари зі зворотної сторони полімерної плівки. При цьому використання підходу до проектування пакувальних плівкових матеріалів з необхідними стійкими бар'єрними властивостями, заснованому на дослідженні процесів перенесення дифундуючої речовини, зумовлених активованою дифузією, дозволяє забезпечити надійне зберігання упакованого в таку упаковку харчового продукту без істотної зміни його споживчих властивостей протягом регламентованого строку його зберігання.

2. Проаналізовано основні чинники, які впливають на сорбційну і дифузійну поведінку матеріалу полімерної плівкової упаковки та її проникність. При проектуванні бар'єрних властивостей полімерних плівкових матеріалів, призначених для зберігання харчових продуктів, необхідно враховувати динаміку процесу проникнення речовин всередину упаковки. На дану динаміку, окрім комплексу фізико-хімічних властивостей полімерних плівкових матеріалів, впливає поглинаюча здатність пакованого продукту, яку необхідно періодично контролювати протягом часу. Відповідні залежності знаходяться суто експериментальним шляхом у кожному конкретному випадку.

3. Розроблено удосконалену методику експериментальних досліджень бар'єрних властивостей різних полімерних плівкових пакувальних матеріалів, призначених для довготривалого зберігання продуктів. Вона враховує вплив поглинаючої здатності пакованого продукту на швидкість просочення вологи всередину упаковки. Результати експериментальних досліджень бар'єрних властивостей різних полімерних плівкових пакувальних матеріалів показали, що найбільшу проникність по волозі мають матеріали СЕВА ($2,55 \cdot 10^{-6}$ г·мм/мм²) та ПЕНГ ($2,38 \cdot 10^{-6}$ г·мм/мм²), а найменшу — ПП ($7 \cdot 10^{-7}$ г·мм/мм²).

Література

- Selke, S. E. M. *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations* [Text] / S. E. M. Selke, J. D. Culter. — Ed. 3. — Munich: Carl Hanser Verlag, 2015. — 487 p. doi:10.3139/9783446437197
- Hanlon, J. *Handbook of Package Engineering* [Text] / J. Hanlon, R. Kelsey, H. Forcinio. — CRC Press, 1998. — 698 p. doi:10.1201/b18045
- Муравин, Я. Г. *Применение полимерных и комбинированных материалов для упаковывания пищевых продуктов* [Текст] / Я. Г. Муравин, М. Н. Толмачева, А. М. Додонов. — М.: Агропромиздат, 1985. — 205 с.
- Steele, R. *Understanding and Measuring the Shelf-Life of Food* [Text] / R. Steele. — Elsevier, 2004. — 448 p. doi:10.1016/b978-1-85573-732-7.50002-0
- Крыжановский, В. К. *Производство изделий из полимерных материалов* [Текст] / В. К. Крыжановский, М. Л. Кербер, В. В. Бурлов, А. Д. Панيماتченко. — СПб.: Профессия, 2004. — 464 с.
- Гуль, В. Е. *Полимерные пленочные материалы* [Текст] / под ред. В. Е. Гуля. — М.: Химия, 1976. — 248 с.
- Голуб, О. В. *Упаковка и хранение пищевых продуктов* [Текст]: учеб. / О. В. Голуб, С. Б. Васильева. — Кемерово: КТИПП, 2005. — 148 с.

8. Самойлов, В. Я. Технология и оборудование упаковочных материалов [Текст]: учеб. / В. Я. Самойлов, В. В. Остапчук, И. М. Тараненко. — Х.: НАУ им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», 2012. — 71 с.
9. Ефремов, Н. Ф. Технология упаковочного производства [Текст]: учеб. / Н. Ф. Ефремов, М. Г. Колесниченко. — М.: МГУП, 2011. — 350 с.
10. Jovanovic, S. Development directions of packaging made from polymer materials [Text] / S. Jovanovic, J. V. Dzunuzovic // Hemijska industrija. — 2011. — Vol. 65, № 6. — P. 621–635. doi:10.2298/hemind111018087j
11. Siracusa, V. Food Packaging Permeability Behaviour: A Report [Text] / V. Siracusa // International Journal of Polymer Science. — 2012. — Vol. 2012. — P. 1–11. doi:10.1155/2012/302029
12. Suput, D. Z. Characteristics of meat packaging materials and their environmental suitability assessment [Text] / D. Suput, V. Lazic, L. Levic, N. Krkic, V. Tomovic, L. Pezo // Chemical Industry. — 2013. — Vol. 67, № 4. — P. 615–620. doi:10.2298/hemind120907104s
13. Atmani, R. Study of the Profile Concentration of a Chemical Through a Sandwich Packaging [Text] / R. Atmani, M. El Kouali, M. Talbi, A. El Brouzi, F. Ouzidan // Oriental Journal of Chemistry. — 2015. — Vol. 31, № 3. — P. 1659–1662. doi:10.13005/ojc/310344
14. Schmid, M. Properties of Whey-Protein-Coated Films and Laminates as Novel Recyclable Food Packaging Materials with Excellent Barrier Properties [Text] / M. Schmid, K. Dallmann, E. Bugnicourt, D. Cordoni, F. Wild, A. Lazzeri, K. Noller // International Journal of Polymer Science. — 2012. — Vol. 2012. — P. 1–7. doi:10.1155/2012/562381
15. Schmid, M. Water Repellence and Oxygen and Water Vapor Barrier of PVOH-Coated Substrates before and after Surface Esterification [Text] / M. Schmid, S. Sangerlaub, O. Miesbauer, V. Jost, J. Werthan, C. Stinga, D. Samain, C. Stramm, K. Noller, K. Muller // Polymers. — 2014. — Vol. 6, № 11. — P. 2764–2783. doi:10.3390/polym6112764
16. Buntinx, M. Evaluation of the Thickness and Oxygen Transmission Rate before and after Thermoforming Mono- and Multi-layer Sheets into Trays with Variable Depth [Text] / M. Buntinx, G. Willems, G. Knockaert, D. Adons, J. Yperman, R. Carleer, R. Peeters // Polymers. — 2014. — Vol. 6, № 12. — P. 3019–3043. doi:10.3390/polym6123019
17. Колосов, О. С. Технология пакувального виробництва [Текст]: навч. посібн. / О. С. Колосов; НТУУ «КПІ». — К.: ВПК «Політехніка», 2015. — 247 с.
18. Колосов, О. С. Технологія зберігання харчової продукції: неупакованої та упакованої із застосуванням полімерних плівкових матеріалів [Текст]: навч. посібн. / О. С. Колосов; НТУУ «КПІ». — К.: ВПК «Політехніка», 2015. — 179 с.
19. Колосов, О. С. Проектування пакувальних полімерних плівкових матеріалів з необхідними бар'єрними властивостями [Текст] / О. С. Колосов, Д. Е. Сідоров, С. В. Малецький // Вісник НТУУ «КПІ». Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». — 2016. — № 1 (15). — С. 15–20.
20. Harper, C. A. Handbook of Plastic Films [Text] / by ed. C. A. Harper. — John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 743 p. doi:10.1002/0471786586
21. Massey, L. K. Permeability Properties of Plastics and Elastomers [Text] / L. K. Massey. — NY: Plastics Design Library, 2003. — 601 p. doi:10.1016/b978-1-884207-97-6.50103-0
22. Knoll, W. Functional Polymer Films [Text] / by eds. W. Knoll, R. C. Advincula. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. — 1080 p. doi:10.1002/9783527638482
23. Wagner, J. R. Jr. Multilayer Flexible Packaging [Text] / J. R. Jr. Wagner. — Elsevier, 2010. — 258 p. doi:10.1016/b978-0-8155-2021-4.10019-x
24. Briston, J. H. Plastics Films [Text] / J. H. Briston, L. L. Katan. — Ed. 3. — Longman Scientific & Technical, 1988. — 1050 p.
25. Risch, S. Migration of Toxicants and Odoractive Substances from Flexible Packaging Materials to Food [Text] / S. Risch // Journal of Food Technology. — 2000. — № 7. — P. 95–102.
26. Choudhry, M. S. Evaluation of migrational behaviour of plastic food-contact materials: a comparison of methods [Text] / M. S. Choudhry, F. Lox, A. Buekens, P. Decroly // Packaging Technology and Science. — 1998. — Vol. 11, № 6. — P. 275–283. doi:10.1002/(sici)1099-1522(199811/12)11:6<275::aid-pts441>3.0.co;2-r
27. De Abreu, D. A. P. Mass transport studies of different additives in polyamide and exfoliated nanocomposite polyamide films for food industry [Text] / D. A. P. de Abreu, J. M. Cruz, I. Angulo, P. P. Losada // Packaging Technology and Science. — 2009. — Vol. 23, № 2. — P. 59–68. doi:10.1002/pts.879
28. Baner, A. L. Preservation of quality through packaging [Text] / A. L. Baner, O. Piringer // Plastic Packaging Materials for Food. — Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. — P. 1–8. doi:10.1002/9783527613281.ch01

ИССЛЕДОВАНИЕ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ УПАКОВОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены особенности стационарного процесса диффузии по толщине полимерного пленочного упаковочного материала и механизма «растворение — диффузия». Описаны результаты экспериментальных исследований барьерных свойств по отношению к проницаемости газов и газовых смесей различных непористых полимерных пленочных упаковочных материалов, предназначенных для длительного хранения продуктов. Исследована динамика процесса проникновения влаги внутрь полимерной пленочной упаковки.

Ключевые слова: полимерная упаковка, влагопроницаемость, диффузия, барьерные свойства, массообмен.

Колосов Олександр Євгенович, доктор технічних наук, професор, старший науковий співробітник, академік Академії наук вищої освіти України, патентний повірений України, кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Україна, e-mail: a-kolosov@ukr.net.

Сокольський Олександр Леонідович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Україна, e-mail: sokolkiev@ukr.net.

Малецький Сергій Віталійович, кафедра хімічного, полімерного та силікатного машинобудування, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Україна.

Колосов Александр Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, старший научный сотрудник, академик Академии наук высшего образования Украины, патентный поверенный Украины, кафедра химического, полимерного и силикатного машиностроения, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Украина.

Сокольский Александр Леонидович, кандидат технических наук, доцент, кафедра химического, полимерного и силикатного машиностроения, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Украина.

Малецкий Сергей Витальевич, кафедра химического, полимерного и силикатного машиностроения, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», Украина.

Kolosov Oleksandr, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: a-kolosov@ukr.net.

Sokolskiy Aleksandr, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: sokolkiev@ukr.net.

Maletskiy Sergiy, National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine