

КОЛОСОВ О. Є., д.т.н., проф.; СІДОРОВ Д. Е., к.т.н., доц.; МАЛЕЦЬКИЙ С. В., магістрант  
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

## ПРОЕКТУВАННЯ ПАКУВАЛЬНИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ БАР'ЄРНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

*Описано базові вимоги до полімерного плівкового пакувального матеріалу, призначеного для довготривалого зберігання харчових продуктів. Проаналізовано основні типи взаємодій упакованого продукту і пакування. Вказано, що простіше ізолювати внутрішній простір полімерного плівкового пакування від навколишнього середовища. При цьому з ізольованого простору пакування можна видалити повітря, зокрема, вакуумуванням, або замінити його інертним газом чи сумішшю. Зазначено, що проникність газів і газових сумішей крізь непористу полімерну плівку розглядають у рамках механізму «розчинення – дифузія». При цьому уявлення про проникність передбачає три стадії: розчинення проникної речовини на межі поділу; дифузія речовини в полімерній плівці в бік меншої її концентрації; десорбція проникної речовини на протилежній межі поділу. Одержані результати можуть бути використані для проектування пакувальних плівкових матеріалів із бар'єрними властивостями.*

**Ключові слова:** проектування, пакування, полімер, плівка, сорбція, дифузія, проникність.

© Колосов О. Є., Сідоров Д. Е., Малецький С. В., 2016.

**Постановка проблеми.** Ідеальний пакувальний матеріал, окрім звичайних функцій (утримання і запобігання пошкоджень), має забезпечувати інертність і бар'єрні властивості для ізолювання упакованого продукту від навколишнього середовища [1–2]. В ідеальному випадку не спостерігається обміну молекулами між пакувальним матеріалом, навколишнім середовищем і вмістом пакування. Але, попри те, що деякі матеріали є майже повністю інертними, наприклад, скло, однак за певних умов навіть із них можуть бути вилучені йони. Не є повністю інертним і металеве пакування, що може бути зруйноване в певних розчинниках. Крізь металеву і скляну упаковку може також дифундувати водень.

Полімерні пакувальні матеріали є менш інертними, аніж метал і скло [1, 3]. При цьому вони є відносно проникними для газів. Обмін речовин між упакованим продуктом і пакувальним матеріалом, а також здатність матеріалу полімерної плівкової упаковки переносити речовини між навколишнім середовищем і продуктом істотно обмежують термін придатності останнього [4]. Ці взаємодії пакування з навколишнім середовищем та упакованим продуктом потребують більш детального розгляду.

**Метою** статті є визначення вимог до полімерного плівкового пакувального матеріалу, взаємодій упакованого продукту й пакування, а також чинників впливу на проникність матеріалу пакування.

**Базові вимоги до полімерного плівкового пакувального матеріалу.** Сучасне полімерне пакування є ефективним засобом, що створює навколо упакованих продуктів штучне середовище для збільшення термінів їхнього зберігання. Штучне середовище в пакуванні можна отримати, використовуючи інноваційні матеріали, що вибірково пропускають певні гази й пару. Окрім цього, в пакуванні можуть бути розміщені речовини для модифікації внутрішньої атмосфери (поглиначі кисню, етилену, поглиначі або продукувачі вуглекислого газу, етанолу тощо). Ці добавки можуть бути введені також в упаковуваний продукт чи пакувальний матеріал перед їхнім суміщенням в пакуванні [1–5].

Однак найбільш простим і поширеним рішенням у цьому випадку є ізолювання внутрішнього простору полімерного плівкового пакування. З ізольованого простору можна видалити повітря (наприклад, вакуумуванням) або замінити його інертним газом чи газовою сумішшю.

Із моменту утворення модифікованої газової атмосфери в пакуванні відразу ж відбувається зміння її складу. Це відбувається внаслідок біохімічних процесів в упакованому продукті та взаємного проникнення газів, що містяться в пакуванні і ззовні, крізь стінки пакування, нещільності й мікроотвори в зварних і клеєних швах. Швидкість цих процесів залежить від різниці концентрацій газів у пакуванні і навколишньому середовищі. Щоб запобігти швидкій зміні складу атмосфери в пакуванні, плівковий матеріал, залежно від призначення, повинен мати ті чи інші бар'єрні властивості, а також бути здатним підтримувати їх протягом визначеного часу [1–5].

Стосовно пакування бар'єр означає протидію переходу, зокрема: кисню (в пакування); водяної пари (в- і з пакування); ароматичних речовин (в- і з пакування); світла (в пакування); інертних газів (з пакування).

У загальному вигляді полімерний плівковий матеріал повинен бути: максимально волого- й кисненепроникним, непроникним до інертних газів ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  тощо), щоб зберігати модифіковану газову атмосферу в пакуванні; світлонепроникним, щоб не ініціювати біологічні процеси в харчових продуктах; непроникним до пари ароматичних речовин, перешкоджаючи зміні властивостей продукту та адсорбування ними сторонніх запахів. Окрім цього, надання плівкам бар'єрних властивостей має бути економічно обґрунтованим, виходячи з типу і властивостей упакованого продукту, умов і тривалості його зберігання [4].

Здатність полімерного пакування або плівкового матеріалу, з якого воно виготовлене, пропускати рідини, пари або газів, визначається *проникністю*. Проникність газів і газових сумішей через непористу плівкову полімерну упаковку розглядають у рамках механізму «розчинення – дифузія».

Фізичні та математичні моделі механізму переміщення дифундуючої речовини розроблені із залученням понять вільного (незайнятого) об'єму полімеру, статистичної механіки, рівноважної і нерівноважної термодинаміки, енергетичних, структурних та інших параметрів [1–5]. Проте розробка вищезгаданих моделей ускладнюється тим, що спостерігаються суттєві відмінності в газоперенесенні крізь полімерну плівку, сформовану на основі різних полімерів. Додаткові труднощі виникають у разі пластифікації полімеру проникною речовиною, його набухання та часткової кристалізації тощо.

Дотепер досить повно описані два основних механізми проникності полімерних плівок, а саме *фазового перенесення та активованої дифузії*.

Під час *фазового перенесення* потік дифундуючої речовини проходить крізь пори, мікротріщини, капіляри плівкового пакувального матеріалу, нещільності зварних швів, не змінюючи фазового стану. Для цього розмір наявних мікростворів має перевищувати розмір молекул проникної речовини. Так, наприклад, фазове перенесення може мати місце в двовісноорієнтованій поліпропіленовій плівці (BOPP), високонаповненому поліетилені, перфорованих плівках, а також у негерметично завареному чи склеєному пакуванні [5, 6].

Для виявлення негерметичності полімерного плівкового пакування використовують різні методи, найпростіший з яких – виявлення протікання під шаром води у вакуумній камері. Окрім цього, використовують прилади, що вимірюють у пакуванні зі зміненою атмосферою й вакуумному пакуванні концентрацію газів і парів.

Під час перенесення речовини, обумовленому *активованою дифузією*, проникнення розглядають як послідовні процеси: 1) сорбції й розчинення газу (пари) в граничному (внутрішньому) шарі плівки; 2) дифузії молекул крізь шар полімерного плівкового матеріалу; 3) десорбування й виділення газу (пари) зі зворотного (зовнішнього) боку плівки [1].

Проникність полімерних плівкових матеріалів залежить від їх фізичних і хімічних властивостей (хімічного складу, природи й кількості функціональних груп, орієнтування, ступеня кристалічності, температури склування, енергії когезії, вільного об'єму, температури, вологості), а також *температури, тиску й концентрації* проникної речовини. Ці умови під час тестування плівок зазвичай стандартизують.

**Фізико-хімічні основи взаємодії упакованого продукту й полімерного плівкового пакування.** Вище було зазначено, що під час активованої дифузії молекули газів, парів та інших низькомолекулярних речовин можуть розчинятися в полімерній плівці, дифундувати крізь неї, а потім передаватися упакованому продукту. При цьому швидкість процесів залежатиме від хімічної й фізичної структури полімеру, а також природи дифундуючих молекул [1].

Рушійною силою перенесення молекул є різниця в їхній *хімічній активності*. Якщо речовина не може проникати в пакування, воно може забезпечити чудові бар'єрні властивості.

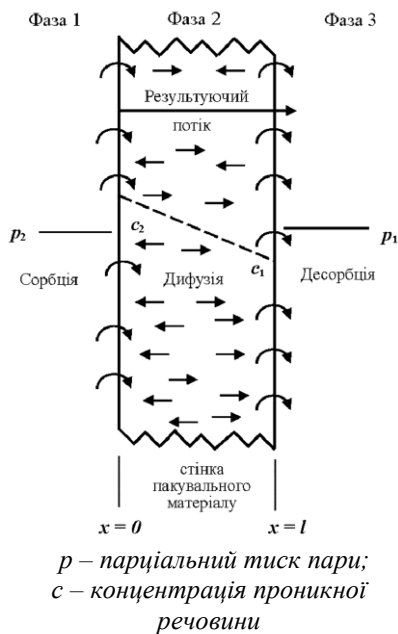
Здатність речовини проникати крізь матеріал пакування значною мірою залежить від *вільного об'єму* полімерів, з яких виготовлено цей матеріал. Вільний об'єм – це незайнятий молекулами полімеру простір, тобто порожнечі між молекулами полімеру або між їхніми сегментами. При цьому *фізична структура полімеру* і його температура є важливими параметрами, що визначають об'єм вільного простору в матеріалі.

**Таблиця 1 – Типові температури склування полімерів [1]**

Полімер	$T_{ст}$ , °C
PE	від -110 до -25
PVdC	0...2
PP	5
PA 6	50
EVON	60
PET	70
PVC	90

Важливим параметром є також температура склування  $T_{ст}$ , за якої полімер переходить під час охолодження з високоеластичного чи в'язкотекучого в склоподібний стан (табл. 1). За деякими винятками, найбільш низький рівень проникності характерний для полімерів, що перебувають у склоподібному стані.

Молекулярні взаємодії в пакувальних системах розпочинаються з моменту контакту пакування і вмісту й тривають протягом терміну придатності останнього. Водночас, вони охоплюють зміни в упакованому продукті, на які впливають процеси, що відбуваються в пакувальному матеріалі. Ці взаємодії обумовлені: проникністю, сорбцією й міграцією [1].



**Рис. 1 – Масообмінні процеси в полімерному плівковому пакувальному матеріалі [1]**

коefficient активності. Оскільки в газовій фазі  $\gamma \approx 1$ , то  $a_i \approx c_i$ . При цьому концентрацію виражають у вигляді парціального тиску  $p_i = c_i RT = n_i/V RT$ , де  $n_i$  – кількість речовини;  $V$  – об'єм газу.

Для полімерних плівкових пакувальних матеріалів також вважають, що  $a_i \approx c_i$ . При цьому співвідношення між концентраціями речовини в рідкій (чи твердій) і газовій фазах (її парціальним тиском), за законом Генрі,  $c_i = S_c p_i$ , де  $S_c$  – коефіцієнт пропорційності (коефіцієнт розчинності), що, передусім, залежить від температури. Закон Генрі використовують для опису поведінки більшості реальних розчинів за невисокої концентрації, наприклад кисню  $O_2$  і двооксиду вуглецю  $CO_2$  за тиску 0,1 МПа, а також пари багатьох органічних сполук.

Якщо ж між органічним розчинником і матеріалом полімерної плівки спостерігається сильна взаємодія, то її описують рівнянням Флорі-Хаггінса.

**Особливості дифузії у багатофазній пакувальній плівковій системі.** Для ізотропного матеріалу дифузії в одному напрямі (спостерігається в більшості пакувальних систем) описує *перший закон Фіка*:  $J = -D \partial c / \partial x$ , де  $J$  і  $c$  – потік і концентрація проникної речовини;  $x$  – відстань (у напрямі дифузії);  $D$  – коефіцієнт дифузії проникної речовини, що залежить від температури й концентрації.

Перший закон Фіка дозволяє обчислити *швидкість* дифузії, коли коефіцієнт дифузії є сталим, а концентрація проникної речовини залежить лише від обраної точки в матеріалі. Якщо ж концентрація залежить ще й від часу  $t$ , то дифузії описує *другий закон Фіка*  $\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2$ . При цьому вважають: якщо концентрація проникної речовини є низькою (типовий випадок застосування полімерних пакувань), коефіцієнт дифузії не залежить від неї й від процесів релаксації матеріалу полімеру.

Розглянемо полімерну плівку завтовшки  $l$ , що контактує з обох боків із проникною речовиною (див. рис. 1). Коли  $x = 0$ , концентрація проникної речовини  $c = c_2$ , коли  $x = l$ ,  $c = c_1$ . Тоді потік проникної речовини крізь будь-який поперечний переріз  $J = D(c_2 - c_1)/l$ , або, за законом Генрі,  $J = DS_c(p_2 - p_1)/l$ . Оскільки потік визначається кількістю  $q$  проникної речовини, переміщеної крізь одиницю площі поверхні  $A_0$  протягом часу  $t$ , то  $K_p = DS_c = ql/(A_0 t \Delta p)$ , де  $\Delta p = p_2 - p_1$ ;  $K_p = DS_c$  – коефіцієнт проникності, що є індикатором бар'єрних характеристик матеріалу полімерного плівкового пакування відносно розглянутої проникної речовини. Окрім коефіцієнта  $K_p$ , бар'єрні характеристики полімерних плівок описують також швидкість передачі газу  $GTR = q/(A_0 t)$  (gass transmission rate) й паропроникністю  $WVTR$  (water vapor transmission rate).

Стадії розчинення (сорбції) речовини поверхнею плівки, дифузії в ній і десорбції на протилежному боці присутні в будь-якій пакувальній системі незалежно від того, чи відповідають  $D$  і  $S_c$  законам Фіка й Генрі. Однак для опису сорбції за високого тиску та в склоподібних полімерах застосовують інші рівняння, наприклад Ленгмюра–Генрі  $c = kp + C'_n bp/(1 + bp)$ , де  $C'_n$  – константа Ленгмюра;  $b$  – константа адсорбційної рівноваги.

**Проникність** – це властивість полімерного пакування чи плівкового матеріалу, з якого воно виготовлено, пропускати речовини у вигляді газів, пари чи рідин. Процес проникності не охоплює переміщення крізь отвори, тріщини чи інші дефекти пакування. Вочевидь, проникність здатна істотно вплинути на термін придатності вмісту пакування. **Міграція** – це передача вмісту пакування сполук, що спочатку перебувають у полімерній плівці. Типовими прикладами таких сполук є залишкові мономери, розчинники, залишкові каталізatori й добавки. Міграція негативно впливає на органолептичні якості й токсикологічні характеристики вмісту пакування. **Сорбція** – це поглинання пакувальним полімерним плівковим матеріалом компонентів вмісту пакування.

Вважають, що коефіцієнти дифузії й сорбції є основними параметрами, що визначають масоперенесення в полімерних плівкових пакувальних системах (рис. 1).

Рушійною силою, що спонукає молекули рухатися в полімері, переходити з нього в навколишню фазу і в зворотньому напрямі є різниця *хімічних потенціалів*. Речовини будуть мігрувати з області з вищим в область із нижчим хімічним потенціалом, прагнучи досягти стабільної термодинамічної рівноваги.

Хімічний потенціал речовини  $i$   $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ , де  $\mu_i^0$  – нормальний хімічний потенціал;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – абсолютна температура;  $a_i$  – хімічна активність, що зазвичай є пропорційною концентрації проникної величини:  $a_i = \gamma c_i$ , де  $\gamma$  –

Як було зазначено вище, прийнятні бар'єрні властивості забезпечують невисокі  $D$  і  $S_c$  відносно конкретної проникної речовини. При цьому плівкова структура може мати добрі бар'єрні властивості відносно одної речовини й погані відносно іншої.

Щоб задовольнити потреби промисловості пакувальних матеріалів, розроблено велику кількість багатшарових полімерних структур із широким діапазоном бар'єрних характеристик [7–11]. Доступними є також матеріали, що захищають упакований продукт від дії кисню, водяної пари, пари органічних сполук, а також структури з високою проникністю до кисню й двооксиду вуглецю, необхідні, наприклад, для виробництва паковань із модифікованою газовою атмосферою.

**Висновки.** Описано базові вимоги до полімерного плівкового пакувального матеріалу, призначеного для довготривалого зберігання харчових продуктів. Проаналізовано основні типи взаємодій упакованого продукту і пакування. Зазначено, що проникність газів і газових сумішей крізь полімерну плівку розглядають у рамках механізму «розчинення – дифузія». При цьому уявлення про проникність передбачає три стадії: розчинення проникної речовини на межі поділу; дифузія речовини в полімерній плівці в бік меншої її концентрації; десорбція проникної речовини на протилежній межі поділу. Одержані результати можуть бути використані для проектування пакувальних плівкових матеріалів із бар'єрними властивостями.

#### Список використаної літератури

1. *Зелке С.* Пластиковая упаковка / С. Зелке, Д. Кутлер, Р. Хернандес. – СПб : Профессия, 2011. – 560 с.
2. *Хэнлон Дж.* Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение / Дж. Ф. Хэнлон, Р. Дж. Келси, Х. Е. Форсинио. – СПб : Профессия, – 2004. – 632 с.
3. *Муравин Я. Г.* Применение полимерных и комбинированных материалов для упаковывания пищевых продуктов / Я. Г. Муравин, М. Н. Толмачева, А. М. Додонов. – М. : Агропромиздат, 1985. – 205 с.
4. *Стеле Р.* Срок годности пищевых продуктов: расчет и испытание / Р. Стеле. – СПб : Профессия, 2006. – 480 с.
5. Производство изделий из полимерных материалов / В. К. Крыжановский, М. Л. Кербер, В. В. Бурлов, А. Д. Паниматченко. – СПб : Профессия, 2004. – 464 с.
6. Полимерные пленочные материалы / под ред. В. Е. Гуля. – М. : Химия, 1976. – 248 с.
7. *Голуб О. В.* Упаковка и хранение пищевых продуктов / О. В. Голуб, С. Б. Васильева. – Кемерово : КТИПП, 2005. – 148 с.
8. *Самойлов В. Я.* Технология и оборудование упаковочных материалов / В. Я. Самойлов, В. В. Остапчук, И. М. Тараненко. – Х. : ХАИ, 2012. – 71 с.
9. *Ефремов Н. Ф.* Технология упаковочного производства / Н. Ф. Ефремов, М. Г. Колесниченко. – М. : МГУП, 2011. – 350 с.
10. *Колосов О. Є.* Технологія пакувального виробництва / О. Є. Колосов. – К. : Політехніка, 2015. – 247 с.
11. *Колосов О. Є.* Технологія зберігання харчової продукції: неупакованої та упакованої із застосуванням полімерних плівкових матеріалів / О. Є. Колосов. – К. : Політехніка, 2015. – 179 с.

Надійшла до редакції 14.12.2015