

СТРУКТУРА ТА КИСНЕПРОНИКНІСТЬ ПОЛІЕТИЛЕНОВИХ ПЛІВОК ДЛЯ ТИМЧАСОВОГО ЗБЕРІГАННЯ ПРОДУКТІВ

Проведено дослідження структури поверхні та киснепроникності поліетиленових плівок. Встановлено залежність дифузійних властивостей від кількості модифікаторів, доданих для підвищення споживчих властивостей полімерного матеріалу.

Ключові слова: полімери, поліетиленові плівки, киснепроникність, структура

N.S. MYKYTIV, N.I. DOMANTSEVICH, B.P. YATSYSHYN

Lviv commercial academy

STRUCTURE AND OXYGENE PERMEABILITY OF POLYETHYLENE FILMS FOR FOOD PACKAGING

Abstract. The investigations of structure and oxygene permeability of polyethylene films are spent. The dependence of diffusive properties depending on an amount

Keywords: polymer, polyethylene films, oxygene permeability, structure

Постановка задачі. Використання полімерних плівкових матеріалів для потреб харчової промисловості пов'язане, в основному, із пакуванням та зберіганням продукції. Відповідно, характеристики та властивості таких матеріалів не повинні вносити забруднень у продукцію, повинні забезпечувати достатньо високу механічну міцність пакування та його естетичні характеристики, а при використанні продукції – утилізацію із подальшим рециклінгом. Основними пакувальними полімерними матеріалами є поліетилен, поліпропілен та поліетилентерефталат потреба у використанні яких визначається характеристиками та термінами зберігання продовольчої продукції [1– 3].

Аналіз досліджень і публікацій. Експериментальні дані по киснепроникності у плівкових поліетиленових матеріалах, що отримані в різних дослідниках, мають незначний розкид [4 – 7]. В основному це пов'язано з використанням різних методів досліджень дифузійних характеристик та і з відмінними вихідними фізичними та хімічними характеристиками зразків. Перенесення низькомолекулярних речовин в полімерах визначається гнучкістю та своєрідним характером теплових рухів ланцюгових молекул матриці, зміною симетрії молекул полімеру, підвищенням щільності, утворенням додаткових зв'язків, формуванням складчастих та спіральних структур. Показник проникності полімерної плівки також залежний від ступеню дисперсності полімеру за наявності низькомолекулярних фракцій, від форми ланцюга макромолекул: збільшення числа бокових груп, розгалужень і відхилень ланцюга від прямолінійності збільшує, у більшості випадків, проникність. Швидкість дифузійного перенесення зменшувалась з посиленням міжмолекулярної взаємодії, ступеню кристалічності й орієнтації, що зумовлювало зростання щільності упаковки. Використання різних видів наповнювачів, барвників, пластифікаторів, електромагнітних полів та іонізуючих випромінювань значно змінюють дифузійні характеристики матеріалів [8, 9]. Розвитку проблеми присвячені наукові праці таких вчених як Рейтлінгера С. А., Генеля С. В., Гуля В. Е., Аксіментьєвої О. І., Ухарцевої І. Ю., Паулі А. С., Галіца К., Дунгана Т. В. та інших. Незважаючи на велику кількість різнопланових і масштабних досліджень, вітчизняних і зарубіжних науковців з питань перебігу дифузійних процесів у полімерних матеріалах, подальшого та докладнішого вивчення вимагають питання потребують питання вивчення газопроникності у модифікованих поліетиленових матеріалах.

Метою досліджень було вивчення дифузійних процесів у поліетиленових плівкових матеріалах при їх модифікації різними органічними і неорганічними наповнювачами.

Виклад основного матеріалу. Матрицею об'єкту досліджень вибрано полімерну основу – поліетилен низької густини (70 – 80 ваг. %), для виготовлення якого використовували гранулят (LDPE 15803-020 та LLDPE) вітчизняного та закордонного виробництва (Азербайджан, Росія, Південна Корея) для виготовлення плівкових виробів. Як добавки використовували – органічні (казеїн – до 9 ваг. %), мінеральні (до 25 ваг. % – Кредолен) та змішані (до 30 ваг. % – Vatrol 210) наповнювачі. Для забезпечення технічних параметрів виробництва у склад шихти вводили до 1 ваг. % добавки для ковзкості типу “сліп” на основі олеаміду, введення якого до складу полімерної композиції знижувало коефіцієнт тертя, додавало додатковий блиск продукції та полегшувало знімання виробу з форми. При необхідності забезпечення кольорових характеристик виробу використовували незначну кількість (до 4,5 ваг. %) барвників.

Зразки плівок виготовляли на промисловому рукавно-плівковому агрегаті типу ЛРП. Товщина полімерних плівок вимірювалась за допомогою приладу МИР-12.

Киснепроникність визначали за зміною сили струму датчиків кисневої деполяризації або по зміні термо-е.р.с. плівкової терморпарі, які були поміщені під полімерні плівки [4, 10– 12]. Датчик кисневої деполяризації являє собою два електроди – вугільний і цинковий – між якими прокладений шар фільтрувального паперу, просоченого 1 н. розчином хлористого амонію. Датчик вкладали в пакет із досліджуваного матеріалу визначеної товщини. Площа пакету складала 50x100 мм².

Для вимірювання початкових етапів процесу киснепроникності за умови повної відсутності вологи у місці вимірювання використовувались термоелементи на основі рідкісноземельних металів та напівпровідників, що характеризувались підвищеною чутливістю до процесів фізичної сорбції кисню. Датчик використовували для визначення кількості шарів адсорбованого кисню на поверхні елемента або подібного до нього за хімічними властивостями та структурою поверхні виробу по попередньо визначеній характеристиці залежності термо-е.р.с. від кількості конденсованих моношарів газу. Зміни коефіцієнта термо-е.р.с. по відношенню до кількості моношарів кисню на поверхні термоелемента, досягають значень $\Delta S/n \leq 4 - 8$ мкВ при 273.

Показник киснепроникності плівок визначали за 6 добової витримки, керуючись зміною струму датчика кисневої деполяризації. Згідно результатів вимірювань початкова киснепроникність вихідних немодифікованих плівок більша порівняно із плівками з додатками (рис. 1).

Наповнювачі значно зменшують початкову киснепроникність матеріалів. Однак динаміка змін показника киснепроникності плівок з мінеральними додатками значно вища, що вказує зростання активності деструкційних процесів з часом. У плівках з додатками органічних наповнювачів (казеїну) такої тенденції не спостерігається. Збільшення товщини плівки приводить до зниження дифузійного перенесення через матеріал у 1,2-1,4 рази – від $P = 1,3515 \cdot 10^{-16} \frac{m^3 \cdot m}{m^2 \cdot c \cdot Pa}$ для вихідного поліетиленового плівкового матеріалу товщиною $h = 50$ мкм

до $P = 1,0109 \cdot 10^{-16} \frac{m^3 \cdot m}{m^2 \cdot c \cdot Pa}$ поліетиленового плівкового матеріалу товщиною $h = 150$ мкм. Часова стабільність показників киснепроникності товстіших матеріалів також вища.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями поверхні зразків встановлено незначну дефектність поверхні вихідних зразків, що пов'язується з технологією їх виготовлення (рис. 2). На поверхні формуються початкові центри кристалізації. Загальна кристалічність вихідного зразку незначна, що сприяє дифузії кисню через поверхню.

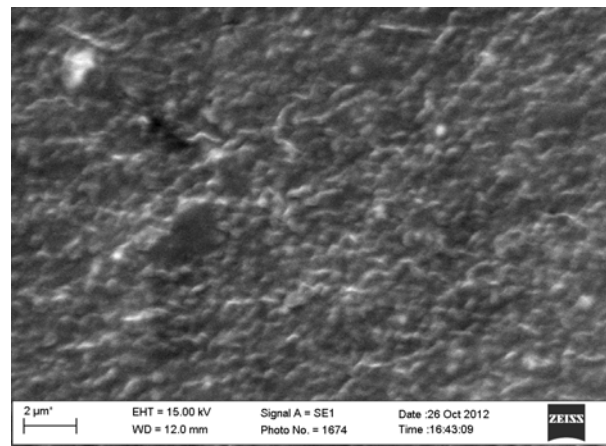
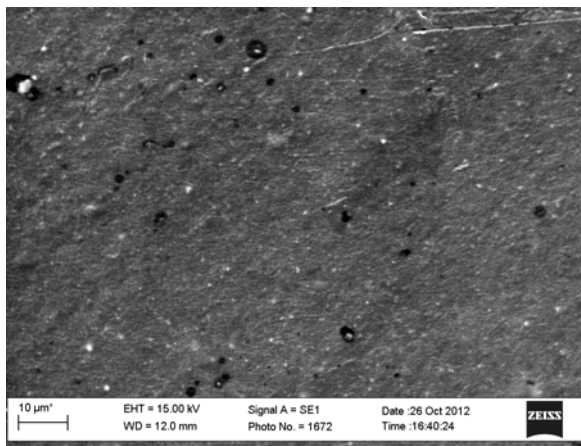


Рис. 2. Структура поверхні вихідного поліетиленового зразка. X 1000 (а); X 5000 (б).

Додатки казеїну змінюють структуру поверхні – кількість кристалічних утворень зменшується, проте їх розміри зростають (рис. 3). Тобто в загальному ступінь кристалічності поліетиленової матриці збільшується, що при незначній кількості дефектів приводить до зменшення дифузійних характеристик.

Формування та ріст кристалічної фази супроводжується ограненням кристалітів, які отримують характерну ромбічну форму (ПЕВТ кристалізується в орторомбічній кристалічній модифікації з параметрами орторомбічної кристалічної ґратки $a = 0,736$ нм, $b = 0,492$ нм, $c = 0,254$ нм, а через елементарну кристалічну комірку проходять дві макромолекули поліетилену, що приймають форму зигзагу та їх нагромадженням на обмеженій території [13, 14]. Без сумніву, що при довготривалому старінні такі місця

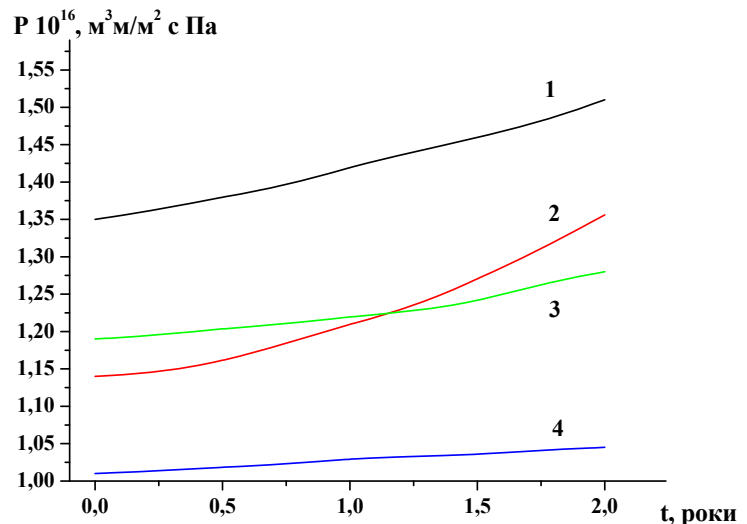


Рис. 1. Часові зміни показника киснепроникності полімерних плівок різних складів: 1 – вихідна ($h = 50$ мкм); 2 – з мінеральним наповнювачем Vatrol 210 (27 ваг. %) ($h = 50$ мкм); 2 – з органічним наповнювачем казеїном (8,6 ваг. %) ($h = 50$ мкм); 4 – полімерної плівки без додатків ($h = 160$ мкм)

будуть відігравати роль “концентраторів дефектів”, де додаткова деструкція поверхні буде викликана стоком різних видів структурних пошкоджень до границі розділу “аморфна – кристалічна фаза”.

Додавання неорганічного наповнювача підвищує загальну кристалічність матеріалу (рис. 4, 5). Першопочаткова структура поверхні плівкового модифікованого полімерного матеріалу бездефектна, з рівномірним розміщенням мінерального наповнювача по об’єму матриці. Звичайно, що такий матеріал характеризується зменшенням коефіцієнтом киснепроникності, проте недовготривале, протягом 2 років, дослідження виявило зростання активності проходження дифузійних процесів у матеріалі, що може свідчити про початкові етапи змін у структурі, викликані несумісністю компонент.

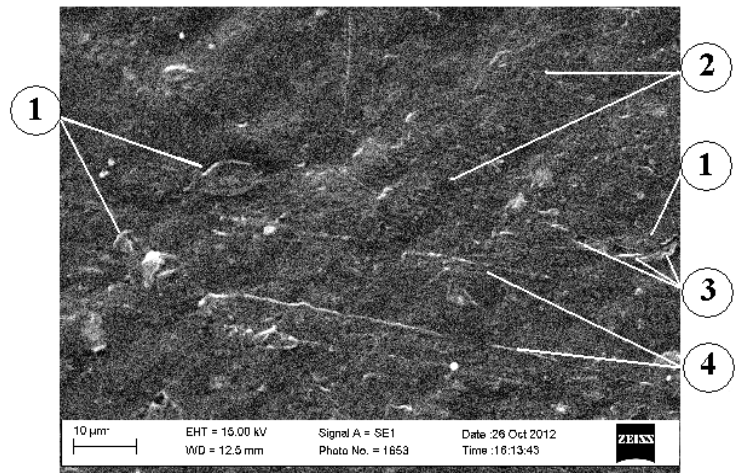


Рис. 3. Морфологія поверхні поліетиленової плівки, виготовленої із вітчизняного грануляту (86,4 ваг. %) із додатками казеїну (до 9 ваг. %), “сліпу” (0,6 ваг. %) та барвника (4 ваг. %). X 1000: 1 – ріст кристалів поліетилену; 2 – ділянка активного структуроутворення; 3 – виникнення дефектів на лінії розділу аморфної та кристалічної фаз; 4 – технологічні дефекти

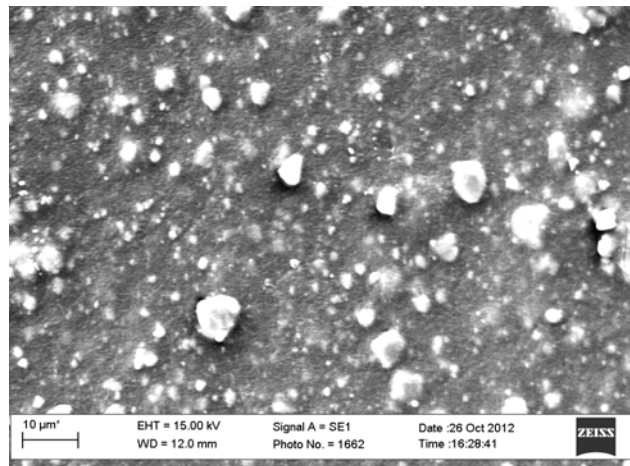
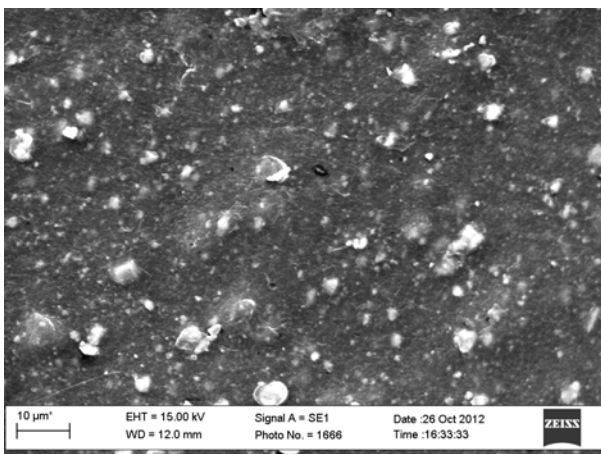
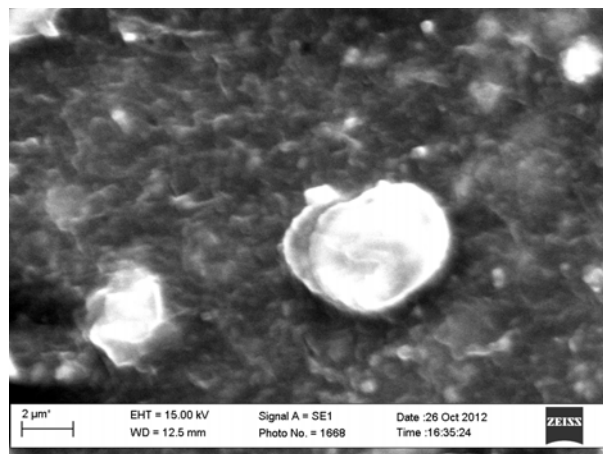


Рис. 4. Морфологія поверхні поліетиленової плівки, виготовленої із вітчизняного (57 ваг. %) та закордонного (до 12 ваг. %) виробництва та із додатками змішаного мінерально-полімерного наповнювача (до 28 ваг. %), “сліпу” та барвника (до 3 ваг. %). X 1000 (а)



а



б

Рис. 5. Структура поверхні поліетиленової плівки, виготовленої із грануляту закордонного виробництва (73 ваг. %), змішаного наповнювача (до 23 ваг. %), “сліпу” та барвника (до 4 ваг. %). X 1000 (а); X 5000 (б)

Висновки

Встановлено, що введення у склад поліетиленової плівки органічних та неорганічних модифікуючих компонент трансформує структуру вихідного матеріалу, степінь його кристалічності, що призводить до початкових змін інтенсивності дифузійного перенесення кисню крізь плівку. Збільшення терміну експлуатації плівок з неорганічним наповнювачем до двох років підвищує показник

киснепроникності, що є наслідком активізації деструктивних процесів у матеріалі. Додатки органічного наповнювача приводять до зменшення показників киснепроникності матеріалу, його часової стабільності, що є необхідними вимогами для матеріалів пакування продуктів харчування.

Перспективи подальших досліджень. Подальші дослідження повинні бути проведені на матеріалах, які перебували в експлуатації або були піддані пришвидшеному старінню. Аналіз таких даних дозволить розв'язати важливі технологічні завдання, що направлені на подовження термінів зберігання продовольчої продукції в упакованні з модифікованих полімерних матеріалів.

Література

1. Мікульонок І. О. Одержання пакувальних плівок / Мікульонок І. О., Рябцев Г. Л., Іщенко Ю. О // Укрпластик. – 2002. – № 1. – С. 12 – 15.
2. Мікульонок І. О. Одержання пакувальних плівок / Мікульонок І.О., Рябцев Г. Л., Вуйко О. В // Укрпластик. – 2002. – № 2. – С. 16 – 19.
3. Сирохман І. В. Товарознавство пакувальних матеріалів і тари : [підручник] / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня. – К. : ЦНЛ, 2005. – 614 с.
4. Полимерные пленки для выращивания и хранения плодов и овощей / [под. ред. С. В. Генеля и В. Е. Гуля]. – М. : Химия, 1985. – 232 с.
5. Siracusa V. Food packaging permeability behaviour: A report / Valentina Siracusa // International Journal of Polymer Science. – 2012. – P. 1 – 11.
6. Mrkic S. Effect of temperature and mechanical stress on barrier properties of polymeric films used for food packaging / S. Mrkic, G. Galic, M. Ivankovic // Journal of plastic films and sheeting. – 2007. – V. 23. – P. 239 – 256.
7. Dhoot S. N. Sorption and transport of gases and organic vapors in poly (ethylene terephthalate): Dis. of Doctor of Phil. / Sushil Naresh Dhoot. – Austin, Texas, USA. – 2004. – 370 p.
8. Ухарцева И. Ю. Некоторые принципы регулирования проницаемости полимерных упаковочных материалов / Ухарцева И. Ю., Гольдаде В. А., Паркалова Е. И // Пласт. массы. – 2003. – № 3. – 40 – 42.
9. Хабаров В. Н. Влияние красителей и γ -облучения на газопроницаемость ПА-пленок / Хабаров В. Н., Козлов Л. Л., Панченков Г. М // Пласт. массы. – 1982. – № 11. – С. 28 – 29.
10. Доманцевич Н. Вимірювання киснепроникності модифікованих полімерних покриттів / Доманцевич Н., Яцишин С., Яцишин Б // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2006. – Вип. 66. – С. 85 – 88.
11. Доманцевич Н. І. Датчики для визначення киснепроникності захисних покриттів поверхні мікроелектронних приладів / Доманцевич Н. І., Яцишин Б. П., Аксментьєва О. І // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2006. – № 4/3 (22). – С. 73 – 75.
12. Domantsevich N. Gauges for Defenition of Oxygene Permeability of Protective Films for Surfaces of Microelectronic Devices / N. Domantsevich, B. Yatsyshyn, O. Aksimentyeva // Proceedings of the International Conference TCSET'2006 "Modern problems of radio engineering, telecommunications and computer science" Lviv-Slavsko, Ukraine, February 28-March 4, 2006 – Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic, 2006 – P. 672.
13. Полиэтилен высокого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза / [А.В. Поляков, Ф.И. Дунтов, А.Э. Софиев и др.]. – Л. : Химия, 1988. – 200 с.
14. Марихин В.А. Надмолекулярная структура полимеров / В. А. Марихин, Л. П. Мясникова. – Л. : Химия, 1977. – 240 с.

References

1. Mikuljonok I.O., Rjabcev G.L., Ischenko Ju. O. Oderganja pakuvalnyh plivok. Ukrplastik. 2002. № 1. P. 12 – 15. [in Ukrainian].
2. Mikuljonok I.O., Rjabcev G.L., Vuyko O. V. Oderganja pakuvalnyh plivok // Ukrplastik. 2002. № 2. P. 16 – 19. [in Ukrainian].
3. Syrohman I. V. Zavgorodnja V. M. Tovaroznavstvo pakuvalnyh materialiv i tary: Pidruchnyk. K.: CNL, 2005. 614 s. [in Ukrainian].
4. Genelja S. V., Gulja V. E. Polymernye plenky dlja vyracchivanija i hranenija plodov i ovoschej. M. Himija. 1985. 232 p. [in Russian].
5. Siracusa V. Food packaging permeability behaviour: A report. International Journal of Polymer Science. 2012. P. 1-11.
6. Mrkic S., Galic K., Ivankovic M. Effect of temperature and mechanical stress on barrier properties of polymeric films used for food packaging. Journal of plastic films and sheeting. Vol. 23. P. 239 – 256.
7. Dhoot S. N. Sorption and transport of gases and organic vapors in poly (ethylene terephthalate). Austin. Texas. USA. 2004. 370 p.
8. Uharceva I. Yu., Gol'dade V.A., Parkalova E.I. Nekotoryje princypy regulirovanija pronicajemosti polymernych upakovocnyh materialov. 2003. № 3. P. 40 – 42. [in Russian].
9. Habarov V. N., Kozlov L.L., Panchenkov G. M. Vlijanije krasitelej I γ -jbluchenija na gazopronicajemost' PA-plenok. Plast. massy. 1982. № 11. P. 28 – 29. [in Russian].
10. Domancevich N., Jacyshyn S., Jacyshyn B. Vymiruvannja kysnepronyknosti modyfikovanyh polymernih pokryt'. 2006. Vyp. 66. S. 85 – 88. [in Ukrainian].
11. Domancevich N.I., Jacyshyn B. P., Aksimentjeva O. I. Datchyky dlja vyznachenja kysnepronyknosti zahysnyh pokryttiv poverrhni mikroelektronnyh prykladiv. Shidno-evropejs'kyj jurnal peredovyh tehnologij. 2006. 4/3 (22). S.73 – 75. [in Ukrainian].
12. Domantsevich N., Yatsyshyn B., Aksimentyeva O. Gauges for Defenition of Oxygene Permeability of Protective Films for Surfaces of Microelectronic Devices. Proceedings of the International Conference TCSET'2006 "Modern problems of radio engineering, telecommunications and computer science" Lviv-Slavsko, Ukraine, February 28-March 4, 2006 – Lviv: Publishing House of Lviv Polytechnic, 2006 – P. 672.
13. Poljakov A. V., Duntov F. I., Sofijev A. E. Polietylen Vysokogo davlenija: Nauchno-tehnicheskije osnovy promyshlennogo sinteza. L. Himija, 1988. 200 p. [in Russian].
14. Marihin V.A., Mjasnikova L. P. Nadmolekuljarnaja structura polymerov. L. Himija, 1977. 240 s. [in Russian].

Рецензія/Peer review : 28.2.2013 р.

Надрукована/Printed : 7.4.2013 р.

Рецензент: завідувач кафедри товарознавства продовольчих товарів
Львівської комерційної академії, д.т.н., проф. Сирохман І.В.