

УДК 664.8

С.О. Бибигов^{1*},
И.Г. Угненко^{2**}

ПАРОПРОНИЦАЕМОСТЬ, КАК ПОКАЗАТЕЛЬ БАРЬЕРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОЙ УПАКОВКИ В СВЕТЕ НОВОЙ ПАЛИТРЫ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА

Резюме. Дан обзор барьерных свойств современных полимерных упаковочных материалов, рассмотрены современные методы оценки проницаемости, предложен универсальный «предварительный эталон» пленки для приближённой калибровки тестеров паропроницаемости в различных лабораториях, найдены гравиметрическим методом значения паропроницаемости «предэталона» в эксплуатационном диапазоне температур.

Ключевые слова: тароупаковочные материалы, проницаемость, паропроницаемость, эталон, гравиметрический метод.

S.O. Bibikov^{1*},
I.G. Ugnenko^{2**}

WATER VAPOR PERMEABILITY, AS AN INDICATION OF THE BARRIER PROPERTIES OF PLASTIC PACKAGING IN THE LIGHT OF NEW QUALITY INDICATORS PALETTE

Abstract. Shows an overview of the barrier properties of advanced polymer packaging materials, given modern methods for determining the permeability, proposed universal «fore-reference film» for approximate calibration vapor permeability testers in different labs, found by gravimetric method water vapor permeability values of «fore-reference film» in the operating temperature range.

Keywords: packaging materials, permeability, water vapor permeability, reference film, gravimetric method.

ВВЕДЕНИЕ

Первостепенной задачей упаковки для пищевой продукции является сохранение свежести продукта. Под барьерными свойствами понимают сопротивление проникновению через упаковочный материал различных газов, паров воды и других низкомолекулярных веществ. Обычно для длительного хранения продуктов требуется защита от проникновения влаги и кислорода, который способствует процессам окис-

ления и липопероксидации. В таблице 1 предоставлены данные по газопроницаемости различных групп материалов.

Как видно из таблицы, наибольшими барьерными свойствами обладают металлы и стекло. Но вследствие своей дороговизны и проблемам с переработкой и дальнейшей утилизацией большую популярность в настоящее время имеет полимерная упаковка. Полимерные упаковочные материалы сохраняют высокое

1 – ООО «Научно-испытательный центр «Черкизово», 143340, Россия, г. Москва, поселение Новофёдоровское, деревня Яковлевское, 14Б

2 – ООО «ЮджиЭнЛаб» (UGNLAB Testing Equipment), Россия, 142784, Москва, Бизнес-парк «Румянцево», стр. 3, офис. № 401

1 – LLC Research Testing Center «Cherkizovo», 14B, v. Yakovlevskoe, Novofedorovskoe settlement, Moscow, 143340, Russia

2 – UGNLAB Testing Equipment Co., Ltd., Office 401, Block 3, «Rumyantsevo» Business Park, Moscow, 142784, Russia

Адресаты для переписки:

*E-mail: s.bibikov@cherkizovo.com

Тел.: 8 (495) 788 32 32 доб. 17955

**E-mail: ugnlab@gmail.com

Тел.: 8 (495) 240 51 01

качество пищевых продуктов в течение длительного времени, эффективно представляют товар при продаже, максимально облегчают вскрытие упаковки, приготовление и употребление продукта, имеют небольшой вес и стоимость, простоту переработки, высокую гибкость, удельную прочность и долговечность (даже избыточную).

Таблица 1. Газопроницаемость материалов

Группа материалов	Газопроницаемость, см ³ × см / см ² × сек × атм.
Ткани	от 10 ¹ до 10 ⁵
Бумага, кожа, некоторые виды керамики	от 10 ⁻⁵ до 10 ¹
Жидкости	от 10 ⁻⁶ до 10 ⁻⁵
Полимеры	от 10 ⁻¹² до 10 ⁻⁶
Неорганические соли, стекла	от 10 ⁻¹⁵ до 10 ⁻¹²
Металлы	до 10 ⁻¹⁶

Одним из преимуществ полимерной упаковки, в отличие от металлической и стеклянной тары, является то, что она может быть избирательно проницаема к отдельным газам и парам, а также гибко реагировать на различные внешние воздействия, которые приводят к изменениям в составе и свойствах пищи. Определяющим фактором для выбора упаковочного материала и газовой среды внутри упаковки, несомненно, является упакованный продукт.

Для сохранения его свойства в течении длительного времени, полимерные упаковочные материалы должны обладать наибольшими барьерными свойствами, т.е. иметь способность препятствовать проникновению газов (таких как кислород, углекислый газ), водяного пара и посторонних запахов. Стабильная атмосфера внутри пакета способна предотвратить развитие микроорганизмов и сохранить продукт для дальнейшего безопасного потребления. Особенно в том случае, если в качестве упаковки используется пакет из многослойной барьерной пленки, герметично сваренный под вакуумом. В этом случае большинство микроорганизмов из атмосферы пакета будут удалены. Кроме того, если этот пакет в дальнейшем еще будет пастеризован или стерилизован, то сроки хранения продукта будут значительно расширены.

Взятые по отдельности полимерные материалы не обладают универсальными свойствами, способными обеспечить всю палитру потребительских свойств. Так, некоторые из них имеют прекрасные барьерные свойства по отношению к кислороду, но в то же время хорошо проницаемы для водяного пара. Кроме того, далеко не все из них можно использовать в качестве материала хорошо привариваемого (сшиваемого) к материалу упаковочной подложки. Поэтому обычно в качестве упаковочного материала с хорошими барьерными свойствами, используют многослойные пленки. Именно они в состоянии обеспечить всю необходимую

гамму потребительских свойств упаковки, позволяющих надолго сохранять продукт без потери.

Например, простая полиэтиленовая пленка препятствует высыханию продукции (барьер по воде) и защищает от физического контакта (бактерии), но стоит добавить слой полиамида, и получается высокопрочная пленка со средними барьерными свойствами. Далее вводят в сходную структуру слой EVOH (этиленвиниловый спирт) и получают прозрачную пленку с барьерными свойствами на уровне алюминия. Требуется защитить продукт от воздействия света – вводят в любой из слоев ультрафиолетовый фильтр и т.д. При выборе полимера способного препятствовать проникновению водяного пара в упаковку наиболее часто используются пленки, в состав которых входит HDPE (полиэтилен высокой плотности). Можно привести пример использования этого материала для упаковки сухих завтраков. Наиболее распространенным типом барьерных пленок, предназначенных для хранения мясных и рыбных продуктов являются пленки, включающие в свой состав LDPE (полиэтилен низкой плотности) и PA (полиамид). Этот тип упаковки, пожалуй, и есть самый оптимальный вариант с точки зрения соотношения цена – качество.

На барьерные свойства полимерных материалов существенное влияние оказывают толщина слоев полимеров, ее направленность и температура хранения. Упакованный продукт на протяжении своего пути от производства до употребления хранится чаще всего в различных условиях, и время пребывания в различных температурных режимах всегда отличается. Поскольку последний параметр наиболее критичен, он будет также являться объектом наших исследований в этой статье.

К сожалению, в настоящее время очень мало данных по газо-паро-проницаемости упаковочных материалов в открытом доступе. Это связано с большим многообразием упаковочных материалов и стоимостью тестирования. Поэтому единственным способом оценить реальную проницаемость, являются автоматизированные лабораторные тестеры. Однако необходима их периодическая калибровка, поскольку высокочувствительные датчики в агрессивных средах быстро теряют свои свойства, и реальные значения проницаемости могут отличаться в несколько раз. В настоящее время большой проблемой в России и ближнем зарубежье является отсутствие надёжных поставщиков эталонных пленок, а импортные достаточно дорогие и срок их хранения не более полугодия. Поставка доступных и недорогих, хотя бы «предварительных» (с увеличенным диапазоном достоверности), эталонных пленок, которые дали бы приблизительную оценку действительных значений проницаемости, является самой актуальной задачей. Если тестер не попадает в диапазон проницаемости «предварительного эталона», то его явно необходимо откалибровать по «основным эталонам». Такой подход значительно экономит временные, финансовые и трудовые затраты. Более того, такой эталон позволит скорректировать и дать предва-

рительную оценку проницаемости, полученную неавтоматизированными, ручными методами, имеющими изначально большой доверительный интервал.

В настоящей статье предлагается использовать в качестве «универсальных предварительных эталонных» пленок, полимерную пленку для «файлов», используемых в офисах, которые можно приобрести в любом магазине канцелярских товаров (25 мкм).

Задачей исследования, являлась оценка для различных «файлов», полученных из различных источников, диапазон разброса толщин, физико-химических свойств и проницаемости (паропроницаемости, газопроницаемости будет рассмотрена в следующих наших статьях).

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ

Для определения проницаемости упаковки в условиях современного производства и постоянного контроля этого параметра необходимы автоматизированные тестеры с высокочувствительными датчиками. Существует несколько основных методов определения проницаемости, приведённых на рисунке 1.

Паропроницаемость как частный случай проницаемости выделена жёлтым цветом.

Из приведенных методов был использован гравиметрический метод. Данный метод является арбитражным. Сущность метода заключается в определении количества водяного пара (грамм), проходящего через

материал упаковки (m^2) в течение установленного времени (сутки), при определенной температуре и влажности воздуха, и измеряется в $[г/м^2/сутки]$.

Для оценки гравиметрическим методом паропроницаемости «универсальных предварительных эталонных» использовали 3-х постовый стенд паропроницаемости W3/031 (рисунок 1) производства Labthink Instruments (Китай). Испытательный стенд (тестер) W3/031 соответствует ряду зарубежных стандартов ISO 2528, ASTM E96, ASTM D1653, GB 1037, GB/T 16928, TAPPI T464, DIN 53122-1, JIS Z0208, а также отечественному стандарту: ГОСТ 21472-81 (Материалы листовые. Гравиметрический метод определения паропроницаемости) и имеет точность 0,0001 г. Точность поддержания температуры и относительной влажности $\pm 0,1$ °C и $\pm 1\%$, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Для получения достоверных, статистически обработанных результатов, испытания проводились одновременно на 3-х независимых постах при относительной влажности 90% и температурах 28 °C, 38 °C и 48 °C. Размер образцов: диаметр 74 мм, площадь 43 см², рабочая площадь 33 см². Предварительно была проведена калибровка 3-х постов с использованием «стандартных эталонных пленок» компании Labthink (рисунок 2).

Толщина «файлов» определялась на автоматическом толщиномере (с регламентированным давлением прижима 17,5 кПа – CHY-CA, компании Labthink. На базе 30 см с шагом 10 мм в 30 точках были получе-

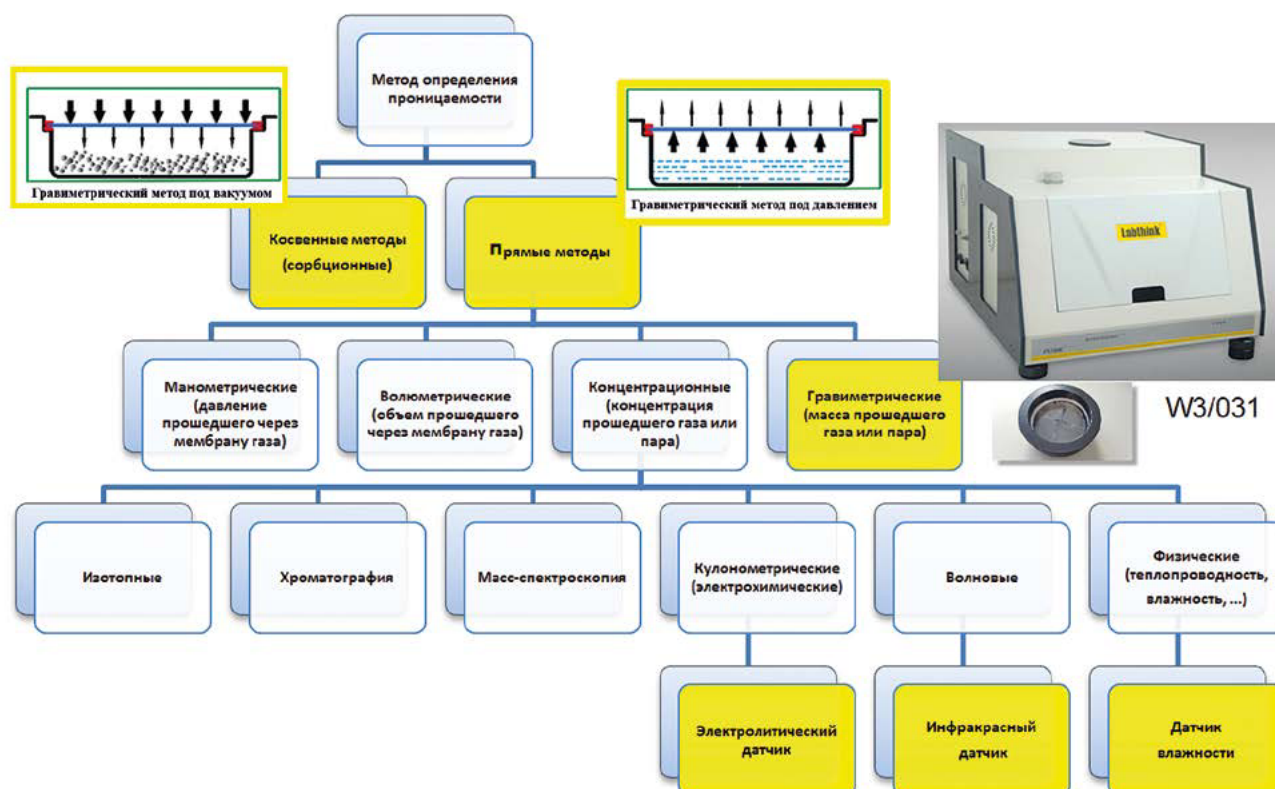


Рисунок 1. Методы определения проницаемости

REPORT

Standard	ASTM E96/E96M-13		
Production Number	2015016	Protection Layer	Yes <input checked="" type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/>
Sample Material	RF-CNCA-07-A03-1	Thickness(um)	118
Test Temperature	38.0°C	Test Humidity	90.0%RH
Environment Temperature	23.5°C	Environment Humidity	48.0%RH
Test Date	23.109	g/m ² · 24h	
Test Date	2015-02-05	Valid Time	6 Months
Notes:			

Рисунок 2. Протокол испытаний

ны профили различных «файлов» с точностью 0,1 мкм (рисунок 3). Толщина всех «файлов» $27,8 \pm 2,2$ мм (8% разброс толщины).



Рисунок 3. Профиль толщины

Оценка состава проводилась на ИК-Фурье спектрометре TENSOR II компании BRUKER (Германия) (рисунок 4). Снятый спектр на 98,1 % совпадает со спектром полипропилена, из чего можно сделать вывод что материалом пленки является полипропилен.

Результаты измерения паропроницаемости (WVTR – Water Vapor Transition Rate) «универсальных предэталонных» пленок при различных эксплуатационных температурах отображены на рисунке 5.

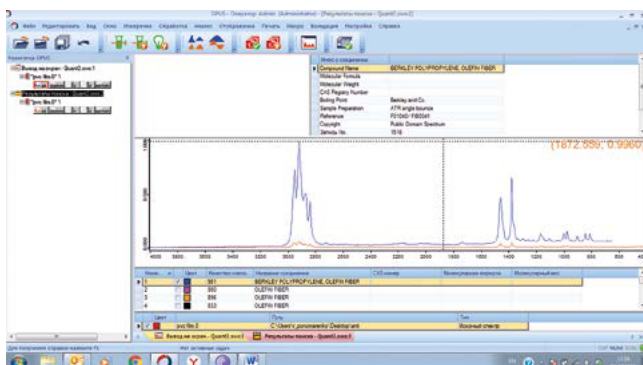


Рисунок 4. Спектр пленки

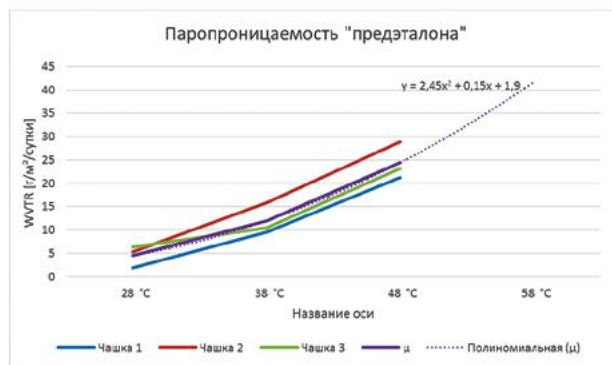


Рисунок 5. Данные паропроницаемости

С увеличением температуры наблюдается значительное увеличение скорости проницаемости (диффузии, растворимости), согласно уравнению Аррениуса.

Аппроксимирующая полиномиальная кривая среднего значения (μ) имеет вид:

$$y = 2,45x^2 + 0,15x + 1,9,$$

где $x = (t - 18) / 10$, t – температура среды в испытательной камере. Отсюда следует, что при 58 °C паропроницаемость достигнет $\sim 41,7$ [г/м²/сутки]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что увеличение температуры на каждые 10 °C приводит к росту проницаемости в 2–3 раза. Доказано, что эта зависимость наблюдается и в наших измерениях. Следует отметить, что полученные значения паропроницаемости могут служить универсальным предварительным эталоном паропроницаемости полимерных пленок для проверки в любой лаборатории. Данные результаты следует рассматривать как предварительное исследование, позволяющее значительно удешевить и ускорить процесс получения достоверных значений паропроницаемости упаковочных материалов. Дальнейшие работы в этом направлении позволили бы сузить достоверный диапазон паропроницаемости «универсальных предэталонных» пленок. А также, расширить их универсальность, оценив значения газопроницаемости предлагаемых предэталонных для различных газов и их комбинаций в необходимых температурных диапазонах эксплуатации полимерных пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отраслевой портал. URL: www.specialchem.com (дата обращения 13.07.2016).
2. L.K. Massey. Permeability properties of plastics and elastomers. – NY: Plastics Design Library, 2003.
3. M. Sirousazar, M. Yari, B. Achachlouei, J. Arsalani, Y. Mansoori. Polypropylene/montmorillonite nanocomposites for food packing // e-Polymers. 2013. V. 7, Iss. 1. P. 305–313.
4. ГОСТ 21472-81. Материалы листовые. Гравиметрический метод определения паропроницаемости (с Изменением N 1).