

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**Національний технічний університет України**  
**«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**



**ТЕХНОЛОГІЯ ПАКУВАННЯ**  
**ТА ЗБЕРІГАННЯ ПАКОВАНОЇ ПРОДУКЦІЇ.**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для підготовки студентів,  
які навчаються за спеціальністю  
131 «Прикладна механіка»,  
спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання  
пакування»;*

(денна форма навчання)

КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2018

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Технологія пакування та зберігання пакованої продукції. [Електронний ресурс] : навч. посіб. для підготовки студентів, які навчаються за спеціальністю 131 «Прикладна механіка», спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування» / КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: О. Є. Колосов. – Електронні текстові дані (1 файл: 0,948 Мбайт). – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 68 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 9 від 24.05.2018 р.) за поданням Вченої ради інженерно-хімічного факультету (протокол № 4 від 23.04.2018 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

## **ТЕХНОЛОГІЯ ПАКУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ ПАКОВАНОЇ ПРОДУКЦІЇ.**

Укладач: *Колосов Олександр Євгенович, д-р техн. наук, проф.*

Відповідальний редактор: *Гондляр О.В., д-р техн. наук, проф.*

Рецензенти: *Степанюк А.Р., канд. техн. наук, доц.*

Призначення посібника – закріпити та поглибити теоретичний програмний матеріал, оволодіти теоретичними практично-розрахунковими навичками роботи шляхом розрахунково-експериментального дослідження полімерних плівкових пакувальних матеріалів. Також важливим результатом виконання практикуму є підвищення рівня засвоєння навчального матеріалу, прищеплення умінь і навичок, розвиток наукового мислення та усного мовлення студентів.

Посібник містить описи 3-х комплексних тем. У темі 1 висвітлюються теоретичні питання щодо процесу масопереносу в полімерних пакувальних системах як основи для проектування пакувальних матеріалів з необхідними бар'єрними властивостями. Тема 2 присвячена розгляду факторів, що впливають на проникність полімерної плівкової упаковки. У темі 3 досліджено особливості прогнозування на базі математичного моделювання Терміну придатності продукту, упакованого в полімерну упаковку.

У кінці кожної теми подається список літератури, в якій більш детально розглянуті питання до представленої тематики. Для якісного виконання роботи і самоконтролю студентів запропоновані контрольні запитання до кожної представленої теми. У кінці практикуму наведено перелік рекомендованої літератури до усіх тем.

---

## ВСТУП

Дисципліна «Технологія пакування та зберігання пакованої продукції» охоплює аналіз і процес вибору пакувальних матеріалів і тари, а також методів пакування і зберігання пакованої харчової і нехарчової продукції, включаючи підготовку технологічної документації.

Метою вивчення даної дисципліни є формування у студентів комплексу знань, умінь, навичок, необхідних для здійснення кваліфікованого пакування і зберігання пакованої продукції на рівні малих і середніх, а також промислових підприємств.

Основні завдання навчальної дисципліни.

Згідно з вимогами освітньо-професійної програми, студенти після засвоєння навчальної вищезазначеної дисципліни мають продемонструвати такі результати навчання:

### **знання:**

- розрахунків упаковки на герметичність,
- оцінки строку придатності упакованої продукції,
- вибору матеріалу тари і упаковки відповідно до пакуемого продукту,
- режимів зберігання пакуємої продукції.

### **уміння:**

- на основі аналізу сучасного матеріалознавства і полімерних плівкових матеріалів, вибрати найбільш ефективний пакувальний матеріал або тару у залежності від виду пакуємої продукції,
- на основі методик і плану, використовуючи обчислювальну техніку, розраховувати упаковку на герметичність,
- на основі розроблених моделей і алгоритмів, прогнозувати термін зберігання і придатності упакованої харчової продукції для запобігання
- використовуючи наявні дані щодо особливостей пакуємої продукції, режимів пакування, матеріалу упаковки, призначати найбільш ефективні засоби та режими зберігання пакованої продукції,
- обирати найбільш доцільну технологію зберігання у залежності від виду пакуемого продукту,

### **досвід:**

- розрахунку упаковки на герметичність;
- призначення засобів та режимів зберігання пакованої продукції,
- призначення технології пакування.

Необхідність видання даного конспекту декцій з навчальної дисципліни «Технологія пакування та зберігання пакованої продукції» обумовлена наступними факторами.

Відносно багатьох упакованих продуктів сучасний ідеальний пакувальний матеріал, крім виконання звичайних функцій (утримання і запобігання ушкоджень продукту), повинен також забезпечувати інертність і

необхідні бар'єрні властивості для ізолювання упакованого продукту від навколишнього середовища.

При забезпеченні чудових інертних бар'єрних властивостей не спостерігається ніякого обміну молекулами (такими, наприклад, як кисень,  $CO_2$ , вода, іони, компоненти упакованих продуктів або компоненти пакувальних матеріалів) між пакувальним матеріалом і матеріалами, поміщеними 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. Металева упаковка, як і скляна, володіє чудовими бар'єрними властивостями, однак вона теж не є інертною. Адже в певних розчинниках може бути розчинена металева упаковка будь-якого типу. Крім того, через металеву і скляну упаковку може дифундувати водень.

Відомо, що полімерні пакувальні матеріали набагато менш інертні, ніж метал і скло. 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 і продуктом найчастіше істотно обмежують термін придатності останнього.

Всі ці явища зазвичай називаються взаємодіями упаковки з навколишнім середовищем і упакованим продуктом.

У цьому посібнику аналізуються існуючі методи визначення терміну зберігання харчових продуктів. Висвітлюються питання, пов'язані з умовами і методами зберігання харчових продуктів.

Розглядаються різні типи взаємодій продукту і упаковки, які можуть спостерігатися між матеріалом полімерної плівкової упаковки і упакованим продуктом, а також основні чинники, які впливають на сорбційну і дифузійну поведінку полімерів та їх проникність.

Аналізуються фактори, що впливають на проникність полімерної плівкової упаковки та висвітлюються практичні аспекти отримання чисельної оцінки терміну придатності продукту, упакованого в полімерну упаковку, з урахуванням ймовірного перенесення кисню і вологи.

Конспект лекцій складається з трьох комплексних тем (розділів), списку рекомендованої літератури.

У темі 1 висвітлюються теоретичні питання щодо процесу масопереносу в полімерних пакувальних системах як основи для проектування пакувальних матеріалів з необхідними бар'єрними властивостями.

Тема 2 присвячена розгляду факторів, що впливають на проникність полімерної плівкової упаковки.

У темі 3 досліджено особливості прогнозування на базі математичного моделювання Терміну придатності продукту, упакованого в полімерну упаковку.

Наприкінці кожної теми подається список літератури, в якій більш детально розглянуті питання до представленої тематики. Для якісного

виконання роботи і самоконтролю студентів запропоновані контрольні запитання до кожної представленої теми.

Цей конспект лекцій підготовлений на основі результатів, отриманих при виконанні науково-дослідних робіт, а також матеріалів лекцій, який автор читає, починаючи з 2013 року, студентам кафедри хімічного, полімерного і силікатного машинобудування інженерно-хімічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», що навчаються за спеціальністю 131 «Прикладна механіка», спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та проектування обладнання пакування».

---

# ТЕМА 1. ПРОЦЕС МАСОПЕРЕНОСУ В ПОЛІМЕРНИХ ПАКУВАЛЬНИХ СИСТЕМАХ ЯК ОСНОВА ДЛЯ ПРОЕКТУВАННЯ ПАКУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З НЕОБХІДНИМИ БАР'ЄРНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

## 1.1. Основні вимоги до полімерного плівкового пакувального матеріалу

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 одержати, використовуючи інноваційні плівкові матеріали, які селективно пропускають певні гази і пари.

Крім того, всередині упаковки можуть розміщені речовини для активної модифікації внутрішньої атмосфери (поглиначі кисню, поглиначі або продукувачі вуглекислого газу, етанолу, поглиначі етилену та ін.) або ці інтерактивні добавки можуть бути введені до складу упаковуваного продукту чи пакувальних матеріалів.

Однак найбільш просте і поширене рішення у цьому випадку – ізоляція внутрішнього простору упаковки від навколишнього середовища. Із ізольованого простору може віддалятися повітря, або наявне повітря замінюватися 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 змінюється внаслідок виділення парів і газів, пов'язаних з біохімічними процесами, що відбуваються в продукті. Крім цього, наявні гази (пари), що містяться всередині упаковки, і зовнішня атмосфера прагнуть до досягнення рівноваги за рахунок їх взаємного проникнення через стінки упаковки, наявні нещільності і мікроотвори 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.

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

- 1) кисню (в упаковку);
- 2) водяної пари (в- і з упаковки);
- 3) ароматичних речовин (в- і з упаковки);
- 4) світла (в упаковку);
- 5) інертних газів (з упаковки).

У найбільш загальному вигляді полімерний плівковий матеріал повинен бути:

- максимально вологонепроникним, кісненепроникним, непроникним до інертних газів ( $CO_2$ ,  $N_2$ ), щоб зберегти 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.

Зрозуміло, що надання плівкам високобар'єрних властивостей має бути економічно обгрунтованим і знаходитись в розумних межах, виходячи з упакованого продукту, умов і тривалості його зберігання.

Здатність полімерної упаковки або плівкового матеріалу, з якого вона виготовлена, пропускати рідини, пари або гази визначається властивістю, яка називається *проникністю*.

Проникність газів і газових сумішей через непористу плівкову полімерну упаковку розглядають зазвичай в рамках механізму «розчинення – дифузія». При цьому припускають, що переміщення дифундуючої речовини (т.зв. *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 дифундуючих молекул з одного положення рівноваги в інше.

Відповідно цьому припущенню, запропоновані до теперішнього часу 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.

Розробка вищезгаданих моделей переміщення пенетрату (пермеату) ускладнюється тим, що спостерігаються суттєві відмінності в газоперенесенні через полімерну 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, набуханні полімерної упаковки, її часткової кристалізації і т.д. 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 дифундуючої 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

біло-перламутровій двоосноорієнтованій поліпропіленовій плівці (BOPP), високонаповненому PE, перфорованих плівках і ін., а також у негерметично звареної або склеєної упаковки.

На вищезгаданій BOPP слід зупинитися окремо – адже ця плівка 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.

BOPP виготовляється методом плоскощілинної екструзії і застосовується для виробництва декоративної обгортки, флексографічного друку, ламінування, для виготовлення гнучких пакувальних матеріалів для харчової продукції. Існуючі типи BOPP такі: прозора, біла, перламутрова і металізована.

Для виявлення негерметичності упаковки при дослідженні фазового переносу використовують різні методи. Найпростіший з них – 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 (MAP – *Modified Atmosphere Packaging*) і VP (вакуумній упаковці) концентрацію  $O_2$ ,  $CO_2$ , інших газів і парів.

При перенесенні речовини, що обумовлено *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.

Проникність багатшарових полімерних плівкових матеріалів залежить від фізичних і хімічних властивостей компонентів, а також від умов протікання процесу: *температури, тиску, концентрації*. Ці умови при тестуванні плівок стандартизуються (температура  $T$ , °C; вологість  $\varphi$ , % та ін.)

На проникність полімерних плівкових матеріалів по відношенню до газів і парів впливають умови протікання процесу і цілий ряд *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.

Опису підходу до проектування пакувальних матеріалів з необхідними стійкими бар'єрними властивостями, заснованому на дослідженні процесів перенесення дифундуючої речовини, зумовлених активованою дифузією, в основному і присвячені розділи 4-6 цього посібника. Використання описуваного підходу дозволяє забезпечити надійне зберігання упакованого в таку упаковку матеріалу без істотної зміни його споживчих властивостей протягом необхідного (регламентованого) строку  $t$ .

## 1.2. Фізико-хімічні основи взаємодії упакованого продукту і полімерної упаковки

Вище було згадано, що 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 упаковану речовину. При цьому ступінь і швидкість вищевказаних процесів залежать від багатьох факторів: хімічної та фізичної структури полімеру, а також від природи дифундуючих молекул.

Водночас рушійною силою результуючого процесу перенесення молекул проникаючої речовини (пенетранту) з однієї точки в іншу є природна схильність до врівноваженості *хімічної активності* часток проникаючої речовини.

Для передачі через полімерну плівкову упаковку проникаючої речовини (пенетрату) остання повинна мати здатність переміщатися як усередині полімерної упаковки, так і через неї. Якщо проникаюча речовина 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 проникаючої речовини переміщатися всередині полімерної плівковою 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 плівковою упаковки.

Так, наприклад, вплив підвищення температури виявляється у вигляді термічного розширення плівкового пакувального матеріалу. При цьому зі збільшенням температури збільшується проміжок між сусідніми атомами і молекулами, одночасно підвищуючи величину вільного об'єму.

Здатність молекул проникаючої речовини переміщатися всередині полімеру, крім інших факторів, також залежить від розміру молекул, особливо від співвідношення розмірів молекул і пустот в полімерному матеріалі. Очевидно, що молекули з меншим розміром переміщаються всередині полімеру легше, ніж молекули з великим розміром.

У свою чергу, чим більше об'єм вільного простору між сусідніми атомами і молекулами, тим більше розмір порожнечі і тим вище здатність молекул проникаючої речовини переміщатися в матеріалі полімерної плівкової упаковки.

Ще одним важливим параметром є температура склування ( $T_{cm}$ ) – це температура, при якій полімер переходить при охолодженні з високоеластичного або вязкотекучого в склоподібний стан. За деякими винятками, найбільш низький рівень проникності характерний для полімерів,

що є у склоподібному стані, тобто знаходяться нижче температури склування  $T_{cm}$ .

Типові значення температури склування  $T_{cm}$  деяких полімерів представлені в табл. 1.1.

Табл. 1.1. Типові значення температури склування  $T_{cm}$  деяких полімерів

полімер	значення $T_{cm}$ , °C
PE	від -110 і до - 25
PVdC	0-2
PP	5
PA 6	50
EVON	60
PET	70
PVC	90

Аморфний полімер, що перебуває при температурі нижче температури склування  $T_{cm}$ , наприклад, полістирол (ПС) при кімнатній температурі, має у своїй масі вільний об'єм. Причому величина вільного об'єму визначається в першу чергу хімічною природою полімеру і його температурою.

При цьому розмір і розташування (розподіл за об'ємом) порожнин досить постійні. Тобто при температурі нижче температури склування  $T_{cm}$  порожнин не утворюються і не зникають – хіба що при зміні температури.

Однак при температурах вище  $T_{cm}$  ситуація зовсім інша. За таких умов полімер має достатню величину енергії для здійснення переміщення сегментів. При такому русі сегментів з однієї конформації в іншу сегменти, що переміщуються, послідовно утворюють і ліквідовують вільний об'єм. Тому вільний об'єм в аморфному полімері при температурі вище  $T_{cm}$  знаходиться в динамічному, постійно змінюваному стані.

Для заданого полімеру здатність молекули проникаючої речовини переміщатися всередині полімерного матеріалу плівкової упаковки набагато вище при температурах вище  $T_{cm}$ , ніж при температурах нижче  $T_{cm}$ .

У разі полімерів, що частково кристалізуються, всередині полімерного матеріалу є як аморфні, так і кристалічні області. Якщо значення температури полімерного матеріалу перевищує значення його  $T_{cm}$ , то сегменти полімерних ланцюжків, розташовані в аморфних областях, мають рухливість, як і у випадку повністю аморфного полімерного матеріалу. У той же час якщо значення температури полімерного матеріалу нижче  $T_{cm}$ , то рухливість сегментів не проявляється.

Причому в будь-якому випадку сегменти кристалічних областей мають вкрай низьку рухливість. Тому в таких областях має менший об'єм

вільного простору, ніж в аморфних областях, і молекула проникаючої речовини має набагато меншу здатність переміщатися через кристалічні області.

У зв'язку з цим вважають, що велика частина переміщення молекул, що проходять через матеріали, що частково кристалізуються, здійснюється через аморфні області матеріалу.

Фактори, що підвищують величину взаємодій між полімерними ланцюжками, не обмежуються однією кристалічністю. Усі вони можуть викликати утворення більш щільної упаковки полімерних молекул (спричиняючи менші значення вільного об'єму), а також обмеження рухливості сегментів (спричиняючи менші значення динамічного вільного об'єму).

Відомо, що при збільшенні полярності, кількості водневих зв'язків і ступеня кристалічності відбувається зменшення рухливості сегментів і, відповідно, зменшення величини вільного об'єму, а значить, і одночасне збільшення бар'єрних властивостей полімеру.

У той же час при збільшенні жорсткості полімерного ланцюжка і збільшенні ступеня зшивання рухливість сегментів зменшується. Однак при цьому величина вільного об'єму може як збільшитися, так і зменшитися.

Отже, вплив цих факторів на бар'єрні властивості полімерної плівкової упаковки передбачити дещо складніше.

### **1.3. Типи молекулярних взаємодій в системах пакувальних матеріалів**

Процеси масопереносу в сучасних пакувальних системах представляють великий теоретичний і практичний інтерес, тому що вони дуже важливі при визначенні якості упакованих продуктів. При цьому слід зазначити, що вперше фундаментальні рівняння, що описують процес дифузії, вивів Адольф Фік.

Молекулярні взаємодії в системах пакувальних матеріалів починаються з моменту контакту упаковки і упакованого в неї продукту і 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.

При цьому для спрощення вважається, що зміни, які відбуваються в упакованому продукті, що не пов'язані з процесами масопереносу, наприклад, такі як кристалізація, не рахуються взаємодіями упакованого матеріалу з полімерною плівковою упаковкою.

Взаємодії з пакувальними матеріалами можна класифікувати на такі типи:

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

На рис. 1.1 схематично зображені процеси дифузії, сорбції та проникності, що відбуваються в полімерному плівковому пакувальному матеріалі.

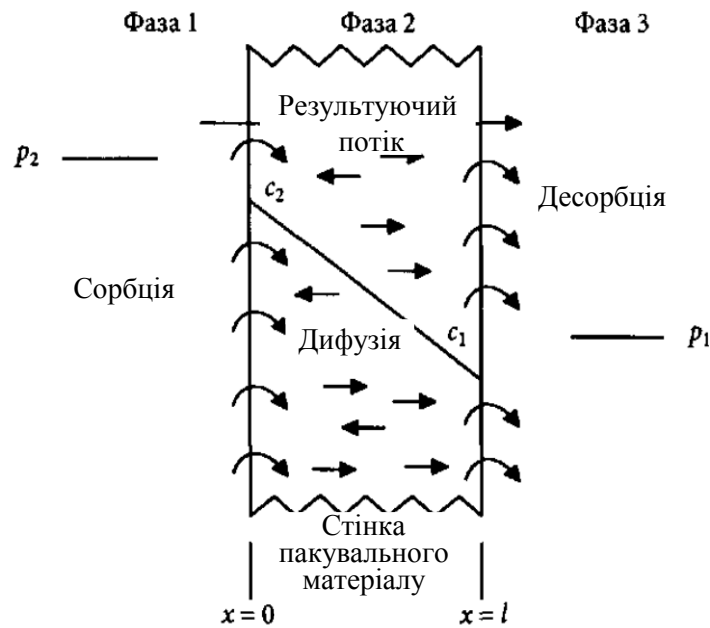


Рис. 1.1. Процеси сорбції, десорбції і дифузії через полімерний плівковий пакувальний матеріал:  $p$  – парціальний тиск газу (парів);  $c$  – концентрація проникаючої речовини в полімерному плівковому пакувальному матеріалі

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.

### 1.3.1. Сутність проникності полімерної упаковки

*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.

Іншими небажаними наслідками проникності є передача в упакований продукт переносимих повітрям забруднювачів або летких компонентів, що може призвести до утворення неприємних запахів, особливо у випадку певних продуктів, чутливих до запахів.

Незважаючи на те, що процес проникності може чинити негативний вплив на якість упакованого продукту, бувають ситуації, коли наявність проникності необхідна для підтримання і збереження якості упакованого продукту в необхідних кондиціях. Наприклад, упаковка з модифікованою газовою атмосферою для свіжих фруктів і овочів проектується так, щоб молекули  $O_2$  і  $CO_2$  могли проникати крізь упаковку з необхідною швидкістю, яка залежить від характеристик упакованого продукту.

### **1.3.2. Міграція речовин з полімерної плівкової упаковки в упакований продукт**

*Міграцією* називається передача в упакований продукт речовин, що спочатку знаходяться в матеріалі полімерної плівкової упаковки. Передані сполуки називаються *мігрантами* або мігруючими речовинами.

Типовими прикладами мігруючих речовин є залишкові мономери, 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.

При наявності в полімерному плівковому пакувальному матеріалі, призначеному для упаковки харчових продуктів, косметичних засобів або ліків мігруючих речовин, такі пакувальні матеріали підлягають обов'язковому контролю. Відомими прикладами міграції залишкового мономера є вінілхлорид в полівінілхлориді (ПВХ), стирол в ПС і акрилонітрил в поліакрилонітрилі (ПАН).

У результаті такі полімери, а також усі полімерні плівкові пакувальні матеріали, використовувані для виготовлення упаковки харчових продуктів, на практиці містять залишковий мономер в кількості, нижче максимального рівня, дозволеного контролюючими організаціями.

Однак навіть якщо первинний полімер містить дуже малу кількість мономерів і добавок, при операціях переробки і упаковки можливе утворення мігруючих речовин, здатних надати упакованим продуктам неприємні запахи. Крім того, надмірний час перебування при занадто високих температурах переробки також може призвести до окислення і деструкції полімерної упаковки.

Такі ситуації можуть мати місце, наприклад, при процесах екструзії, нанесення покриття, виробництва плівки методом екструзії з подальшим роздуванням, лиття під тиском, роздувного формування або навіть при здійсненні операцій термозварювання. Адгезиви, фарби, пігменти, друковані розчинники та компоненти переддрукувальної обробки також є потенційними джерелами забруднення плівкових пакувальних матеріалів.

Крім того, залишкові розчинники, такі як толуол, гексан або пентанол, що знаходяться в пакувальних матеріалах і етикетках, при прямому контакті з полімерним плівковим пакувальним матеріалом можуть викликати у харчових продуктах утворення небажаних запахів. Наявність вторинних повторно подрібнених полімерів у готовій упаковці в разі недостатнього ступеня її чистоти також є потенційним джерелом мігруючих речовин.

Інші джерела мігруючих речовин можуть виникнути, якщо для переробки полімерів використовується забруднене устаткування і конвеєрні лінії. Крім цього, при використанні забрудненого повітря для роздування плівки може також відбутися забруднення пакувального матеріалу.

Поріг чутливості при виявленні неприємних запахів змінюється в широкому діапазоні залежно від природи мігруючої речовини і упакованого продукту, а також від індивідуальної чутливості людини.

Але є і виключення із загальноприйнятих правил. Так, незважаючи на те, що в більшості випадків процесу міграції необхідно уникати, буває так, що міграція з упаковки в продукт речовини, наприклад, антиоксиданту, бажана або навіть необхідна. Прикладом цього є використання в пакетах для пластівців і злаків як антиоксиданту бутилгідрокситолуолу і вітаміну С.

Відомо, що остаточна ступінь міграції конкретної речовини з упаковки в харчовий продукт залежить від початкової кількості мігруючої речовини в полімері і від величини коефіцієнта розподілу між полімером і харчовим продуктом. Коефіцієнт розподілу визначає рівноважний розподіл з'єднання в закритих системах. Фактична величина міграції, яка відбувається у заданий проміжок часу, залежить від тих же факторів, що і швидкість масопереносу.

### **1.3.3. Сорбція в полімерних пакувальних системах**

*Сорбція*, так зване «зникнення запаху», являє собою процес поглинання пакувальним полімерним плівковим матеріалом компонентів упакованого продукту, які обумовлюють наявність запаху або офарблюючих сполук, що називаються *сорбатами*. У літературі цей процес іноді називається «негативною» або «зворотньою» міграцією.

При аналізі процесу сорбції існують наступні закономірності. Так, встановлено, що, при подібності хімічної структури сорбата і полімерного плівкового пакувального матеріалу сорбція збільшується. Крім того, при розширенні молекулярно-масового розподілу (ММР) полімеру плівкової упаковки зазвичай відбувається те ж саме.

Наприклад, марки лінійного поліетилену низької щільності (ЛПЕНЦ) виходять з використанням т.зв. металоцінових каталізаторів. Каталізатори

полімеризації, що з'явилися в останні роки нові, т.зв. *металоцінові*, створили можливість одержання полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з новими фізичними властивостями.

В даний час досліджується і застосовується досить багато типів таких каталізаторів, тому термін "металоцін" часто замінюється на більш широкий – «*single – site*», тобто каталізatori з єдиним центром полімеризації на металі, на відміну від традиційно застосовуваних (Циглера-Натта, хромових, ванадієвих), що мають кілька центрів полімеризації.

При цьому атом металу, який є каталітично активним центром, зазвичай знаходиться в закритому об'ємі і доступ до нього мономерів відбувається по єдиному шляху. Це сприяє утворенню полімерів однорідної структури, що відрізняються підвищеною міцністю жорсткістю, прозорістю і легкістю. Крім того, з'являється можливість одержання ПКМ із заданими властивостями, в тому числі конструкційних, при більш дешевої технології виробництва.

До складу металоценових каталізаторів, як правило, входить три компоненти: металоорганічний комплекс, співкаталізатор і носій (останній відсутній при використанні схеми полімеризації в розчині). Металоорганічний комплекс, що включає перехідні метали у поєднанні з різними органічними заступниками, займає всього 1–2% від ваги каталізатора.

У порівнянні з цим сокаталізatori, що покликані підсилювати дію перехідно-металевих систем, часто використовуються в надлишку. Зазвичай співкаталізatori є окисли алюмінію і фторовані орґано-боратні суміші. Активність таких каталізаторів у 2–5 рази перевищує активність типових каталізаторів Циглера-Натта. Вихід полімерів з одиниці каталізатора можна істотно змінювати в залежності від умов проведення процесу.

Тому не дивно, що полімери на основі металоцінових каталізаторів характеризуються вузьким молекулярно-масовим розподілом (ММР), а тому мають знижену схильність до сорбції летючих сполук в порівнянні з поліетиленом низької щільності (ПЕНЦ).

Крім того, дослідження сорбції бензальдегида, цитраля і етилбутірата показали, що сорбція іонамірами цих сполук подібна процесу сорбції ПЕНП. Як і у випадку міґрації, ступінь здійснення процесу сорбції залежить від початкової концентрації сорбата і коефіцієнта розподілу між полімером і упакованим продуктом, а також від величини швидкості масопереносу.

#### **1.4. Термодинамічна рівновага полімерної пакувальної системи**

Вище було відзначено, 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.

Згідно з принципом мінімуму потенційної енергії, будь-яка система прагне перейти в такий стан, при якому її потенційна енергія виявиться

мінімальною. Тому речовини в природних умовах будуть прагнути переміщатися з області з більш високим хімічним потенціалом в область з більш низьким хімічним потенціалом.

Шукане рівняння хімічного потенціалу має наступний вигляд:

$$\mu_i = \mu_i^o + R \cdot T \cdot \ln(a_i), \quad (1.1)$$

де  $\mu_i$  – хімічний потенціал речовини  $i$ ;

$\mu_i^o$  – хімічний потенціал речовини  $i$  в стандартному стані;

$R$  – універсальна газова постійна;

$T$  – абсолютна температура, °K;

$a_i$  – хімічна активність.

Рушійна сила переміщення з'єднання з точки з високим значенням хімічного потенціалу до точки з низьким значенням хімічного потенціалу в більшості випадків еквівалентна тенденції урівноважування значень хімічних потенціалів сполук у фазі, такої як всередині упаковки з полімерних плівкових пакувальних матеріалів або упакованого харчового продукту, в яких фізично може здійснюватися процес масопереносу. Іншими словами, пакувальна система прагне досягти стану стабільного термодинамічної рівноваги.

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.

У разі газових речовин базовим станом зазвичай є стан ідеального газу при розглянутій температурі і тиску в 0,1 МПа. При такому виборі базового стану хімічна активність речовини  $a_i$  приблизно дорівнює його концентрації  $c$ . Тому для досягнення стану термодинамічної рівноваги необхідне перенесення речовини з областей з високою концентрацією в області з низькою концентрацією.

Однак ця концепція дещо ускладнюється при переході речовини з однієї фази в іншу, як це відбувається у випадку полімерних пакувальних систем. Це пов'язано з тим, що пакувальні полімерні плівкові матеріали часто контактують як з газом (зазвичай повітрям), так і з рідкими фазами, або з обома факторами одночасно. У багатошарових структурах, в яких є декілька шарів полімерів, що контактують безпосередньо один з одним, кожен полімер контактує, принаймні, з однією іншою твердою фазою.

У полімерних плівкових пакувальних матеріалах, всередині яких містяться тверді упаковані продукти, на молекулярному рівні зазвичай є лише невеликі точки фактичного контакту між упакованим продуктом і полімерною плівковою упаковкою. При цьому найбільш явний фізичний контакт спостерігається між твердими частинками, що містять проміжний тонкий шар повітря.

Тому будь-яке рухома речовина, що не знаходиться в стані термодинамічної рівноваги всередині та між фазами, прагне переміщатися в напрямках, що ведуть до такого балансування (див. рис. 1.1).

При процесах сорбції та міграції масоперенос здійснюється у двох суміжних фазах: полімеру і оточуючому його газі або рідині. Рухома проникаюча речовина повинна дифундувати всередині кожної фази, а також долати межу розділу між цими фазами. При проникності молекули проникаючої речовини повинні подолати два кордони розділу фаз (по одній з кожного боку стінки пакувального матеріалу), а також дифундувати усередині матеріалу полімерної упаковки, упакованого продукту і навколишнього зовнішнього повітря.

Тому для розуміння поведінки полімерних плівкових пакувальних матеріалів у процесах масопереносу необхідно вміти пов'язувати величину активності речовини  $a_{i1}$  в одній фазі з величиною її активності  $a_{i2}$  в будь-якій іншій контактуючій фазі. Причому для більшості полімерних плівкових пакувальних матеріалів така активність  $a_i$  може бути прирівняна до концентрації  $c_i$ .

#### 1.4.1. Хімічна активність газової фази проникаючої речовини

Величина хімічної активності  $a_i$  проникаючої речовини пропорційна величині її концентрації і може бути представлена наступним чином:

$$a_i = \gamma \cdot c_i, \quad (1.2)$$

де  $c_i$  – концентрація речовини;  $\gamma$  – коефіцієнт активності.

У газовій фазі при атмосферному тиску або частковому вакуумі  $\gamma$  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:

$$p_i = c_i RT = \frac{n_i}{V} RT. \quad (1.3)$$

де  $n_i$  – кількість речовини (в молях);

$V$  – об'єм ідеального газу.

Такі вирази 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 (1.3) досить добре підходить і для реальних газів.

## 1.4.2. Розчинність у полімерних пакувальних системах

Дія або процес, протягом якого з'єднання (наприклад, таке, як кисень) на молекулярному рівні змішується з рідиною (наприклад, такою, як вода) або твердим матеріалом (наприклад, таким як, полімер плівкового пакувального матеріалу), називають процесом *розчинення*. При цьому в результаті такого процесу утворюється розчин.

Якщо розчин є сильно розведеним (тобто слабо концентрованим), як і відбувається зазвичай у разі полімерних плівкових пакувальних матеріалів, то такий 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:  $a_i \approx c_i$ .

Для опису стосовно пакувальних систем розчинності сполуки, присутньої в газовій фазі, що контактує з твердою фазою, як, наприклад, у випадку контактування кисню повітря з матеріалом полімерної плівкової упаковки, необхідно знати співвідношення між концентрацією речовини в рідкій (або твердій) фазі і концентрацією речовини  $c_i$  (або його парціальним тиском  $p_i$ ) в газовій фазі.

Тобто необхідно виразити розчинність речовини в рівноважному стані у вигляді залежності від величини парціального тиску  $p_i$  газу (пари) в контактуємій газовій фазі.

Вільям Генрі визначив, що рівноважний тиск  $p_i$  пари розчиненої речовини над ідеальним розчином є пропорційним концентрації  $c_i$  цієї речовини (див. рис. 1.2):

$$p_i = k \cdot c_i \cdot \text{або} \quad c_i = S_c \cdot p_i. \quad (1.3)$$

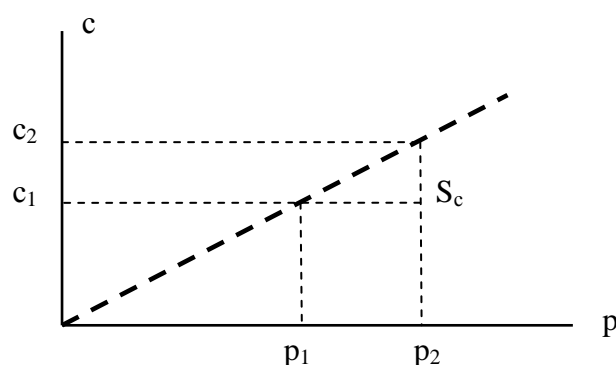


Рис. 1.2. Закон Генрі, що описує поведінку речовини при розчиненні

Коефіцієнт пропорційності в законі Генрі (1.3) називається коефіцієнтом розчинності і часто позначається символом  $S_c$ .

Слід зазначити, що коефіцієнт розчинності  $S_c$  передусім залежить від температури  $T$ . Закон Генрі (1.3) 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.

У разі неідеальних розчинів для опису співвідношень розчинності можуть використовуватися інші рівняння. Вибір основного рівняння залежить від природи неідеальної поведінки – іншими словами, від типів взаємодій між молекулами, які викликають відхилення поведінки від ідеальної.

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

Наприклад, при середніх і високих концентраціях пари органічних сполук можуть виступати як пластифікатори, внаслідок чого може розпочатися процес набухання полімеру, а також процес накопичення молекул полімеру. Це призводить до здійснення неідеальних взаємодій. Прикладом такої взаємодії є взаємодія між *d*-лімоненом і поліетиленом (ПЕ).

Відомо, що при набуханні полімеру збільшується його вільний об'єм. Однак для поведінки такого типу закон Генрі не застосовується, а розчинність необхідно розглядати в залежності від концентрації. У рівнянні Флорі-Хагінса представлено співвідношення активності парів розчиненої речовини в газовій фазі і його об'ємної частки в полімері:

$$\ln(a_1) = \ln(v_1) + v_2 + \chi v_2^2, \quad (1.5)$$

де  $a_1$  – активність сорбата в рідкій фазі;

$v_1$  – об'ємна частка сорбата в рідкій фазі;

$v_2$  – об'ємна частка полімеру;

$\chi$  – параметр взаємодії.

У свою чергу, параметр взаємодії  $\chi$  визначається за наступним виразом:

$$\chi = \frac{\Delta H_M}{kTN_e}, \quad (1.6)$$

де  $\Delta H_M$  – тепловий ефект процесу змішування;

$k$  – постійна Больцмана, що дорівнює  $1,3807 \cdot 10^{-23}$  Дж/°К;

$T$  – абсолютна температура, °К;

$N_e$  – кількість речовини сорбата (в молях).

Для опису процесу сорбції при високому тиску  $CO_2$  в полімерних плівкових матеріалах, таких як 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. Це рівняння має такий вигляд:

$$c = kp + \frac{C'_H bp}{1 + bp}, \quad (1.7)$$

де  $C'_H$  – постійна ємність Ленгмюра;

$b$  – константа спорідненості (адсорбційної рівноваги) Ленгмюра.

Така модель використовується для склоподібних полімерів і при високому тиску проникаючих речовин.

### 1.4.3. Коефіцієнт розподілу двох контактуючих фаз

У разі контакту твердої і рідкої фаз або двох твердих фаз можна описати рівноважний розподіл проникаючої речовини між цими двома фазами з використанням коефіцієнта розподілу  $K_{розп}$ :

$$K_{розп} = \frac{c_f^*}{c_p^*}, \quad (1.8)$$

де  $c_f^*$  і  $c_p^*$  – рівноважна концентрація сорбата або мігруючої речовини в цих двох фазах (у більшості випадків в упакованому продукті і полімерному матеріалі плівкової упаковки відповідно).

## 1.5. Процес дифузії у багатофазній пакувальній системі

Раніше при розгляді стану термодинамічної рівноваги багатофазної пакувальної системи не бралася до уваги швидкість масопереносу молекул проникаючих речовин, сорбатів і мігруючих речовин у полімері.

Наприклад, при розгляді потенційного процесу міграції мігруючого речовини відомо, що ця речовина переміститься в харчовий продукт, після чого встановиться стан рівноваги. Однак ґрунтуючись лише на представлених у підрозділі 1.4 рівняннях, неможливо спрогнозувати тривалість здійснення цього процесу.

Ці співвідношення також не дозволяють оцінити термін придатності продукту  $t$  в конкретній пакувальній системі. Тому для отримання таких результатів необхідно розглянути процес дифузії.

Адольф Фік вивів рівняння, що описують процес дифузії, які в даний час носять назву Першого і Другого закону (або рівняння) дифузії Фіка.

Для ізотропного матеріалу (тобто матеріалу, в якому властивості не змінюються залежно від напрямку вимірювання) та здійснення процесу дифузії тільки уздовж одного напрямку (що спостерігається в більшості пакувальних полімерних плівкових систем), *перший закон Фіка* можна записати в наступному вигляді:

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.9)$$

де  $J$  – швидкість потоку (витрата);  $c$  – концентрація проникаючої речовини в полімерному плівковому матеріалі упаковки;  $x$  – відстань (у напрямку дифузії);  $D$  – коефіцієнт дифузії безпосередньо самої молекули дифундуючої речовини (дифезанта), що залежить від температури або концентрації.

Перший закон Фіка забезпечує спосіб обчислення *сталі швидкості* процесу дифузії, коли коефіцієнт дифузії  $D$  протягом процесу дифузії можна розцінювати як постійну величину ( $D = const$ ), а концентрація  $c$  залежить тільки від обраної точки в полімерному плівковому матеріалі упаковки.

Однак концентрація  $c$  може залежати не тільки від положення точки, але і від часу  $t$ . Вище було відзначено, що рівняння (1.9) описує швидкість усталеного потоку, але не було сказано, як система досягає цього усталеного стану.

Несталий потік (або перехідний стан) описується *другим законом Фіка*. При здійсненні процесу дифузії в одному напрямку цей закон можна записати в наступному вигляді:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1.10)$$

де  $t$  – час.

При цьому передбачається, що в системах, де концентрація дифундуючої речовини  $c$  є відносно низькою (що типово для більшості випадків застосування полімерних плівкових пакувальних матеріалів), коефіцієнт дифузії  $D$  в рівняннях (1.9) і (1.10) не залежить ні від концентрації дифундуючої речовини, ні від процесів релаксації матеріалу полімеру.

Процес дифузії зазвичай здійснюється практично виключно в напрямку, перпендикулярному плоскій поверхні полімерного плівкового пакувального

матеріалу. Причому тільки незначна кількість мігруючої речовини дифундує через краї полімерного пакувального засобу.

У цьому випадку справедливими є рівняння (1.9) і (1.10), а вирішення цих рівнянь (для відповідних початкових і граничних умов) є одновимірними.

### 1.6. Сталий процес дифузії по товщині полімерного плівкового пакувального матеріалу і проникність

Розглянемо випадок плоского боку матеріалу полімерної плівкової упаковки товщиною  $\ell$ , який контактує з обох сторін з проникаючою речовиною, концентрація якої з різних сторін матеріалу полімерної плівкової упаковки відрізняється (див. рис. 1.1).

При цьому початкові і граничні умови для одновимірного потоку дифундуючої речовини через полімерну пакувальну плівку товщиною  $\ell$  формулюються таким чином. На поверхні, де  $x = 0$ , концентрація проникаючої речовини становить  $c = c_2$ , а на поверхні, де  $x = \ell$ , концентрація  $c = c_1$ .

Підставляючи ці умови в рівняння (1.9), отримуємо вираз для визначення швидкості потоку (витрати) проникаючої речовини  $J$  через будь-який поперечний переріз:

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = D \cdot \frac{p_2 - p_1}{\ell}. \quad (1.11)$$

Однак при дослідженнях процесу проникності легше виміряти парціальний тиск речовини в газовій фазі, оточуючої плівковий пакувальний матеріал, ніж концентрацію проникаючої речовини  $c$  в ньому. Як вказувалося вище, у разі низьких концентрацій можливо застосувати закон Генрі. Тому за рахунок використання рівняння (1.3) можна замінити концентрацію проникаючої речовини  $c$  парціальним тиском речовини в газовій фазі.

Таким чином, рівняння (1.9) приймає вигляд:

$$J = DS_c = \frac{q\ell}{A_o t \Delta p}. \quad (1.12)$$

Оскільки швидкість потоку (витрата)  $J$  визначається кількістю  $q$  проникаючої речовини, переміщеної через одиницю площі поверхні  $A_o$  за час  $t$ , тобто  $J = q/(A_o t)$ , то, перетворюючи рівняння (1.12), отримуємо

$$J = \frac{q}{A_o t} = DS_c \cdot \frac{p_2 - p_1}{\ell} \Rightarrow K_p = DS_c = \frac{q\ell}{A_o t \Delta p}, \quad (1.13)$$

де  $\Delta p = p_2 - p_1$ .

У рівнянні (1.13) був використаний новий параметр – коефіцієнт проникності  $K_p$ , який визначається як добуток значень коефіцієнта дифузії  $D$  і коефіцієнта розчинності  $S_c$ , тобто  $K_p = DS_c$ .

Оскільки  $K_p$  поєднує в собі вплив як коефіцієнта дифузії  $D$ , так і коефіцієнта розчинності  $S_c$  системи «проникаюча речовина – полімерна плівкова упаковка», то цей коефіцієнт є індикатором бар'єрних характеристик матеріалу полімерної плівкової упаковки по відношенню до конкретної розглянутої проникаючої речовини.

Матеріал полімерної плівкової упаковки, що володіє низькими значеннями  $K_p$  по відношенню до конкретного проникаючої речовини, володіє хорошими бар'єрними характеристиками, так як тільки невелика кількість молекул проникаючої речовини буде передано через цей матеріал.

І навпаки, високе значення  $K_p$  вказує на погані бар'єрні властивості полімерного матеріалу плівкової упаковки. Рівняння ( 1.13 ) є досить простим, але дуже корисним для проектування полімерних пакувальних плівкових матеріалів з необхідними і стійкими бар'єрними властивостями.

У табл. 1.2 представлені позначення, які використовуються для опису процесу проникності.

Таблиця 1.2. Позначення, використовувані для змінних процесу проникності

умовне позначення	сутність умовного позначення
$K_p$ —	коефіцієнт проникності
$K_{p0}$ —	коефіцієнт відносної проникності
$t$ —	період часу, протягом якого здійснюється процес проникності (при постійних умовах )
$\ell$ —	товщина стінки полімерного плівкового пакувального матеріалу
$p$ —	парціальний тиск газу або парів
$\Delta p$ —	різниця значень парціального тиску вздовж товщини стінки полімерного плівкового пакувального матеріалу
$A_o$ —	площа поверхні полімерного плівкового пакувального матеріалу, через яку здійснюється процес проникності
$Q$ —	кількість проникаючої речовини (маса або об'єм), переданої через площу поверхні $A_o$ полімерного плівкового пакувального матеріалу за час $t$
$c$ —	концентрація проникаючої через полімерний плівковий пакувальний матеріал речовини
$S_c$ —	коефіцієнт розчинності
$D$ —	коефіцієнт дифузії

У реальності одиниці виміру цих змінних можуть зазначатися в різних системах одиниць: у британській, метричній або СІ. Основні одиниці вимірювань цих змінних представлені в табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Одиниці виміру, що використовуються при обчисленнях процесу проникності

позна-чення	змінна	використовувані основні одиниці виміру	одиниці виміру міжнародної системи одиниць СІ
$q$	кількість	г (для водяної пари), см <sup>3</sup> (для газів) (при с. у., тобто при стандартних умовах – STP: $T = 298$ °К, $p = 1$ атм), моль	кг
$\ell$	товщина	см, міл	м
$t$	час	год, діб	с
$A_o$	площа поверхні	см <sup>2</sup> , дюйм <sup>2</sup> , 100 дюйм <sup>2</sup>	м <sup>2</sup>
$p$	парціальний тиск	атм, фунт/дюйм <sup>2</sup> , см рт. ст., мм рт. ст.	Па
$K_p$	коефіцієнт проникності	<p>коефіцієнт проникності представляє собою об'єм газу, в см<sup>3</sup>, приведений до с.у., що пройшов через площу в 1 см<sup>2</sup> полімерної плівки товщиною 1 см за 1 с при перепаді парціального тиску газу в 1 см рт. ст.; виражається в одиницях, що представляють собою комбінацію вищезазначених одиниць виміру, наприклад:</p> $\left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{міл}}{\text{м}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм}} \right], \text{ чи } \left[ \frac{\text{г} (\text{с.у.}) \cdot \text{міл}}{\text{м}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм}} \right], \text{ чи } \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}} \right]$ $\left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} \right], \text{ чи } \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см. рт. ст.}} \right], \text{ чи Барер, чи атосекунд (ас), чи моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$	

Справедливі наступні співвідношення між величинами коефіцієнта проникності  $K_p$  для різних одиниць вимірювань:

$$1 \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} \right] = 7,6 \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см. рт. ст.}} \right] = 760 \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм. рт. ст.}} \right] = 7,6 \cdot 10^{13} \text{ Барер};$$

$$1 \text{ Барер} = 10^{-10} \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см. рт. ст.}} \right] = 10^{-11} \left[ \frac{\text{г} (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм. рт. ст.}} \right] = 0,76 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3 (\text{н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}).$$

$$1 \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{м}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм}} \right] = 1 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм}} \right] = 2,36 \cdot 10^{-15} \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм. рт. ст.}} \right] = 2,36 \cdot 10^{-4} \text{ Барер};$$

$$1 \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{міл}}{100 \text{ дюйм}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм}} \right] = 2,36 \cdot 10^{-15} \left[ \frac{\text{см}^3 (\text{с.у.}) \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм. рт. ст.}} \right] = 2,36 \cdot 10^{-4} \text{ Барер};$$

В системі СІ проникність виражається в таких одиницях:

$$\left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}} \right], \text{ чи } \left[ \frac{\text{м}^4}{\text{с} \cdot \text{Н}} \right], \text{ чи } \left[ \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}} \right].$$

Причому щоб отримати числові значення коефіцієнта проникності  $K_p$  в одиницях СІ, тобто в моль/(с·м<sup>2</sup>·Па), слід значення коефіцієнта проникності  $K_p$  в (см<sup>3</sup>·см)/(см<sup>2</sup>·с·см рт.ст.) помножити на  $3,36 \cdot 10^{-6}$ , а значення коефіцієнта проникності  $K_p$ , виражене (см<sup>3</sup>·см)/(см<sup>2</sup>·с·см рт.ст.), помножити на  $4,425 \cdot 10^{-8}$ .

Крім коефіцієнта проникності  $K_p$ , для вираження бар'єрних характеристик полімерних матеріалів плівкової упаковки використовуються й інші параметри. Такими параметрами є відносна проникність  $K_{p0}$ , швидкість передачі газу  $GTR$  (англ. – *gass transmission rate*), швидкість передачі водяної пари або паропроникність (англ. - *water vapor transmission rate – WVTR*) і товщина стандартного потоку  $N$ .

Залежність між цими параметрами представлені на рис. 1.3.

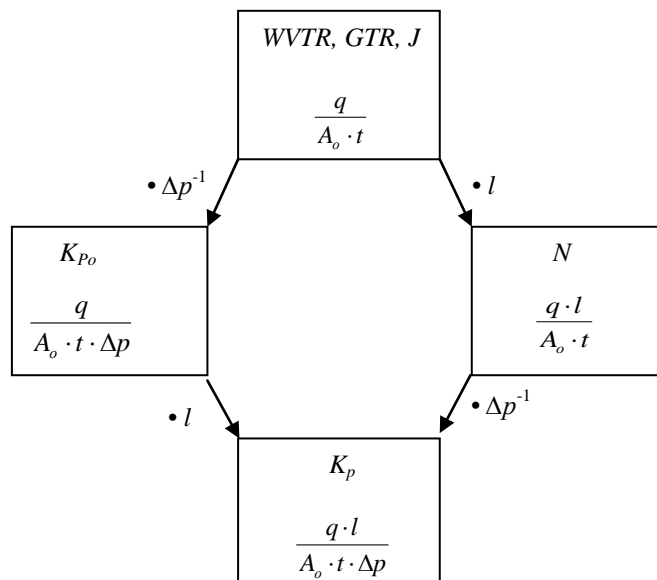


Рис. 1.3. Співвідношення між параметрами, використовуваними при обчисленнях процесу проникності  $K_p$ ,  $K_{p0}$ ,  $WVTR$ ,  $GTR$  і  $N$

Швидкість передачі газу  $GTR$  являє собою кількість проникаючої речовини, що переноситься через одиницю площі поверхні  $A_o$  за одиницю часу  $t$ .

$$GTR = \left( \frac{q}{A_o t} \right). \quad (1.14)$$

Паропроникність  $WVTR$  являє собою величину швидкості передачі газу  $GTR$  у вигляді водяної пари, тобто:

$$WVTR = \left( \frac{q}{A_o t} \right). \quad (1.14')$$

Обидва ці параметри представляють собою швидкість перенесення проникаючої речовини і позначаються символом  $J$  (див. рис. 1.3).

Величина швидкості перенесення водяної пари  $WVTR$  пов'язана з величиною коефіцієнта проникності  $K_p$  наступною залежністю:

$$K_p = \left( \frac{q}{A_o t} \right) \cdot \frac{\ell}{\Delta p} = WVTR \cdot \frac{\ell}{\Delta p}. \quad (1.14'')$$

Співвідношення між коефіцієнтом проникності  $K_p$  і швидкістю передачі газу  $GTR$  визначаються аналогічно, тобто:

$$K_p = \left( \frac{q}{A_o t} \right) \cdot \frac{\ell}{\Delta p} = GTR \cdot \frac{\ell}{\Delta p}. \quad (1.14''')$$

При цьому для перетворення вимірних значень  $WVTR$  або  $GTR$  у величину коефіцієнта проникності  $K_p$  необхідно всього лише помножити виміряну величину  $WVTR$  або  $GTR$  на значення товщини використовуваної плівки пакувального матеріалу  $\ell$  і розділити на величину різниці парціального тиску, використовуваної для вимірювання  $WVTR$  чи  $GTR$ .

У табл. 1.4 представлені значення тиску насичених парів води при різних температурах.

На рис. 1.4 показаний метод чашки для визначення швидкості передачі водяної пари  $WVTR$  згідно стандартам Американського товариства з випробування та матеріалам ( $ASTM$ ).

Таблиця 1.4. Тиск насиченої пари води в залежності від температури  $T$

$T, ^\circ\text{C}$	$p_s,$ мм рт.ст.	$T, ^\circ\text{C}$	$p_s,$ мм рт.ст.	$T, ^\circ\text{C}$	$p_s,$ мм рт.ст.	$T, ^\circ\text{C}$	$p_s,$ мм рт.ст.	$T, ^\circ\text{C}$	$p_s,$ мм рт.ст.
-20	0,772	5	6,54	30	31,82	55	118,0	80	355,1
-19	0,850	6	7,01	31	33,70	56	123,8	81	369,7
-18	0,935	7	7,51	32	35,66	57	129,8	82	384,9
-17	1,027	8	8,05	33	37,73	58	136,1	83	400,6
-16	1,128	9	8,61	34	39,90	59	142,6	84	416,8
-15	1,238	10	9,21	35	42,175	60	149,4	85	433,6
-14	1,357	11	9,84	36	44,56	61	156,4	86	450,9
-13	1,486	12	10,52	37	47,07	62	163,8	87	468,7
-12	1,627	13	11,23	38	49,65	63	171,4	88	487,1
-11	1,780	14	11,99	39	52,44	64	179,3	89	506,1
-10	1,946	15	12,79	40	55,32	65	187,5	90	525,8
-9	2,125	16	13,63	41	58,34	66	196,1	91	546,1
-8	2,321	17	14,53	42	61,50	67	205,0	92	567,0
-7	2,532	18	15,48	43	64,80	68	214,2	93	588,6
-6	2,761	19	16,48	44	68,26	69	223,7	94	610,9
-5	3,008	20	17,54	45	71,88	70	233,7	95	633,9
-4	3,276	21	18,65	46	75,65	71	243,9	96	657,6
-3	3,566	22	19,83	47	79,60	72	254,6	97	682,1
-2	3,879	23	21,07	48	83,71	73	265,7	98	707,3
-1	4,216	24	22,38	49	88,02	74	277,2	99	733,2
0	4,579	25	23,76	50	92,51	75	289,1	100	760,0
+1	4,93	26	25,21	51	97,20	76	301,4		
+2	5,29	27	26,74	52	102,1	77	314,1		
+3	5,69	28	28,35	53	107,2	78	327,3		
+4	6,10	29	30,04	54	112,5	79	341,0		

Примітка: Перерахунок в СІ: 1 мм рт. ст. = 133,3 Па

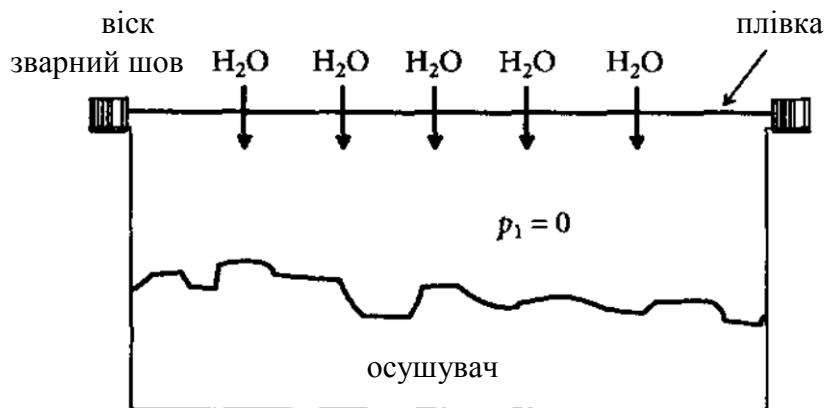


Рис. 1.4. Метод чашки для визначення швидкості передачі водяної пари WVTR згідно стандартам ASTM

На початку розділу було зазначено, що уявлення про проникність через матеріал полімерної плівкової упаковки передбачає три стадії (див. рис. 1.1):

- 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 пакувальній системі незалежно від того, чи відповідають значення  $D$  і  $S_c$  законам Фіка і Генрі відповідно чи ні.

Наприклад, розчинність  $CO_2$  в поліетилентерефталату (ПЕТФ) відповідає моделі, описуваної законом Ленгмюра-Генрі і рівнянням (1.7). Отже, коефіцієнт проникності  $K_p$  можна виразити за наступним виразом:

$$K_p = kD_D + \frac{C_H b D_H}{1 + b p}, \quad (1.15)$$

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 і коефіцієнта розчинності по відношенню до конкретної проникаючої речовини. При цьому бажано, щоб як коефіцієнт дифузії  $D$ , так і коефіцієнт розчинності  $S_c$  мали низьке значення.

Наприклад, ПЕ має чудові бар'єрні властивості по відношенню до води  $H_2O$ , тому що вода має дуже низькі значення коефіцієнтів розчинності і дифузії

в ПЕ. Водночас ПЕ володіє відносно високим значенням коефіцієнта проникності  $K_p$  стосовно кисню, тому що  $O_2$  має більш високу розчинність в ПЕ, ніж вода.

Коефіцієнт проникності  $K_p$  характеризує тільки певну конкретну пару «полімер – проникаюча речовина». При цьому (як і у вищеописаному випадку ПЕ) 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.

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.

Нижче наведені конкретні приклади розв'язання типових задач на визначення коефіцієнта проникності  $K_p$  полімерних плівкових матеріалів.

## Запитання для самоконтролю до розділу 1

1. Назвіть причини створення ізоляції внутрішнього простору упаковки з упакованим всередині неї продуктом від навколишнього середовища.
2. Назвіть основні механізми проникності полімерних плівок.
3. Що означає поняття «бар'єр» по відношенню до упаковки з упакованим всередині неї продуктом?
4. Які основні вимоги висуваються до полімерного плівкового пакувального матеріалу?
5. Наведіть визначення поняття «проникність» по відношенню до полімерного плівкового пакувального матеріалу.
6. Які основні методи використовують для виявлення негерметичності упаковки при дослідженні фазового переносу?
7. Які послідовно протікаючі процеси розглядаються при перенесенні речовини, що обумовлена активованою дифузією?
8. Які основні фізико-хімічні властивості полімерних плівкових матеріалів впливають на проникність полімерних плівкових матеріалів по відношенню до газів і парів?
9. Проаналізуйте сутність фізико-хімічних основ взаємодії упакованого продукту і полімерної упаковки.
10. Проаналізуйте типові значення температури склування  $T_{ст}$  деяких полімерів, що складають полімерну плівкову упаковку.
11. На які типи можна класифікувати взаємодії з пакувальними матеріалами?
12. Проаналізуйте сутність поняття «проникність полімерної упаковки».
13. Що таке міграція стосовно полімерних пакувальних систем?
14. Назвіть деякі приклади мігруючих речовин в полімерних пакувальних системах.
15. За якими механізмами відбувається міграція речовин з полімерної плівкової упаковки в упакований продукт?
16. Що таке сорбція стосовно пакувальних систем?
17. Які існують закономірності при аналізі процесу сорбції?
18. Що таке термодинамічна рівновага полімерної пакувальної системи?
19. Як можна аналітично описати термодинамічну рівновагу полімерної пакувальної системи?
20. Проаналізуйте сутність поняття «хімічна активність газової фази проникаючої речовини».
21. Що таке розинність стосовно до полімерних пакувальних систем?
22. Як закон Генрі описує поведінку речовини при розчиненні?
23. Як визначається коефіцієнт розподілу двох контактуючих фаз?
24. Як описується процес дифузії у багатофазній пакувальній системі?
25. Проаналізуйте сутність сталого процесу дифузії по товщині полімерного плівкового пакувального матеріалу і проникності.
26. Що таке коефіцієнт проникності і у яких одиницях він вимірюється?

## Список рекомендованой литературы до розділу 1

1. Зелке С. Пластиковая упаковка / С. Зелке, Д. Кутлер, Р. Хернандес. пер. с англ. 2-го изд. под. ред. А. Л. Загорского, П. А. Дмитрикова. – СПб.: Профессия, 2011.– 560 с.
2. Стеле Р. Срок годности пищевых продуктов: расчет и испытание. – СПб.: Профессия, 2006. – 480 с.
3. Муравин Я.Г., Толмачева М.Н., Додонов А.М. Применение полимерных и комбинированных материалов для упаковывания пищевых продуктов. – М.: Агропромиздат, 1985. – 205 с.
4. Гуль В.Е. Полимерные пленочные материалы / Под ред. В.Е. Гуля. – М.: Химия, 1976. – 248 с.
5. Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
6. Хэнлон Дж. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение; пер. с англ. / Дж. Ф. Хэнлон, Р.Дж. Келси, Х.Е. Форсинио. – СПб.: Профессия, – 2004. – 632 с.
7. Голуб О.В., Васильева С.Б. Упаковка и хранение пищевых продуктов: учебное пособие / О.В. Голуб, С.Б. Васильева. – Кемерово: КТИПП, 2005. – 148 с.
8. Самойлов В.Я. Технология и оборудование упаковочных материалов [текст]: учебное пособие / В.Я.Самойлов, В.В. Остапчук, И.М.Тараненко. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е.Жуковского «Харьк. авиац. ин-т», 2012. – 71 с.
9. Ефремов Н.Ф. Технология упаковочного производства [текст]: учебное пособие / Н.Ф. Ефремов, М.Г. Колесниченко. – М.: МГУП, 2011. – 350 с.

---

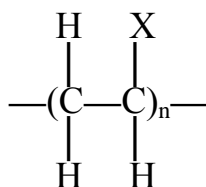
## ТЕМА 2. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ПРОНИКНІСТЬ ПОЛІМЕРНОЇ ПЛІВКОВОЇ УПАКОВКИ

### 2.1. Хімічна структура матеріалу полімерної плівкової упаковки

Хімічна структура складової ланки полімеру є основним чинником, що визначає бар'єрні властивості матеріалу полімерної плівкової упаковки. Крім хімічного складу, на сорбцію і дифузію проникаючих речовин, а значить і на проникність, велике значення здійснює полярність, жорсткість полімерної ланцюжка, громіздкість груп бічних і основних ланцюжків, а також ступінь кристалічності.

Особливо ці фактори впливають на величину вільного об'єму і рухливість молекул полімеру, а також на спорідненість між проникаючою речовиною і матеріалом полімерної плівкової упаковки.

У табл. 2.1 для прикладу представлені деякі приклади впливу наявності певних функціональних груп, приєднаних до основного ланцюжку вінілового полімеру, на проникність кисню. Вініловий полімер має наступну структуру:



Таким чином, аналіз табл. 2.1 свідчить про те, що значення коефіцієнтів проникності  $K_p$  полімерів змінюються в досить широких межах залежно від хімічної природи і будови молекул полімерів, що утворюють плівкову упаковку.

Від структури полімеру залежать сили зв'язку в макромолекулах полімеру і між молекулярними ланцюжками. Наслідком цього є те, що, з одного боку, слабкі зв'язки сприяють більш вільному проходженню молекул газу. З іншого боку, сильні зв'язки і поляризація макромолекул полімеру ускладнює проходження дифузанта через полімерну пакувальну плівку.

Максимальні значення коефіцієнтів проникності  $K_p$  характерні для високоеластичних каучукоподібних полімерів, мінімальні – для жорстких полімерів, що мають у своєму складі велику кількість полярних груп (-ОН, -Cl, NH, -CO- CN, -CN, та ін.). Вплив функціональних груп на проникність різних полімерів в порядку зниження їх значущості наведена нижче:

*менша проникність:*

- ОН – гідроксильні групи (етіленвінілалкоголь);
- Cl – хлоридні групи (полівінілхлорид, полівініліденхлорид);
- NH – нітрільних групи (поліакрилонітрил);
- CO - CN – амідні групи (поліаміди);
- CO - O – ефірні групи (поліетилентерефталат, ненасичені поліефіри);

*більша проникність.*

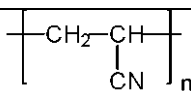
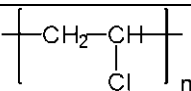
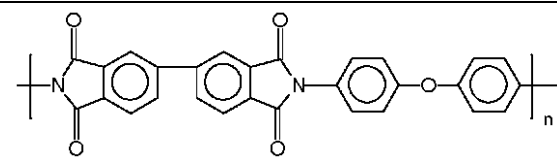
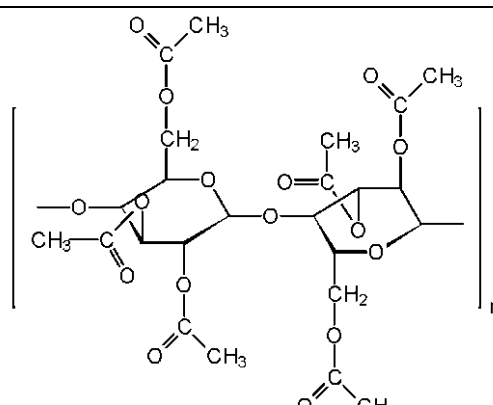
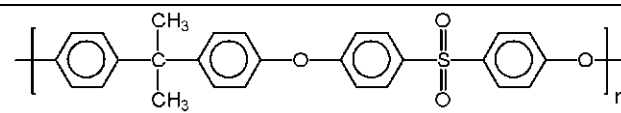
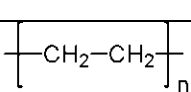
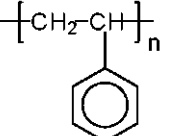
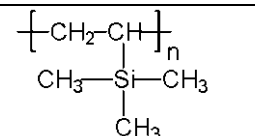
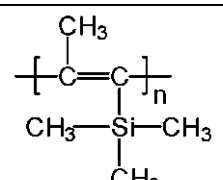
Табл. 2.1. Вплив наявності функціональних груп  $X$  на величину проникності кисню вінілових полімерів

функціональна група $X$	полімер	коефіцієнт проникності $K_p$ , $\text{см}^3 \cdot \text{міл} / \text{м}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм}$	примітка
H	ПЕВП (ПЕВЩ)	1550-3100	Неполярний, дуже низьке значення міцності когезійних зв'язків між ланцюжками, дуже маленькі бічні групи, висока гнучкість, висока кристалічність
H	ПЕНП (ПЕНЩ)	3900-5400	Неполярний, розгалужений, з меншим ступенем кристалічності
$\text{CH}_3$	ПП	2300-3900	Неполярний, великі за розміром бічні групи, більш жорсткий, ніж ПЕ, з більш низьким ступенем кристалічності
$\text{C}_6\text{H}_5$	ПС	3900-6200	Громіздкі бічні групи, атактичний, ускладненість упаковки, не кристалічний
$\text{COOCH}_3$	ПМА	265	Полярність обумовлена наявністю складноєфірного зв'язку, але великі і громіздкі атактичні бічні групи ускладнюють упаковку, не кристалічний
ОН	ПВС	0,15	Висока полярність, наявність водневих зв'язків між полімерними ланцюжками, кристалічний
CN	ПАН	0,60	Висока полярність, більш громіздка бічна група, ніж група ОН, не кристалічний
Cl	ПВХ	75-310	Висока полярність, але нижча, ніж у ПАН
F	ПВФ	45	Більш полярний, ніж ПВХ, менш громіздкі бічні групи
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Полі-4-метилпентен-1	62 000	Неполярний, дуже громіздкі бічні групи, аморфний

При цьому часткова заміна полярних груп в молекулі полімеру неполярними дозволяє поступово підвищувати газопроникність полімеру.

У таблиці 2.2 наведено відомості щодо проникності і селективності деяких промислових полімерів.

Табл. 2.2. Проникність і селективність деяких промислових полімерів, що використовуються для виготовлення плівкових пакувальних матеріалів

Полімер	Структура мономерного ланцюга	$T_c, ^\circ\text{C}$	$K_p(\text{O}_2)$ , Барер	$\alpha (\text{O}_2/\text{N}_2)$
Поліакрилонітрил (ПАН)		80	0,00054	1,9
Полівінілхлорид (ПВХ)		83	0,045	3,8
Поліімід (ПІ) Uplex (UBE)		270	0,27	6,9
Ацетат целюлози (АЦ)		186	1,1	4,5
Полісульфон (ПС)		190	1,4	5,6
Поліетилен (ПЕ)		- 90	2,9	3,0
Полістирол (ПС)		102	2,9	5,5
Полівінілтриметилсилан (ПВТМС)		140	44	4,0
Політриметилсилілпропін (ПТМСП)		>280	8200	1,6

Примітка:  $\alpha (\text{O}_2/\text{N}_2)$  – ідеальна селективність газопроникності полімерної пакувальної плівки для вибраної пари газів у вигляді  $\text{O}_2$  і  $\text{N}_2$ .

Слід зазначити, що, незважаючи на досить однорідний елементний склад (основними атомами полімерного ланцюга є  $C$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $N$ , рідше зустрічаються  $Si$ ,  $F$ ,  $Cl$ ) і близьку фізичну щільність речовини, величини коефіцієнтів проникності  $K_p$  змінюються в межах 10 порядків (див. табл. 2.2).

## 2.2. Хімічна структура молекули проникаючої речовини

Розмір молекули проникаючої речовини, а також хімічна спорідненість між проникаючим речовиною і полімером є важливими факторами, що визначають величину проникності. Полімери можуть виступати в якості *молекулярних сит*, в результаті чого одні молекули можуть відносно швидко проходити через полімер, а інші – дуже повільно. Такий принцип на практиці використовується у випадку розділення газових сумішей на полімерних мембранах.

Вплив розміру молекули проникаючої речовини на величину проникності є досить складним, тому що коефіцієнт проникності, як вказувалося раніше, обчислюється як добуток коефіцієнта дифузії на коефіцієнт розчинності. Молекули проникаючої речовини з дещо більшим розміром зазвичай мають більш низькі значення коефіцієнта дифузії, ніж менші за розміром молекули, але в той же час більш високі значення розчинності.

Вплив розміру молекули проникаючої речовини на величину розчинності також пов'язаний із залежністю розчинності від тиску парів. Адже при збільшенні розміру збільшується енергія, необхідна для випаровування молекули, тому тиск парів речовини зменшується.

У разі газів це проявляється в тому, що чим нижче тиск парів – тим вище здатність газу залишатися в розчиненому в рідині стані, а не переходити в газову форму. Таким чином, збільшується ступінь розчинності. Звичайно, розчинність також у великій мірі залежить від хімічної подоби молекул розчинника (полімерного плівкового пакувального матеріалу) і проникаючої речовини.

Вплив розміру молекули проникаючої речовини на величину коефіцієнта дифузії є більш прямим. Тут спостерігається прямо пропорційна залежність: чим більше розмір молекули, тим більша кількість енергії, що необхідна для переміщення цієї молекули, і тим більша кількість енергії, потрібної для створення великого вільного об'єму, необхідного для забезпечення і здійснення такого переміщення. Тому при збільшенні розміру молекули коефіцієнт дифузії зменшується.

Розмір молекули проникаючої речовини пов'язаний з її молекулярною масою, але така міра є неточною. Діаметр Ван-дер-Ваальса є хорошою мірою для випадку ізотропних молекул, але багато проникаючих речовин, наприклад, такі, як  $n$ -алкани, є сильно анізотропними. Слід додати, що яким чином найкраще порівнювати розміри ізотропних і анізотропних молекул – це проблема, яка досі не вирішена.

У табл. 2.3 представлено вплив розміру молекул (позначеного через молекулярну масу) і полярності на величину проникності аморфного ПЕТФ.

Табл. 2.3. Вплив розміру і полярності молекул на величину коефіцієнта проникності  $K_p$ , вираженого в  $\text{см}^3 \cdot \text{см} / [\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт.ст.}]$ , аморфного ПЕТФ

Проникна речовина	Молекулярна маса	Полярність	$K_p \cdot 10^{10}$
He	2	Не полярний	3,28
N <sub>2</sub>	28	Не полярний	0,013
O <sub>2</sub>	32	Не полярний	0,040
CH <sub>4</sub>	16	Не полярний	0,09
CO <sub>2</sub>	48	Не полярний	0,30
H <sub>2</sub> O	18	Полярна	130,0

Ван Кревелен представив емпіричні співвідношення між відносними значеннями коефіцієнта проникності полімеру  $K_{p0}$  по відношенню до різних газів, які, як було визначено, мали досить високу точність для широкого діапазону полімерів. Такі значення представлені в табл. 2.4.

Табл. 2.4. Відносні значення коефіцієнтів проникності  $K_{p0}$  газів

Газ	$K_{p0}$	Газ	$K_{p0}$
N <sub>2</sub>	1	H <sub>2</sub>	22,5
CH <sub>4</sub>	3,4	CO <sub>2</sub>	24
O <sub>2</sub>	3,8	H <sub>2</sub> O	550
He	15		

### 2.3. Вплив температури на коефіцієнт проникності

Як коефіцієнт дифузії  $D$ , так і коефіцієнт розчинності  $S_c$  залежать від температури, і, як було визначено, підпорядковуються рівнянню Арреніуса:

$$\Gamma = \Gamma_0 \cdot e^{-E_a/(RT)}, \quad (2.1)$$

де  $\Gamma$  може бути представлений коефіцієнтами дифузії  $D$  або розчинності  $S_c$ ;

$\Gamma_0$  – коефіцієнт пропорційності (відомий як предекспоненціальний показник);

$E_a$  – енергія активації;

$R$  – універсальна газова постійна;

$T$  – температура, °К.

Це рівняння справедливо і для коефіцієнта проникності  $K_p$ , який обчислюється як добуток  $D$  і  $S_c$ . Рівняння (2.1) справедливо для відносно невеликого діапазону температур. При здійсненні будь-якого фазового переходу полімеру, наприклад, при температурі склування  $T_{cm}$ , виникає неоднорідність, тому необхідно використовувати нові співвідношення.

Слід зазначити, що на підставі численних експериментальних даних було підтверджено, що рівняння Арреніуса (2.1), отримане теоретично для оборотних молекулярних хімічних реакцій, достовірно описує ряд більш складних хімічних і фізичних явищ (наприклад, зміну в'язкості, дифузію і сорбцію). Наприклад, кінетичні моделі температурної залежності основних реакцій втрати якості харчових продуктів, що нас цікавлять найбільше, також підпорядковуються рівнянню Арреніуса.

Рівняння (2.1) може використовуватися для оцінки величини  $K_p$  при необхідній температурі, якщо відомі заздалегідь визначені в лабораторії значення при якійсь іншій температурі. Типовий вид графічної залежності, за якою можна визначити величину кута нахилу і точку перетину з віссю координат, представлений на рис. 2.1.

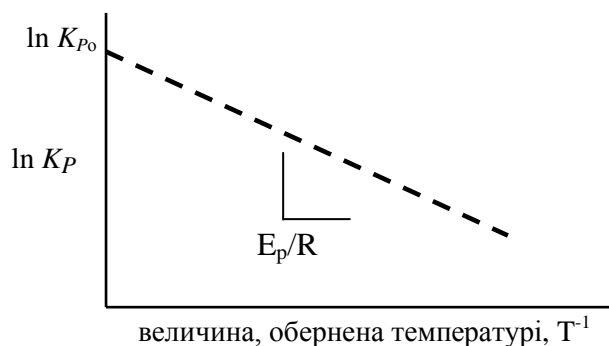


Рис. 2.1. Типова залежність коефіцієнта проникності  $K_p$  від температури  $T$

Потім рівняння може використовуватися для прогнозування величини проникності при будь-якій температурі із заданого температурного діапазону.

Енергія активації  $E_a$  вказується в одиницях енергії на моль речовини, наприклад, в кал/моль або Дж/моль.

Залежно від одиниць її вимірювання універсальна газова стала  $R$  може мати кілька значень. Деякі найбільш часто використововані значення і одиниці вимірювань  $R$  представлені в табл. 2.5.

Табл. 2.5. Значення та одиниці виміру універсальної газової постійної  $R$

значення $R$	одиниці вимірювання $R$
1,987	кал/моль·°K
8,314	Дж/моль·°K
82,06	атм·см <sup>3</sup> /моль·°K
0,0821	бар·літр/моль·°K
1,314	атм·фут <sup>3</sup> /моль·°K

Рівняння (2.1) можна записати спеціально у вигляді залежності коефіцієнта проникності  $K_p$  від температури  $T$  наступним чином:

$$K_p = K_{p0} \cdot e^{-E_a/(RT)}, \quad (2.2)$$

де  $E_a$  – енергія активації;

$R$  – універсальна газова постійна;

$K_{p0}$  – предекспонентний показник;

$T$  – температура, °K.

Деякі значення  $K_p$  і  $E_a$  для різних полімерів представлені в табл. 2.6.

Після цього можна визначити співвідношення між значенням коефіцієнта проникності  $K_p$ , визначеним при одній температурі, і значенням коефіцієнта проникності  $K_p$  при іншій температурі за такими виразами:

$$K_{p1} = K_{p0} \cdot e^{-E_a/(RT_1)} \quad \text{и} \quad K_{p2} = K_{p0} \cdot e^{-E_a/(RT_2)}.$$

Таким чином, якщо розділити  $K_{p2}$  на  $K_{p1}$  і вирішити рівняння щодо  $K_{p2}$ , отримаємо такий вираз:

$$K_{p2} = K_{p1} \cdot e^{\frac{-E_p}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} = K_{p1} \cdot e^{\frac{-E_p}{R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]}. \quad (2.3)$$

Рівняння (2.3) можна записати в наступному вигляді:

$$K_{p2} = K_{p1} \cdot f, \quad \text{где} \quad f = e^{\frac{-E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]}. \quad (2.4)$$

Коефіцієнт  $f$  являє собою відношення  $K_{p2}/K_{p1}$ , тобто це коефіцієнт, з яким змінюється  $K_p$  при зміні температури від значення  $T_1$  до значення  $T_2$ .

Табл. 2.6. Значення коефіцієнтів проникності  $K_p$  при температурі 25 °С (крім випадків, які позначені окремо) та енергії активації  $E_a$

полімер	коефіцієнт проникності $K_p$ , см <sup>3</sup> (с.у.)·см/ [м <sup>2</sup> ·діб·атм]				енергія активації $E_a$ , кДж/моль			
	$O_2$	$CO_2$	$N_2$	$H_2O$	$O_2$	$CO_2$	$N_2$	$H_2O$
ПЕНП	19	83	6,4	600	43	39	49	34
ПЕВП	2,6	2,4	0,96	220	35	30	40	—
ПП	11	47	2,0	340	48	38	56	42
ПС, двоосноорієнтований	17,5	69	5,2	6300-7350	—	—	—	—
ПАН (марка <i>Вагас*</i> )	0,036	0,105	—	4300	—	—	—	—
Полівініловий спирт (при відносній вологості 0%)	0,058	0,081	—	—	—	—	—	—
СЕВС (при відносній вологості 0%) (32% етиленових ланцюгів)	0,06*	0,12*	0,003*	—	—	—	—	—
СЕВС (при відносній вологості 0%) (44% етиленових ланцюгів)	0,24*	0,88*	0,02*	—	—	—	—	—
Полівініліденхлорид (марка <i>Saran</i> )	0,022	0,14	0,0039	61	67	52	70	46
Політетрафторетилен (марка <i>Teflon*</i> )	28	66	8,8	53	19	14	24	—
ПВХ непластифікований	0,30	1,1	0,078	1800	56	57	69	23
ПЕТФ, аморфний	0,22	0,80	0,39	850	32	18	33	2,9
ПЕТФ, ступінь кристалічності 40%	0,38	2,0	—	—	38	28	—	—
Полікарбонат (марка <i>Lexan</i> )	9,1	5,2	1,9	9100	19	16	25	—
Поліамід-6	0,19	0,76	0,046	—	44	41	47	—
Целофан (відносна вологість 76%)	0,058	0,47	0,049	—	—	—	—	—

\* Примітка: При температурі 20 °С;  
СЕВС – суміш етилену і вінілового спирту

Емпіричне правило полягає в тому, що при підвищенні температури проникність збільшується. Однак ступінь збільшення проникності для різних полімерів неоднакова. Найбільш сильний вплив підвищення температури здійснює на полімери з низькою проникністю. Орієнтовно можна вважати, що підвищення температури на кожні 5°С приводить до збільшення проникності  $K_p$  на 30–40%.

У той же час збільшення температури приблизно на 10 °С приводить до збільшення  $K_p$  у два рази, а при зменшенні температури приблизно на 10 °С відбувається зменшення  $K_p$  у два рази.

## 2.4. Вплив вологості на коефіцієнт проникності

Встановлено, що полімери, які не взаємодіють і не адсорбують молекули води, такі як PET і PE, практично не змінюють своєї газопроникності при контакті з вологою. Інші полімери, такі як PAN і аморфні PA, можуть адсорбувати вологу, однак це мало позначається на їх проникності.

І нарешті, такі полімери, як EVOH, що містять гідроксильні групи і полімери, а також такі як поліамід-6 (PA-6), які містять незахищені амідні групи, підвищують свою проникність при поглинанні вологи.

У першому випадку (для PET, PE, PAN і аморфних PA) адсорбована вода недостатньо послаблює міжмолекулярні зв'язки. У той же час, у EVOH і PA-6 відбувається руйнування водневих зв'язків між макромолекулами під впливом адсорбованих молекул води, що викликає значне збільшення проникності.

У свою чергу, гідрофільні полімери, такі як поліаміди і SEBS, які містять у своїй структурі полярні групи і мають здатність утворювати водневі зв'язки, здатні в досить великій мірі поглинати воду з вологого повітря. Тому для полімеру можна визначити ізотерму сорбції води, тобто рівноважний вологовміст при будь-якій температурі і відносній вологості.

Наявність у полімері водяної пари змінює коефіцієнт проникності  $K_p$  цього полімеру по відношенню до інших газів і парів. У більшості випадків при більш високому значенні сорбції вологи швидкість проникності збільшується (див. рис. 2.2) тому, що вода виступає в якості пластифікатора і збільшує величину вільного об'єму полімеру.

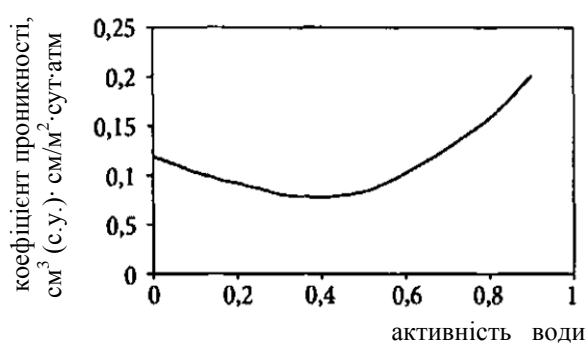


Рис. 2.2. Залежність коефіцієнта проникності кисню  $K_p$  для ПА-6 від значення активності води при температурі 23 °С

Компанія *DuPont* синтезувала кілька полімерів марки *Selar*, що представляють собою поліаміди, виготовлені з сополімерів гексаметилендіаміна і ізофталевої татерефталевої кислот, швидкість проникності яких при збільшенні вологості спочатку знижується, а потім стає практично постійною (див. рис. 2.3).

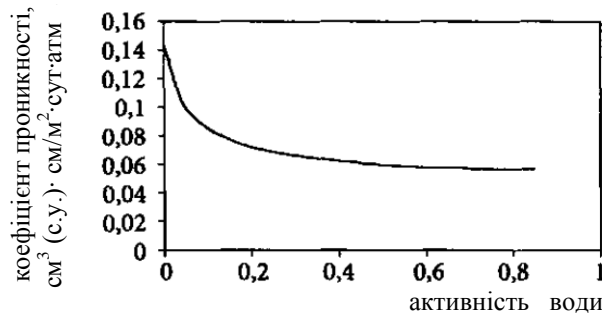


Рис. 2.3. Залежність  $K_p$  кисню для аморфного поліаміду марки *Selar* (компанії *DuPont*) від значення відносної вологості

Така поведінка пояснюється тим, що наявність води не приводить до набухання полімеру, але при цьому вода займає деякі сорбційні ділянки. В результаті зменшується коефіцієнт проникності полімеру по відношенню до інших газів за рахунок конкуренції ділянок розчинності сорбції).

## 2.5. Вплив фізичної структури полімеру на проникність

На фізичну структуру полімеру і його морфологію впливають як ступінь кристалічності, так і ступінь орієнтації полімеру, які також впливають на величину  $K_p$ . Не менш важливими характеристиками, детермінуючими фізичну структуру полімеру, є енергія когезії та вільний об'єм полімеру.

У рівняннях проникності передбачається, що полімер являє собою гомогенну ізотропну структуру. Проте полімери, що частково кристалізуються й часто використовуються при виробництві полімерної плівкової упаковки, не відповідають такому припущенню. При цьому поведінка кристалічних областей значно відрізняється від поведінки аморфних областей, про що було більш детально обговорено раніше.

За деякими винятками, високий ступінь кристалічності полімерного матеріалу обумовлює більш низьку проникність. Це пов'язано з тим, що завдяки тому, що кристалічні області досить щільні, навіть дуже малі молекули дифундуючого газу або пари не можуть їх подолати. Так, наприклад, поліетилен низького тиску (*HDPE*), що має більш високий вміст кристалічної фази, є менш проникним, ніж поліетилен високого тиску (*LDPE*).

Однак відомі деякі аморфні полімери з низькою проникністю. Наприклад, деякі аморфні поліаміди, які містять велику кількість нітрільних груп.

Водночас проникність практично в повному обсязі здійснюється тільки через аморфні області. Кристалічні області представляють собою своєрідні блоки, між якими і повинні переміщатися молекули проникаючої речовини.

Таким чином, ефективна (дійсна) товщина зразка, з точки зору довжини шляху руху проникаючої речовини, має більше значення, ніж фізична товщина

цього зразка. Крім того, величина ступеня кристалічності може впливати на рухливість сегментів в аморфних областях полімеру.

Розчинність  $S_c$  полімеру, що частково кристалізується, об'ємна частка кристалічної фази якого становить  $\alpha$ , а розчинність аморфної фази –  $S_a$ , можна визначити за наступним виразом:

$$S_c = (1 - \alpha)S_a. \quad (2.5)$$

Було доведено, що величина коефіцієнта дифузії в аморфній фазі ( $D_a$ ) пов'язана з величиною коефіцієнта дифузії  $D$  у фазі, що частково кристалізується:

$$D_a = D \cdot \beta \cdot \tau, \quad (2.6)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт «втрати рухливості ланцюга»;

$\tau$  – «геометричний коефіцієнт повного опору».

Слід зазначити, що значення коефіцієнтів  $\beta$  і  $\tau$  більше 1.

У табл. 2.7 представлено вплив величини ступеня кристалічності  $\alpha$  на величину проникності кисню.

Табл. 2.7. Вплив величини ступеня кристалічності  $\alpha$  на величину проникності  $K_p$  кисню

полімер	щільність, г/см <sup>3</sup>	ступінь кристалічності $\alpha$ , %	коефіцієнт проникності $K_p$ , см <sup>3</sup> · міл/(100 дюйм <sup>2</sup> · діб · атм)
ПЕ	0,92	50	480
ПЕ	0,96	75	110
ПЕТФ	–	10	10
ПЕТФ	–	50	3

У свою чергу, орієнтація полімерних плівок зменшує проникність. Однак якщо для кристалічних полімерів цей вплив істотно через збільшення ступеня кристалічності, то для орієнтованих аморфних полімерів відзначається незначне зниження проникності, в основному за рахунок утворення більш звивистих шляхів для проходження дифузанта.

Таким чином, величина ступеня орієнтації і ступеня кристалічності впливають на бар'єрні властивості полімерів. При орієнтації в кристалічному матеріалі здійснюється перебудова ламелей в напрямку орієнтації і молекулярних ланцюжків в аморфних областях, що викликає два основних наслідки.

*По-перше*, відбувається зменшення поділу полімерних ланцюжків в аморфних областях, що призводить до збільшення сил міжмолекулярного тяжіння і зменшення рухливості молекулярних ланцюжків.

*По-друге*, за рахунок обертання кристалітів у напрямку орієнтації відбувається випрямлення більш широких сторін у напрямку,

перпендикулярному напрямку дифузії, що збільшує ефективність бар'єрних властивостей цих матеріалів по відношенню до дифузії молекул проникаючих речовин. Вплив ступеня орієнтації (відносного подовження) на проникність кисню представлено в табл. 2.8.

Табл. 2.8. Вплив величини ступеня орієнтації на величину проникності кисню при аналізі бар'єрних властивостей полімерів

полімер	відносне подовження, %	коефіцієнт проникності $K_p$ , ( $\text{см}^3 \cdot \text{міл} / 100 \text{ дюйм}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм}$ )
ПП	0	150
ПП	300	80
ПЕТФ	0	10
ПЕТФ	500	5

У полімерах, що частково кристалізуються, таких як поліетилен високої щільності (ПЕВЩ), параметри процесу переробки можуть значно впливати на величину ступеня кристалічності і орієнтації. При цьому проникність часто здійснюється нелінійно вздовж товщини, тому що значення товщини впливає на ступінь кристалізації при охолодженні протягом процесу формування плівки.

Отримані дані, що показані на рис 2.4, продемонстрували, що значення швидкості передачі водяної пари ( $WVTR$ ) плівок, одержаних методом екструзії з подальшим роздуванням, залежить від типу використовуваного ПЕ і товщини плівки.



Рис. 2.4. Зміна коефіцієнтів проникності  $K_p$  ПЕ-плівок

На рис. 2.4 можна помітити, що більш тонкі плівки мають пропорційно кращі значеннями WVTR, а також те, що середньо-і високомолекулярний ПЕВП володіє більш високими значеннями WVTR. Причиною таких змін є високі швидкості охолодження і напруження при виготовленні плівки методом екструзії з подальшим роздуванням.

Наявність наповнювачів також може вплинути на величину проникності. Найбільш часто використовуваними наповнювачами є недорогі неорганічні мінерали, такі як тальк,  $CaCO_3$  або  $TiO_2$ . Вміст таких наповнювачів може доходити до 40%, і при цьому їх головним завданням вважається зниження вартості полімеру. Іноді в матеріали вводяться зв'язуючі агенти, такі як титанати, що дозволяє поліпшити міцність зв'язку на межі розділу «полімер – наповнювач».

У табл. 2.9 представлено вплив наявності карбонату кальцію і зв'язуючих агентів на величину  $K_p$  кисню через ПЕ.

Табл. 2.9. Вплив наявності карбонату кальцію  $CaCO_3$ , використовуваного в якості наповнювача, на величину коефіцієнта проникності кисню  $K_p$  через ПЕ

вміст $CaCO_3$ , %	зв'язуючий агент	коефіцієнт проникності $K_p$ , см <sup>3</sup> ·міл/(100 дюйм <sup>2</sup> ·діб·атм)
0	–	5000
15	без зв'язуючого агента	10000
25	без зв'язуючого агента	20000
15	зі зв'язуючим агентом	2600
25	зі зв'язуючим агентом	1600

*Енергія когезії* визначає, наскільки міцно і близько макромолекулярні ланцюжка утримуються один одним. Чим вище когезія, тим нижче проникність. У більшості випадків високу когезію обумовлює висока полярність полімерних молекул. Однак при одній і тій полярності значення проникності можуть відрізнятися через різний вплив вологості.

Наприклад, EVOH і PA-6 характеризуються високою когезією через високополярну міжмолекулярну взаємодію, що знижує проникність по відношенню до газів. Але в той же час ці полімери нестійкі по відношенню до вологи, що призводить до значного збільшення проникності плівок з EVOH і PA-6 у вологій атмосфері.

І нарешті, *вільний об'єм полімеру* – це простір між макромолекулярними ланцюжками. Чим вище вільний об'єм, тим легше молекули газу або пари проникають через полімерний матеріал.

## 2.6. Вплив концентрації проникаючої речовини

Стабільна концентрація газів, тиск яких становить менше 1 атм (0,1 МПа), зазвичай не впливає значною мірою на величину коефіцієнта проникності  $K_p$  цих газів. Однак пари органічних сполук виявляють досить сильний вплив на  $K_p$ .

Проникність парів органічних сполук (наприклад, з сильними запахами і ароматами) і розчинників зазвичай в значній мірі залежить від концентрації цих парів.

## 2.7. Експериментальне визначення величини коефіцієнтів дифузії і проникності

Традиційні методи визначення проникності полімерних матеріалів постійно вдосконалюються з метою підвищення їх надійності, експресності, чутливості. Пропонуються нові конструкції дифузійних комірок, створюються універсальні пристрої для визначення параметрів масопереносу через полімерні плівки, розробляються комплексні установки, що поєднують в собі різні методи детектування і які призначені для дослідження дифузійних процесів при термічних, радіаційних, механічних та електричних впливах.

Для вимірювання параметрів проникності мембран зазвичай використовують прямі методи, які поділяють, залежно від способу вимірювання кількості проникнувшого пенетранта, на волюмометричні, манометричні, гравіметричні і концентраційні.

Найбільш універсальними є концентраційні методи, засновані на визначенні концентрації газу в приймальнику-накопичувачі відомого об'єму (інтегральний варіант методу проникності) або на реєстрації складу газового потоку, що проникає через мембрану (диференційний варіант методу проникності).

Кількість (концентрацію) газу, що пройшов через мембрану, реєструють різними методами: оптичними, хімічними, мас-спектрометричними, газохроматографічними і методами, заснованими на вимірі теплопровідності газів.

Для визначення коефіцієнтів дифузії  $D$  можуть використовуватися різні експериментальні методи. Вони ґрунтуються на:

- вимірі розподілу концентрацій по відстані;
- визначенні концентрації дифузанта в поверхневому шарі полімеру;
- реєстрації кількості речовини, поглиненої полімерним зразком у процесі дифузії;
- визначенні потоку дифундууючої речовини;
- вимірі коефіцієнтів самодифузії.

При визначенні потоку дифундууючої речовини коефіцієнт дифузії газів вимірюють за допомогою методу проникності, реєструючи потік газу через мембрану (або через зразок полімерної пакувальної плівки) як функцію часу. Зазвичай користуються трьома основними експериментальними методами:

інтегральним, диференціальним і імпульсним в двох робочих режимах: режимі прориву і режимі відкачування (див. рис. 2.5).

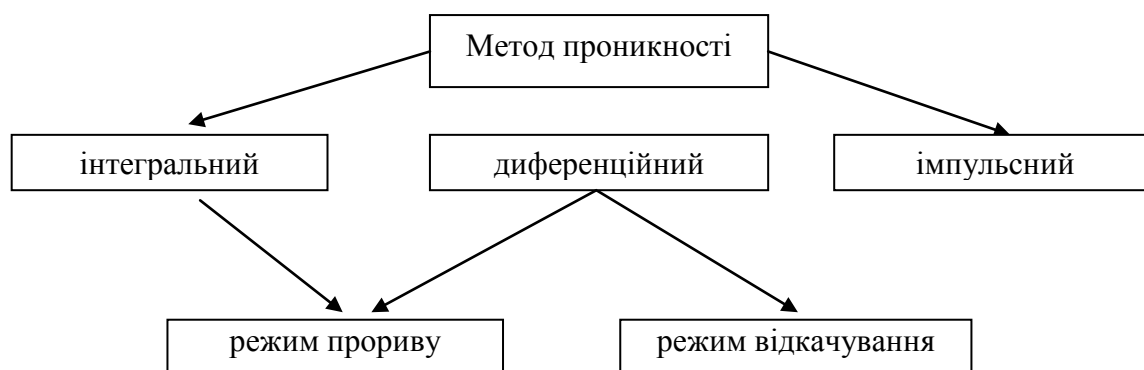


Рис. 2.5. Різні варіанти методу проникності при визначенні потоку дифундууючої речовини

Режим прориву здійснюється в тому випадку, коли в початковий момент часу концентрація пенетранта після мембрани дорівнює 0. Режим відкачування реалізується після насичення мембрани пенетрантом і подальшій відкачці об'єму після мембрани, або заміні досліджуваного газу на газ-носії.

Типові кінетичні криві різних варіантів методу проникності представлені на рис. 2.6.

При використанні *інтегрального методу* вимірювання реєструється сумарна кількість газу  $q$ , що пройшов за час  $t$  через мембрану. Прямолінійна ділянка кривої накопичення газу в приймальному об'ємі після мембрани (див. рис. 2.6, *а*) відповідає стаціонарному потоку. Диференціюючи за часом залежність  $q(t)$ , ми отримуємо величину потоку газу через мембрану  $J(t)$ .

Експериментальне вимірювання потоку газу через мембрану лежить в основі *диференціального методу*. При досягненні стаціонарного потоку типова диференціальна крива (рис. 2.6, *б*) виходить на насичення. Пунктиром на рис. 2.6, *б* показана диференціальна крива в режимі відкачування.

При використанні *імпульсного методу* вимірювання, коли на вхід мембрани подають певні імпульси пенетранта і реєструють криві проникності у вигляді функції відгуку (рис. 2.6, *в*), коефіцієнт дифузії розраховується з кривої похідної потоку за часом  $dJ(t)/dt$ .

При вимірі коефіцієнтів дифузії диференціальним методом проникності використовують обидва варіанти робочого режиму проведення експерименту.

За аналогією з полімерними мембранами, для вимірювання проникності полімерних пакувальних плівок зараз в основному використовуються методи, засновані на визначенні потоку дифундууючої речовини.

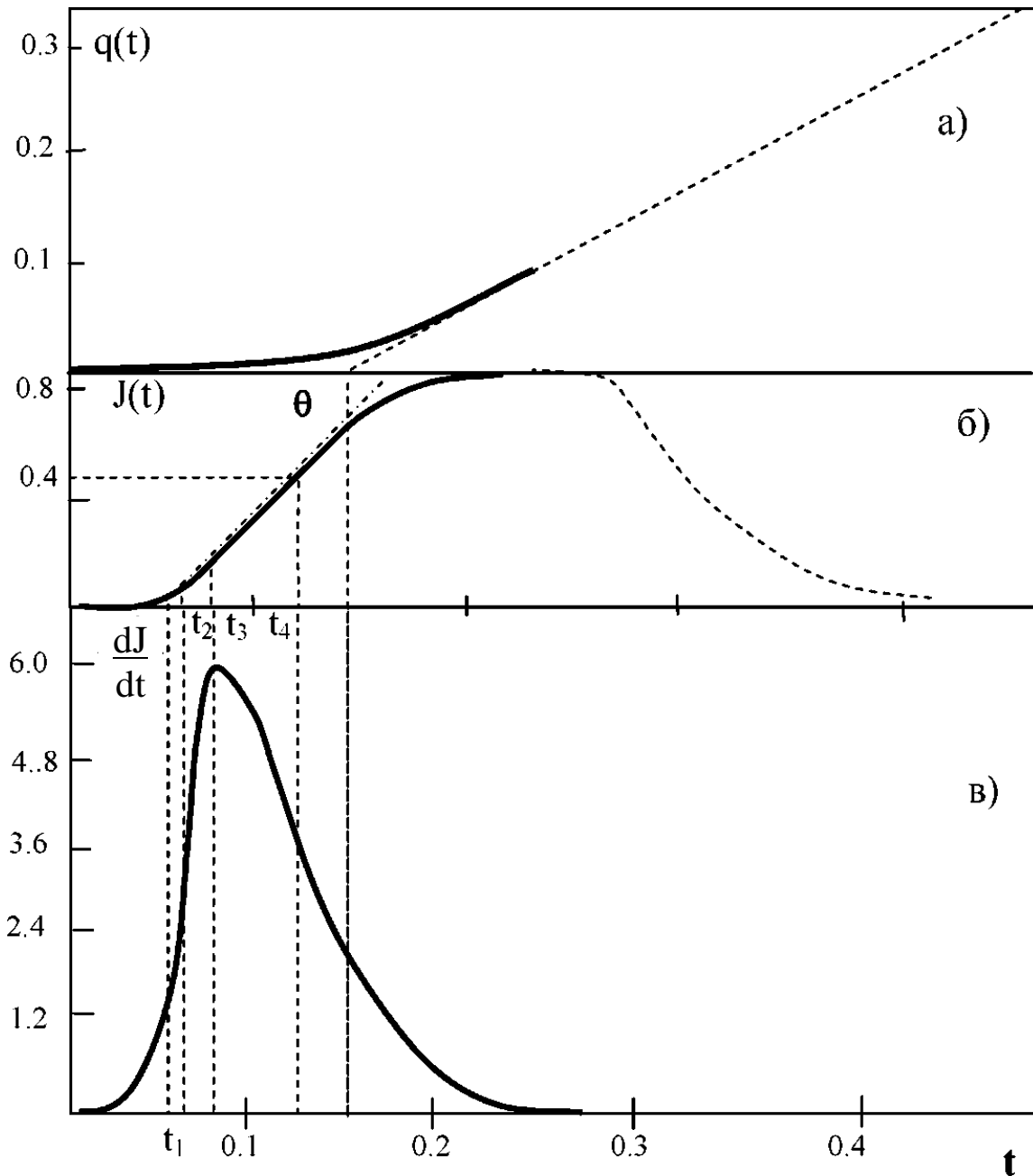


Рис. 2.6. Кінетичні криві методу проникності:

- а) інтегральний метод (накопичення кількості газу  $q(t)$  після мембрани);
- б) диференціальний метод (зміна потоку газу  $J(t)$  через мембрану);
- в) імпульсний метод (функція відгуку мембрани на імпульсну подачу пенетранта)

Для вимірювання вологопроникності плівок найчастіше застосовується *Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor*, описаний в ASTM F1249-90 (Reapproved 1995).

В основі методу лежить використання інфрачервоного датчика з імпульсною модуляцією, здатного визначати наявність молекул води в концентраціях від 1 ppm. Стандартні умови випробувань такі:

- а) температура  $T = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ , відносна вологість  $\varphi = 90\%$ ;

б) температура  $T = 29\text{ }^{\circ}\text{C}$ , відносна вологість  $\varphi = 80\%$ .

Для експериментального визначення величини коефіцієнта проникності  $K_p$  використовуються два основні методи – рівноважний і квазіізостатичний, які передбачають постійну температуру для експериментів.

Для визначення киснепроникності найбільш поширеним є *Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor*, описаний в ASTM D 3985-02.

Швидкість перенесення газоподібного кисню визначається після поміщення зразка в сухе середовище (відносна вологість менше 1%).

Плівковий зразок встановлюється в дифузійну комірку, утворюючи при цьому напівпроникний бар'єр між двома камерами, розташованими при стандартних тисках. Одна камера дифузійної комірки повільно очищається потоком азоту, а в іншу камеру подається кисень.

По мірі перенесення кисню через плівку, він потрапляє в потік газу-носія (азоту), який переносить кисень до кулонометричного детектору, де продукується електричний сигнал. Інтенсивність сигналу пропорційна кількості кисню, що надійшов в детектор за одиницю часу.

При ізостатичних методах використовується безперервний потік з обох сторін плівки, що дозволяє забезпечити постійну концентрацію проникаючої речовини (рис. 2.7). У такій системі використовується кисневий апарат компанії *Moccon Oxtran*.

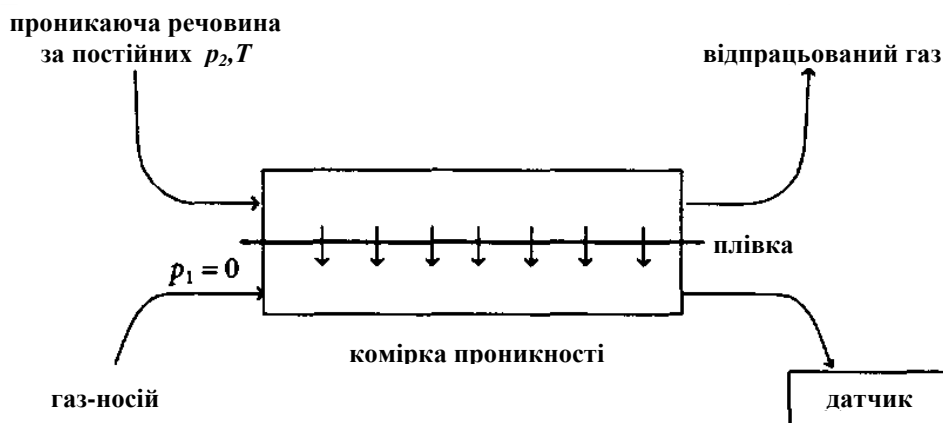


Рис. 2.7. Схематичне зображення комірки проникності, використовуваної в ізостатичній системі з безперервним потоком

При квазіізостатичних методах один потік забезпечує постійну концентрацію проникаючої речовини на стороні з високим парціальним тиском, але перенесення і накопичення проникаючої речовини здійснюються на стороні з низьким парціальним тиском (див. рис. 4.4 та рис. 2.8).

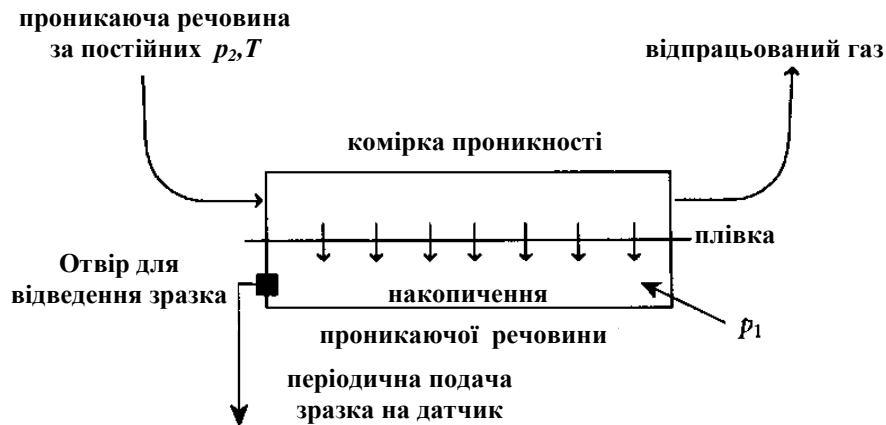


Рис. 2.8. Схематичне зображення квазіізостатичної комірки проникності газів

Оскільки накопичення речовини є обмеженим, то концентрація залишається низькою, а різниця значень парціального тиску може вважатися постійною.

Результати обчислень коефіцієнта проникності  $K_p$  і коефіцієнта дифузії  $D$  для методу, при якому використовується безперервний потік, представлені на рис. 2.9.

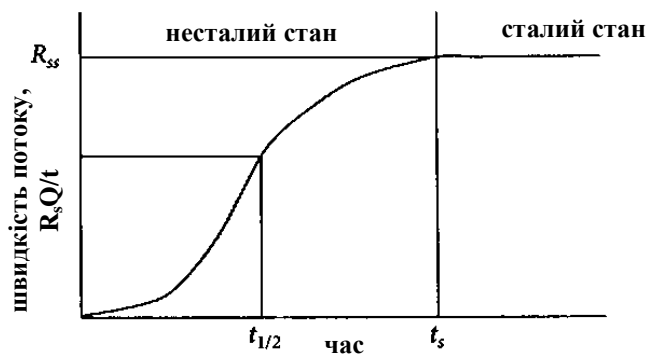


Рис. 2.9. Крива, отримана в результаті експерименту на проникність, при якому здійснюється безперервний потік

Значення коефіцієнта проникності  $K_p$  і коефіцієнта дифузії  $D$  обчислюються за такими виразами:

$$K_p = R_{ss} \frac{1}{A_0 \Delta p}, \quad (2.7)$$

$$D = \frac{\ell^2}{7,2 t_{1/2}}, \quad (2.8)$$

де  $R_{ss}$  – швидкість потоку в сталому стані у вигляді «кількість – час»;  
 $t_{1/2}$  – час досягнення швидкості потоку, що дорівнює половині величини швидкості потоку  $R_{ss}$ , який досягається при сталому стані.

Результати обчислень для квазіізостатичного методу представлені на рис. 2.10.

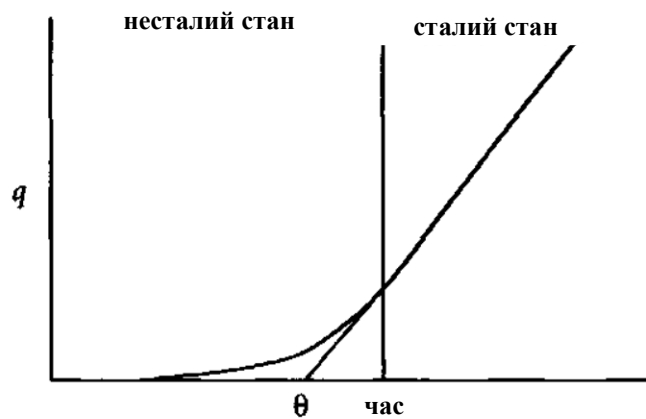


Рис. 2.10. Залежність кількості накопиченої речовини  $q$  від часу при квазіізостатичному експерименті на проникність

Таким чином, значення коефіцієнта проникності  $K_p$  обчислюються за формулою (2.7), а коефіцієнта дифузії  $D$  обчислюється за наступним виразом:

$$D = \frac{\ell^2}{6\theta}, \quad (2.9)$$

де  $\theta$  – значення на осі часу, яке визначається точкою перетину з віссю абсцис дотичної, проведеної до кривої залежності  $q = f(\theta)$  при сталому стані (див. рис. 2.10).

## 2.8. Багат шарові структури плівкових пакувальних матеріалів

При виготовленні пакувальних матеріалів часто використовуються багат шарові структури. Обчислення коефіцієнта проникності через таку структуру може здійснюватися за рахунок вивчення масопереносу через окремі шари структури. На рис. 2.11 і в подальшому аналізі представлений випадок проникності через тришаровий матеріал.

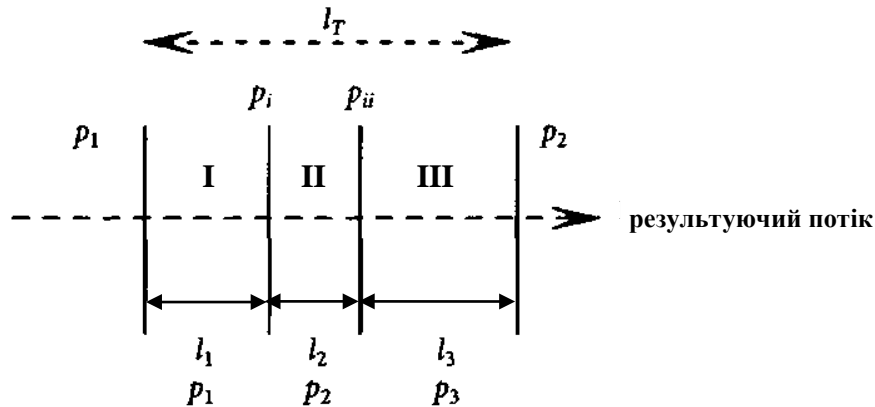


Рис. 2.11. Проникність через тришарову структуру плівкових пакувальних матеріалів

Передбачається, що матеріал знаходиться в сталому стані. Це означає, що кількість проникаючої речовини, що пройшла через кожен шар, є однаковою і рівною кількості речовини, що пройшла через всю структуру.

Значення різниці парціального тиску з різних сторін шарів обчислюються за такими виразами:

$$K_p = R_{ss} \frac{\ell}{A_o \Delta p};$$

$$\Delta p = p_2 - p_1;$$

$$\Delta p_1 = p_i - p_1;$$

$$\Delta p_2 = p_{ii} - p_i;$$

$$\Delta p_3 = p_2 - p_{ii}.$$

Таким чином,

$$\Delta p = \Delta p_1 + \Delta p_2 + \Delta p_3.$$

Для всієї багат шарової структури (позначеної індексом «Т») можна записати наступний вираз:

$$K_{pT} = \frac{q \ell_T}{A_o t \Delta p_T}. \quad (2.10)$$

Можна також вирішити рівняння щодо  $\Delta p_T$ . У результаті виходить вираз

$$\Delta p_T = \frac{q \ell_T}{A_o t K_{pT}}. \quad (2.11)$$

Можна здійснити такі перетворення і для кожного окремого шару. Таким чином, оримують такі вирази:

$$K_{p1} = \frac{q \ell_1}{A_o t \Delta p}, \quad \Delta p_1 = \frac{q \ell_1}{A_o t K_{p1}};$$

$$K_{p2} = \frac{q \ell_2}{A_o t \Delta p}, \quad \Delta p_2 = \frac{q \ell_2}{A_o t K_{p2}};$$

$$K_{p3} = \frac{q \ell_3}{A_o t \Delta p}, \quad \Delta p_3 = \frac{q \ell_3}{A_o t K_{p3}};$$

Підсумувавши, одержимо такий вираз:

$$\Delta p = \frac{q \ell_T}{A_o t P_T} = \frac{q}{A_o t_T} \left( \frac{\ell_1}{K_{p1}} + \frac{\ell_2}{K_{p2}} + \frac{\ell_3}{K_{p3}} \right). \quad (2.12)$$

Таким чином, після перетворення рівняння (2.12) отримаємо:

$$\frac{\ell_T}{K_{pT}} = \frac{\ell_1}{K_{p1}} + \frac{\ell_2}{K_{p2}} + \frac{\ell_3}{K_{p3}}. \quad (2.13)$$

Знаючи товщину кожного окремого шару і значення  $K_p$  матеріалу цього шару, можна обчислити  $K_p$  (або швидкість передачі водяної пари) для всієї багат шарової структури. Вираз для структури, що містить  $n$  шарів, можна записати таким чином:

$$\frac{\ell_T}{K_{pT}} = \sum_{i=1}^n \frac{\ell_i}{K_{pi}}. \quad (2.14)$$

Це рівняння можна вирішити відносно  $K_{pT}$ . У результаті отримуємо такий вираз:

$$K_{pT} = \frac{\ell_T}{\sum_{i=1}^n \frac{\ell_i}{K_{pi}}}. \quad (2.15)$$

## Запитання для самоконтролю до розділу 2

1. Проаналізуйте сутність поняття «хімічна структура матеріалу полімерної плівкової упаковки».
2. Проаналізуйте вплив наявності функціональних груп  $X$  на величину проникності кисню вінілових полімерів.
3. Наведіть приклад впливу функціональних груп на проникність різних полімерів в порядку зниження їх значущості.
4. Проаналізуйте проникність і селективність деяких промислових полімерів, що використовуються для виготовлення плівкових пакувальних матеріалів.
5. Обґрунтуйте, чому розмір молекули проникаючої речовини, а також хімічна спорідненість між проникаючим речовиною і полімером є важливими факторами, що визначають величину проникності.
6. Проаналізуйте вплив температури  $T$  на коефіцієнт проникності  $K_p$ .
7. Наведіть графічно типову залежність коефіцієнта проникності  $K_p$  від температури  $T$ .
8. Проаналізуйте емпіричне правило, яке полягає в тому, що при підвищенні температури проникність збільшується, проте ступінь збільшення проникності для різних полімерів неоднакова.
9. Обґрунтуйте, чому найбільш сильний вплив підвищення температури здійснює на полімери з низькою проникністю.
10. Проаналізуйте вплив вологості на коефіцієнт проникності.
11. Проаналізуйте вплив фізичної структури полімеру на проникність.
12. Проаналізуйте вплив величини ступеня орієнтації на величину проникності кисню при аналізі бар'єрних властивостей полімерів.
13. Проаналізуйте, як змінюються значення швидкості передачі водяної пари ( $WVTR$ ) плівок, одержаних методом екструзії з подальшим роздуванням, залежно від типу використовуваного ПЕ і товщини плівки.
14. Охарактеризуйте вплив наявності карбонату кальцію  $CaCO_3$ , використовуваного в якості наповнювача, на величину коефіцієнта проникності кисню  $K_p$  через ПЕ-плівку.
15. Охарактеризуйте сутність понять «енергія когезії» і «вільний об'єм полімеру».
16. Проаналізуйте вплив концентрації проникаючої речовини на проникність.
17. Як здійснюють експериментальне визначення величини коефіцієнта дифузії?
18. Як здійснюють експериментальне визначення величини коефіцієнта і проникності?
19. Що таке багат шарові структури плівкових пакувальних матеріалів?
20. Як визначається коефіцієнт проникності  $K_p$  багат шарових структур плівкових пакувальних матеріалів?

## Список рекомендованой литературы до розділу 2

1. Зелке С. Пластиковая упаковка / С. Зелке, Д. Кутлер, Р. Хернандес. пер. с англ. 2-го изд. под. ред. А. Л. Загорского, П. А. Дмитрикова. – СПб.: Профессия, 2011. – 560 с.
2. Стеле Р. Срок годности пищевых продуктов: расчет и испытание. — СПб.: Профессия, 2006. — 480 с.
3. Хэнлон Дж. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение; пер. с англ. / Дж. Ф. Хэнлон, Р.Дж. Келси, Х.Е. Форсинио. – СПб.: Профессия, – 2004. – 632 с.
4. Аксёнова Т.И. Технология упаковочного производства: учебник для вузов / Т.И. Аксёнова, Т.В. Ананьев, Н.М. Дворецкая и др.; под ред. Э.Г. Розанцева. – М.: Колос, 2002. – 184 с.
5. Ефремов Н.Ф. Проектирование упаковочных производств. Часть 1 [текст]: учебное пособие / Н.Ф. Ефремов, А.И. Васильев, Г.К. Хмелевский. – М.: МГУП, 2004. – 396 с.
6. Самойлов В.Я. Технология и оборудование упаковочных материалов [текст]: учебное пособие / В.Я.Самойлов, В.В. Остапчук, И.М.Тараненко. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е.Жуковского «Харьк. авиац. ин-т», 2012. – 71 с.
7. Ефремов Н.Ф. Технология упаковочного производства [текст]: учебное пособие / Н.Ф. Ефремов, М.Г. Колесниченко. – М.: МГУП, 2011. – 350 с.
8. Муравин Я.Г., Толмачева М.Н., Додонов А.М. Применение полимерных и комбинированных материалов для упаковывания пищевых продуктов. – М.: Агропромиздат, 1985. – 205 с.
9. Гуль В.Е. Полимерные пленочные материалы / Под ред. В.Е. Гуля. – М.: Химия, 1976. – 248с.
10. Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
11. Голуб О.В., Васильева С.Б. Упаковка и хранение пищевых продуктов: учебное пособие / О.В. Голуб, С.Б. Васильева. – Кемерово: КТИПП, 2005. – 148 с.

---

## ТЕМА 3. ОЦІНКА ТЕРМІНУ ПРИДАТНОСТІ ПРОДУКТУ, УПАКОВАНОГО В ПОЛІМЕРНУ УПАКОВКУ

### 3.1. Застосування оціночних рівнянь проникності

Хоча рівняння (1.13) є досить простим для визначення  $K_p$ , його можна використовувати для достовірної оцінки при вирішенні різних типів проблем, пов'язаних з використанням полімерних плівкових пакувальних матеріалів. Це рівняння пов'язує кілька змінних пакувальної системи: характеристики упакованого продукту  $q$ ,  $p_1$  і  $t$ ; параметри пакувального засобу  $K_p$ ,  $A_o$  і  $K_{p0}$ ; умови навколишнього середовища  $p_2$  і температуру  $T$ .

Нижче представлені деякі застосування зазначеного рівняння (1.13).

*Вибір матеріалу, що використовується для виготовлення упаковки.*

Для визначення найкращого співвідношення «ціна – якість» конкретних полімерних плівкових пакувальних матеріалів необхідно розглянути як механічні характеристики пакувального матеріалу, так і значення його проникності по відношенню до  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  і парів органічних сполук.

Таблиці і діаграми значень  $K_p$  можуть допомогти фахівцеві з виготовлення полімерної плівкової упаковки вибрати найбільш підходящий матеріал. Однак слід дотримуватися обережності – більшість значень  $K_p$  є тільки приблизними, тобто їх не можна використовувати замість експериментально визначених значень  $K_p$ .

*Обчислення кількості  $q$  газу (або пари), поглиненого або виділеного упакованим продуктом за певних умов:* температура  $T$ , різниця значень тиску  $\Delta p$  і час  $t$ .

Шуканий розрахунок можна здійснити з використанням наступного виразу:

$$q = \frac{K_p t A_o \Delta p}{\ell}, \quad (3.1)$$

де  $q$  – кількість газу або пари (об'єм або маса);

$K_p$  – коефіцієнт проникності пакувального матеріалу;

$t$  – час (термін придатності або термін зберігання);

$A_o$  – площа поверхні пакувального полімерного плівкового матеріалу, через яку здійснюється процес проникності;

$\ell$  – товщина пакувального полімерного плівкового матеріалу;

$\Delta p$  – різниця значень тиску вздовж товщини стінки пакувального полімерного плівкового матеріалу.

Усі змінні і параметри вказуються за умов усталеного стану.

*Оцінка терміну придатності.*

Такі обчислення можливі, якщо відомо або заздалегідь задано (у вигляді цільового значення) кількість  $q$  проникаючої речовини, переданої через полімерний плівковий пакувальний матеріал (також повинні бути відомі значення  $K_p$ ,  $A_o$ ,  $\Delta p$  і  $K_{p0}$ ).

Проникність може бути виражена у вигляді кількості води, втраченої (або поглиненої) упакованим продуктом, або загального об'єму кисню  $O_2$ , прореагувавшего з певним упакованим продуктом, якщо відомі значення товщини  $\ell$ , коефіцієнта проникності  $K_p$ , площі поверхні  $A_o$  і різниці тиску  $\Delta p$ .

Тоді термін придатності  $t$  дорівнює:

$$t = \frac{q\ell}{K_p A_o \Delta p}. \quad (3.2)$$

Якщо протягом терміну придатності продукту змінюється значення  $\Delta p$ , то рівняння (3.2) перетвориться до наступного вигляду:

$$t = \frac{1}{A_o K_p} \int_{q_1}^{q_2} \frac{dq}{dp}. \quad (3.3)$$

Вищезазначені рівняння (3.2) і (3.3) дозволяють отримати значення терміну придатності  $t$  у вигляді відрізка часу, протягом якого упакований продукт залишається в прийнятному або продаваному стані за певних умов зберігання.

Вищезазначені рівняння справедливі за таких умов:

- а) спостерігається швидке досягнення рівноваги між внутрішніми умовами полімерної плівкової упаковки і упакованим продуктом;
- б) затримка досягнення умови стійкого стану проникності через пакувальний матеріал не розглядається;
- в) температура  $T$  є постійною протягом усього періоду зберігання  $t$ ;
- г) концентрація  $c$  не впливає на значення  $K_p$ .

Розглянемо тепер оцінку терміну придатності продуктів, чутливих до дії вологи і кисню.

### **3.2. Оцінка терміну придатності харчового продукту, упакованого в полімерну плівкову упаковку**

На першій стадії оцінки терміну придатності харчового продукту, упакованого в полімерну плівкову упаковку, необхідно визначити параметри, які можуть вплинути на втрату (повну або часткову) упакованим продуктом своєї якості. Продукт може втратити свою придатність при поглинанні їм вологи, окисленні, псуванні його під дією мікроорганізмів або поєднанні вищезазначених негативних впливів. Тому необхідно визначити, що може

викликати псування продукту, після чого розрахувати, коли саме це може статися (або станеться).

Перша оцінка терміну придатності, обумовленого поглинанням або виділенням летючого компонента, зазвичай здійснюється за припущення про постійність значення  $\Delta p$  уздовж товщини стінки пакувального полімерного плівкового матеріалу. Точність такого припущення може мінятися залежно від природи упакованого продукту і пакувального плівкового матеріалу.

Наприклад, якщо упакованим продуктом є картопляні чіпси, а механізмом псування упакованого продукту – реакція окислення (прогоркання), то вищезазначене припущення досить точне. Адже тиск кисню має практично постійну величину і становить 0,021 МПа.

Концентрація кисню в пакувальному плівковому полімерному матеріалі буде мати практично нульове значення, оскільки будь-які вільні молекули кисню будуть швидко реагувати з маслами, що входять до складу продукту. Зазначимо, що якби упакований продукт являв собою в'язку рідину, в якій процес дифузії здійснюється дуже повільно, то таке припущення було б не настільки справедливим.

При тривалому терміні зберігання в умовах наявності водяної пари припущення дозволяє здійснити лише дуже приблизну оцінку. Це обумовлено тим, що протягом тривалого часу відносна вологість атмосфери змінюється, що, в свою чергу, може викликати значну зміну величини відносної вологості всередині упаковки внаслідок виділення або поглинання вологи упакованим продуктом.

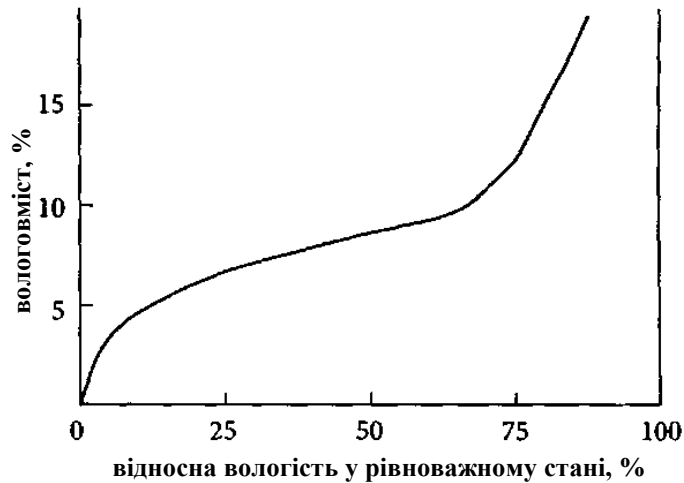
Для здійснення точної оцінки терміну придатності упакованого продукту випробування на зберігання пакувальних плівкових полімерних матеріалів найчастіше слід проводити в умовах, максимально наближених до реальних умов. Також для визначення поведінки упакованого продукту необхідно зберігати його при заздалегідь відомих умовах протягом певного періоду часу і одночасно визначати його властивості.

Наприклад, при окисненні продукту можна використовувати кілька методів визначення ступеня реагування його з киснем. Таке визначення часто проводиться за рахунок вимірювання пероксидних чисел для продуктів, що містять у своїй структурі масла, або гексанальних чисел для продуктів, що містять гексаналь в якості кінцевого продукту окисної деструкції (*гексаналь* – летюча органічна сполука, що, як правило, виділяється продуктами харчування з простроченим терміном придатності).

У разі сорбції вологи продукт можна витримувати над насиченим розчином солі до тих пір, поки поглинання вологи не досягне рівноважного стану. Після цього в якості міри або оцінного параметра для визначення закінчення терміну придатності часто використовують смак (органолептичні дослідження) або структуру продукту. У разі фармацевтичних препаратів справжня кінцева точка терміну придатності визначається біологічною доступністю конкретних ліків.

Для продукту будь-якого типу, який поглинає або виділяє воду, можна виміряти залежність вмісту води від відносної вологості або активності води, після чого детермінувати ізотерму вологості.

Як показано на рис. 3.1, ізотерми вологості, як правило, представляють собою криві сигмоїдальної форми. Однак для оцінки терміну придатності іноді можна використовувати тільки лінійну частину цієї кривої ізотерми вологості.



*Рис. 3.1.* Типова ізотерма сорбції води продукту будь-якого типу, який поглинає або виділяє воду

### Список рекомендованой литературы до розділу 3

1. Зелке С. Пластиковая упаковка / С. Зелке, Д. Кутлер, Р. Хернандес. пер. с англ. 2-го изд. под ред. А. Л. Загорского, П. А. Дмитрикова. – СПб.: Профессия, 2011. – 560 с.
2. Стеле Р. Срок годности пищевых продуктов: расчет и испытание. – СПб.: Профессия, 2006. — 480 с.
3. Муравин Я.Г., Толмачева М.Н., Додонов А.М. Применение полимерных и комбинированных материалов для упаковывания пищевых продуктов. – М.: Агропромиздат, 1985. – 205 с.
4. Гуль В.Е. Полимерные пленочные материалы / Под ред. В.Е. Гуля. – М.: Химия, 1976. – 248с.
5. Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
6. Крыжановский В.К. Технические свойства полимерных материалов: учебно-справочное пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб.: Профессия, 2005. – 248 с.
7. Хэнлон Дж. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение; пер. с англ. / Дж. Ф. Хэнлон, Р.Дж. Келси, Х.Е. Форсинио. – СПб.: Профессия, – 2004. – 632 с.
8. Голуб О.В., Васильева С.Б. Упаковка и хранение пищевых продуктов: учебное пособие / О.В. Голуб, С.Б. Васильева. – Кемерово: КТИПП, 2005. - 148 с.
9. Аксёнова Т.И. Технология упаковочного производства: учебник для вузов / Т.И. Аксёнова, Т.В. Ананьев, Н.М. Дворецкая и др.; под ред. Э.Г. Розанцева. – М.: Колос, 2002. – 184 с.
10. Ефремов Н.Ф. Проектирование упаковочных производств. Часть 1 [текст]: учебное пособие / Н.Ф. Ефремов, А.И. Васильев, Г.К. Хмелевский. – М.: МГУП, 2004. – 396 с.
11. Самойлов В.Я. Технология и оборудование упаковочных материалов [текст]: учебное пособие / В.Я.Самойлов, В.В. Остапчук, И.М.Тараненко. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т им. Н.Е.Жуковского «Харьк. авиац. ин-т», 2012. – 71 с.
12. Ефремов Н.Ф. Технология упаковочного производства [текст]: учебное пособие / Н.Ф. Ефремов, М.Г. Колесниченко. – М.: МГУП, 2011. – 350 с.
13. Брукс Д. Производство упаковки из ПЭТ / Д. Брукс, Дж. Джайлз; пер. с англ.; под ред. О.Ю. Сабая. – СПб.: Профессия, 2006. – 368 с.
14. Соломенко, М.Г. Тара из полимерных материалов. Справочное издание / М.Г. Соломенко, В.Л. Шредер, В.Н. Кривошей. – М.: Химия, 1990. – 400 с.
15. Хайн Т. Все об упаковке / Т. Хайн. – М.: Арт-Родник, 2011. – 150 с.

## ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Назвіть причини створення ізоляції внутрішнього простору упаковки з упакованим всередині неї продуктом від навколишнього середовища.
2. Назвіть основні механізми проникності полімерних плівок.
3. Що означає поняття «бар'єр» по відношенню до упаковки з упакованим всередині неї продуктом?
4. Які основні вимоги висуваються до полімерного плівкового пакувального матеріалу?
5. Наведіть визначення поняття «проникність» по відношенню до полімерного плівкового пакувального матеріалу.
6. Які основні методи використовують для виявлення негерметичності упаковки при дослідженні фазового переносу?
7. Які послідовно протікаючі процеси розглядаються при перенесенні речовини, що обумовлена активованою дифузією?
8. Які основні фізико-хімічні властивості полімерних плівкових матеріалів впливають на проникність полімерних плівкових матеріалів по відношенню до газів і парів?
9. Проаналізуйте сутність фізико-хімічних основ взаємодії упакованого продукту і полімерної упаковки.
10. На які типи можна класифікувати взаємодії з пакувальними матеріалами?
11. Проаналізуйте сутність поняття «проникність полімерної упаковки».
12. Що таке міграція стосовно полімерних пакувальних систем?
13. Назвіть деякі приклади мігруючих речовин в полімерних пакувальних системах.
14. За якими механізмами відбувається міграція речовин з полімерної плівкової упаковки в упакований продукт?
15. Що таке сорбція стосовно пакувальних систем?
16. Які існують закономірності при аналізі процесу сорбції?
17. Що таке термодинамічна рівновага полімерної пакувальної системи?
18. Що таке розинність стосовно до полімерних пакувальних систем?
19. Що таке коефіцієнт проникності і у яких одиницях він вимірюється?
20. Обґрунтуйте, чому розмір молекули проникаючої речовини, а також хімічна спорідненість між проникаючим речовиною і полімером є важливими факторами, що визначають величину проникності.
21. Проаналізуйте вплив температури  $T$  на коефіцієнт проникності  $K_p$ .
22. Наведіть графічно типову залежність коефіцієнта проникності  $K_p$  від температури  $T$ .
23. Проаналізуйте емпіричне правило, яке полягає в тому, що при підвищенні температури проникність збільшується, проте ступінь збільшення проникності для різних полімерів неоднакова.
24. Обґрунтуйте, чому найбільш сильний вплив підвищення температури здійснює на полімери з низькою проникністю.

27. Як здійснюють експериментальне визначення величини коефіцієнта дифузії?

28. Як здійснюють експериментальне визначення величини коефіцієнта і проникності?

29. Що таке багат шарові структури плівкових пакувальних матеріалів?

30. Як визначається коефіцієнт проникності  $K_p$  багат шарових структур плівкових пакувальних матеріалів?

31. Припустимо, що у Вас є наступна інформація щодо проникності гнучкої полімерної плівкової структури:

швидкість передачі водяної пари, виміряна при температурі  $T = 38\text{ }^\circ\text{C}$  і відносній вологості  $\varphi = 95\%$ , становить  $1,2\text{ г/добу} = 0,05\text{ г/год}$ .

Площа поверхні упаковки  $A_o = 100\text{ дюйм}^2 = 64,5 \cdot 10^{-3}\text{ м}^2$ .

Товщина стінки пакувального матеріалу  $\ell = 3\text{ міл} = 76,2 \cdot 10^{-6}\text{ м}$ .

Розрахуйте і представте в одиницях СІ наступні параметри: швидкість передачі водяної пари  $WVTR$ , відносну проникність  $K_{po}$ , товщину стандартного потоку  $N$  і коефіцієнт проникності  $K_p$ . Використовуйте наступні одиниці виміру (СІ): кг, с, Па, м.

32. Припустимо, що Вам необхідно спроектувати чотиришарову полімерну плівкову структуру. Величина кумулятивного (загального) коефіцієнта проникності кисню повинна становити  $K_p = 30\text{ см}^3 \cdot \text{міл}/(\text{м}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм})$ .

Розрахуйте необхідну товщину бар'єрного шару (шар № 2) і представте результат в мілах або в мкм.

№ шару	товщина, міл	коефіцієнт проникності $K_p$ , $\text{см}^3 \cdot \text{міл}/(\text{м}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм})$
1	2,5	250
2	$x$	10
3	1,5	150
4	2,1	158

33. Коефіцієнт проникності  $O_2$  через невідому полімерну плівку при температурі  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$  становить  $K_p = 0,1\text{ см}^3 \cdot \text{мкм}/(\text{м}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм})$ .

Обчисліть значення коефіцієнта проникності  $K_p$  при температурі  $T = 4\text{ }^\circ\text{C}$ . Для розрахунків використовуйте будь-яке «прийнятне» (з Вашої точки зору) значення енергії активації  $E_a$ .

34. Експериментальні значення, отримані за рахунок використання квазіізостатичного методу вимірювання проникності водяної пари, представлені нижче:

$t$ , год	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$q$ , г	0	0,25	0,5	0,75	0,95	2,1	3,1	3,95	5,1	5,9	7,1

Площа поверхні комірки проникності становить  $A_o = 100 \text{ см}^2$ ; товщина плівки  $\ell = 1 \text{ міл}$ ; значення  $\Delta p = 20 \text{ мм рт. ст.}$ . Зобразіть дані графічно і обчисліть значення коефіцієнта дифузії  $D$  і коефіцієнта проникності  $K_p$  (використовуйте наступні одиниці виміру: г, діб, атм,  $\text{м}^2$  і міл).

35. Багатошарова структура має невизначений склад, але містить шар СЕВС (суміші етилену і вінілового спирту). Така багатошарова структура була піддана оцінці бар'єрних властивостей по відношенню до кисню з використанням апарату з безперервним потоком і повітря. Величина швидкості в сталому режимі  $R_s$  становить  $2,0 \text{ см}^3/\text{діб}$ . Площа поверхні  $A_o = 100 \text{ см}^2$ . Розрахуйте величину відносної проникності структури  $K_{p_o}$  в одиницях  $\text{см}^3/(\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Па})$ .

36. Відомо, що ПЕВП (ПЕВЩ) володіє поганими бар'єрні властивості стосовно до вуглеводнів, таким, наприклад, як бензин. Використовуючи вищенаведений матеріал, поясніть, чому так відбувається і чому за рахунок здійснення фторування поверхні ПЕВП-контейнера (наприклад, автомобільного паливного бака) можна значно поліпшити бар'єрні властивості виробу на основі ПЕВП.

37. Як було описано раніше, міграція залишкового мономера з полімерної упаковки іноді може викликати серйозні проблеми. Однак міграція молекул самого полімеру практично ніколи не викликає таких проблем. Чому так відбувається?

38. Обчисліть величину збільшення (зменшення) температури, необхідної для збільшення вдвічі (або зменшення вдвічі) значення коефіцієнта проникності  $O_2$  в аморфному ПЕТФ. Температура проникності становить  $T_l = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

39. Для забезпечення захисту чутливого до дії вологи продукту Вам необхідно спроектувати полімерну плівкову упаковку, яка мала б наступні характеристики:

<b>пакувальний матеріал</b>	
характеристики пакувального матеріалу	значення
площа поверхні $A_o$ :	$200 \text{ см}^2$ ;
коефіцієнт проникності $K_p$ :	$0,44 \text{ (г} \cdot \text{міл)} / (\text{м}^2 \cdot \text{сут} \cdot \text{мм рт.ст.})$ ;
умови зберігання ( $T, \varphi$ ):	температура $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ , відносна вологість $\varphi = 90\%$ ;
товщина $\ell$	$3,0 \text{ міл}$ ;

<b>упакований продукт</b>	
характеристики упакованого продукту	значення
початкова рівноважна відносна вологість $\varphi_o$ :	$15\%$ ;
кінцева рівноважна відносна вологість $\varphi_l$ :	$80\%$ ;
ізотерма сорбції для продукту:	лінійна, при цьому $b = 16,0 \text{ (г продукту)} / (\text{г } \text{H}_2\text{O})$ ;
вага продукту в сухому стані $M_c$	$150 \text{ г}$ .

Розрахуйте термін придатності (термін зберігання) в упаковці з використанням рівняння.

40. Припустимо, що необхідно спроектувати полімерну плівкову упаковку для зберігання картопляних чіпсів. Цей продукт чутливий до дії кисню, тому необхідно забезпечити його захист від прямого контакту з повітрям (вважаємо, що повітря містить 21 % кисню). При цьому продукт не має поглинути більше 0,02 % (мас./мас.) кисню.

Визначте товщину гнучкого пакувального матеріалу, який необхідно використовувати для упаковки цього продукту, грунтуючись на наступній інформації:

Маса продукту: 400 г;

Коефіцієнт проникності пакувального матеріалу

$$K_p = 15,0 \text{ см}^3 \cdot \text{міл} / (\text{м}^2 \cdot \text{діб} \cdot \text{атм}).$$

Передбачуваний термін придатності:  $t = 6$  міс (180 діб) ;

Площа поверхні пакувального матеріалу:  $A_o = 100$  дюйм<sup>2</sup>.

41. Прозорий, чутливий до дії кисню фруктовий сік (вміст води становить 96 %, інше – концентрат) реагує з киснем навколишнього середовища і окислюється, внаслідок чого стає коричневим. Якщо сік поглине 0,01 % кисню (від власної ваги), то вже вважатиметься непридатним. Для запобігання процесу окислення продукт упаковується в полімерну плівку, що володіє певними бар'єрними властивостями.

Кількість соку 200 мл, густина – приблизно 1,0 г/см<sup>3</sup>. Пакувальний матеріал – ПЕТФ, що частково кристалізується; товщина  $\ell = 1$  міл; загальна площа поверхні пакувального матеріалу –  $A_o = 5 \times 5$  дюймів.

Умови зберігання: концентрація кисню  $c = 21$  %, температура  $T = 4$  °С, відносна вологість  $\phi = 30$  %.

Використовуючи задані умови, розрахуйте:

1 ) термін придатності продукту  $t$ ;

2 ) кількість води  $q_e$ , виділеної продуктом до кінця періоду зберігання.

Наведіть як мінімум дві обґрунтовані рекомендації щодо зменшення обчисленого в частині 1 завдання кількості виділеної води  $q_e$  на 20 % (зі збереженням терміну придатності  $t$ ).

42. Припустимо, що Ви зіткнулася з проблемами, пов'язаними з терміном придатності випускаємих пластівців з фруктовим смаком. Ці проблеми пов'язані з неприпустимо великим зниженням запаху (аромату). Один з Ваших співробітників пропонує збільшити товщину використовуваної упаковки. Як Ви думаєте, чи буде такий підхід до вирішення проблем ефективним? Поясніть відповідь.

# СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ НАВЧАЛЬНО-МЕТОЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

## Література

### Базова

1. Хэнлон Дж.Ф., Келси Р.Дж., Форсинио Х.Е. Упаковка и тара: проектирование, технологии, применение. – СПб: Профессия, 2006. – 632 с.
2. Коган З.А., Рибоков Г.Д. Консервация и упаковка машиностроительной продукции. – М.: Машиностроение, 1973. – 264 с.
3. Соколенко А.И., Валиулин Г.Р., Южно М.И. и др. Погрузочно-разгрузочные и транспортные операции на линиях розлива пищевых продуктов. – М.: Агропромиздат, 1986. – 176 с.
4. Шредер В.Л., Пилипенко С.Ф. Упаковка з картону.- К.: ІАЦ Упаковка, 2004.- 148 с.
5. Пакувальне обладнання: В 3-х кн. Кн.3. Обладнання для обробки транспортних пакетів/ О.М. Гавва, А.П.Беспалько, А.І.Волчко.- К.: ІАЦ Упаковка, 2006.- 96 с.
6. Шредер В.Л. Картон. Тара и упаковка. – К.: Упаковка, 1999. – 192с.
7. Соколенко А.И., Сторижко И.И., Ярьсько В.П. и др. Погрузочно-разгрузочное и транспортное оборудование в перерабатывающей промышленности. – К.: Урожай, 1990. – 148 с.
8. Машкина Валентина Александровна. Тара и упаковка продуктов и товаров пищевых производств: Учеб. пособие. — М.: НПК "Поток", 2000. — 180с.: ил.
9. Автоматизовані поточкові лінії: Метод. Вказівки до викон. розрахунково-графічних робіт для студ. спец. 7.090223 «Машини і технологія пакування» і 7.090264 «Машини і технології переробки використаної упаковки» напряму 0902 «Інженерна механіка» ден. форми навч. /Уклад. А.І. Соколенко, О.Ю. Шевченко, К.В. Васильківський. – К.: НУХТ, 2003. – 13 с.
10. Федько В. П. Упаковка и маркировка: Учеб.-практ. пособие — М. : Экспертное бюро-М, 1998. — 240с.
11. Соколенко А. І., Яровий В. Л., Піддубний В. А., Васильківський К. В., Шевченко О. Ю. Моделювання процесів пакування: Підручник для студ. вищ. навч. закл. / Національний ун-т харчових технологій / А.І. Соколенко (ред.). — Вінниця : Нова Книга, 2004. — 271с.: рис., табл.
12. Гавва О.М. Пакувальне обладнання [текст]: підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М.Гавва, А.П. Беспалько, А.І. Волчко, О.О.Кохан. – К.: ІАЦ «Упаковка», 2010. – 744 с.
13. Сирохман І. В. Товарознавство пакувальних товарів і тари [текст]: підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / І. В. Сирохман, В. М. Завгородня. – К.: Центр учбової літератури, 2009. — 616 с.
14. Голуб О.В. Упаковка и хранение пищевых продуктов [текст]: учебное пособие / О.В. Голуб, С.Б. Васильева. — Кемерово: КТИПП, 2005. – 148 с.
15. Черданцева А.А. Технология упаковочного производства [конспект лекций] / Черданцева А.А. – Кемерово: ГОУ ВПО КемТИПП, 2008. – 112 с.
16. Колосов О.Є. Технологія пакувального виробництва [навчальний посібник] / Колосов О.Є. – Київ, ВПК «Політехніка», 2015. – 247 с.
17. Колосов О.Є. Технологія пакування продукції: навчальний посібник

[для студ. вищ. навч. закл.; електронне видання] / Колосов О.Є. -К.: НТУУ КПІ, 2016. - 208 с. Назва з екрана. Доступ : <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/14444>

18. Колосов О.Є. Технологія зберігання неупакованої та упакованої харчової продукції: навчальний посібник [для студ. вищ. навч. закл.; електронне видання] / Колосов О.Є. - К.: НТУУ КПІ, 2016. - 180 с. Назва з екрана. – Доступ : <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/14443>

### Допоміжна

1. Сторіжко Й. І., Гавва О. М., Беспалько А. Г., Волчко А. І. Термінологічний довідник пакувальника / Валерій М. Кривошей (ред.). — К.: ІАЦ "Упаковка", 1999. — 79с.

2. Пакування сільськогосподарської продукції (овочі та фрукти) / Проект розвитку агробізнесу в Україні / А. Андрюшко, С. Бочаров. — К., 2002. — 32 с.

3. Математичне моделювання процесів пакування: Метод. вказівки до практ. занять для студ. спец. 7.090223 "Машини і технологія пакування" (спеціалізація "Машини і технологія пакування харчових продуктів") денної форми навчання / Національний ун-т харчових технологій / А.І. Соколенко — К. : НУХТ, 2003. — 14с. : рис.

4. Надійність і довговічність обладнання (надійність і довговічність машин): Метод. вказівки до вивчення дисципліни та виконання контрольної роботи для студ. спец.:7090221 "Обладнання переробних і харчових виробництв", 6.090200 "Обладнання фармацевтичної та мікробіологічної промисловості", "Машини і технології пакування", 6.090500 "Холодильні машини та установки" денної та заочної форм навчання / Національний ун-т харчових технологій / Ю. Г. Сухенко. — К. : НУХТ, 2002. — 27 с.

5. Охорона праці в галузі: Метод. вказівки до викон. практ. занять "Вібрація. Вібраційний захист технологічного обладнання" для студ. спец. 7.090221 "Обладнання переробних і харчових виробництв", 7.090223 "Машини та технологія пакування", 7.090226 "Обладнання фармацевтичної та мікробіологічної промисловості", 7.090264 "Машини та технологія переробки використаної упаковки" напряму 0902 "Інженерна механіка" денної та заоч. форм навчання / Національний ун- т харчових технологій / Віктор Степанович Гуць (уклад.), Ольга Володимирівна Подсадна (уклад.) — К.: НУХТ, 2004. — 28 с. : рис., табл.

### Інформаційні ресурси

Електронні ресурси з курсу «Технологія пакування і зберігання пакованої продукції», а саме:

- навчальну програму дисципліни;
- робочу навчальну програму кредитного модуля;
- методичні вказівки до виконання розрахунково-графічної роботи;
- методичні вказівки до виконання самостійної роботи

розміщено за адресою <http://cpsm.kpi.ua/mr.html>, а також у електронному кампусі.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. ПРОЦЕС МАСОПЕРЕНОСУ В ПОЛІМЕРНИХ ПАКУВАЛЬНИХ СИСТЕМАХ ЯК ОСНОВА ДЛЯ ПРОЕКТУВАННЯ ПАКУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ З НЕОБХІДНИМИ БАР'ЄРНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ	6
1.1. Основні вимоги до полімерного плівкового пакувального матеріалу.....	6
1.2. Фізико-хімічні основи взаємодії упакованого продукту і полімерної упаковки.....	9
1.3. Типи молекулярних взаємодій в системах пакувальних матеріалів	11
1.3.1. Сутність проникності полімерної упаковки.....	12
1.3.2. Міграція речовин з полімерної плівкової упаковки в упакований продукт.....	13
1.3.3. Сорбція в полімерних пакувальних системах.....	14
1.4. Термодинамічна рівновага полімерної пакувальної системи.....	15
1.4.1. Хімічна активність газової фази проникаючої речовини.....	17
1.4.2. Розчинність у полімерних пакувальних системах.....	18
1.4.3. Коефіцієнт розподілу двох контактуючих фаз.....	20
1.5. Процес дифузії у багатофазній пакувальній системі.....	20
1.6. Сталий процес дифузії по товщині полімерного плівкового пакувального матеріалу і проникність.....	22
Запитання для самоконтролю до розділу 1.....	30
Список рекомендованої літератури до розділу 1.....	31
2. ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ПРОНИКНІСТЬ ПОЛІМЕРНОЇ ПЛІВКОВОЇ УПАКОВКИ.....	32
2.1 . Хімічна структура матеріалу полімерної плівкової упаковки.....	32
2.2. Хімічна структура молекули проникаючої речовини.....	35
2.3. Вплив температури на коефіцієнт проникності.....	36
2.4. Вплив вологості на коефіцієнт проникності.....	40
2.5. Вплив фізичної структури полімеру на проникність.....	41
2.6. Вплив концентрації проникаючої речовини.....	45
2.7. Експериментальне визначення величини коефіцієнтів дифузії і проникності.....	45
2.8. Багатошарові структури плівкових пакувальних матеріалів.....	51
Запитання для самоконтролю до розділу 2.....	53
Список рекомендованої літератури до розділу 2.....	54
3. ОЦІНКА ТЕРМІНУ ПРИДАТНОСТІ ПРОДУКТУ, УПАКОВАНОВОГО В ПОЛІМЕРНУ УПАКОВКУ.....	55
3.1. Застосування оціночних рівнянь проникності.....	55
3.2. Оцінка терміну придатності харчового продукту, упакованого в полімерну плівкову упаковку.....	56
Список рекомендованої літератури до розділу 3.....	59

ЗАПИТАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ.....	60
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ НАВЧАЛЬНО-МЕТОЧНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	64

Електронне мережне навчальне видання

**Колосов** Олександр Євгенович

**ТЕХНОЛОГІЯ ПАКУВАННЯ  
ТА ЗБЕРІГАННЯ ПАКОВАНОЇ ПРОДУКЦІЇ.**

*для підготовки студентів,  
які навчаються за спеціальністю 131 «Прикладна механіка»,  
спеціалізацією «Інжиніринг, комп'ютерне моделювання та  
проектування обладнання пакування»*

*денної форми навчання*

Комп'ютерна правка та верстка – *авторські*