

Г. М. Власова, доцент кафедры товароведения непродовольственных товаров БГЭУ;
С. А. Ламоткин, доцент

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНАЯ УПАКОВКА КАК ФАКТОР СОХРАНЕНИЯ КАЧЕСТВА ТОВАРНОЙ ПРОДУКЦИИ

Results are discussed of investigation aiming to production technique development of insecticidal biodegradable polymer films based on plasticized starch-polyethylene compositions. Formulation, temperature and rheological parameters of the process have been optimized by a complex of most significant film performances (strength, biodegradability, insecticidity, etc.).

Введение. Биологические повреждения во многих случаях являются главной причиной снижения качества и экономической ценности кожевенной, меховой и текстильной продукции на пути ее продвижения от производителя к потребителю. По мере расширения номенклатуры изделий, подверженных биоповреждениям, эти потери увеличиваются.

Приобрела актуальность разработка новых высокоэффективных средств защиты товарной продукции от биоповреждений. К их числу относятся полифункциональные полимерные упаковочные материалы с инсектицидным наполнителем. Кроме барьерной и механической функций они обеспечивают защиту упакованной продукции от порчи вредоносными насекомыми и их личинками. Опыт, накопленный в упаковочной отрасли стран Европы, США, Японии, свидетельствует, что совместное применение полимерных пленочных материалов и инсектицидов позволяет значительно снизить ущерб от биоповреждений товарной продукции.

Проблема утилизации и вторичной переработки использованных упаковочных материалов является частью глобальной экологической проблемы. Во многих странах мира экологический имидж упаковки стал не только символом престижности фирм-производителей, но и законодательно закрепленным требованием товарного ранка. Интенсивно развивается экофильная упаковка на основе биоразлагаемых полимерных материалов [1–3].

К сожалению, наука и производство стран СНГ отстают от стран Западной Европы и США в области создания упаковочных материалов с регулируемым временем «жизни», применение которых существенно упрощает утилизацию использованных упаковок. В Беларуси рынок упаковочных материалов находится в стадии становления, поэтому потребность в недорогой, конкурентоспособной и экологически безопасной упаковке здесь ощущается постоянно.

Задачу сохранения качества и потребительской ценности кератинсодержащей промышленной продукции на пути ее продвижения от производителя к потребителю призвано решить новое поколение активных полимерных пленочных материалов упаковочного назначения.

К числу последних принадлежат обсуждаемые в работе биоразлагаемый полимерный композит (БПК) и полученный на его основе инсектицидный биоразлагаемый пленочный материал (ИБПМ), который предназначен для упаковывания кератинсодержащей продукции, выпускаемой легкой промышленностью (шерстяных тканей, одежды, обуви, пушно-меховых полуфабрикатов, мебели и т. п.).

Основная часть. В качестве базового полимера использовали многотоннажный, высокотехнологичный и относительно дешевый полиэтилен (ПЭ) высокого (ПЭВД, ГОСТ 16337, ТУ 6-05-1866-78) и низкого (ПЭНД, ГОСТ 16338) давлений. Биоразлагаемым наполнителем ПЭ служил пластифицированный кукурузный крахмал (КК, ГОСТ 7697), который является недефицитным продуктом переработки воспроизводимого растительного сырья. КК все чаще составляет альтернативу традиционным минеральным наполнителям, что решает проблемы ресурсосбережения и поддержки сельского хозяйства за счет расширения рынка сбыта сельскохозяйственной продукции.

Нативный КК, состоящий из термопластичного (амилоза) и неплавкого (амилопектин) полимерных компонентов, не является пленкообразующим веществом [4]. При модифицировании им синтетических термопластов необходимо использовать пластификаторы (ПФ), повышающие совместимость КК и термопластичного полимера, улучшающие реологические свойства расплавов и физико-механические характеристики формируемых материалов.

Пластификаторы (глицерин, диэтиленгликоль, диоктилфталат, вазелиновое масло и их смеси) оценивали на соответствие критерию термодинамической совместимости с ПЭ, КК и инсектицидной добавкой.

Выбор инсектицидов из класса пиретроидов (перметрин, циперметрин, дельтаметрин и др.) был обусловлен их нетоксичностью в отношении теплокровных [5, 6], высокой эффективностью функционального (инсектицидного) действия и достаточной термостойкостью при переработке совместно с расплавами полимеров.

С целью оптимизации рецептуры БПК и ИБПМ для получения пленок с необходимым уровнем физико-механических показателей, высокой степенью инсектицидного действия и тре-

буемой скоростью биодеструкции были проведены исследования термодинамической и технологической совместимости двух-, трех- и четырехкомпонентных систем: «полимер – пластификатор», «биоразлагаемый наполнитель – пластификатор», «пластификатор – инсектицид», «наполнитель – инсектицид»; «полимер – наполнитель – пластификатор», «полимер – пластификатор – инсектицид»; «полимер – наполнитель – пластификатор – инсектицид».

Установлено, что совместимость компонентов системы «ПФ – инсектицид (перметрин)» существенно зависит от природы ПФ, температуры T и мало – от соотношения компонентов

Одновременно исследовали технологическую совместимость ПФ с КК. Существенное набухание КК в глицерине или диэтиленгликоле является одним из признаков их совместимости. Композиционные пленки КК – ПЭ, в состав которых входили эти ПФ, отличались наибольшей однородностью и прочностью.

Значительную роль при переработке полимерных материалов в изделия играет реология, рассматривающая процессы деформации и течения реальных физических тел. При малых скоростях деформации и повышенных температурах расплавы полимеров ведут себя аналогично жидкостям – остаточная деформация в них непрерывно возрастает под действием постоянного тангенциального напряжения [7].

Течение жидкостей связано с деформацией сдвига и выражается зависимостью между напряжением и скоростью сдвига при перемещении слоя жидкости, заключенного между подвижной и неподвижной плоскостями. Коэффициент пропорциональности (η) представляет собой константу внутреннего трения материала, т. е. коэффициент динамической вязкости:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dx} = \eta \dot{\gamma},$$

где τ – напряжение сдвига; $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$ – скорость сдвига.

Вязкость – свойство полимерных систем, находящихся в вязкотекучем состоянии, оказывать сопротивление необратимому изменению формы образца [8] – имеет первостепенное значение при переработке полимерных расплавов и растворов в пленки и покрытия.

Известно, что η зависит, с одной стороны, от природы полимера (гибкости цепи, разветвленности, полярности макромолекул), его молекулярно-массового распределения, наличия модифицирующих добавок, а с другой – от условий переработки (температуры, давления, интенсивности механического воздействия).

В связи с этим возникает необходимость оценки реологических свойств полимеров и их композиций в конкретных условиях переработки. На-

более простой метод, применяемый для этих целей, – капиллярная вискозиметрия [9]. Этот метод использован в настоящей работе для исследования реологии композиционных расплавов.

Он состоит в измерении перепада давления Δp между концами капилляра и соответствующей объемной скорости истечения Q исследуемого расплава (в ламинарном режиме) через капиллярный канал с известными формой поперечного сечения, длиной L и внутренним радиусом R [10].

Вязкость рассчитывают по формуле Гагена – Пуазейля:

$$\eta = \frac{\Delta p \pi R^4}{8QL}.$$

Для ньютоновской жидкости $\Delta p/Q = \text{const}$ и, следовательно, $\eta = \text{const}$; для неньютоновской – эффективная вязкость зависит от условий эксперимента. Обычно измеряют Δp при $Q = \text{const}$ (метод постоянного расхода), либо Q при $\Delta p = \text{const}$ (метод постоянного давления). Первый был использован нами при работе на установке HAAKE RHEOCORD 90.

Исследуемый расплав продавливали под действием постоянного усилия (задаваемого скоростью вращения шнека экструдера) через капилляры различной длины ($L_1 = 53,8$ мм; $L_2 = 30$ мм), но одного диаметра ($d = 5$ мм). Реологические характеристики вычисляли для участка установившегося течения расплава через профилирующее отверстие. При снятии реологических характеристик поддерживали определенный диапазон температур по зонам червячного экструдера и экструзионной головки ($T = 453$ К).

Расход материала через капилляр определяли по формуле

$$Q = \frac{m10^3}{\rho t},$$

где Q – расход, мм³/с; m – масса материала, г, отобранного за время испытания t , с (средняя из 5 замеров); ρ – плотность композиционного материала, г/см³.

Строили зависимости $\Delta p - Q$ для обоих капилляров. Для каждого заданного значения Q вычисляли эффективный градиент скорости сдвига $\dot{\gamma}_{\text{эф}}$ и напряжение сдвига τ при установившемся течении расплава в отверстии капилляра по формулам

$$\dot{\gamma}_{\text{эф}} = \frac{4Q}{\pi R^3}, \quad \tau = \frac{(\Delta p_1 - \Delta p_2)R}{2(L_1 - L_2)}.$$

Эффективную вязкость $\eta_{\text{эф}}$ определяли по уравнению

$$\eta_{\text{эф}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}_{\text{эф}}}.$$

При изменении расхода перерабатываемого материала состава, мас. %: 63 ПЭ + 27 КК + 10 глицерин от 1,0 до 3,5 мм³/с эффективная вязкость расплава возрастает от 1,0 до 1,4 кПа·с. Таким образом, величина $\eta_{эф}$ исследуемого композиционного расплава близка к таковой для расплавов классических термопластичных полимеров – ПЭ, полипропилена, полистирола [8–10].

Очевидно, ИБПМ, оптимизированные по показателям прочности и биоразлагаемости, могут быть получены на основе БПК, реологические свойства которых позволяют эффективно перерабатывать их в пленки на традиционном для типовых термопластов экструзионном оборудовании.

ИБПМ разработанной рецептуры получали методами плоскощелевой и рукавной экструзии, используя оригинальные технологические приемы модифицирования инсектицидом биоразлагаемой основы как на стадии подготовки БПК, так и при формировании пленки.

В первом случае рациональным ведением процесса смешения ПЭ, биоразлагаемого наполнителя и других модификаторов стремились к более равномерному распределению компонентов в полимерной массе. Компоненты разрабатываемых ИБПМ имеют в исходном состоянии разную физическую форму (ПЭ основа – гранулы, биоразлагаемый наполнитель (КК) – порошок, ПФ (глицерин) и инсектицид (перметрин) – жидкости). Поэтому когда переработка композиции в пленку осуществлялась на одношнековых экструдерах, был использован «метод концентрата». Предварительно получали гранулят, содержащий пластифицированный глицерином или эмульсией перметрина в глицерине КК и небольшое количество ПЭ. Затем гранулированный концентрат загружали в смеситель и перемешивали с оставшейся ча-

стью гранул ПЭ. Такое технологическое решение позволило значительно облегчить последующий процесс пластикации материала. Принципиально изменился и характер смеси «полимер – биоразлагаемый наполнитель». Смешение произошло на микроуровне, и компоненты смеси образовали взаимопроникающую сетчатую структуру, которая впоследствии обеспечила быструю биодеструкцию материала. Такой же эффект достигается при прямой переработке композиции в пленку на двухшнековом экструдере.

Кроме того, был использован ряд оригинальных технологических приемов введения инсектицидной добавки в состав биоразлагаемой основы. Так, запатентован [11] и реализован в опытно-производстве способ термодиффузного насыщения внутреннего слоя полимерного композиционного рукава при раздуве (ниже линии его отвердевания) модифицирующей жидкостью (эмульсией или раствором перметрина в глицерине или диоктилфталате, соответственно). Жидкость подают на дорн экструзионной головки, приводя в контакт с полимерным рукавом, находящимся в вязкотекучем состоянии.

Совмещение инсектицида с полимерной основой протекает при относительно мягких температурных режимах, что позволяет вводить в пленку инсектициды и репелленты с низкой термической стойкостью.

Структура сформированных таким образом пленок характеризуется наличием студнеобразного модифицированного слоя, содержащего инсектицидную жидкость, которая пролонгированно выделяется из пленки по механизму синерезиса. Модифицированный слой постепенно переходит по толщине пленки в сплошной полимерный слой, выполняющий барьерные функции.

Таблица

Сравнительный анализ технико-эксплуатационных показателей упаковочных материалов

Показатель	ПЭВД	Опытная пленка	Mater-Bi
Толщина d , мкм	85	100	40
Плотность ρ , г/см ³	0,91	1,02	0,95
Разрушающее напряжение при растяжении ϵ_p , МПа	10,8	6,1	10,0
Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %	191	220	328
Модуль упругости E , МПа	5	3	3
Кислородопроницаемость q_{O_2} , $\times 10^8$ см ² /с·атм	3,7	4,9	4,2
Паропроницаемость Q_{H_2O} , г/м ² ·сут	1,5	2,4	2,2
Температура сваривания $T_{свар}$, К	503–538	513–533	443–458
Прочность сварного шва $\sigma_{ш}$, МПа	5,3	3,1	1,8
Скорость биодеструкции v , %, 6 мес			
аэробная закладка	–	80	95
анаэробная закладка	–	90	99
Маркируемость, балл	3	4	4
Инсектицидность U , %	0	90	0

Изменяя параметры $h_{ж}$ и $v_{экстр}$, можно регулировать время контактирования функциональной жидкости с расплавленной полимерной основой и таким образом задавать толщину модифицированного слоя и количество введенного в нее инсектицида. Производственные затраты при данном способе изготовления минимальны, инсектицид в процессе эксплуатации пленки расходуется экономно, выделяясь преимущественно с одной ее стороны – внутрь упаковки.

Установлено, что ИБПМ, полученные по предложенным технологическим схемам, проявляют сильное инсектицидное действие в отношении кератофагов и подвергаются биодеструкции в пахотной почве в течение 6–12 мес [12, 13].

Разработанные активные биоразлагаемые пленки выгодно отличаются от лучшего зарубежного аналога Mater Bi наличием дополнительного эксплуатационного показателя – инсектицидности (см. таблицу).

Заключение. Таким образом, разработанные пленочные материалы являются эффективным, экологически безопасным и экономически выгодным средством защиты товаров непродовольственного назначения от биоповреждений. Использование полимерных упаковок нового типа позволит получить не только экономический, но и значительные экологический и социальный эффекты.

Литература

1. Lingle, R. Degradable plastics: all sizzle and no steak / R. Lingle // Prepared Foods. – 1990. – № 1. – P. 144–145.
2. Perrone Corrado. Biodegradabilita: Sempre attuale / Perrone Corrado // Poliplasti e plastici rinforzani. – 1992. – № 410/411. – P. 52–58.

3. Test di biodegradabilita delle plastiche / V. Andreoni [et al.] // Imballaggio. – 1992. – № 432. – P. 193–195.

4. Суворова, А. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А. И. Суворова, И. С. Тюкова, Е. И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – № 5. – С. 494–503.

5. Грапов, А. Ф. Опасная ромашка / А. Ф. Грапов // Химия и жизнь. – 1991. – № 8. – С. 52–53.

6. Промоненков, В. К. Новые направления синтеза и применения пиретроидов / В. К. Промоненков, О. А. Короткова // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1978. – Т. 23, № 2. – С. 170–178.

7. Гуль, В. Е. Физико-химические основы производства полимерных пленок: учеб. пособие для вузов / В. Е. Гуль, В. П. Дьяконова. – М.: Высшая школа, 1978. – 278 с.

8. Энциклопедия полимеров: в 3 т. / под ред. В. А. Кабанова [и др.]. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 790 с.

9. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 880 с.

10. Физическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. А. М. Прохорова. – М.: Сов. энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 910 с.

11. Пленка полимерная упаковочная: пат. заявка 19990009 ВУ, МПК С 08 К 5/00. – 2000. Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь, № 3, 33.

12. Vlasova, G. Insecticidal biodegradable films for non-food products packaging / G. Vlasova, A. Makarevich, V. Sytsko // Proc. of 12th World Conf. On Packaging, Warszawa, Poland. – 2001. – P. 7.

13. Vlasova, G. Technology of insecticidal biodestructive films for non-food products packing / G. Vlasova, A. Makarevich // Abstr. of The Polymer Processing Society Regional Meeting, Antalya, Turkey. – 2001. – P. 521–522.