

Введение. Всего несколько лет назад российский рынок упаковочных материалов был ориентирован главным образом на выпуск традиционных однослойных полимерных пленок. Наблюдающееся в последние годы успешное развитие упаковочной индустрии повысило интерес производителей к барьерным материалам с различными свойствами защиты продуктов, и сегодня доминирующими среди них являются многослойные пленки [1-3]. Варьируя общую толщину полимерного материала, толщину отдельных слоев, а также изменяя порядок их чередования, можно существенно улучшить свойства так называемой «гибкой» упаковки, включая ее наиболее важный показатель - проницаемость по отношению к кислороду. Так, если кислородная проницаемость однослойных упаковочных пленок из полиэтилена (ПЭ) находится в пределах 500-1000 см³/м² в день, а из полиамида (ПА) - 30-100 см³/м² в день, то в случае многослойных пленок, полученных на основе этих полимеров, данный показатель составляет всего 10-50 см³/м² в день при требованиях, предъявляемых к гибкой упаковке пищевых продуктов 1-100 см³/м² в день [4-6]. Это подтверждено и результатами проведенных нами ранее исследований барьерных свойств одно- и многослойных упаковочных полимерных пленок [7, 8]. Из-за большой конкуренции в упаковочной индустрии требования к гибкой упаковке становятся все жестче. Наряду с барьерной стойкостью, прочностью, красочностью и санитарными нормами современная упаковка должна отвечать и таким повышенным требованиям, как светостойкость и термическая стабильность. В связи с вышеизложенным цель настоящей работы - изучение стойкости к световому и термоокислительному старению многослойных пленок для упаковки пищевых продуктов. Объектами исследования в данной работе являлись образцы 9-слойных пленок толщиной 50 мкм и 110 мкм, предназначенные для упаковки сыра и мяса соответственно, изготовленные методом двойного раздува на экструзионном оборудовании итальянской фирмы GAP. В качестве полимеров, отвечающих за барьерные свойства, использовались ПА и сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС). В качестве сварного слоя был использован полиолефиновый пластомер (ПОП). Соединение отдельных слоев осуществлялось с помощью адгезивов (Ад). Структура пленок имела следующий вид: ПА/Ад/Ад/ПА/СЭВС/ПА/Ад/Ад/ПОП - высокобарьерная упаковочная пленка толщиной 110 мкм; ПОП/ПОП/Ад/ПА/Ад/ПА/Ад/ПОП/ПОП - среднебарьерная упаковочная пленка толщиной 50 мкм. Экспериментальная часть. Для регистрации коэффициента светопропускания пленочных образцов использовался спектрофотометр СФ-46 (ЛОМО). Измерение оптической плотности и регистрация соответствующих спектральных кривых осуществлялись на спектроденситометре Spectrodens (Techkon, Германия). Для изучения светостойкости пленочные образцы подвергались облучению интегральным светом ртутной лампы высокого давления ДРТ-240 - мощного источника ультрафиолетового (УФ) света с

расстояния 20 см. Инфракрасные (ИК) спектры полимерных пленок регистрировали на инфракрасном Фурье-спектрометре «ИнфралЮМ-08», имеющем спектральный диапазон 780-400 см⁻¹, для чего применялся метод нарушенного полного внутреннего отражения. Прочностные показатели пленок измерялись на разрывной машине Testwinner 992 (Германия) с выводом диаграммы растяжения. При этом скорость растяжения составляла 50 мм/мин. Регистрация кривых термогравиметрического анализа производилась на приборе Perkin Elmer STA6000 на воздухе в температурном интервале 30-4000С при скорости подъема температуры 50С/мин. Результаты и их обсуждение

Спектральный коэффициент пропускания (τ) пленок в интервале длин волн $\lambda = 240-680$ нм иллюстрирует рис. 1. Рис. 1 - Спектральный коэффициент пропускания пленок: 1 - пленка толщиной 50 мкм; 2 - пленка толщиной 110 мкм. Очевидно, что на светопропускание полимерных пленок влияет, как их состав, так и толщина. По рис. 1 видно, что большей прозрачностью в УФ области спектра и синей части видимого диапазона (на $\lambda = 400-450$ нм) обладает среднебарьерная пленка толщиной 50 мкм. Граница же отрезания спектральной кривой высокобарьерной пленки толщиной 110 мкм заметно сдвинута в область более длинных волн, что обусловлено наличием в ее составе большего количества хромофорных групп [9]. Световое (фотохимическое) старение пленочных образцов в процессе их УФ облучения проявлялось заметным снижением их прозрачности, наиболее существенным в области $\lambda = 320-400$ нм, что обусловлено поглощением продуктов, образующихся в результате фотоокислительной деструкции полимеров [10]. При этом наблюдалось соответствующее увеличение оптической плотности пленок в названном интервале длин волн, а также снижение их прочностных показателей. С этих позиций критериями светостойкости являлись относительные изменения коэффициента пропускания ($\Delta\tau$), оптической плотности (ΔD), разрушающего напряжения ($\Delta\sigma$) и относительного удлинения ($\Delta\varepsilon$) при растяжении: $\Delta\tau = (\tau_0 - \tau_t) \cdot 100/\tau_0$, $\Delta D = (D_t - D_0) \cdot 100/D_0$, $\Delta\sigma = (\sigma_0 - \sigma_t) \cdot 100/\sigma_0$, $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_0 - \varepsilon_t) \cdot 100/\varepsilon_0$, где τ_0 , D_0 , σ_0 и ε_0 - соответственно коэффициент пропускания (найденный при постоянной длине волны), разрушающее напряжение и относительное удлинение до УФ облучения; τ_t , D_t , σ_t и ε_t - эти показатели после УФ облучения образцов продолжительностью t часов. Кинетику светового старения пленок отражают приведенные на рис. 2 зависимости τ и D от продолжительности УФ облучения - $\tau = f(t)$ и $D = f(t)$ соответственно. а б в Рис. 2 - Зависимость $\tau = f(t)$, полученная при $\lambda = 320$ нм (а) и $\lambda = 400$ нм (б), и зависимость $D = f(t)$, полученная при $\lambda = 400$ нм (в): 1 - пленка толщиной 50 мкм; 2 - пленка толщиной 110 мкм. Как видно, с увеличением продолжительности УФ облучения образцов скорость протекающих фотохимических процессов постепенно снижается. По начальным (прямолинейным) участкам кинетических кривых $\tau = f(t)$ и $D = f(t)$ были рассчитаны соответствующие значения начальной скорости снижения

светопропускания (W_t) и увеличение поглощения (оптической плотности) пленок (WD). Все найденные характеристики светового старения пленочных образцов приведены в таблице 1 наряду с результатами изучения их методом ТГА.

Таблица 1 - Результаты изучения стойкости пленок к световому и термоокислительному старению

Показатель	Пленка толщиной 50 мкм	Пленка толщиной 110 мкм
W_t , %/час $\lambda = 320$ нм	3.7	1.1
W_t , %/час $\lambda = 400$ нм	71.0	3.0
$\Delta\tau^*$, % (t = 25 час) $\lambda = 320$ нм	34.2	7.3
$\Delta\tau^*$, % (t = 25 час) $\lambda = 400$ нм	96.1	30.1
WD , %/час $\lambda = 400$ нм	0	0.01
ΔD^* , % (t = 25 час) $\lambda = 400$ нм	43.4	85.9
$\Delta\sigma^*$, %	56.5	0
$\Delta\epsilon^*$, %	78.5	23.8
T_{nr} , °C	270	315
W_{nr} , %/мин	0.7	0.6
T_{ir} , °C	310	365
W_{ir} , %/мин	0.4	1.6

*Найдено после УФ-облучения образцов в течение 25 часов. Исходя из анализа найденных значений оптических характеристик (W_t , $\Delta\tau$, WD и ΔD), можно констатировать, что более высокой светостойкостью однозначно обладает среднебарьерная пленка толщиной 50 мкм. Протекающие в пленках фотохимические изменения зафиксированы с помощью ИК-спектров. Так, после длительного (25-часового) УФ облучения в ИК-спектре пленки толщиной 50 мкм наблюдалось заметное возрастание интенсивности полос поглощения при 1262 см⁻¹ и 1102 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям связи С-ОН групп, а также появление новой полосы при 1721 см⁻¹, которая отвечает валентным колебаниям С=О групп [11]. Последний эффект указывает на протекание в пленке процесса фотоокислительной деструкции полиэтиленового слоя. Проследим, как изменились под воздействием их УФ облучения прочностные показатели испытываемых пленок. Их первоначальные (исходные) значения равны: для пленки толщиной 50 мкм $\sigma = 51,7$ МПа, $\epsilon = 140\%$, для пленки толщиной 110 мкм $\sigma = 89,3$ МПа, $\epsilon = 105\%$. Следовательно, изначально наиболее прочной и менее эластичной является высокобарьерная пленка. Таковой эта пленка оказалась и после длительного светового старения, что видно из сравнения представленных в таблице значений относительного изменения данных прочностных показателей. Для сравнительной оценки стойкости пленок к термоокислительной деструкции по данным ТГА были найдены значения температуры начала разложения (T_{nr}), температуры интенсивного разложения (T_{ir}), а также скорости начального разложения (W_{nr}) и скорости интенсивного разложения (W_{ir}), как тангенсы углов наклона касательных к соответствующим участкам кривых ТГА. На кривых ТГА небольшое снижение массы пленок (до 1.5%) приходится на температурный интервал 50-1000С, после чего изменения массы с увеличением температуры не происходит вплоть до T_{nr} . Более высокой стойкостью к термоокислительной деструкции характеризуется высокобарьерная пленка, что видно по найденным повышенным значениям, как T_{nr} (наиболее практически важного показателя термических свойств полимеров) так и T_{ir} пленочных образцов. При этом, если значения W_{nr} обеих пленок примерно одинаковы, то интенсивная термоокислительная деструкция высокобарьерной пленки протекает с заметно большей скоростью. Таким

образом, по кинетическим кривым изменения оптических характеристик (τ и D) исследованных девятислойных пленок, полученным в процессе их УФ облучения, установлено, что можно большей светостойкостью обладает среднебарьерная пленка толщиной 50 мкм. В то же время меньшее изменение прочностных показателей после УФ старения зафиксировано у высокобарьерной пленки толщиной 110 мкм, содержащей дополнительные слои СЭВС. Данная упаковочная пленка, кроме того, обнаружила и более высокую стойкость к термоокислительной деструкции.