

УДОСКОНАЛЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ

УДК 338.439.54:621.798

*Віктор ОСИКА,
Костянтин МОСТИКА*

УДОСКОНАЛЕННЯ ПАПЕРОВИХ ПАКУВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ

Зростання ролі пакувальних матеріалів для збереження харчових продуктів стимулює розвиток пакувальної галузі, спонукає до пошуку шляхів удосконалення їхньої якості. Серед пакувальних матеріалів значне місце займають папери, використання яких протягом останніх років постійно розширюється. Це пояснюється відновлюваністю сировини та безпечністю їх застосування за умови дотримання технології виробництва.

Якість паперових пакувальних матеріалів залежить переважно від сировини та технології, тому необхідно шукати шляхи удосконалення цих двох складових.

Аналізуючи технологію виробництва паперових матеріалів, варто відмітити розробки технічних інститутів України, зокрема Національного університету "Львівська політехніка", Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут", ВАТ "Український науково-дослідний інститут паперу", науковцями яких розроблено багато видів обладнання та технологій різноманітних паперових матеріалів, які відрізняються між собою призначенням та властивостями. Проте тут постає проблема впровадження у виробництво розроблених, дійсно перспективних новинок паперової промисловості, адже модернізація виробничих підприємств цієї галузі в Україні відбувається значно повільніше, ніж з'являється нове обладнання.

Актуальним напрямом поліпшення якості паперових пакувальних матеріалів є модифікація їхнього складу шляхом пошуку альтер-

© Віктор Осика, Костянтин Мостика, 2011

нативних джерел целюлози, розроблення нових і оптимізації існуючих складів для наповнення та проклеювання матеріалів із метою надання їм певних властивостей.

Вирішенню цих завдань присвячено праці Л. А. Коптюха [1], О. С. Ковалю [2] та інших науковців, дослідження яких спрямовані на глибоке вивчення певних властивостей паперу або речовин, здатних їх покращити. Метою таких досліджень є виявлення найбільш проблематичних властивостей паперу та визначення оптимальних шляхів їх поліпшення.

Відсутність в Україні власного виробництва первинних волокнистих напівфабрикатів для виготовлення паперу поставило підприємства галузі в повну залежність від імпортованої сировини (табл. 1).

Таблиця 1

Виробництво, експорт, імпорт, споживання різних видів сировини для виготовлення паперу в Україні у 2008 р., тис. т [3]

Найменування сировини	Виробництво	Експорт	Імпорт	Споживання
Макулатура	781.31	30.46	169.15	920.00
Целюлоза	32.30	0.35	112.38	144.33
Деревна маса	34.88	0	0.12	35.00
Усього ВНФ	848.49	30.81	281.65	1099.33

На сьогодні в Україні основні види виробів із паперу виготовляються із вторинної сировини – макулатури. При повному завантаженні підприємств галузь зможе переробити 950 тис. т макулатури на рік, у той час як у 2008 р. – всього 781.31 тис. т. Для виготовлення паперу використовується також деревна маса. Її виробництво для власних потреб у 2008 р. становило всього 34.88 тис. т і було виготовлено у ВАТ "Жидачівський ЦПК" і "Луцький КРК" переважно зі змішаних порід деревини для литих виробів і картону. З метою розширення сфери застосування деревної маси необхідно поліпшити її механічні властивості за рахунок теплової обробки та застосування хімічних реагентів.

Останнім часом намітилася тенденція розширення обсягів виробництва деревної маси із застосуванням хімічних реагентів, що уможливорює використання технологічної тріски з деревини хвойних і листових порід. Вважається, що переробка деревини сосни на хіміко-термомеханічну масу (ХТММ) ускладнюється наявністю в ній підвищеного вмісту смол і жирів, які впливають на показники міцності готового напівфабрикату. Науковцями НТУУ "КПІ" та ВАТ "УкрНДП" проводяться дослідження з використанням деревини сосни у вигляді тріски з вологістю від 40 до 55 % і різним фракційним складом, які показали, що запропоновані режими обробки її гідроксидом натрію уможливають отримання якісного волокнистого напівфабрикату у

вигляді ХТММ із виходом 90–96 % [4]. Ось чому актуальними є дослідження режиму одержання ХТММ із деревини сосни з попередньою обробкою її розчином гідроокису натрію.

У більшості країн світу основною сировиною для виробництва целюлози є деревина. Проте для країн, які не мають великих запасів вільної деревини (зокрема, для України), актуальною проблемою є пошук альтернативної волокнистої сировини для використання в целюлозно-паперовій промисловості. До такої сировини відносяться недеревні рослини (солома злакових культур, однолітні рослини та відходи переробки технічних культур) [5].

Щорічні ресурси тільки пшеничної соломи в Україні становлять від 2.5 до 6 млн. т залежно від урожайності зернових. Використання лише 20 % цієї кількості дасть можливість збільшити споживання паперу на душу населення на 15–20 кг. Волокнисті напівфабрикати з відходів недеревної рослинної сировини можуть широко використовуватися в композиції різних видів паперової продукції [6].

Перспективним напрямом є розробка паперових пакувальних матеріалів із заданими властивостями шляхом їх просочення відповідними композиційними розчинами. Існує широкий спектр речовин, які можуть входити до складу цих композицій. Саме їх вибір, правильне поєднання та визначення оптимальних співвідношень становлять основу сьогоднішніх наукових досліджень у галузі паперових пакувальних матеріалів.

Для поверхневого проклеювання в целюлозно-паперовій промисловості (ЦПП) застосовують різні речовини: крохмаль і його модифіковані похідні, карбоксиметил-целюлозу, полівініловий спирт, альгірати, синтетичні проклеювальні речовини. У світовій ЦПП лідером за обсягами застосування є крохмаль і його модифіковані похідні: окисовані, кислотні-модифіковані, катіонні, ефірні (карбоксиметил-, оксиетил-, гідроксипропілефірні). Однак дотепер залишається відкритим питанням щодо вибору видів крохмалів для поверхневого проклеювання при виробництві паперу. Модифіковані крохмалі володіють кращими, порівняно з нативними, хімічними, фізичними та реологічними властивостями, які дають змогу розширити сферу використання природних крохмалів. При виборі модифікованого крохмалю для поверхневого проклеювання важливою вимогою є поліпшення (збереження) механічної міцності та еластичності кінцевого продукту. Ці властивості досягаються завдяки близькій надмолекулярній структурі макромолекул модифікованих крохмалів і целюлозних волокон, що входять до складу паперу. Однак основними факторами, які стимулюють процес широкого застосування різних крохмалів в ЦПП, є відсутність дешевих вискоефективних хімічних речовин і низьковитратних методів нанесення їх на поверхню паперу [7].

Як речовини для покриття широко застосовуються латекси – висококонцентровані колоїдні дисперсії синтетичних полімерів. Вони мають низьку в'язкість, стабільні властивості, стійкі до біологічного

руйнування. Однак на властивості латексу і якість покриття на його основі великий вплив мають розміри його часток, тобто ступінь дисперсності. Латекс для покриттів повинен містити частинки чітко визначеного розміру – 0.1–0.2 мкм. Збільшення розміру частинок призводить до зниження стійкості латексу й поверхневого натягу. Це, в свою чергу, призводить до посилення піноутворення під час нанесення латексу, що перешкоджає досягненню рівномірного нанесення покриття. Для одержання волокнистого матеріалу з високою жиронепроникністю латекси необхідно вводити одночасно як до волокнистої маси після її розмелювання, так і на поверхню виготовленого з неї волокнистого матеріалу. Однак це ускладнює технологію виробництва матеріалу та підвищує вартість продукції [8].

Відомо, що на поверхню волокнистих матеріалів, призначених для упакування харчових продуктів, які містять жири, наносять емульсію полівініліденхлориду (ПВДХ). Одержувані при цьому плівки перешкоджають проникненню через волокнистий матеріал водяної пари, олій, жирів, газів і ароматичних речовин. Однак необхідною умовою при цьому є те, що основа волокнистого матеріалу повинна бути попередньо проклеєною, мати щільну та гладку структуру поверхні. У зв'язку з цим не допускається використання в композиції основи деревної маси, що також ускладнює технологію виготовлення та підвищує вартість матеріалу.

Сам по собі ПВДХ важкорозчинний, і через це його співполімеризують із іншими мономерами, зокрема акрилонітрилом. Покриття із співполімеру ПВДХ має високу стійкість не тільки до жирів і олій, а й до мінеральних кислот, лугів, спиртів. Однак під впливом сонячного світла покриття жовтіє, що погіршує зовнішній вигляд і привабливість пакувального матеріалу. Воно також недостатньо еластичне й легко пошкоджується при згинанні, тобто має низьку міцність під час подвійних перегинів, що призводить до погіршення якості та захисних властивостей матеріалу і, як наслідок, упакованої продукції.

Для підвищення еластичності покриття використовують співполімер ПВДХ, що містить третій мономер, який виконує роль пластифікатора. За кордоном знайшли застосування співполімерів вініліденхлориду і хлористого вінілу з акрилатами, ацетатами, ефірами вищих кислот жирного ряду тощо. Еластичність покриття з ПВДХ можна підвищити, здійснивши попереднє ґрунтування волокнистого матеріалу латексним покриттям. Проте нанесення двошарового покриття ускладнює технологію та підвищує вартість продукції [8].

Жиронепроникність волокнистому матеріалу також надають за допомогою нанесеного розчину з полівінілового спирту (ПВС) – розчинного у воді представника вінілових смол. ПВС – продукт лужного омилення полівінілацетату, синтетичний лінійний високомолекулярний полімер, у сухому стані тверда речовина білого кольору, стій-

кий до дії жирів, розбавлених кислот і лугів, розчинний у воді та концентрованих розчинах багатоатомних спиртів [8].

Пластифікований ПВС, залежно від вмісту пластифікатора, має шкіроподібний або каучукоподібний характер, тобто склад на їхній основі може створювати еластичне й гнучке покриття.

Покриття з ПВС прозорі, не взаємодіють з оліями та жирами, наносяться без ґрунтувального шару, фізіологічно нешкідливі. Вони мають високі захисні властивості, проте є високогігроскопічними, у вологому середовищі ПВС набухає, а нанесене покриття втрачає міцність, недостатньо еластичне й легко пошкоджується під час згинання, що є причиною зниження захисних властивостей пакувального матеріалу та передчасного псування продуктів.

Для підвищення еластичності покриття в ПВС вводять пластифікатор – гліцерин – найпростіший триатомний спирт, що змішується у всіх співвідношеннях із водою і не розчиняється в жирах.

Для проникнення полімерних речовин у волокна целюлози можна використовувати карбамід, який приводить до набухання цих волокон, що сприяє кращому просоченню в них різноманітних речовин.

Головною проблемою паперових пакувальних матеріалів залишається їхня висока водонепроникність і низька стійкість до дії вологи, які пояснюються перш за все швидким руйнуванням міжволокнистих зв'язків при набряканні паперу у воді й наступному розтягуванні волокон після прикладення механічного навантаження. Під час занурення у воду й намокання звичайний папір втрачає до 97–98 % початкової міцності.

Методи надання паперу водонепроникності та вологоміцності можна розділити на дві основні групи. До *першої* відносяться способи, пов'язані із введенням до паперу різних хімічних добавок, які поділяються на чотири підгрупи:

- 1) смоли, що набувають твердості термообробкою, наприклад меламіно- й сечовино-формальдегідні смоли;
- 2) нерозчинні у воді сполуки, представлені різними видами латексів і термопластів;
- 3) водорозчинні адгезиви, які переводяться в нерозчинну форму в результаті хімічної обробки, наприклад мананогалактанова смола, що переходить у нерозчинний стан при обробці боратами;
- 4) неорганічні гідрооксиди, які піддаються незворотному зневодненню (титанові та кремінні кислоти) [9].

До *другої* групи належать методи надання водонепроникності та вологоміцності, які базуються на хімічній або механічній (термомеханічній) обробці волокна або волокнистої поверхні паперу:

- 1) використання формальдегіду для зшивки целюлозних волокон з утворенням метиленового містка;
- 2) короткочасне нагрівання аркуша паперу до температури 190 °С;
- 3) обробка целюлозних волокон окиснювачами, зокрема періодатами та біхроматами [9].

СанПИН 42-123-4240–86 нормує кількість формальдегіду в продукції (допустима кількість міграції (ДКМ) – не більше 0.1 мг/дм³). Саме тому на сьогодні основним засобом, що використовується для надання вологоміцності паперу, є поліамідні смоли, модифіковані епіхлоргідрином (табл. 2).

Таблиця 2

**Порівняльна характеристика поліамідних смол,
модифікованих епіхлоргідрином [9]**

Найменування продукту	Компанія-виробник	Масова частка сухих речовин, %	Густина, г/см ³	Значення рН	В'язкість, мПа/с
Nadavin DHN	Bayer	14.7–15.3	1.04–1.06	2.6–3.4	30–70
Cartabond VHW	Clariant	14.0–16.0	1.04	2.0–4.5	50–200
Melapret PAE/A	Layster	14.0–14.5	1.03–1.04	3.0–3.5	20–100
Luresin KNU	BASF	13.5±1	1.3	2.8–3.2	80–180
Кумене 25 X-Cel	Hercules	24.4–25.6	–	2.5–3.5	50–250
Eka WS 125	Akzo Nobel	25.0±1.0	1.07±0.01	3.2–3.7	60–120
Ультрарез 200	ЗАО "ЗКЭ СКИФ"	20.0±1.0	1.060±0.012	2.5–6.0	40–100

При виборі виду хімічної речовини особлива увага має приділятися вмісту хлорорганічних домішок відповідно до сучасних вимог щодо охорони здоров'я та навколишнього середовища.

Дозують смолу після розмелу, причому перед введенням до паперової маси її рекомендується розбавити водою. Смолу можна використовувати при показниках рН паперової маси 4–10, але найкращі результати досягаються при рН 6.0–8.0. Витрати речовини, необхідні для одержання паперу з відповідною міцністю у вологому стані, визначаються бажаною міцністю та технологічним режимом на виробництві.

Ефект водонепроникності й вологоміцності досягається під час наступної конденсації смоли на волокнистому напівфабрикаті в процесі сушіння та зберігання паперу. Кінцеве значення вологоміцності при звичайних умовах виробництва встановлюється через 10–12 днів після надходження продукції на склад.

Отже, створення складу для надання водонепроникності паперовому пакувальному матеріалу на основі поліамідної смоли, модифікованої епіхлоргідрином, і полівінілового спирту, який також дасть змогу підвищити вологоміцність і жиронепроникність волокнистого матеріалу, стабілізувати рівень захисних властивостей по всій площі полотна паперу, в т. ч. при підвищеній температурі та після багаторазових перегинів, є перспективним напрямом у поліпшенні якості паперових пакувальних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Коптюх Л. А.* Нові технології і процеси створення пакувального паперу і фільтрувального картону для харчової промисловості : дис. ... докт. техн. наук : 05.17.22 : зах. 12.10.98 : затв. 21.03.99 / Коптюх Леонід Андрійович. — К., 1998. — 457 с. — 05984000338.

2. Коваль О. С. Розробка методів і засобів ресурсозбереження у виробництві паперу і картону з макулатур : дис. ... канд. техн. наук : 21.06.01 : зах. 31.10.06 : затв. 18.04.07 / Коваль Олександр Сергійович. — К., 2006. — 145 с. — 04064004334.
3. Барбаш В. А. Экспортно-імпорتنний потенціал целюлозно-паперової промисловості України / В. А. Барбаш, Ю. А. Безрукова // Економічний вісник НТУУ "КПІ". — 2009. — № 6. — С. 134—136.
4. Использование хвойных пород древесины при производстве упаковочных видов бумаги / [Черепкина Р. И., Мороз В. Н., Хомук И. О., Поламарчук Н. Ф.] // Упаковка. — 2008. — № 5. — С. 18—20.
5. Соломенные полуфабрикаты / Барбаш В. А., Бондар Р. В., Бондар С. Е. та ін. // Упаковка. — 2008. — № 2. — С. 18—22.
6. Барбаш В. А. Волокнистые полуфабрикаты из стеблей сои в производстве бумаги и картона / В. А. Барбаш, И. В. Трембус // Упаковка. — 2010. — № 1. — С. 22—25.
7. Барбаш В. А. Влияние модифицированных крахмалов на качество бумаги и картона / В. А. Барбаш, В. М. Мороз, Т. В. Степанова // Упаковка. — 2006. — № 3. — С. 36—39.
8. Осика В. А. Розроблення складу розчину для підвищення жиронепроникності пакувального паперу / В. А. Осика, Л. А. Коптюх // Упаковка. — 2010. — № 3. — С. 16—19.
9. Пилипенко С. Владопрочность бумаги и методы ее оценки / С. Пилипенко // Бумага и жизнь. — 2006. — № 3. — С. 15—17.