




Гидрофильные добавки Антифоги

Описание.

- различные вещества и методы обработки материалов, которые предотвращают конденсацию воды в виде мелких капель на поверхности, вид сквозь которую напоминают туман.
- Методы основаны на минимизации поверхностного натяжения, в результате чего происходит конденсация тонкой пленки воды вместо множества одиночных капель. Это происходит путём изменения степени смачивания. Противотуманные средства, как правило, работают либо путём нанесения пленки поверхностно-активного вещества, либо путём создания гидрофильной поверхности. Наноматериалы являются относительно новым средством, их частицы многократно увеличивают количество центров конденсации на поверхности стекла, микроскопические капли успевают слиться в единую плёнку до того как станут видны.

- 
- 
- Запотевание происходит при охлаждении в замкнутом объеме воздуха, содержащего водяной пар, до температуры ниже точки росы. Явление очень зависит от температуры и относительной влажности смеси водяного пара и воздуха, а также температуры контактирующей с ними пленки. Оно обычно наблюдается при хранении пищевых продуктов в пластиковой упаковке в холодильниках, а также для сельскохозяйственных пленок, например тепличных. Антифоги (добавки против запотевания) разработаны для решения этой проблемы.

- 
- Пленки для упаковки пищевых продуктов
 - Запотевание появляется, когда пищевые продукты, например мясо, упаковываются на лотки из вспененного ПС и оборачиваются сверху полимерной пленкой при комнатной температуре. Если эти упаковки поместить в холодильник с температурой приблизительно 4 °С, то воздух, содержащийся внутри упаковки, охлаждается и больше не в состоянии содержать влагу в виде пара. Воздух в пакете становится насыщенным, а влага конденсируется в виде капель на поверхности пленки. Запотевание нежелательно по следующим причинам: содержимое упаковки трудно рассмотреть; качество содержимого эстетически ухудшается, при этом товар становится менее привлекательным для потенциального покупателя; качество продукта может значительно ухудшиться до такой степени, при которой его уже нельзя будет продавать.

□ Сельскохозяйственная пленка

□ Применение пленок, изготовленных из таких термопластичных полимеров, как ПВХ, ПЭНП и СЭВА, для сельскохозяйственных целей ведет отсчет с начала 1950-х гг. В то время были проведены первые испытания пленок из ПЭНП, окрашенных техническим углеродом (пленки для мульчирования), на участках для выращивания земляники. С тех пор было разработано множество видов сельскохозяйственного применения пластиковых пленок.

□ Черная пленка для мульчирования

Пленки для мульчирования: создают микроклимат, стимулирующий прорастание семян, образование плодов и рост растений; замедляют рост сорняков [3]; увеличивают эффективность пестицидов и инсектицидов; улучшают баланс влаги и питательных веществ в почве. Необходимый срок службы черной пленки для мульчирования значительно изменяется. Для земляничных культур требуется долговечность в несколько месяцев, в то время как для хлопковых культур может потребоваться срок службы пленки до пяти лет.

□ Небольшие туннельные парники

Как правило, эти парники имеют ширину и высоту в диапазоне от 50 до 100 см. Небольшие парники под пленкой из ПЭНП начали использоваться в сельском хозяйстве около 1960 г. По сравнению с черной окрашенной пленкой для мульчирования, назначение небольших парников состоит в ускорении роста за счет обеспечения более устойчивого климата (температуры, влажности), защиты растений от ветра и обеспечения удерживания тепла весной. Необходимый срок службы составляет несколько месяцев.

□ Большие купольные теплицы и оранжереи

Большие купольные теплицы начали строить около 1970 г., и они стали пользоваться успехом, особенно в странах Средиземноморья (Испания, Италия, Греция, Тунис, Марокко и Израиль). Страны Центральной и Северной Европы перешли к использованию полимерных пленок для больших купольных теплиц приблизительно в 1975 г. Большие теплицы и оранжереи, в которых используются полимерные пленки, также очень успешно применяются и в других странах мира, например в Китае, Корее, Японии и США. Успех этих применений стал результатом: намного более низких капиталовложений по сравнению с изготовлением стеклянных теплиц (оранжерей); легкости и отсутствия требований к специальным знаниям для монтажа; относительно недорогого и легкого расширения площади теплицы; приемлемого срока службы и очень низких эксплуатационных затрат; высокой мобильности и пригодности для установки практически повсеместно.

□ Плоская пленка, перфорированная пленка, пленка для временной защиты

Внедрение и применение таких пленок началось приблизительно в 1970 г. благодаря удовлетворению широкого диапазона потребностей: • удержанию воды/относительной влажности в областях, страдающих от засухи и холодных и сухих ветров; улучшению общих условий на бедной почве; удержанию тепла и защите от заморозков в течение весны; лучшему регулированию роста и урожайности растений; повышению урожая и качества зерновых культур и цветов. Эти пленки обычно имеют толщину 30—50 мкм и ширину 2—8 м. Необходимый срок службы составляет пару месяцев.

□ Теплоудерживающая пленка для стеклянных теплиц

Эти пленки разработаны для уменьшения потерь энергии и затрат на отопление в уже существующих теплицах. Пленки размещаются над растениями для создания эффекта двойного остекления или обеспечения микроклимата, который лучше приспособлен к гидропонному (без использования почвы) культивированию. Как уже упоминалось, в случае обычных пластиков на внутренней поверхности пленок образуются капли влаги в результате разности температур между окружающим воздухом и воздухом внутри пленочного пакета. В сельскохозяйственных пленках это запотевание нежелательно, потому что оно уменьшает пропускание света (рис. 9.2). Если краевой угол имеет высокое значение, то внутреннее отражение приводит к тому, что часть падающего на пленку света возвращается назад через пленку. Это уменьшение пропускания света: замедляет скорость роста растений; задерживает вызревание урожая и, следовательно, срок, когда его можно будет продать; уменьшает урожайность единицы растения. Эксперименты показали, что степень отражения не зависит от значения краевого угла до величины $\sim 40^\circ$. Выше этого значения происходит резкое повышение степени отражения, при этом наихудший вариант происходит при краевом угле, равном 90° . Для решения проблемы влияния запотевания поверхности на коэффициент пропуска

□ Основные принципы действия добавок, уменьшающих запотевание

Гидрофильная добавка мигрирует на поверхность полимерной пленки. Из-за наличия на поверхности антифога она становится более полярной, т. е. поверхностная энергия полимера увеличивается. Гидрофильная добавка также растворяется в каплях воды, приводя к уменьшению поверхностного натяжения воды. При уменьшении разности значений поверхностной энергии полимерной пленки и поверхностного натяжения капля воды краевой угол уменьшается до тех пор, пока его значение не становится нулевым в точке, в которой поверхностная энергия полимера сравнивается с поверхностным натяжением воды. Как в пищевых упаковках, так и в сельскохозяйственных пленках гидрофильные добавки способствуют распределению конденсированных капель воды в виде тонкой непрерывной пленки. Однако в сельскохозяйственных пленках такая вода в основном сбегает с поверхности пленки и собирается в желобах-водостоках. Это важная особенность для сельскохозяйственных целей, потому что она означает, что мигрирующая гидрофильная добавка непрерывно смывается с поверхности пленки. Следовательно, для обеспечения длительного эффекта необходимо тщательно подбирать антифоги, чтобы гарантировать достаточную скорость миграции для получения эффективной концентрации добавки на поверхности, необходимой для достижения нужного эффекта. Большая скорость миграции привела бы к быстрой потере добавки из-за ее непрерывного вымывания конденсатом.

Сельскохозяйственные условия применения отличаются от упаковки пищевых продуктов. Отличия заключаются в том, что:

- температура под пленкой может быть значительно выше;
- температура может колебаться;
- практически всегда имеется разница температур под пленкой и снаружи (рис. 9.6);
- действие антифога должно сохраняться в течение намного более долгого срока (месяцы или годы вместо дней или недель).

Из-за этих факторов количество конденсата, появляющегося на сельскохозяйственных пленках, значительно выше по сравнению с пленками для упаковки пищевых продуктов. Это большее количество конденсата в комбинации с непрерывными колебаниями температуры, которая вызывает непрерывную конденсацию и испарение воды на поверхности пленки, значительно увеличивает смывание и экстракцию любого используемого антифога. При выборе антифога необходимо рассмотреть следующие факторы:

- нормативы, регулирующие применение изделий в контакте с пищей;
- термостойкость при температурах переработки;
- низкомолекулярные компоненты, которые вызывают недопустимое испарение при производстве пленки;
- влияние добавки на прозрачность пленки;
- потенциальная возможность изменения цвета, например пожелтения; потенциальная возможность чрезмерной миграции, которая может вызвать проблемы с печатью и сваркой;
- сбалансированная несовместимость с полимером;
- потенциальная возможность проблем с запахом;
- потенциальная возможность фитотоксичности.

Типы антифогов

- внешние;
- внутренние.

Внешние антифогги наносятся орошением или окунанием. Преимущества этих добавок состоят в том, что их эффективность обеспечивается немедленно даже при низком уровне их использования. Однако основным их недостатком является то, что они быстро удаляются с поверхности и обычно обеспечивают только краткосрочный эффект. Внешние антифогги используются в промышленности только в ограниченном количестве.

Внутренние антифогги имеют долгосрочное действие, а поэтому широко используются на практике. При введении их в полимерную матрицу добавка мигрирует на поверхность пленки. Добавка, удаленная с поверхности смыванием или стиранием, возобновляется за счет непрерывной миграции из массы полимера до тех пор, пока полностью не израсходуется.

Введение антифогов в полимеры

- Гидрофильные добавки против запотевания (антифогги) могут вводиться в полимерную матрицу в виде чистых добавок или в виде концентратов или суперконцентратов. Из-за физических форм и низких температур плавления различных антифогов производители обычно предпочитают использовать легкие в использовании концентраты или суперконцентраты. Суперконцентрат — это высоконасыщенный концентрат, который обычно содержит до 50 % масс. антифогга и выгоден для производителей пленки. Точный уровень использования антифогга зависит от:
 - используемого полимера;
 - необходимой продолжительности действия;
 - толщины пленки;
 - общей рецептуры добавок.

Типичные концентрации антифогов составляют от 1 до 3%

Структура добавок

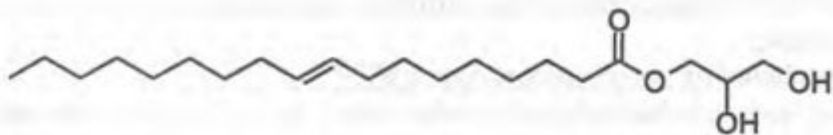


Рис. 9.7. Типичная структура моноолеата глицерина

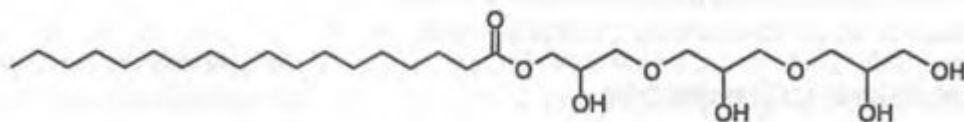


Рис. 9.8. Типичная структура сложного полиэфира глицерина

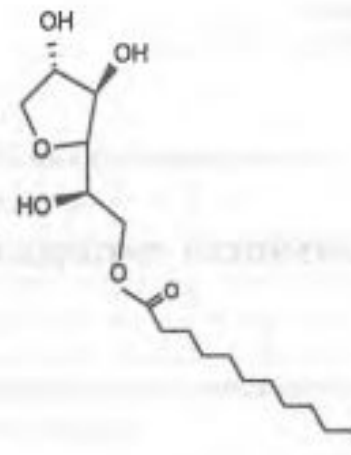


Рис. 9.9. Типичная структура сложного эфира сорбитана

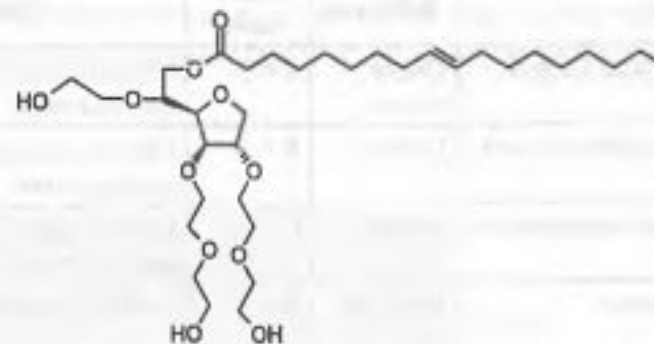


Рис. 9.10. Типичная структура этоксилированного сложного эфира сорбитана

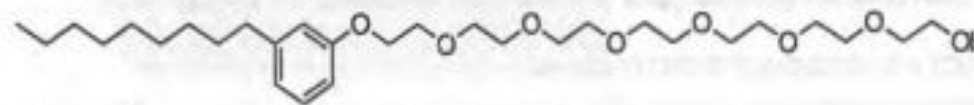


Рис. 9.11. Типичная структура этоксилата нонил-фенола



Рис. 9.12. Типичная структура этоксилированного спирта

Испытание эффективности антифогов

9.6.1. Методы оценки

Внешний вид тестовых образцов оценивается согласно визуальным оценкам, представленным в табл. 9.1.

Таблица 9.1. Оценка внешнего вида пленок по действию антифогов

Описание	Действие	Класс, балл	Примечание
Непрозрачный слой мелких капель	Очень плохое	$A = 1$	Нулевая видимость, плохое светопропускание
Непрозрачный или прозрачный слой больших капель	Плохое	$B = 3$	Нулевая видимость, плохое светопропускание
Сплошной слой больших прозрачных капель	Плохое	$C = 5$	Плохая видимость, эффект линзы, каплепадение
Произвольно разбросанные прозрачные капли	Хорошее	$D = 7$	Прерывистая водяная пленка
Прозрачная пленка без видимой воды	Отличное	$E = 9$	Совершенно прозрачна

ПИЩЕВЫХ ПЛЕНОК

9.6.2. Испытание пленок для упаковки пищевых продуктов

9.6.2.1. Тест на холодное отпотевание

200 мл водопроводной воды наливается в химический стакан объемом 250 мл, после чего сверху накрывается образцом испытываемой пленки. Стакан помещается в камеру с регулируемой температурой при 4 °С (рис. 9.13). Оценка внешнего вида пленки производится согласно шкале от *A* до *E*, приведенной в табл. 9.1, в течение одной недели. Наблюдения должны осуществляться в течение интервалов времени, представленных в табл. 9.2.

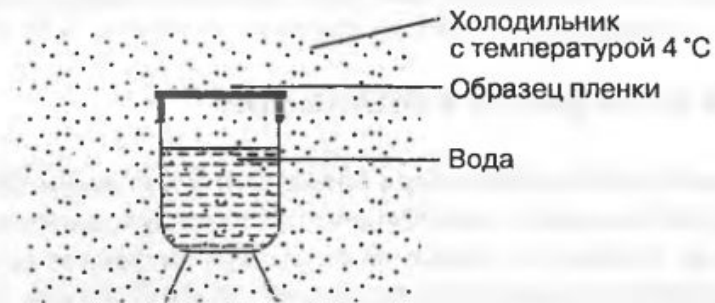


Рис. 9.13. Тест на холодное отпотевание

9.6.2.2. Тест на горячее отпотевание

50 мл водопроводной воды помещается в химический стакан объемом 250 мл, после чего сверху накрывается образцом испытываемой пленки. Химический стакан устанавливается в водяную баню при 60 °С (рис. 9.14). С помощью точных часов регистрируются любые изменения внешнего вида пленки (используя оценки от *A* до *E*, приведенные в табл. 9.1) в течение 3 ч. Наблюдения должны осуществляться в течение интервалов времени, представленных в табл. 9.3.

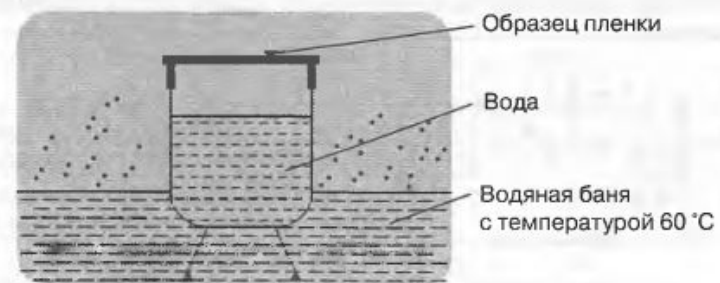


Рис. 9.14. Тест на горячее отпотевание

Испытание сельскохозяйственных пленок

Испытываемые пленки помещаются на раму, показанную на рис. 9.15, а затем в камеру. Наблюдения за внешним видом производятся через соответствующие интервалы времени.

а оценка производится согласно шкале от *A* до *E*, приведенной в табл. 9.1. Выбор времени наблюдения зависит от испытываемых материалов и от их назначения.

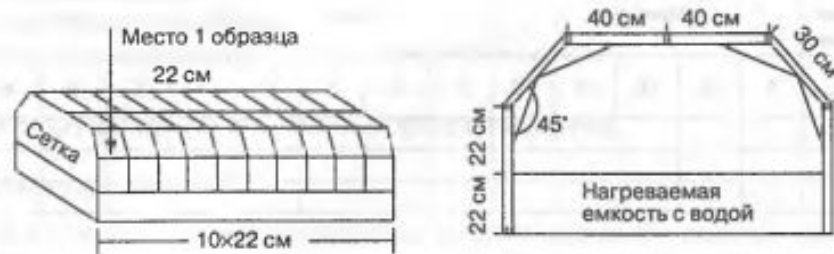


Рис. 9.15. Камера для испытаний сельскохозяйственной пленки

При этом испытании внешние условия в лаборатории поддерживаются приблизительно постоянными или точно постоянными в кондиционированном помещении, в то время как условия внутри камеры циклически изменяются согласно предварительно заданной программе.

В основании камеры расположена неглубокая водяная ванна со змеевиком, обеспечивающим перепад температур около 15 °С. Типичный профиль зависимости температуры от времени для внутреннего испытания показан на рис. 9.16. Поскольку условия испытаний регулируются и являются независимыми от климата, то в разное время можно выполнять сравнительные испытания.

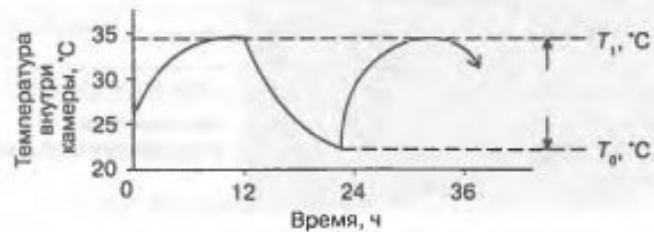
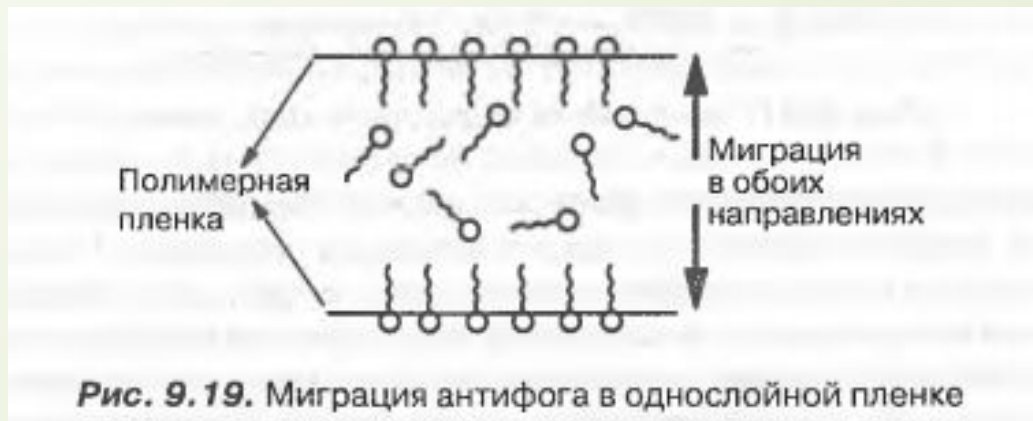


Рис. 9.16. Типичный профиль зависимости температуры от времени для внутреннего испытания в теплице

Однако хотя это испытание дает очень полезные сведения об эффективности, для окончательного подбора рецептуры рекомендуется все же проводить наружные полевые испытания.

Тенденции

- Первоначально все пленки сельскохозяйственного назначения являлись однослойными пленками из ПЭ, сополимера ЭВА или ПВХ. При введении антифога в полимерную пленку он мигрировал на поверхность пленки. Таким образом, в однослойной пленке антифога мигрировал в обоих направлениях: к внутренней части пленки сельскохозяйственного назначения, где необходимо было обеспечить эффект незапотевания, а также и к внешней поверхности пленки, где он был не нужен. Такой механизм представлен на рис. 9.19. На внешней поверхности полимерной пленки добавка терялась, так как она смывалась дождем.



- На рис. 9.20 показано поведение пленки в течение времени наблюдения [5]. До относительно недавнего времени для увеличения долговременных рабочих характеристик защищенной при помощи антифога пленки единственно необходимо было увеличить толщину пленки. Чем толще пленка, тем больший запас антифога она содержит.



В течение нескольких лет разработки были направлены на увеличение промежутка времени, в течение которого сохранялись свойства антифога в пленке. По этой причине все чаще используются трехслойные пленки, полученные методом соэкструзии.

□ На рис. 9.21 показана типичная трехслойная пленка. Средний слой составляет около 50% общей толщины пленки, в то время как внутренний и внешний слои составляют примерно по 25% общей толщины пленки. Внутренний слой содержит приблизительно 1% антифога для обеспечения немедленного проявления гидрофильного эффекта после размещения пленки на парнике. Полимерный слой обычно состоит из сополимера ПЭ и ЭВА (с низким содержанием винилацетата ВА, например, 4—6%). В среднем слое находится большая часть антифога, который обеспечивает длительной действие добавки. Концентрация антифога в этом слое составляет от 3 до 5%. Полимером, используемым в этом слое, является сополимер ЭВА с высоким содержанием винилацетата (ВА): например, 14—18%. Внешний слой является барьерным слоем, для изготовления которого используется ПЭ. Этот слой вообще не содержит или содержит очень небольшое количество добавки против запотевания.

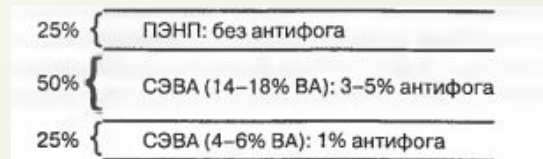


Рис. 9.21. Трехслойная незапотевающая пленка

□ Высокая концентрация антифога в основном остается в среднем слое, потому что гидрофильная добавка наиболее совместима с высоко аморфным полимером. Поэтому содержание винилацетата в среднем слое должно быть значительно выше, чем в других двух слоях. Когда антифога внутреннего слоя расходуется и вымывается, часть добавки из среднего слоя мигрирует во внутренний слой. Антифога не мигрирует во внешний слой, поскольку разность степеней кристалличности внутреннего и внешнего слоев достаточно велика. Поэтому для внутреннего слоя рекомендуется использовать полимер с содержанием винилацетата по крайней мере 4%.