

УДК 621.798

АНАЛІЗ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ОСНОВ ВЗАЄМОДІЇ УПАКОВАННОГО ХАРЧОВОГО ПРОДУКТУ І ПОЛІМЕРНОЇ ПЛІВКОВОЇ УПАКОВКИ

Колосов О.Є., д.т.н., с.н.с., Сідоров Д.Е., к.т.н., доц., Малецький С.В., магістр

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

Відомо, 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 упакований харчовий продукт. При цьому ступінь і швидкість вищевказаних процесів залежать від багатьох факторів: хімічної та фізичної структури полімеру, а також від природи дифундуючих молекул [1].

Водночас рушійною силою результуючого процесу перенесення молекул пенетранту з однієї точки в іншу є природна схильність до врівноваженості *хімічної активності* часток пенетрату. Для передачі через полімерну плівкову упаковку пенетрату останній повинен мати здатність переміщатися як усередині полімерної упаковки, так і крізь неї.

Якщо пенетрат 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 пенетрату переміщатися всередині полімерної плівкової 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 плівкової упаковки.

Ще одним важливим параметром є температура склування (T_{cm}) – це температура, при якій полімер переходить при охолодженні з високоеластичного або в'язкотекучого 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.

Таблиця 1 – Типові значення температури склування T_{cm} деяких полімерів [1]

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

Молекулярні взаємодії в таких системах починаються з моменту контакту упаковки і упакованого в неї продукту та 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.

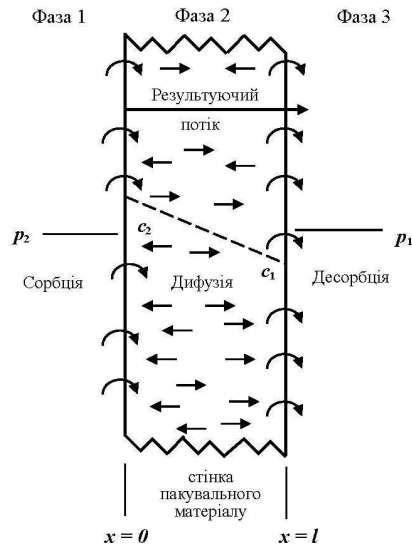
Взаємодії з пакувальними матеріалами можна класифікувати на такі типи:

- 1) проникність з'єднань через полімерну плівкову упаковку;
- 2) сорбцію сполук полімерною плівковою упаковкою та

3) міграцію сполук з полімерної плівкової упаковки [1].

На рис. 1 схематично зображені процеси дифузії, сорбції та проникності, що відбуваються 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.



p – парціальний тиск газу (парів); c – концентрація проникаючої речовини в полімерному плівковому пакувальному матеріалі

Рис. 1– Процеси сорбції, десорбції і дифузії крізь полімерний плівковий пакувальний матеріал [1]

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.

Необхідно відзначити й процес *міграції* – передачі в упакований продукт речовин, що спочатку знаходяться в матеріалі полімерної плівкової упаковки. Типовими прикладами мігруючих речовин є залишкові мономері, 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.

У полімерних пакувальних системах, поряд з проникністю і міграцією, також виділяють *сорбцію* – так зване «зникнення запаху», що являє собою процес поглинання пакувальним полімерним плівковим матеріалом компонентів упакованого продукту, які обумовлюють наявність запаху або офарблюючих сполук (т.зв. *сорбатів*).

При дослідженні термодинамічної рівноваги полімерної пакувальної системи виходять з того, 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 класичних канонів збереження енергії, зокрема, принципу мінімуму потенційної енергії, будь-яка система прагне перейти в такий стан, при якому її потенційна енергія виявиться мінімальною.

Відповідно до цього, речовини в природних умовах будуть прагнути переміщатися з області з більш високим хімічним потенціалом в область з більш низьким хімічним потенціалом. Іншими словами, пакувальна система прагне досягти стану стабільної термодинамічної рівноваги.

Шукане рівняння хімічного потенціалу має наступний вигляд [1]:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln(a_i), \quad (1)$$

де μ_i – хімічний потенціал речовини i ;

μ_i° – хімічний потенціал речовини i в стандартному стані;

R – універсальна газова постійна;

T – абсолютна температура, К;

a_i – хімічна активність.

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

$$a_i = \gamma \cdot c_i, \quad (2)$$

де c_i – концентрація речовини; γ – коефіцієнт активності.

При цьому у газовій фазі при атмосферному тиску або частковому вакуумі γ 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 [1]:

$$p_i = c_i RT = \frac{n_i}{V} RT. \quad (3)$$

де n_i – кількість речовини (в молях); V – об'єм ідеального газу.

Такі вирази, як (3), 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 (3) досить добре підходить і для реальних газів.

Досліджуючи процес *розчинення* у полімерних пакувальних системах, згідно з яким 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), виходять з того, що у разі полімерних плівкових пакувальних матеріалів утворений 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: $a_i \approx c_i$.

При цьому співвідношення між концентрацією речовини в рідкій (або твердій) фазі і концентрацією речовини c_i (або її парціальним тиском p_i) в газовій фазі виражається відомим законом Генрі [1] (див.рис. 2):

$$p_i = k \cdot c_i, \text{ або } c_i = S_c \cdot p_i, \quad (3)$$

де S_c – коефіцієнт пропорційності, або коефіцієнт розчинності.

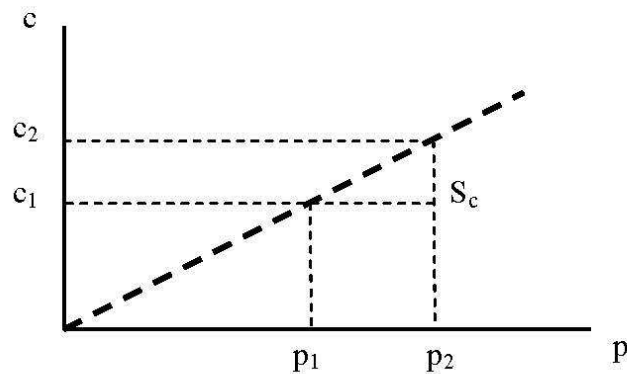


Рис. 2 – Закон Генрі, що описує поведінку речовини при її розчиненні [1]

Закон Генрі (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 [1]. Слід також зазначити, що коефіцієнт розчинності S_c передусім залежить від температури T .

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

Вищевказаний аналіз фізико-хімічних основ взаємодії упакованого харчового продукту і полімерної плівкової упаковки використовується у пакувальному виробництві при проектуванні упаковки [3, 4].

Література

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. 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.
3. Колосов О.Є. Технологія пакувального виробництва: [навч. посібник] / О. Є. Колосов. – К.: ВПК «Політехніка», 2015. – 247 с.
4. Колосов О.Є. Технологія зберігання харчової продукції: неупакованої та упакованої із застосуванням полімерних плівкових матеріалів: [навч. посібник] / О. Є. Колосов. – К.: ВПК «Політехніка», 2015. – 179 с.