

Мяленко Дмитрий Михайлович, зав. сектором, к.т.н.
ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» (Россия, Москва)

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО, РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО И ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ДЕСТРУКЦИЮ И «СТАРЕНИЕ» ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. В статье представлены данные о деструктивных процессах, протекающих в полимерных материалах различной структуры под воздействием внешних факторов: термическое, радиационно-химическое (гамма), фотохимическое (УФ-излучение) и пр.

Ключевые слова: полимерные материалы, деструкция, «старение», внешние факторы, УФ-излучение.

Myalenko Dmitrii Michailovitch, sector chief, Ph.D.
All-Russian Dairy Research Institute (Russia, Moscow)

THE EFFECT OF THERMAL, RADIATION-CHEMICAL AND PHOTOMETRIC IMPACT ON DESTRUCTION AND “AGEING” OF POLYMERIC MATERIALS

Abstract. The data related to the destructive processes, occurring in polymer materials of different structure under the influence of external factors: thermal, radiation-chemical (gamma), photometric (UF-radiation) and others are considered in the article.

Key words: polymer materials, destruction, “ageing”, external factors, UF-radiation.

Современная упаковка является неотъемлемой частью любого молочного и пищевого продукта и должна обладать стабильными физико-механическими, санитарно-гигиеническими и эксплуатационными свойствами, обеспечивающих качество и безопасность упакованного продукта [1].

По сравнению с другими материалами полимеры более подвержены деструкции своей основы, чем, например, минералы или металлы. Полимеры быстро утрачивают свою прочность и эластичность под воздействием внешних факторов окружающей среды или других физических или химических воздействий.

Полимерные материалы разрушаются как правило по двум основным механизмам: разрушение полимерной цепи полимера, в результате которого происходит отщепление от конца макромолекулы радикала и разрушение под действием применяемой к материалу энергии от различных источников, при котором происходит разрушение двойных связей [2-4]. Любое применение

энергии в любой форме (химическая, физическая термическая, радиационно-химическую (гамма) и пр.) вызывают деструкцию или «старение» полимерного материала в том или ином виде.

Как правило деструкция полимерных материалов протекает под воздействием не одного, а целого комплекса воздействий и выделить явное влияние того или иного довольно затруднительно [2-4].

Под действием вышеперечисленных факторов полимерный материал может разрушаться или «стареть». «Старение» или деструкция полимерных материалов представляет собой комплекс различных процессов (химических либо физических), приводящих к обратимым и необратимым изменениям в структуре полимерной основы под воздействием энергии от различных источников [4,5].

Ультрафиолетовое излучение

Ультрафиолетовое излучение, не смотря на то что оказывает значительный антимикробный эффект по отношению к большинству известных микроорганизмов [6], может вызывать образование заряженных ионов, электронов, возбужденных молекул, радикалов и атомов водорода [7-9].

При облучении полипропилена УФ-излучением происходит накопление свободных радикалов. Вероятнее всего фотохимическую деструкцию инициируют побочные продукты полимеризации и переработки практически всех промышленных полимеров, применяемых для производства молочной и пищевой упаковки [4,8].

Ученые [2,8,9] установили, что при больших дозах облучения полипропиленовых пленок протекают процессы деструкции. Механизм процессов деструкции и сшивания полипропиленовой пленки изменяется в зависимости от дозы облучения [8,9].

УФ-излучение должно обеспечить требуемый уровень микробиологической чистоты поверхности полимерного материала и при этом не привести к существенному ухудшению физико-механических, санитарно-гигиенических и эксплуатационных характеристик полимера [2]. Как правило природа материала влияет на способность материала воспринимать энергию ультрафиолетового излучения при длинах волн, обеспечивающих максимальный уровень обеззараживания. Например, при воздействии импульсным УФ-излучением при длине волны 257 нм у полимерных материалов из полистирола наблюдается сверхнормативная миграция вредных летучих органических соединений, в частности мономера стирола. У материалов на основе полипропилена и полиэтилена при аналогичных режимах воздействия не миграция вредных веществ не наблюдается [8-9].

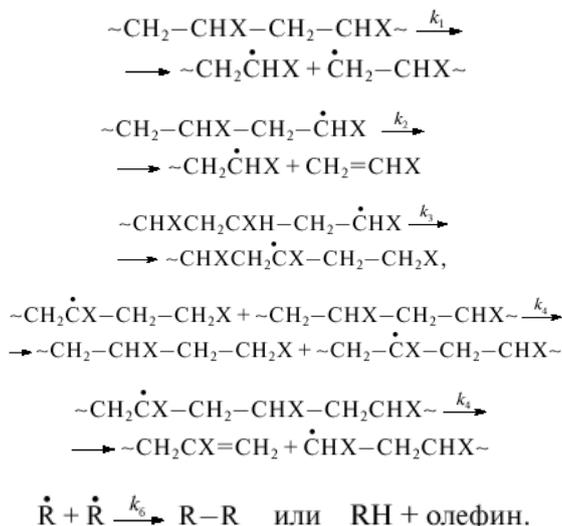
Термическая деструкция полимеров

Существуют два основных типа разрушения полимерной цепи под воздействием температуры: карбоцепной процесс (процесс аналогичный деполимеризации) и равновесный или равновероятный процесс: когда разрыв любой связи в полимерной цепи протекает с образованием двух радикалов [2,10,11].

Обобщенную формулу классического полимера класса полиолефинов можно представить так:



Распад полимера по равновесному процессу начинается со стадии инициирования после чего образуется два радикала, которые в дальнейшем могут подвергаться деполимеризации с образованием больших мономеров. Следующие 2 стадии процесса термодеструкции или «старения» – это внутримолекулярная и непосредственно само разрушение полимерной цепи [4]

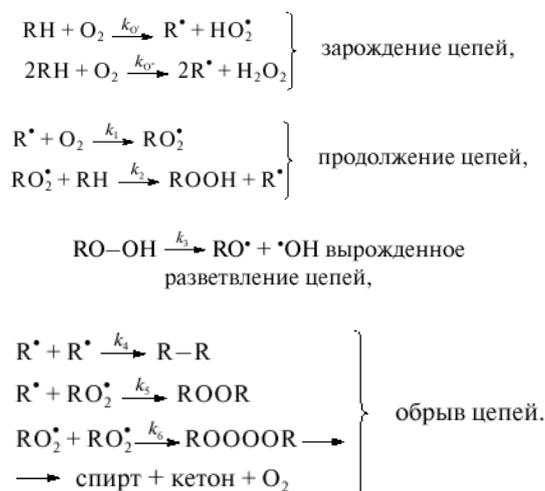


Радикальный деструкция в отличие от ионной протекает в большинстве случаев.

Ионный и молекулярный распад как правило протекает в гетероцепных макромолекулах. Примером такого распада является, полиформальдегид, где распадающиеся ионы представляют собой большие части макромолекул [10,11].

Термоокислительная деструкция

Пример термоокислительной деструкции при котором образуются только гидроперсиды выглядит следующим образом [12-15]:



Где k_1 и k_2 это константы скорости, которые непосредственно влияют на образование пероксидных радикалов. Скорость окисления полимеров (W) можно рассчитать по следующей формуле:

$$W = \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}] \sqrt{w_i},$$

где: w_i – скорость инициирования процесса окисления полимерных цепей. Скорость окисления полимеров непосредственно влияет на интенсивность протекания процессов «старения» и деструкции полимеров.

Фотодеструкция полимеров

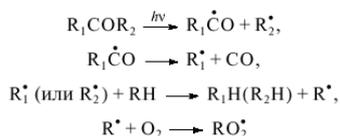
Применительно к полимерным материалам важно выявить процессы деформации химических связей макромолекул в основном и в возбужденном состоянии на поверхности, в объеме и граничных слоях полимеров и полимерных композитов под воздействием таких внешних факторов как облучение в области УФ- и ВУФ-излучения [2].

Деструкция полимеров под воздействием излучения происходит на низких длинах волн способными поглощаться материалом (200 нм и менее).

Исходя из того, что все полимерные материалы имеют довольно высокий коэффициент поглощения в различных зонах излучения, в различных полимерах, можно предположить, что процессы «старения» будут происходить в сравнительно тонких поверхностных слоях полимера [2,4,7,9,16,17].

Среди различных методов идентификации продуктов, образующихся под действием УФ – излучения, значительное место занимает инфракрасная спектроскопия [9,17].

Под действием фотонов света и ультрафиолетового излучения в полимерных материалах протекают процессы, которые могут приводить к его разрушению сопровождающееся образованием радикалов [2,7,9,17]. Присутствующие в полимерной основе продукты его окисления (такие как альдегиды или кетоны) являются инициатора процесса разрушения материала:



Радиационная деструкция

Энергия радиации, в отличие от фотометрического излучения УФ и ВУФ, поглощается всеми молекулами переводит их в активное состояние [2,18,19].

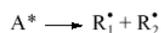
Ионизирующее излучение делят на две основные группы: корпускулярное и электромагнитное излучение, которое в свою очередь состоит из рентгеновского и γ -излучения.

Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом, назовем его А можно изобразить следующим образом [2,18]:



где A^+ – представляет собой заряженную частицу, а e^- – электрон.

Затем происходит распад инициированной частицы на радикалы и отрыв атома водорода от полимера с образованием активного радикала. После облучения активный радикал и инициированная частица подвергается окислению, а макромолекулы не только рвутся, но и сшиваются.



Кроме перечисленных выше способов деструкции под воздействием внешних факторов в некоторых полимерных упаковочных материалах может протекать процесс нежелательной миграции вредных веществ [18,19].

Выводы. Из вышеизложенного следует, что вопросы влияния внешних факторов на полимерные упаковочные материалы не изучены в полном объеме. В связи с этим вопрос влияния температуры, различных видов излучения ультразвука и прочих на физико-механические и санитарно-гигиенические характеристики полимерных материалов, применяемых для молочной и пищевой продукции, являются актуальными.

Список литературы

1. Федотова О.Б., Богатырев А.Н. Безопасность упаковки: новое и хорошо забытое старое // Пищевая промышленность. 2014. № 1. С. 12-14.
2. Мясенко Д.М. Совершенствование технологии расфасовки молочной продукции путем обеззараживания потребительской тары импульсным ультрафиолетовым излучением: дис. ... кандидата техн. наук. Москва, ВНИМП им. В.М. Горбатова. 2009. 177 с.
3. Федотова О.Б. Актуальные направления исследований в области упаковки для молочной продукции / Сборник научных трудов к 75-летию со дня основания ВНИИМС "Научные подходы к решению актуальных вопросов в области переработки молока" 2019. С. 261-265.
4. Заиков Г.Е. Деструкция и стабилизация полимеров / учеб. Пособие. М., 1990. 151 с.
5. Заиков Г.Е. Почему стареют полимеры // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 12. С. 48-55.
6. Фильчакова С.А. Микробиологическая чистота упаковки для молочных продуктов // Молочная промышленность. 2008. № 7. С. 44-46.
7. Козлов Н.П., Федотова О.Б., Шашковский С.Г. Новая импульсная технология обеззараживания упаковочных материалов / Сборник научных трудов 6-й Международный симпозиум по радиационной плазмодинамике. М.: НИЦ «Инженер». 2003. С. 206-207.
8. Мурзаканова М.М., Бокураев Т.А., Микитаева А.К. Повышение устойчивости ПЭВП к действию УФ // Пластические массы. 2012. № 5. С. 13-16.
9. Федотова О.Б. Краткий обзор требований к функциональным свойствам и безопасности упаковочных материалов для кондитерских изделий // Хлебопродукты. 2012. № 11. С. 54-55.
10. Parfenov E.A., Zaikov G.E. Biotic Type Antioxidants / Utrecht: VSP Intern. Sci. Publ., 2000. 560 p.

11. Saverd T., Beaulieu C., Boucher L., Champagne C.P. Antimicrobial action of hydrolyzed chitosan against spoilage yeasts and lactic acid bacteria of fermented vegetables // J. of Food Protection. 2002. 65 (5). P. 828-833.

12. Мурзаканова М.М., Шаов А.Х., Бокураев Т.А. Полимерные материалы, устойчивые к действию высоких температур // Композиционные материалы в промышленности. Материалы Традиционной юбилейной международной конференции. 2010. С.417-420.

13. Мурзаканова М.М., Бокураев Т.А., Микитаева А.К. Новые ингибиторы термоокислительной деструкции для полимерных материалов // Материаловедение. 2010. № 8. С. 40-44.

14. Куксенко Е.С. Повышение стойкости полипропилена к термоокислительной деструкции: автореф. дис. ... кандидата хим. наук. Москва, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. 2005. – 50 с.

15. Шибряева Л.С., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Термоокислительная деструкция композиции на основе эпоксидного олигомера // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 9. С. 65-77.

16. Королев Д. Упаковка продуктов питания в модифицированной газовой среде // Мясные технологии. 2005. № 5 (29). С. 32-33.

17. Коньков В.С. Применение ультрафиолетового излучения для обеспечения санитарно-гигиенических норм на производстве // Переработка молока. 2005. № 1. С. 6-7.

18. Зеленев М.Ю., Коптелов А.А., Карязов С.В., Зеленев Ю.В. Исследование кинетики радиационного окисления полимеров калориметрическим методом // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. № 9. С. 45-48.

19. Романовская В.А., Рокитко П.В., Михеев А.Н., Гуца Н.И., Малашенко Ю.Р., Черная Н.А. Влияние γ -излучения и дегидратации на выживаемость бактерий, изолированных из зоны отчуждения Чернобыльской АЭС // Микробиология. 2002. Т.71. № 5. С. 705-712.