

MACROMOLECULAR DESIGN AND THERMODYNAMICS OF MIGRATION: A NEW CHEMICAL PARADIGM FOR PACKAGING MATERIAL SAFETY

Demakina Karyna

undergraduate student,

Vilensky Volodymyr

Dr. hab. in Chemistry, Professor,

Professor of the Chemistry department

Anichkina Olena

PhD in Pedagogy, Associate Professor,

Head of the Chemistry department,

Romanyshyna Liudmyla

Dr. hab. in Pedagogy, Professor,

Professor of the Chemistry department

Zhytomyr Ivan Franko State University, Ukraine

Сучасна парадигма розвитку пакувальної індустрії вимагає комплексного підходу до створення матеріалів, що безпосередньо контактують із харчовими продуктами та медичними засобами, що відкриває широкі можливості для цілеспрямованого макромолекулярного дизайну високомолекулярних сполук із заздалегідь запрограмованими фізико-хімічними властивостями, де властивості матеріалу визначаються архітектурою макромолекул, їхнім молекулярно-масовим розподілом та характером міжмолекулярних взаємодій. У харчовій та біомедичній індустріях полімерна матриця функціонує не як статичний ізолюючий бар'єр, а як складна динамічна гетерогенна система, що перебуває в постійному термодинамічному та кінетичному контакті з навколишнім середовищем і безпосереднім вмістом упаковки.

Оскільки реальні промислові полімери характеризуються значним молекулярно-масовим розподілом (полідисперсністю), наявність низькомолекулярних олігомерних фракцій створює першочергову загрозу їхнього вимивання. Енергія ковалентних зв'язків, які формують головний вуглецевий ланцюг макромолекул, становить 50-100 ккал/моль, що забезпечує структурну стабільність каркаса. Проте технологічні добавки, такі як пластифікатори, антиоксиданти та залишки ініціаторів, утримуються в міжланцюговому просторі лише слабкими міжмолекулярними взаємодіями Ван-дер-Ваальса з енергією зв'язку всього 0,1-2,4 ккал/моль [1]. Це зумовлює високу рухливість цих компонентів та їхню схильність до інтерстиціальної дифузії в контактуючі фази, що формує серйозні токсикологічні ризики, детально описані в міжнародних реєстрах хімічної безпеки [3].

Узагальнення вимог до виробництва дозволяє чітко розділити критерії якості для різних галузей, попри спільну базу стандартів GMP. Для харчового

пакування ключовими є бар'єрні властивості та хімічна інертність, тоді як для медичного сегмента пріоритет зміщується в бік біосумісності та стійкості до жорстких методів стерилізації. Радіаційна або термічна обробка медичних виробів часто запускає процеси деструкції полімерних ланцюгів із виділенням летких токсичних продуктів. Моніторинг цих змін здійснюється шляхом прецизійного аналізу кінетики масопереносу за допомогою моделювання дифузійних процесів у середовищах-симулянтах [2].

Окремим викликом сьогодення є інтеграція в індустрію біорозкладних альтернатив, таких як полілактид або полігідроксіалканоати, де необхідно збалансувати швидкість їхнього природного гідролізу та збереження стабільності під час зберігання продукції [4].

Хімізм синтезу та архітектура полімерів чітко визначають сферу їхнього практичного застосування та регуляторні вимоги до виробничих ліній. У харчовому секторі домінують поліолефіни – поліетилен високої та низької щільності (HDPE, LDPE) і поліпропілен (PP), одержувані шляхом координаційної стереорегулярної полімеризації на катализаторах Ціглера – Натта. Ступінь кристалічності цих полімерів суттєво впливає на їхні бар'єрні властивості: кристалічні ламелі діють як геометричні перешкоди, подовжуючи шлях дифузії молекул газів (O_2 , CO_2) та вологи. Для виробництва тари під рідкі продукти використовують поліетилентерефталат (PET) – продукт поліконденсації етиленгліколю та терефталевої кислоти, де критичним об'єктом контролю є залишковий ацетальдегід, що утворюється внаслідок термодеструкції полімеру під час екструзії, а також сліди катализатора Sb_2O_3 . У медичній промисловості особливі вимоги висуваються до пластифікованого полівінілхлориду (PVC), де вміст фталатів (зокрема DEHP) може сягати 40%. Оскільки фталати не зв'язані з PVC ковалентно, вони інтенсивно мігрують у ліпідofilні середовища, такі як препарати крові чи жирові емульсії, що вимагає жорсткого дотримання протоколів GMP та контролю чистоти сировини. Медичні полімери також повинні демонструвати абсолютну стабільність при стерилізації, оскільки дія жорстких факторів (наприклад, γ -опромінення) запускає гомолітичний розрив зв'язків ланцюга головних валентностей з утворенням вільних макрорадикалів ($R\cdot$, $ROO\cdot$), схильних до подальшого β -розриву з виділенням летких цитотоксичних альдегідів та кетонів.

Масоперенос низькомолекулярних речовин з об'єму полімеру в контактуюче середовище описується другим законом дифузії Фіка, де кінетика процесу визначається коефіцієнтом дифузії D , який залежить від температури за експоненціальним законом Арреніуса. Експериментальна оцінка міграції базується на витриманні зразків пакування у хімічних симулянтах їжі та біосередовищ (3% оцтова кислота, 10% та 95% етанол). Моделювання цих процесів дозволяє встановити коефіцієнти розподілу K мігранта між полімерною та рідкою фазами, що є основою для прогнозування безпеки пакування при тривалому зберіганні [2].

Хімічний моніторинг структурних змін матеріалу після термічного або радіаційного впливу здійснюють методами термогравіметрії (ТГА) та

диференційного термічного аналізу (ДТА), що дозволяють зафіксувати точні температурні межі початку деградації та втрати маси. Паралельно метод інфрачервоної Фур'є-спектроскопії (FTIR) дає змогу оцінити ступінь окиснення полімеру за появою інтенсивної смуги валентних коливань карбонільних груп (C=O) в області 1720–1740 cm^{-1} [1]. Для кількісного аналізу ультрамалих кількостей мігрантів застосовують високоефективну рідинну хроматографію (HPLC) та газову хроматографію з мас-спектрометричним детектуванням (GC-MS), а сліди важких металів прецизійно визначають методом ICP-MS.

Екологічний вектор сучасної хімії пакування спрямований на заміну традиційних нафтохімічних пластиків біорозкладними аліфатичними поліефірами – полілактидом (PLA) та полігідроксіалканоатами (PHA). Синтез PLA здійснюють шляхом полімеризації з розкриттям кільця (ROP) циклічного димеру (лактиду) за наявності каталізатора октаноату олова ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Хімічна деструкція таких систем у навколишньому середовищі або *in vivo* відбувається за механізмом випадкового гідролізу складнофірних зв'язків (-C(=O)-O-) до молочної кислоти, яка повністю метаболізує в циклі Кребса. Проте впровадження біополімерів потребує ретельного збалансування кінетики їхнього гідролізу, оскільки передчасна деградація під дією вологи продукту може погіршити бар'єрні та механічні характеристики пакування, що активно досліджується у світовій науковій періодиці [3].

У контексті модернізації пакувальної індустрії головні завдання хімії високомолекулярних сполук полягають у переході від емпіричного підбору рецептур до цілеспрямованого макромолекулярного проектування матеріалів із мінімальним емісійним потенціалом на основі прецизійного розрахунку енергій міжмолекулярних взаємодій та кінетичних параметрів дифузії [1]. Це вимагає від хімічної науки створення уніфікованих практичних алгоритмів вибору компонентів, розробки та впровадження екологічно безпечних, некоопреципітуючих пластифікаторів, а також інтеграції передових аналітичних методів безпосередньо в контур промислового виробництва. Ключовим вектором модернізації є заміна тривалих і високовартісних міграційних тестів експрес-прогнозуванням кінетики старіння та деструкції полімерної матриці за допомогою синхронного термічного (ТГА, ДТА) та спектроскопічного (FTIR) моніторингу накопичення карбонільних груп [1]. Реалізація цих завдань дозволить хімікам-технологам оперативно коригувати технологічні параметри екструзії та оптимізувати умови інструментального хроматографічного (GC-MS, HPLC) контролю, забезпечуючи безкомпромісну безпеку харчового та медичного пакування відповідно до найсуворіших міжнародних регуляторних стандартів.

Таким чином, сучасна еволюція пакувальних матеріалів відображає глобальний перехід до філософії абсолютної безпеки та екологічної відповідальності, де звичайна оболонка перетворюється на інтелектуальну систему захисту здоров'я людини та збереження планети. Усвідомлення того, що пакування є динамічним середовищем, вимагає впровадження принципово нових виробничих алгоритмів, які здатні збалансувати бездоганну інертність матеріалу під час зберігання їжі чи ліків із його здатністю до безпечного розпаду в природі.

Запропонований у роботі підхід до експрес-прогнозування поведінки захисних систем безпосередньо на етапі виробництва доводить, що інтеграція фундаментальної науки у практичний контур індустрії дозволяє підприємствам не лише оптимізувати витрати й відповідати суворим регуляторним нормам, а й гарантувати безкомпромісну безпеку для суспільства. Зрештою, саме такий комплексний технологічний та гуманітарний погляд на модернізацію пакування закладає надійний фундамент для сталого розвитку та безпечного майбутнього людства.

Список використаних джерел

1. Віленський В. О. Полімери: синтез, модифікація, дослідження: навчальний посібник. Житомир: Вид-во ЖДУ ім. І. Франка. 2024. 312 с.
2. Bhunia K., Sablani S. S., Tang J., Rasco B. Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2013. Т. 12, № 5. С. 523–545. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12028>
3. Groh K. J., Geueke B., Martin O., Maffini M., Muncke J. Overview of intentionally used food contact chemicals and their hazards. *Environment International*. 2021. Т. 150. 106225. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106225>
4. Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa M. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*. 2008. Т. 19, С. 634–643. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2008.07.003>