

Федеральное государственное автономное научное учреждение  
«Всероссийский научно–исследовательский институт молочной  
промышленности»  
(ФГАНУ «ВНИМИ»)

На правах рукописи

Сиротин Сергей Сергеевич

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОНАПЛНЕННОГО УПАКОВОЧНОГО  
МАТЕРИАЛА С АНТИОКСИДАНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ  
ДЛЯ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

Специальность: 4.3.3 – Пищевые системы

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный консультант  
доктор технических наук  
Д. М. Мяленко

Москва, 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ .....	10
1.1. Анализ существующих органических и неорганических модифицирующих компонентов потенциально применимых для производства пищевой полимерной упаковки.....	10
1.1.1. Обзор рынка наполненных упаковочных материалов .....	10
1.1.2. Требования к упаковочным материалам и упаковке для молока и молочной продукции .....	18
1.1.3. Влияние различных наполнителей и модифицирующих добавок на показатели полимерных пленок.....	23
1.1.4. Обоснование основных направлений исследований .....	37
ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	39
2.1. Методология выполнения работы .....	39
2.2. Объекты исследований .....	41
2.3. Методы исследований.....	44
ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	52
3.1. Результаты физико-механических испытаний разработанных модифицированных пленок на основе ПЭВД, ПЭНД и ДКВ .....	52
3.1.1. Анализ физико-химических показателей, модифицированных $\text{CaCO}_3$ пленок на основе ПЭВД марки 15803-20 .....	52
3.1.2. Анализ физико-химических показателей, ПЭВД пленок, наполненных $\text{CaCO}_3$ и ДКВ	54
3.1.3. Определение изменения краевого угла смачивания .....	60
3.2. Результаты исследований морфологии поверхностей разработанных материалов.....	63
3.2.1. Микроструктурные исследования SEM .....	63
3.2.2. Изучение морфологических особенностей поверхности наполненных пленочных материалов на основе ПЭВД с использованием метода АСМ.....	69
3.2.3. Результаты ИК анализа разработанных образцов .....	72
3.3. Органолептические и санитарно-гигиенические исследования разработанных пленочных материалов .....	76
3.3.1. Органолептическая оценка модифицированных ПЭВД и ПЭНД пленок модифицированных $\text{CaCO}_3$ и ДКВ. ....	76
3.3.2. Результаты оценки миграции формальдегида из разработанных модифицированных образцов.....	79
3.3.3. Результаты хроматографических исследований модифицированных пленок ПЭВД и ПЭНД.....	80
3.4. Изучение особенностей хранения сливочного масла и оценка прочностных характеристик разработанных пленок после контакта с упакованным продуктом.....	84

3.4.1. Исследование сохранности сливочного масла, упакованного в антиоксидантную пленку, модифицированную СаСО <sub>3</sub> и ДКВ .....	84
3.4.2. Исследование изменения физико-механических свойств модифицированной ПЭНД пленки после хранения в ней сливочного масла .....	87
3.5. Практическая реализация результатов исследований .....	89
3.5.1. Разработка универсального алгоритма получения модифицированной антиоксидантной пленки на основе ПЭВД и ПЭНД для молочной продукции .....	89
3.5.2. Расчет экономической эффективности.....	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	96
Литература .....	101
Приложение А. Результаты органолептических исследований разработанных образцов модифицированных полимерных пленок на основе ПЭВД, ПЭНД, СаСО <sub>3</sub> и ДКВ в различных концентрациях .....	117
Приложение Б. Результаты санитарно-химических исследований разработанных материалов в различные модельные среды .....	118
Приложение В. Результаты оценки физико-химических, органолептических, микробиологических показателей и показателей окислительной порчи масла сливочного упакованного в разработанные модифицированные материалы.....	126
Приложение Г. Разработанная нормативная документация .....	128
Приложение Д. Акты промышленной апробации и внедрения разработок в производство..	129

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы.**

Одним из стратегических направлений продовольственной безопасности страны является не только разработка новых продуктов, в том числе, функциональной направленности, но и максимальное сохранение их качества и безопасности при хранении. Решение данной проблемы могут обеспечить новые модифицированные упаковочные материалы, обладающие дополнительным комплексом свойств, позволяющих стабилизировать упакованный продукт при его хранении.

Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками входят в состав сквозных технологий, согласно Указу Президента РФ от 18.06.2024 №529 «Об утверждении приоритетных направлений научно-технологического развития и перечня важнейших наукоемких технологий». На сегодняшний день, данное направление развивается в сторону разработки модифицированных упаковочных материалов, которые в процессе своего жизненного цикла в контакте с упакованным продуктом направленно влияют на протекающие в нем процессы, в частности, поверхностного окисления. К таким продуктам относится, в частности, сливочное масло, на поверхности которого при хранении, образуются продукты окисления, называемые «штаффом».

Принцип воздействия модифицированных упаковочных материалов на упакованную пищевую продукцию заключается в миграции низкомолекулярных наполнителей с поверхности упаковочного материала в зону его контакта с продуктом и, далее, на продукт, стабилизируя его поверхность.

В современных условиях колossalное значение приобретают проблемы охраны окружающей среды. В этой проблеме значительная роль принадлежит засорению планеты отходами упаковки и упаковочных материалов. Одним из инновационных направлений является частичная замена органической составляющей полимерной упаковки на неорганическую.

В связи с вышеизложенным, перспективным и актуальным как в научном, так и в практическом аспекте, является разработка технологии высоконаполненного минеральным компонентом упаковочного пленочного материала, обладающего функциональными, в частности, антиоксидантными свойствами.

### **Степень разработанности темы исследования.**

Весомый вклад в разработку технологий, создание новых упаковочных материалов и изучению их свойств внесли отечественные и зарубежные ученые: Ананьев В.В., Асякина Л.К., Донцова Э.П., Заиков Г.Е., Кирш, И.А. Крыжановский В.К., Мяленко Д.М., Снежко А.Г, Федотова О.Б. Khalaf M., Al-Samhan M., Al-Attar F., Liu W и др.

Научные и практические решения предложенные учеными послужили основой для разработки и совершенствования модифицированных полимерных материалов.

### **Цель и задачи.**

#### **Цель работы:**

Совершенствование научно-технологических подходов к созданию модифицированных упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Провести анализ научно-технической информации в части существующих модифицирующих компонентов и требований к ним с потенциальной возможностью применения в пищевой промышленности.
2. Разработать синтетические полимерные материалы на основе полиолефинов, модифицированных карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и дигидрокверцетином (ДКВ) с использованием методологии совмещения в расплаве.
3. Исследовать физико-механические характеристики, модифицированных ПЭВД и ПЭНД пленок и изучить изменение микроструктуры и спектральных характеристик разработанных образцов.

4. Провести исследования санитарно-химической безопасности разработанных модифицированных антиоксидантных пленок, в том числе в условиях моделирования.
5. Изучить особенности хранения молочной продукции в разработанных упаковочных материалах, и определить их потенциальную применимость в качестве альтернативы традиционно применяемым упаковочным материалам.
6. Разработать документы в области стандартизации и провести аprobацию разработанных полимерных материалов.

#### **Научная новизна.**

Развиты методологические основы и определены диапазоны применения антиоксидантных компонентов и минерального наполнителя при создании модифицированных полимерных материалов на базе полиэтилена высокого и низкого давления (ПЭВД и ПЭНД).

Получены закономерности морфологических изменений модифицированных полиэтиленовых пленок в зависимости от уровня наполнения карбонатом кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и дигидрокверцетином (ДКВ).

Установлены зависимости изменения физико-механических показателей модифицированных материалов на основе полиолефинов.

Выявлены закономерности изменения качества молочной продукции и пищевых моделей при их хранении в разработанной упаковке.

Разработан универсальный алгоритм получения упаковочных систем для молочной продукции на основе полиэтилена  $\text{CaCO}_3$ .

#### **Теоретическая и практическая значимость.**

Осуществлено развитие научно-технологических подходов в области создания и изучения полимерных материалов на основе ПЭВД, ПЭНД,  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ для молочной продукции.

Установлена принципиальная возможность использования органических наполнителей в качестве основных модифицирующих компонентов для придания синтетическим материалам антиоксидантных свойств.

Работа соответствует Паспорту научной специальности 4.3.3 «Пищевые системы пп. 5; 12; 16; 27 (Технические науки).

В результате проведенных исследований разработаны и утверждены документы по стандартизации: СТО 00419785-086-2025 «Пленка полиэтиленовая высоконаполненная антиоксидантная».

### **Методология и методы исследования.**

Теоретические и экспериментальные исследования выполнены в соответствии с поставленными задачами в лаборатории технологий упаковки Федерального государственного автономного научного учреждения Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности в рамках государственного задания по теме «Развитие научных принципов глубокой переработки и обеспечения длительного хранения молочного сырья и продукции с применением малоотходных ресурсосберегающих технологий» на 2022-2024гг.

Для проведения экспериментальных работ по оценке разработанных упаковочных материалов, а также упакованных в нее молочных продуктов и пищевых моделей использованы общепринятые методы исследований их физико-химических, органолептических, микробиологических показателей. Анализ структурных изменений осуществлен с применением методов сканирующей электронной микроскопии (SEM), ИК спектроскопии (ИК Фурье МНПВО).

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Научно-технологические подходы к созданию модифицированных синтетических материалов на основе ПЭНД и ПЭВД для молочной продукции.
2. Закономерности морфологических изменений модифицированных синтетических полимеров на основе ПЭНД и ПЭВД в зависимости от степени наполнения  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ.
3. Зависимости физико-механических изменений модифицированных синтетических полимеров на основе ПЭНД и ПЭВД в зависимости от степени наполнения  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ.

4. Закономерности изменения качества молочной продукции и пищевых моделей при хранении в модифицированной антиоксидантной пленке.
5. Совокупность результатов анализа по оценке качества и безопасности, разработанных материалов на основе ПЭНД и ПЭВД модифицированного  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных концентрациях для молочной и пищевой продукции.
6. Универсальный алгоритм получения модифицированных упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ.

#### **Личный вклад соискателя.**

Исследования в рамках выполнения диссертационной работы выполнены автором самостоятельно. Диссидентом лично определены актуальность, цель и задачи, обоснованы объекты и методы исследований; обобщены и получены экспериментальные и теоретические данные, сформулированы основные выводы и заключение по итогам проведенной работы.

#### **Степень достоверности и апробация работы.**

Работа построена на подходах и принципах, базирующихся на достижениях фундаментальной и прикладной науки. Результаты, полученные в рамках выполнения экспериментальных исследований, опубликованы в значимых отечественных и международных научных журналах. Исследования проведены в 3-5 повторностях и обработаны методами математической статистики.

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях: (Кемерово 2023, 2025); (Углич 2023) (Волгоград 2025).

#### **Публикации.**

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 11 печатных работах, в том числе, 5 в журналах из перечня ВАК, 1 международная публикация Q1, 5 в журналах и материалах конференций, индексируемых РИНЦ (RSCI).

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературных источников (162

наименований) и пяти приложений. Основной текст изложен на 130 страницах, содержит 21 таблицу, 39 рисунков и 5 приложений.

### **Перечень сокращений и условных обозначений**

ПЭВД – полиэтилен высокого давления;

ПЭНД – полиэтилен низкого давления;

ЛПЭВД – линейный полиэтилен высокого давления;

ПЭСД – полиэтилен среднего давления;

ПКМ – полимерный композиционный материал;

CaCO<sub>3</sub> – карбонат кальция;

ТПО – термопластичные олефины;

ПА – полиамид;

ПБТ – полибутилентерефталат;

ПК – поликарбонат;

АБС – акрилонитрил-бутадиен-стирол;

TiO<sub>2</sub> – диоксид титана;

С – пищевая сажа;

ДКВ – Дигидрокверцетин;

ПЭ – полиэтилен;

ПП – полипропилен;

CaSiO<sub>3</sub> – силикат кремния;

ИК – Инфракрасное излучение;

КУС – Краевой угол смачивания;

МНПВО – Многократного нарушенное полное внутреннее отражение;

## ГЛАВА 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПРОБЛЕМЫ

Освещены классификация, свойства, основных органических и неорганических модификаторов, потенциально пригодных к использованию в качестве функциональных компонентов для синтетической полимерной основы. Проведен обзор рынка наполненных упаковочных материалов и определены базовые требования к модифицированным пленкам в соответствии с требованиями нормативной и технической документации. На основании приведенных литературных данных определена актуальность, сформулирована цель и задачи собственных исследований.

### 1.1. Анализ существующих органических и неорганических модифицирующих компонентов потенциально применимых для производства пищевой полимерной упаковки

#### 1.1.1. Обзор рынка наполненных упаковочных материалов

Всего в 2021 году было произведено 390,7 миллионов тонн пластика. 90,2% (352,3 млн т) составляют традиционные полимеры, получаемые из ископаемых материалов (нефть и нефтепродукты), 8,3% (32,5 млн т) приходится на полимеры, способные к переработке после срока эксплуатации и 1,5% (5,9 млн т) составляют полимеры на биологической основе и компаунды на основе традиционных полимеров с различными добавками. В общей сложности на потребление полиэтилена приходится практически 27% от всех произведенных пластиков (105,8 млн т). Полиэтилен высокого давления (ПЭВД) и линейный полиэтилен высокого давления (ЛПЭВД) составляют 14,4%, а полиэтилен низкого давления (ПЭНД) и полиэтилен среднего давления (ПЭСД) – 12,5% от мирового потребления всех видов пластмасс, что делает полиэтилен самым распространенным полимерным соединением на сегодняшний день. Из всего производимого объема

полимерных материалов практически половина (44%) приходится на упаковочную промышленность [1].

Также по оценкам экспертов мировое производство пластиков будет только расти. К 2035 году прогнозируется, что объем мирового производства пластиков достигнет 516,18 млн тонн, а в 2050 году производственная мощность будет составлять 589,03 млн тонн. Динамика прогнозируемого развития производственных объемов полимерного сырья и материалов представлена на Рисунке 1.1.

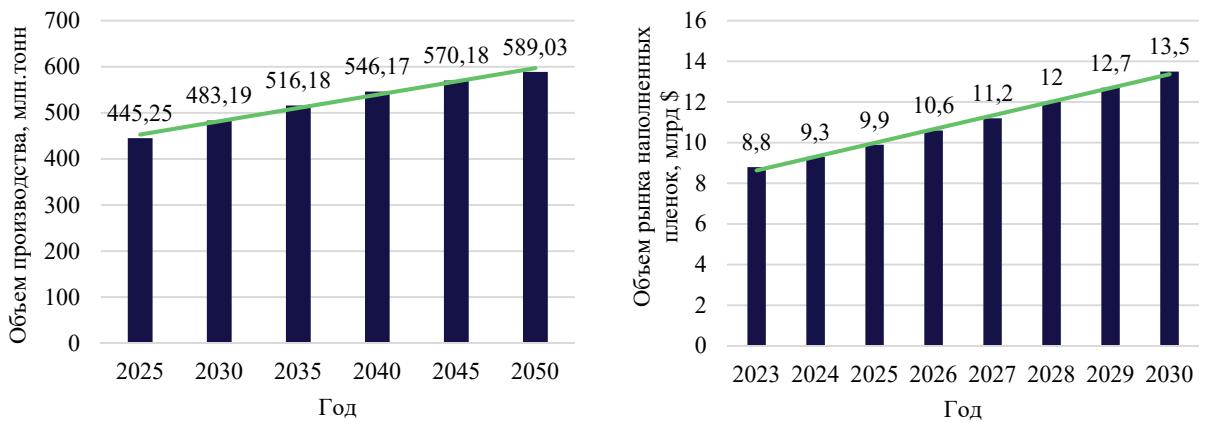


Рисунок 1.1 – Прогноз мировых производственных мощностей пластиков [2]

Из представленных выше статистических данных видно, что полимеры, в частности, полиэтилен, являются не просто востребованными материалами, а основными ресурсами для функционирования как упаковочной промышленности, так и других отраслей: строительство, медицина и др. Однако следует отметить, что главенство традиционных полимеров в производственных мощностях не означает их повсеместное использование в чистом виде. На сегодняшний день на мировом рынке активно развивается использование компаундов на основе традиционных полимеров и различных добавок, улучшающих определенные свойства будущего материала. Помимо совершенствования физико-механических и физико-химических показателей будущего компаунда добавление различных наполнителей способствует

уменьшению отходов в других сферах деятельности человека (например, пищевые отходы, переработанные ткани и др. )[3].

Наполненные композиционные материалы – материалы, состоящие из двух или более компонентов, количество которых должно быть сопоставимым и приводить к образованию требуемых структуры и свойств. При этом один из компонентов, называемый матрицей или связующим, составляет в материале сплошную фазу, в которой распределены другие компоненты, называемые наполнителями [4].

Согласно исследованию, проведенному MarketsandMarkets [5], ожидается рост мирового рынка наполненных полимеров с 53,3 миллиарда долларов в 2020 году до 71,7 миллиарда долларов к 2025 году. Факторами, способствующими росту рынка, являются рост потребления упаковочных материалов и повышение требований к качеству и безопасности продукции, а также рост применения наполнителей в автомобильной, электронной и строительной промышленности.

Наиболее востребованными наполненные материалы являются в таких областях как упаковочная, строительная, автомобильная, электронная промышленности и в медицине. Виды используемых наполнителей представлены в Таблице 1.1 [6].

Таблица 1.1 – Наиболее востребованные наполнители в различных областях промышленности.

Отрасль	Применение	Вид наполнителя	Свойства
Упаковочная промышленность	Полимерная гибкая упаковка, компоненты для многослойной упаковки и др.	Карбонат кальция, каолин, тальк, диоксид титана, глина, добавки, ускоряющие разложение и др.	Используются для улучшения механической прочности, стойкости к разрывам и ударам, барьерных свойств, термической стабильности и печатных свойств полимерного композита; для ускорения процесса разложения
Строительная промышленность	Оконные профили, трубы, изоляционные материалы и др.	Стекловолокно, стеклянные микросфера, карбонат кальция, диоксид кремния и др.	Используются для повышения прочности, долговечности, стойкости к ультрафиолету и погодным условиям и огнестойкости полимерного композита

Автомобильная промышленность	Кузовные детали, приборные панели, сидения и др.	Стекловолокно, углеродное волокно, алюминиевая крошка, минеральные наполнители (тальк, карбонат кальция) и др.	Используются для повышения легкости прочности, жесткости и стойкости к воздействию солнечного света и тепла
Электронная промышленность	Компьютерные и электронные компоненты (корпуса, панели, штекеры, клавиатуры и т.д.)	Керамические наполнители (оксид алюминия, оксид магния, карбид кремния и др.)	Используются для повышения механической прочности, электрической изоляции и стойкости к высоким температурам
Медицина	Шприцы, катетеры, насосы, медицинские упаковка, имплантанты и др.	Тальк, кремнезем, карбонат кальция, каолин, полиамидная смола, стеклянные наполнители, а также биоактивное стекло, гидроксиапатит и др.	Используются для улучшения механических характеристик и для биологической совместимости с тканями человека.

Наполненные полимеры могут разбиваться на различные группы и классификации. Наиболее общая классификация по типу полимерной матрицы – термореактивные (реактопласти) и термопластичные (термопласти). Реактопласти отличаются более высокими показателями, такими как: прочность, теплостойкость, химическая стойкость, низкая вязкость, хорошая смачиваемость и адгезия. Термопласти же характеризуются более высокой ударной вязкостью и лучшей трещиностойкостью, более низкими остаточными напряжениями и химической усадкой, а также возможностью вторичной переработки и отсутствием выделения растворителя [4]. Реактопластам присуща хрупкость и более длительный цикл формования из-за реакций отверждения, однако более медленное старение, в то время как термопласти имеют неограниченную жизнеспособность сырья (из-за отсутствия реакций отверждения), но более быстрое старение [7]. Каждый из видов применяется в зависимости от необходимого функционала конечного материала. Известны даже случаи использования полиматричных композиций (ПМК), состоящих из двух видов матриц, достигая тем самым необходимого сочетания преимуществ и расширения эксплуатационных возможностей [8].

Также существует классификация современных ПКМ по степени наполнения полимеров: низконаполненные (до 20% или до 50-70% в зависимости от источника), и высоконаполненные (до 70-87% или до 95% в зависимости от источника)[9].

В основном на сегодняшний день армированные ПКМ применяются в качестве конструктивных материалов, а дисперсные ПКМ в качестве функциональных: электротехнические, оптические, упаковочные, различные изоляционные материалы (тепло-, звуко-, газо-) и др [4]. Наиболее распространенные ПКМ, классифицируемые по полимерной матрице представлены в Таблице 1.2 [8,10–15].

Таблица 1.2 – Разновидности ПКМ в зависимости от полимерной основы.

Название	Основа материала	Свойства	Применение
Фенопласти / Фено-пластики	Фенолформальдегидные смолы	Высокая прочность, химическая стойкость, хорошие электротризоляционные свойства, хрупкость материала, токсичность смол; В зависимости от наполнителя: морозостойкость, устойчивость к фотодеструкции, повышенная кислотостойкость, повышенная легкость материала, повышенная теплопроводность.	Авиа-, судо-, автомотостроение; производство корпусной мебели, конструкционных, фрикционных, антифрикционных и электротехнических изделий
Аминопласти	Аминоальдегидные смолы (карбамидо-формальдегидные смолы (карбамидные пластики) и меламиноформальдегидные смолы (мелалит или мелаволокнит))	Высокая прочность, хорошие диэлектрические свойства, теплостойкость, не имеют запаха, превосходят фенопласти по светостойкости; Склонны к растрескиванию при длительном использовании, высокое водопоглощение	Изготовление деталей электротехнических приборов, декоративных изделий для отделки мебели и интерьеров, тепло- и звукоизоляционных материалов, а также изделий бытового и массового назначения: крышек, галантерейных и канцелярских товаров, посуды и пр
Эпоксипластами / эпоксидопластики / эпоксипластики	Термопротивные эпоксидные смолы	Высокая прочность (превосходят фенопласти), высокая ударная вязкость, хорошая мало-, бензо- и водостойкость,	Изготовление конструкционных и электротризоляционных деталей, изделий фрикционного и анти-

		хорошие диэлектрические свойства; Снижение прочности и жесткости при повышении температур.	фрикционного назначения, производство штампов, организация газоходов промышленных предприятий, герметизация радио- и электронной аппаратуры
Полиэфиропласти / полиэфиропластики	Полиэфирные смолы	Водо-, атмосферо-, кислото- и теплостойкость, невысокие механические свойства, неустойчивость к щелочам	Судостроение (корпуса лодок), производство радио- и электротехнического оборудования, галантерейных изделий, в ремонтных работах (основа для наливных полов, различных kleев и замазок)
Кремнийорганические смолы	Кремнийорганические смолы	Высокие диэлектрические свойства, химическая стойкость, гидрофобность, широкий диапазон рабочих температур; Низкие механические свойства.	Изготовление изделий радио-, электротехнического и общетехнического назначения, для герметизации и уплотнения деталей и изделий, а также в строительстве.
Фуранопласти	Фурановые смолы	Высокая теплостойкость, высокая химическая стойкость, высокие фрикционные свойства, невысокая ударная вязкость, низкая стойкость к динамическим нагрузкам.	Изделия строительного и общетехнического назначения, в смеси с каучуками при изготовлении подшипников
Полиуретанопласти	Термопротивные полиуретановые смолы	Водо-, кислото-, теплостойкость, эластичность и диэлектрические свойства.	Изделия строительного и общетехнического назначения

В основном для пластмасс применяются наполнители на основе минералов или стекла [16]. В зависимости от улучшаемых свойств полимеров, в полимерную матрицу добавляют природный или осажденный карбонат кальция, каолин, тальк, стекло, керамику, сажу и др.

Объем потребления наполнителей по видам представлен на Рисунке 1.2.



Рисунок 1.2 – Мировая статистика использования наполнителей по состоянию на 2020 год [17]

Лидирующую позицию на мировом рынке наполнителей занимает природный карбонат кальция или известь. Его потребительский объем составляет 35% от всего рынка и, по прогнозам аналитиков спрос на меловую добавку будет расти ежегодно примерно на 2,3%. Производство пластмасс является крупнейшим потребителем природного  $\text{CaCO}_3$ , за ним следуют краски, покрытия и бумага[18].

Еще одним наиболее продаваемым наполнителем является осажденный карбонат кальция, который по многим свойствам идентичен природному. Осажденный  $\text{CaCO}_3$  чаще всего используется в производстве бумаги, затем его используют в красках и покрытиях [19].

Вторым по распространенности является сажа. Мировой спрос на этот наполнитель составляет 11,4 млн тонн. Основным потребителем сажи является резиновая промышленность, которая использует его для армирования материала (например, повышение стойкости стирания шин)[17].

Аналитики предполагают [17], что мировой рынок наполнителей будет расти в среднем на 4,8% в год. Ожидается, что к 2030 году объем производства таких наполнителей как природный карбонат кальция, осажденный карбонат

кальция, каолин, тальк, слюду, технический углерод и др. достигнет более 80 миллионов тонн.

На сегодняшний день существует много компаний, занимающихся продажей наполненных полимеров, так как сфера их применения обширна, а объемы производства, как было показано выше, только растут.

LyondellBasell. Эта компания производит ряд наполненных полимерных материалов для различных отраслей промышленности, включая упаковку для пищевых продуктов, автомобилестроение и строительство. Их продукция включает полипропиленовые соединения, наполненные стекловолокном, тальком и карбонатом кальция, а также термопластичные олефины (ТПО), наполненные тальком и стекловолокном [20].

Немецкая компания BASF производит широкий спектр наполненных полимерных материалов для различных областей применения, включая автомобилестроение, строительство и товары народного потребления. Их продукция включает полипропиленовые соединения, наполненные стекловолокном, тальком и карбонатом кальция, а также инженерные пластики, такие как полиамид (ПА) и полибутилентерефталат (ПБТ), наполненные стекловолокном и углеродным волокном [21].

SABIC – компания из Саудовской Аравии, которая производит ряд наполненных полимерных материалов для различных отраслей промышленности, включая автомобилестроение, упаковку и товары народного потребления. Их продукция включает различные полипропиленовые компаунды, а также конструкционные пластики, такие как поликарбонат (ПК) и акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС), наполненные стекловолокном и углеродным волокном [22].

Американская компания Dow производит ряд наполненных полимерных материалов для различных отраслей промышленности, в том числе автомобильной, строительной и упаковочной. Их продукция включает

полиэтиленовые соединения, наполненные карбонатом кальция, а также инженерные пластики, такие как полиамид и полипропилен [23].

На рынке упаковки наполненный полимерный материал представлен шведской компанией Ecolean. Особый материал «Calymer» представляет собой полиэтилен и полипропилен, наполненные мелом. Карбонат кальция придает материалу прочность, а полимерная матрица гибкость и упругость. Также такой материал способен подвергаться повторной переработке либо служить топливом для других технологических процессов. Представленный материал подходит для пищевых продуктов, способствует сохранению природных ресурсов и при этом требует минимальных затрат, как энергетических, так и финансовых [24].

### **1.1.2. Требования к упаковочным материалам и упаковке для молока и молочной продукции**

Упаковка напрямую влияет на правильное функционирование пищевой промышленности, так как выполняет следующие функции: обеспечение необходимого срока хранения продукта, защита его от внешних факторов; сохранение качества продукта; транспортировка продукта; влияние на продвижение товара на рынке; обеспечение удобства пользования за счет необходимых эргономических характеристик; защита от контрафакта. Также к функциям упаковки относятся: дозирующая функция, нормативно-законодательная и экологическая [25].

В пищевой промышленности применяются различные виды упаковки. В зависимости от продукции производитель может использовать полимерную, металлическую, стеклянную, картонную, бумажную, деревянную, текстильную, керамическую упаковку или упаковку из комбинированных материалов [26].

К каждому виду упаковочного материала применяется ряд требований, гарантирующих выполнение всех необходимых функций упаковки. Основные

нормируемые критерии зафиксированы в Техническом регламенте Таможенного Союза 005/2011 «О безопасности упаковки». Безопасность упаковки – первостепенное требование к используемому материалу, которое контролируется санитарно-гигиеническими и органолептическими показателями. По нормам регламента для каждого вида упаковки, контактирующего с пищевой продукцией есть ряд веществ способных потенциально мигрировать в продукт при длительном контакте (сроке хранения), поэтому каждый упаковочный материал должен быть протестирован на предельно допустимый уровень миграции либо в принципе на ее отсутствие (например, при упаковывании детского питания) [27]. Не допускаются органолептические изменения продукции при длительном хранении (изменение вкуса, запаха, цвета и консистенции) и любые химические реакции между продуктом и упаковочным материалом, ведущие к изменению продукта, а также изменение свойств самого материала под действием пищевых сред [28].

Помимо санитарно-гигиенических требований упаковочный материал должен соответствовать физико-механическим и физико-химическим требованиям, которые также контролируют безопасность упаковки для продукции в процессе складирования, транспортировки и дальнейшего хранения (Таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Требования к упаковке по механическим показателям и по показателям химической стойкости в соответствии с ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки».

Вид упаковки	Требования
Металлическая	<ul style="list-style-type: none"> <li>– должна обеспечивать герметичность при внутреннем избыточном давлении воздуха;</li> <li>– должна выдерживать сжимающее усилие в направлении вертикальной оси корпуса упаковки;</li> <li>– внутреннее покрытие должно быть стойким к упаковываемой продукции и (или) выдерживать стерилизацию или пастеризацию в модельных средах;</li> <li>– должна быть стойкой к коррозии.</li> </ul>
Стеклянная	<ul style="list-style-type: none"> <li>– должна выдерживать внутреннее гидростатическое давление в зависимости от основных параметров и назначения;</li> <li>– должна выдерживать без разрушения перепад температур;</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>– должна выдерживать сжимающее усилие в направлении вертикальной оси корпуса упаковки;</li> <li>– водостойкость стекла должна быть не ниже класса 3/98 (для пищевой продукции, включая детское питание, парфюмерно-косметической продукции);</li> <li>– должна быть кислотостойкой (для банок и бутылок для консервирования, пищевых кислот и продуктов детского питания);</li> <li>– не должна повторно использоваться для контакта с алкогольной продукцией и детским питанием.</li> </ul>
Полимерная	<ul style="list-style-type: none"> <li>– должна обеспечивать герметичность;</li> <li>– должна выдерживать установленное количество ударов при свободном падении с высоты без разрушения (для укупоренных изделий, кроме парфюмерно-косметической продукции);</li> <li>– должна выдерживать сжимающее усилие в направлении вертикальной оси корпуса упаковки (кроме пакетов и мешков);</li> <li>– не должна деформироваться и растрескиваться при воздействии горячей воды (кроме пакетов и мешков);</li> <li>– ручки упаковки должны быть прочно прикреплены к ней и выдерживать установленную нагрузку;</li> <li>– сварной и клеевой швы упаковки не должны пропускать воду;</li> <li>– должна выдерживать установленную статическую нагрузку при растяжении (для пакетов и мешков);</li> <li>– внутренняя поверхность упаковки должна быть стойкой к воздействию упаковываемой продукции.</li> </ul>
Картонная и бумажная	<ul style="list-style-type: none"> <li>– должна выдерживать установленное количество ударов при свободном падении с высоты без разрушения;</li> <li>– должна выдерживать сжимающее усилие в направлении вертикальной оси корпуса упаковки</li> </ul>
Комбинированные материалы	<ul style="list-style-type: none"> <li>– должна быть герметичной (при наличии укупорочных средств) или обеспечивать установленную прочность соединительных швов;</li> <li>– должна быть влагостойкой;</li> <li>– поверхность внутреннего покрытия не должна быть окислена;</li> <li>– внутренняя поверхность упаковки должна быть стойкой к воздействию упаковываемой продукции.</li> </ul>
Текстильная	<ul style="list-style-type: none"> <li>– должна выдерживать установленное количество ударов при свободном падении с высоты без разрушения;</li> <li>– должна выдерживать установленную разрывную нагрузку.</li> </ul>
Деревянная	<ul style="list-style-type: none"> <li>– должна выдерживать установленное количество ударов при свободном падении с высоты без разрушения;</li> <li>– должна выдерживать установленное количество ударов на горизонтальной или наклонной плоскостях;</li> <li>– должна выдерживать сжимающее усилие в направлении вертикальной оси корпуса упаковки;</li> <li>– влажность древесины должна соответствовать установленной.</li> </ul>
Керамическая	<ul style="list-style-type: none"> <li>– должна быть водостойкой.</li> </ul>

Молочная промышленность является неотъемлемой частью всей пищевой индустрии. По данным B2BTRADE [29] на конец 2021 года молочная промышленность занимает 22% от всех пищевых позиций первой необходимости, а за год в среднем жители России потребляют около 240-250 кг молочных продуктов. На сегодняшний день в молочной отрасли отдают

предпочтение таким видам упаковки, как стекло, бумага, картон, жесть, алюминиевая фольга и различные полимеры [30]. Такой выбор материалов обусловлен их соответствием требованиям, применяемым к упаковке молочной продукции.

Грамотный выбор упаковочного материала зависит от таких факторов, как вид продукта, его состав (соотношение и превалирование жиров, белков, молочных углеводов и немолочных компонентов), консистенция, физическое состояние (жидкое, пастообразное, порошкообразное или твердое), степень чувствительности к воздействию внешним факторам (свет, кислород, влага, пыль и др.), особенности производства и фасовки, сроки хранения и реализации [31]. При выборе упаковки для молочной продукции в первую очередь обращают внимание на инертность упаковки. Способность молочных продуктов сорбировать большинство органических соединений и тяжелые металлы способствует очень высоким требованиям к безопасности упаковочных материалов [32]. Нормы миграции и предельно допустимые концентрации возможных вредных веществ для каждого вида упаковки прописаны в Приложении 1 ТР ТС 005/2011 и строго контролируются как самим производителем, так и государственными органами контроля качества.

Молочная продукция очень чувствительна к воздействию внешних факторов окружающей среды, поэтому в данной отрасли особое внимание уделяется барьерным характеристикам, а именно: светопроницаемость, газопроницаемость и паро- и водопроницаемость [33]. Одна из основных причин порчи молока и молочных продуктов – это окисление липидов, которое приводит к окислительной прогорклости. Такой процесс называется липолиз, и его инициация происходит в основном при повышенном содержании кислорода и при воздействии света [34]. Светопроницаемость упаковки способствует возникновению различных нежелательных реакций, в том числе и окислительных, которые напрямую влияют на качество и срок

хранения светочувствительных продуктов. Низкая газопроницаемость упаковки защищает продукт от инициации процессов окисления, вызываемых проникновением кислорода, который позволяет дышать аэробным микроорганизмам. Наличие необходимого уровня газопроницаемости защищает молочные продукты от потери аромата, окисления витаминов и образования двуокиси углерода. Паро- и водопроницаемость упаковки не только действуют на физико-химические свойства продукта (отсутствие избыточной влаги либо наоборот сухости), но и напрямую влияют на развитие патогенной микрофлоры. Отсутствие необходимого уровня влагопроницаемости также чревато потерей эксплуатационных характеристик упаковки (повышение проницаемости кислорода и ухудшение прочностных характеристик). Барьерные свойства упаковки, также, должны обеспечивать защиту от проникновения инородных запахов и жиров [35–37].

К важным требованиям к упаковке для молочных продуктов также причисляют санитарное состояние материала. Помимо герметичности и необходимого уровня барьерных характеристик многие материалы проверяют на соответствие требованиям по микробиологическим показателям, так как в процессе розлива или фасования продукции количество микроорганизмов может увеличиваться в 5-10 раз [38].

Развитие на поверхности упаковки таких микроорганизмов, как мезофильные аэробные и факультативно-анаэробные (КМАФАнМ) и плесневые грибы нормируется и контролируется при упаковывании пищевой продукции. Главными факторами, влияющие на микробиологическую чистоту упаковки, являются транспортировка материала на пищевое предприятие, условия его складирования и хранения. Несоблюдение температурных режимов и норм влажности воздуха способствуют заражению и развитию плесневых грибов в готовой упаковке [39].

Также к важным требованиям можно отнести сохранение санитарно-гигиенической безопасности материала после асептической обработки. Перекись водорода, используемая в качестве реагентного способа обеззараживания, может вызывать принудительное окисление поверхности материала, что приводит к повышению его миграционной способности и, как следствие, к ухудшению санитарно-гигиенических показателей [40]. В данном контексте применяется больше требований к правильному выбору метода обеззараживания, однако не стоит исключать уровень качества самого материала. Отсутствие ухудшения показателей после процедуры обеззараживания можно отнести к необходимым требованиям к упаковочному материалу. Таким образом, можно заключить, что упаковочный материал для молочной продукции должен соответствовать таким критериям, как: инертность к упаковываемой молочной продукции, обеспечение достаточного уровня барьерных свойств, механическая прочность, герметичность, высокая химическая стойкость и отсутствие превышения микробиологического обсеменения поверхности материала.

### **1.1.3. Влияние различных наполнителей и модифицирующих добавок на показатели полимерных пленок**

Полимеры подвержены деструкции и под воздействием внешних факторов, например, физических, или химических воздействий, а также факторов окружающей среды, относительно быстро утрачивают прочность и эластичность и могут терять свои свойства [41–43]. В современном производстве синтетические полимерные материалы для производства упаковки практически не используются в чистом виде обычно их смешивают с минеральными наполнителями модификаторами и стабилизаторами [44–46]. При этом благодаря широкому разнообразию полимерных материалов с различной структурой и свойствами можно получить модифицированные упаковочные системы способные улучшить и стабилизировать базовый

полимер, добавить необходимые функциональные свойства, а также сохранить способность переработки на стандартном оборудовании практически без изменения технологического процесса [47–50]. Но при этом нужно учитывать тот факт, что неправильно подобранные модификаторы их концентрации и технологические условия их внесения могут привести к ухудшению показателей безопасности [51,52]. Межмолекулярное взаимодействие синтетической основы полимеров с неорганическими наполнителями может влиять на их свойства на микроскопическом уровне [44, 51–54].

Выбор наполнителя напрямую зависит от его функциональных особенностей. Для достижения необходимых свойств применяются следующие добавки [55,56]:

- Наполнители, повышающие прочностные характеристики;
- Наполнители, снижающие стоимость материала;
- Пластификаторы (улучшают технологические и эксплуатационные характеристики);
- Стабилизаторы (повышают стабильность технологических и эксплуатационных характеристик);
- Фрикционные (повышают коэффициент трения) и антифрикционные (понижают коэффициент трения) добавки;
- Наполнители, регулирующие теплопроводные и электропроводные свойства;
- Антиприены (снижают горючесть);
- Фунгициды (повышают устойчивость к воздействию микроорганизмов);
- Наполнители, повышающие или понижающие оптические свойства;
- Антистатические добавки;
- Антимикробные добавки;
- Биоразлагаемые добавки и др.

По текстуре наполнители бывают твердыми, жидкими и газообразными. Наиболее распространены твердые неорганические и органические добавки. Газообразные применяются при необходимости создать материал с открытыми, сообщающимися или закрытыми порами, как например, пенопласти, ионообменные смолы, резиновые губки и др., а жидкие наполнители способствуют получению твердых пористых материалов и жидких эмульсий [57].

Твердые наполнители в свою очередь делят на порошкообразные (т.е. дисперсные), листовые, волокнистые и объемные, такие как ткани, природная древесина и др. [58]. Дисперсные наполнители являются самым распространенным видом. Мелкие частицы хорошо диспергируются в расплаве полимера и не образуют агломераты между собой, что способствует однородности расплава. К наиболее распространенным дисперсным наполнителям относятся: минеральные (мел, каолин, тальк, кварц, диоксид кремния, диоксид титана, слюда и др.), органические (древесная мука, крахмал, хитин, хитозан, другие виды отходов сельского хозяйства, а также сажа, и технический углерод) и металлические (медь, железо, алюминий, цинк, серебро, свинец, бронза, олово) [57].

Использование органических наполнителей обусловлено низкой стоимостью и возможностью получения биоразлагаемых полимерных материалов. Также углеродные наполнители влияют на электростатические свойства, коэффициент трения и др. [59].

Минеральные наполнители в основном применяют для снижения усадки, остаточных напряжений и склонности к растрескиванию, а также повышения прочностных характеристик. Они так же придают жесткость и огнестойкость [55]. В зависимости от конкретного наполнителя индивидуальные характеристики могут варьироваться.

При использовании минеральных наполнителей обычно рассматриваются следующие характеристики [60]:

- химический состав;
- коэффициент формы (отношение длины частицы к ее диаметру);
- плотность (удельный вес);
- размер частиц;
- форма частиц;
- распределение частиц по размерам;
- площадь поверхности частиц;
- содержание влаги, способность поглощать воду;
- способность поглощать масло;
- огнестойкие свойства;
- влияние на механические свойства композитного материала;
- влияние на вязкость расплава;
- влияние на усадку расплава;
- термические свойства;
- цвет, оптические свойства;
- влияние на выцветание и долговечность полимеров и композитов;
- влияние на здоровье и безопасность.

В качестве минеральных наполнителей при модификации полимерных пленок нашли широкое применение карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) [61–64], глина [65], тальк [62,66],  $\text{SiO}_2$  [67] и ряд других.

Карбонат кальция или мел – самый распространенный наполнитель для полиолефинов [68], который получают из мрамора и известняка. Природное изобилие данного минерала способствует его невысокой стоимости. Меловая добавка способна повысить производительность за счет снижения скорости охлаждения материала при формировании, повысить рабочую температуру

материала и способствует изоляции электропроводки [69]. Также добавление карбоната кальция придает непрозрачному или белому материалу еще большую белизну и делает цветную поверхность яркой и глянцевой [70]. Мировое потребление карбоната кальция в полимерной промышленности оценивается в более 10-ти млн т в год [71].

Карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) является широко используемым наполнителем в упаковочной промышленности. Это экономичный наполнитель, который может улучшить некоторые свойства полимеров, такие как механическая прочность, термическая стабильность, барьерные свойства и ударопрочность. Добавление карбоната кальция в полимерные пленки позволяет повысить их жесткость и снизить проницаемость для газов и жидкостей [72,73]. Это также может повысить твердость поверхности и сопротивление истиранию полимерного материала [74]. Кроме того, карбонат кальция может повысить термическую стабильность полимерного материала и снизить горючность полимерной пленки [75].

Включение карбоната кальция в полимеры также может влиять на поведение материала при обработке, например, на вязкость расплава и кинетику кристаллизации [76]. Размер и форма частиц наполнителя из карбоната кальция также могут влиять на свойства конечного полимерного материала [77].

Было отмечено [78], что введение карбоната в качестве наполнителя для полиэтилена низкой плотности, способствует улучшению ударной вязкости, теплостойкости, модуля упругости, прочности; увеличению сопротивления образованию поверхностных трещин. Повышение процентного содержания мела привело к повышению степени кристалличности с последующим понижением модуля упругости.

Также важным преимуществом меловой добавки являются альтернативные источники карбоната кальция. Использование яичной

скорлупы или морских раковин для извлечения мела значительно помогает снизить давление на экологию [79]. Отходы таких биоматериалов зачастую утилизируются на свалках, что оказывает негативное влияние на окружающую среду. Разложение яичной скорлупы и морских раковин происходит с выделением аммиака, сероводорода и аминов [80]. Помимо неприятного запаха, привлекающего мышей, крыс, мух и других насекомых, в этих отходах содержатся кишечная палочка и сальмонелла [81,82]. В Европейских странах, к примеру, промышленные отходы яичной скорлупы относят к категории «опасные» [83,84]. Таким образом, применение меловой добавки помимо придания материалу свойств, описанных выше, способствует решению проблемы влияния окружающую среду разложения биологических опасных отходов.

Однако использование наполнителей из карбоната кальция может иметь и некоторые недостатки, такие как снижение прозрачности и глянца полимерной пленки, снижение гибкости материала [85]. В целом, добавление карбоната кальция в качестве наполнителя в полимерные упаковочные материалы может улучшить некоторые свойства конечного продукта, но важно учитывать возможные ограничения в использовании этого наполнителя.

Введение  $\text{CaCO}_3$  [86,87] в качестве наполнителя для ПЭВД, способствует улучшению ударной вязкости, теплостойкости, модуля упругости, прочности; увеличению сопротивления образованию поверхностных трещин. Повышение процентного содержания мела приводит к повышению степени кристалличности с последующим понижением модуля упругости.

В молочной и пищевой промышленности классическим примером модифицированных упаковочных систем может служить пленка ПЭ наполненная, которая используется для изготовления пакетов и розлива

молока и кисломолочных напитков, а также листовых материалов для термоформования упаковки. В качестве базового наполнителя в ней использован мелкодисперсный диоксид титана ( $TiO_2$ ) и пищевая сажа (С) [53,88,89].

Диоксид титана ( $TiO_2$ ) — широко используемый наполнитель в полимерной промышленности, в том числе в упаковочных материалах для пищевых продуктов. Он известен своей превосходной способностью блокировать УФ-излучение и белизной, что делает его популярным выбором для достижения непрозрачности и яркости полимерных пленок [90]. Диоксид титана является природным минералом и нетоксичен по своей природе. При добавлении к полимерам он может улучшить механические свойства материала, такие как жесткость, прочность на растяжение и ударопрочность [91]. Кроме того, он также может повысить термическую стабильность полимера и обеспечить барьерные свойства по отношению к кислороду и влаге [92].

Однако есть некоторые опасения по поводу потенциального риска для здоровья, связанного с диоксидом титана при вдыхании его в виде мелкодисперсного порошка. Некоторые исследования показали, что его частицы могут вызывать воспаление и повреждение легких при вдыхании, хотя риск считается низким для большинства людей, вступающих в контакт с материалами, содержащими  $TiO_2$  [93].

Сажа является распространенным наполнителем, используемым в полимерных композитах для различных применений, включая упаковку пищевых продуктов. В исследовании, проведенным T. F. Silva и его коллегами [94] демонстрируется, что добавление сажи в матрицу полилактида (PLA) повышает температуру разложения, снижает степень кристалличности и ударопрочность композитов. Тем не менее сажа — отличный вариант для увеличения электропроводности PLA. Добавление технического углерода в

PLA делает композит менее резистивным и пригодным для использования в качестве антистатической упаковки для транспортировки и хранения электронных компонентов. Кроме того, этот композит не наносит ущерба окружающей среде, поскольку сажа не влияет на механизм разложения PLA.

Использование сажи в качестве наполнителя обусловлено влиянием на такие свойства конечного полимерного материала, как:

- прочность на растяжение, прочность на изгиб и ударную вязкость полимерного композита;
- газонепроницаемые свойства;
- устойчивость к ультрафиолетовому излучению;
- электропроводность[95].

Сажа является востребованным наполнителем за счет невысокой стоимости относительно большого набора привносимых в комбинированный материал свойств.

Еще одной распространенной минеральной добавкой является каолин. Это глинистый минерал, состоящий преимущественно из минерального каолинита и силиката алюминия. Каолин является недорогой добавкой за счет распространения в природе. В основном при добавлении в пластмассы этот наполнитель используется для придания адгезивных свойств материалу и для поглощения инфракрасного излучения при лазерной маркировке. Также каолин применяется для повышения ударной вязкости, повышения прочности на растяжение и изгиб, термостойкости, стойкости к истиранию, улучшения текучести материалов, армированных стекловолокном[69,96]. Каолин, как и другие наполнители склонен повышать газонепроницаемые свойства полимерного материала и блокировать газообмен, включая кислород и углекислый газ, что в свою очередь повышает срок хранения продукции[97]. Каолиновая добавка способствует получению гладкой поверхности и

уменьшает растрескивание и усадку материала при отверждении, что в свою очередь повышает печатные способности материала [98].

Некоторые исследования также показали, что каолин можно использовать в качестве природного антимикробного агента, который может помочь предотвратить рост микроорганизмов на поверхности упаковочного материала и повысить безопасность упакованных пищевых продуктов [99].

Использование каолина в качестве наполнителя в полимерных композитах для упаковки пищевых продуктов показало многообещающие результаты с точки зрения улучшения механических, барьерных, термических свойств и пригодности для печати конечного материала, а также предоставило недорогой вариант для производителей.

Тальк представляет собой широко распространенный в природе гидратированный силикат магния ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ). Относительно мягкий и скользкий, тальк оказывает некоторые эффекты, аналогичные действию карбоната кальция в полиолефиновой матрице, хотя тальк обычно больше увеличивает модуль упругости при изгибе и больше снижает ударную вязкость. Его механические эффекты усиливаются за счет высокого соотношения сторон его пластинчатых частиц, отношения большого размера (длины) его частиц к его меньшему размеру (толщине). Тальк сильно влияет на некоторые свойства ПЭ и ПП, в частности, в ПП тальк ценен для повышения температуры теплового прогиба, а в пленках ПЭ он обеспечивает антиадгезивные свойства [100]. Такой наполнитель в основном применяется для упаковки и пищевой промышленности, так как он обладает долговременной термической стабильностью [69,101].

Волластонит или природный силикат кремния ( $CaSiO_3$ ) представляет минерал, состоящий из оксидов кальция и кремния. Он используется для улучшения износостойкости, термической стабильности и высокой диэлектрической прочности. Волластонит даже может служить заменой для

стекловолокна при создании термопластов и реактопластов [101] Он часто используется в качестве армирующего наполнителя, который увеличивает прочность полиолефинового компаунда на растяжение и изгиб, а также обеспечивает более высокую стабильность размеров и меньшую усадку при старении. Игольчатая или волокнистая форма частиц волластонита обеспечивает свойства, аналогичные свойствам стеклянных волокон [102].

Стекло в качестве наполнителя используется в порошкообразном виде, в виде шариков, либо волокон (короткие, длинные). Стеклянные наполнители улучшают такие механические свойства, как модуль упругости при изгибе и предел прочности при растяжении [101]. Стеклянная мука обеспечивает лучшую или благоприятную химическую стойкость, стойкость к истиранию, лучшую прозрачность и окрашиваемость, чем карбонат кальция, тальк, волластонит или другие обычные наполнители [101]. Стеклянные шарики представляют собой полые микросферы и способствуют приданию жесткости полимерной системе при одновременном существенном снижении ее плотности, облегчают протекание расплава, охлаждение компаунда и химическую стойкость [68,69]. Такой наполнитель сокращает время цикла (по сравнению с составами, наполненными тальком), усадку при формировании и линейное тепловое расширение, одновременно увеличивая модуль упругости и прочность на изгиб [103].

Слюдя в качестве наполнителя имеет пластинчатую расслаивающуюся структуру, который обеспечивает практически такие же свойства, как и тальк. Однако добавление слюды в полипропилен увеличивает модуль упругости на 50-100% при тех же уровнях нагрузки и без снижения ударной вязкости [68]. Добавление слюды или талька в составы, заполненные стеклом, помогает контролировать деформацию, в то время как слюда сама по себе может рассматриваться как промежуточный вариант армирующего наполнителя между тальком и стекловолокном. Слюдя также способствует образованию

обугливания в огнезащитных составах, борется с деформацией и обладает звукопоглощающими свойствами [104].

Развивающимся направлением на сегодняшний день являются добавки, влияющие на разложение полимеров. Наиболее распространенным типом является оксо-биоразлагаемые добавки. В их состав входят соли переходных металлов, которые являются прооксидантами, т.е. инициаторами фотоокисления. Также в таких добавках присутствуют и другие компоненты, ускоряющие процесс биоразложения [105]. Широкое распространение получила оксо-биоразлагаемая добавка d2W, особенность которой заключается в запуске деструкции при определенных режимах влажности и температуры [106]. Также на рынке применяются добавки на основе целлюлозы, хитина, хитозана, различных пищевых отходов (шелуха, скорлупа и др.), молочной кислоты, а также модифицированного крахмала [107].

Мелкодисперсный порошок яичной скорлупы содержит 1,6-2% воды, 3,3% азота и 95,1% неорганических веществ. Основными компонентами неорганических веществ являются карбонат кальция (92,8%), бикарбонат магния (1,5%), фосфаты кальция и магния (0,8%) (Таблица 1.4) [108,109].

Таблица 1.4 – Микро-макросостав порошка яичной скорлупы.

Макронутриент	Количество в 100 гр продукта мг	Микронутриент	Количество в 100 гр продукта мг
Калий, K	83.3-93.1	Железо, Fe	1130-2800
Натрий, Na	81.7-130.8	Йод, I	34-60
Кальций, Ca	33400-37300	Кобальт, Co	70-90
Магний, Mg	106.3-113.9	Медь, Cu	92-150
Сера, S	674-1260	Молибден, Mo	28-36
Фосфор, P	124-188	Марганец, Mn	40-110
		Цинк, Zn	400-670

Яичная скорлупа содержит около 95% карбоната кальция в форме кальцита и 5% органических материалов, таких как X-коллаген типа, сульфатированные полисахариды и другие органические белки [108,109] [110]

Мелкодисперсный порошок яичной скорлупы обладает высокой температурой плавления (более 600°C). В измельченном виде представляет собой порошок слегка бежевого цвета.

В качестве наполнителя  $\text{CaCO}_3$  применяется при производстве молочных и пищевых продуктов [108,111,112] в качестве дополнительного источника кальция [113], а также в косметической [114] и медицинской промышленности.

Установлено, что порошок яичной скорлупы имеет относительно более низкую плотность по сравнению с минеральным карбонатом кальция (значения плотности, полученные с использованием ASTM 679, составляют 0,4236 г/см<sup>3</sup> для яичной скорлупы по сравнению с 0,4670 г/см<sup>3</sup> коммерческого карбоната кальция или 0,4581), а композит на основе яичного порошка и полипропилена показал несколько более высокую кристалличность, чем аналогичные полипропиленовые-композиты, изготовленные из минерального карбоната кальция [110,115,116]

Серди органических компонентов для изготовления и модификации упаковочных материалов выделяется целлюлоза, которая в большинстве случаев используется как армирующий компонент для изготовления биоразлагаемых материалов на основе полимолочной кислоты (PLA), крахмала, хитозана, хитина и др. [117] Полученные материалы обладают довольно хорошими функциональными и эксплуатационными свойствами, однако имеют ряд недостатков, что может ограничивать их потенциал применения.

Целлюлоза и ее производные (нанокристаллическая и микрокристаллическая целлюлоза) обладают свойствами, улучшающими механическую стойкость [118,119]. Введение их в биоразлагаемую основу уменьшает хрупкость и стабилизирует прочностные характеристики [120–122].

Для использования микрокристаллической целлюлозы в качестве модифицирующих компонентов синтетических полимерных матриц необходимо проводить дополнительное измельчение для достижения однородного распределения в массе полимера. Модификация поверхности частиц микрокристаллической целлюлозы минимизирует эту проблему. Однако следует отметить, что механические свойства и термическая стабильность модифицированных пленок могут снижаться с увеличением концентрации целлюлозы [123–125]. Исходя из этого, механические свойства модифицированных композиций необходимо анализировать при каждом изменении соотношений компонентов в полимерной мастерице.

Особо актуальным направлением является разработка модифицированной функциональной, так называемой «активной упаковки», упаковки которая при контакте с продуктами питания оказывает на них определенно положительное влияние. К данному виду относят антимикробные и антиоксидантные пленки, где в качестве активных функциональных компонентов выступают природные компоненты на основе экстрактов растительного происхождения[126–133], которые мигрируют из материала упаковки на продукт в течение времени их контакта и предотвращают поверхностную порчу упакованных продуктов питания за счет подавления нежелательной микрофлоры [134,135] либо уменьшают поверхностные окислительные процессы. В частности, высоким микробиологическим рискам и порче продукции за счет протекания окислительных процессов подвержена молочная продукция, в том числе недлительного хранения [134,136,137]. Наиболее целесообразно использование таких материалов для продуктов твердообразной консистенции с развитой поверхностью, таких как сливочное масло, сыр, высокожирные продукты, и продукты функциональной направленности и детского питания [129,134,136–142]. Масло упаковывается в негерметичных условиях и при

контакте с кислородом могут запускаться окислительные процессы, приводящие к образованию «штаффа» на поверхности.

Дигидрокверцетин (ДКВ) – природный антиоксидант, полифенол, получаемый в основном из комлевой части лиственницы даурской и некоторых других хвойных деревьев. В небольших количествах экстрагируется из семян расторопши и пиона. — полифенол, флавоноид из группы кверцетина, антиоксидант натурального происхождения, компонент пищевых продуктов (Рисунок. 1.3 ) [77].

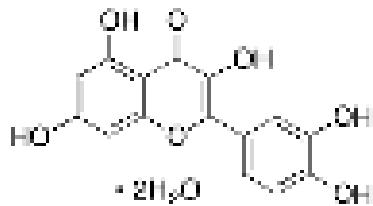


Рисунок 1.3 - Химическая структура дигидрокверцетина.

Дигидрокверцетин входит в группу биофлавоноидов, известных также как витамин Р, который не синтезируется в организме человека. Среди всех представителей полифенолов ДКВ обладает явно выраженным противовоспалительным и противоаллергическим эффектом и максимальной антиоксидантной активностью[143].

Проведенный литературный анализ показал, что на рынке присутствует большое количество органических и неорганических компонентов которые можно использовать в качестве модификаторов, придающих дополнительные функциональные свойства. Однако для производства синтетических полимерных материалов для молочных и пищевых продуктов требуется ряд специфических свойств, среди которых высокая температура плавления или разрушения и мелкодисперсность модификатора. Кроме того, введение добавок в полимерную основу не должно приводить к ухудшению ее физико-механических и органолептических свойств, а также не приводить к увеличению миграции летучих органических соединений.

Несмотря на то, что в литературе описано значительное количество работ, направленных на создание наполненных полимерных материалов, в том числе и с использованием неорганических компонентов, проблема их стабильного качества и оптимального состава не решена. Введение наполнителя в полимерную основу сопровождается рядом особенностей, приводящих к ухудшению прочностных и эксплуатационных характеристик полимерного материала, существенно ограничивая возможности его потенциального применения в молочной и других пищевой отраслях. В связи с этим, исследование физико-механических показателей образцов пленочного упаковочного материала с различным уровнем наполнения карбонатом кальция является актуальным.

#### **1.1.4. Обоснование основных направлений исследований**

Введение  $\text{CaCO}_3$  [86,87] в качестве наполнителя для ПЭВД, способствует улучшению ударной вязкости, теплостойкости, модуля упругости, прочности; увеличению сопротивления образования поверхностных трещин. Повышение процентного содержания мела приводит к повышению степени кристалличности с последующим понижением модуля упругости.

В молочной и пищевой промышленности классическим примером модифицированных упаковочных систем может служить пленка ПЭ наполненная, которая используется для изготовления пакетов и розлива молока и кисломолочных напитков, а также листовых материалов для термоформования упаковки. В качестве базового наполнителя в ней использован мелкодисперсный диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) и пищевая сажа (С) [53,88,89].

Особо актуальным направлением является разработка модифицированной функциональной, так называемой «активной упаковки» упаковки которая при контакте с продуктами питания оказывает на них определенно положительное

влияние. К данному виду относят антимикробные и антиоксидантные пленки, где в качестве активных функциональных компонентов выступают природные компоненты на основе экстрактов растительного происхождения[126–133], которые мигрируют из материала упаковки на продукт в течение времени их контакта и предотвращают поверхностную порчу упакованных продуктов питания за счет подавления нежелательной микрофлоры [134,135] либо уменьшают поверхностные окислительные процессы. В частности, высоким микробиологическим рискам и порче продукции за счет протекания окислительных процессов подвержена молочная продукция, в том числе недлительного хранения [134,136,137]. Наиболее целесообразно использование таких материалов для продуктов твердообразной консистенции с развитой поверхностью, таких как сливочное масло, сыр, высокожирные продукты, и продукты функциональной направленности и детского питания [129,134,136–142]. Масло упаковывается в негерметичных условиях и при контакте с кислородом могут запускаться окислительные процессы, приводящие к образованию «штаффа» на поверхности.

На основании проведенного литературного поиска в качестве перспективных наполнителей для полиэтиленовых пленок были выбраны карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), а в качестве функционального антиоксидантного компонента дигидрокверцетин (ДКВ).

Проведенный анализ опубликованных работ отечественных и зарубежных исследователей позволили сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

## ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящей главе рассмотрена организация проведения теоретических и экспериментальных работ, описаны объекты и основные методы исследований.

### 2.1. Методология выполнения работы

Исследования были выполнены в соответствии с поставленными задачами в лаборатории технологий упаковки Федерального государственного автономного научного учреждения Всероссийского научно-исследовательского института молочной промышленности в рамках государственного задания: FNSS-2022-0005 «Развитие научных принципов глубокой переработки и обеспечения длительного хранения молочного сырья и продукции с применением малоотходных ресурсосберегающих технологий».

Общая схема проведения исследований представлена на Рисунке 2.1. Весь объем проведенных исследований состоял из 2 основных блоков: теоретического и практического. На первом этапе был проведен анализ отечественной и зарубежной литературы по поставленной тематике, а также сформулирована цель и поставлены задачи для проведения собственных исследований.

Экспериментальные исследования были разделены на 2 основных блока: получение опытных образцов высоконаполненных  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ пленок на основе ПЭВД и ПЭНД, а также изучение физико-механических (разрушающее напряжение при разрыве ( $\sigma$ ) МПа, относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) %, прочность сварных соединений, МПа, краевой угол смачивания (КУС)), изучение структурных и микроскопических характеристик поверхности модифицированных материалов с применением оптических и

рентгеноструктурных методов анализа, а также оценка антиоксидантной активности; проведение оценки комплексной интегральной санитарно-химической безопасности опытных образцов модифицированных полиэтиленовых пленок с  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различные модельные среды и анализ миграции летучих органических соединений, формальдегида и бромирующихся веществ из разработанных материалов.



Рисунок 2.1 – Схема проведения исследований

Практический блок исследований связан с разработкой технологии, предложен универсальный алгоритм технологического процесса получения высоконаполненных минеральных плёнок с антиоксидантными свойствами, разработкой документа по стандартизации.

## 2.2. Объекты исследований

В качестве объектов исследований были выбраны следующие сырьевые компоненты и модификаторы:

### *Карбонат кальция*

В работе введение  $\text{CaCO}_3$  проводили с использованием суперконцентрата, технические характеристики которого представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Технические характеристики используемого  $\text{CaCO}_3$ .

Характеристика	Значение
Внешний вид	Белая гранула
Размер гранул, мм	3-4
Белизна, %	Более 97
Удельная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,9
ПТР (190°C)	3г/10мин
Доля $\text{CaCO}_3$ , %	80,0
Доля полимера носителя, (ПЭВД)%	20,0
Средняя дисперсность $\text{CaCO}_3$ , мкм	2,0
Содержание влаги, %	Менее 0,15

Дисперсность минерального наполнителя влияет на эстетический внешний вид полученного изделия, за счет исключения возможности появления на поверхности крупных частиц  $\text{CaCO}_3$ , кроме того, размер частиц также влияет на способность формирования сварных соединений. Однородный состав меловой добавки за счет равномерной теплопроводности позволяет сформировать ровные и прочные сварные швы.

### *Дигидрокверцетин*

В пищевой промышленности ДКВ используют в качестве добавки к продукту с целью снижения его окисления в процессе хранения и увеличении

сроков годности. В таблице 2.2 приведены некоторые технические характеристики ДКВ используемого в работе.

Таблица 2.2 – Технические характеристики дигидрокверцетина.

Характеристика	Описание
Название компонента	Дигидрокверцетин
Сырье	Лиственница даурская <i>Latix Gmelinii</i> (Rupr.) Rupr
Используемая часть	Комель
Происхождение	Россия
Класс вещества	Биофлавоноиды
Состав	Дигидрокверцетин более 90%
Прочие флавоноиды	Аромадендрол, эриодиктиол, кверцетин, наингенин, пиноцембрин, менее 10,0%
Внешний вид	Мелкодисперсный порошок
Цвет	От белого до бледно желтого
Растворимость	Растворим в этаноле, водно-спиртовом растворе, этилацетате, слабо растворим в воде, нерастворим в хлороформе, эфире, бензине
Содержание влаги	Менее 2%

Изготовитель дигидрокверцетина компания Аметист, г. Благовещенск.

### *Полиэтилен*

В качестве базового полимера для изготовления пленок был выбран полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15803-020 и полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 276-73, изготовитель «СИБУР». Технические характеристики сырья представлены в Таблице 2.3 и Таблице 2.4.

Таблица 2.3 – Основные характеристики ПЭВД.

Свойства	Метод определения	Значение
Показатель текучести расплава	ГОСТ 11645	2,0 г/10 мин
Плотность	ГОСТ 15139	0,92 г/см <sup>3</sup>
Предел текучести при растяжении	ГОСТ 11262	9,3 МП
Прочность при разрыве	ГОСТ 11262	11,3 МПа
Массовая доля экстрагируемых веществ	ГОСТ 26393	0,4%
Запах водных вытяжек	ГОСТ 22648	Не более 1,0

Таблица 2.4 – Основные характеристики ПЭНД марки 276-73, выработанного в соответствие с ГОСТ 16338-85.

№ п/п	Наименование показателя	Норма	Метод анализа	
			ГОСТ	ASTM /ISO
1	Плотность при 20 °C, г/см <sup>3</sup>	0,958–0,963	ГОСТ 15139	ASTM D 1505 ISO 1183
2	Показатель текучести расплава, г/10мин, при 190°C/5,0 кгс	2,6-3,2	ГОСТ 11645	ASTM D 1238 ISO 1133
3	Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	±10	ГОСТ 16338-85 п.5.10	ASTM D 1238 ISO 1133
4	Предел текучести при растяжении, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менее	25,5 (260)	ГОСТ 11262	ASTM D 638 ISO 527
5	Прочность при разрыве, МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менее	27,4 (280)	ГОСТ 11262	ASTM D 638 ISO 527
6	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	700	ГОСТ 11262	ASTM D 638 ISO 527
7	Количество включений, шт., не более	5	ГОСТ 16338-85 п.5.11	-
8	Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,09	ГОСТ 26359	ISO 4437
9	Стойкость к растрескиванию, (50 °C, 20 % ОП-7), ч, не менее	30	ГОСТ 13518	-

ПЭВД и ПЭНД данных марок используется для изготовления пленок и пленочных изделий, методом экструзии для контакта с пищевыми продуктами.

*Полимерные модифицированные пленочные образцы*

Для проведений исследований были получены следующие композиции полимерных материалов:

1. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77
2. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 20,0% CaCO<sub>3</sub>
3. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 40,0% CaCO<sub>3</sub>
4. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 50,0% CaCO<sub>3</sub>
5. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 70,0% CaCO<sub>3</sub>
6. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 0,5% ДКВ
7. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 1,0% ДКВ

8. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 20,0% CaCO<sub>3</sub> и 0,5% ДКВ
9. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 40,0% CaCO<sub>3</sub> и 0,5% ДКВ
10. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 20,0% CaCO<sub>3</sub> и 1,0% ДКВ
11. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 40,0% CaCO<sub>3</sub> и 1,0% ДКВ
12. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 20,0% CaCO<sub>3</sub>
13. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 40,0% CaCO<sub>3</sub>
14. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 50,0% CaCO<sub>3</sub>
15. Пленка ПЭВД марки 15803-20 по ГОСТ 16337-77 с 70,0% CaCO<sub>3</sub>
16. Пленка ПЭНД марки 276-73 по ГОСТ 16338-85 с 0,5% ДКВ
17. Пленка ПЭНД марки 276-73 по ГОСТ 16338-85 с 1,0% ДКВ
18. Пленка ПЭНД марки 276-73 по ГОСТ 16338-85 с 20,0% CaCO<sub>3</sub> и 0,5% ДКВ
19. Пленка ПЭНД марки 276-73 по ГОСТ 16338-85 с 40,0% CaCO<sub>3</sub> и 0,5% ДКВ
20. Пленка ПЭНД марки 276-73 по ГОСТ 16338-85 с 20,0% CaCO<sub>3</sub> и 1,0% ДКВ
21. Пленка ПЭНД марки 276-73 по ГОСТ 16338-85 с 40,0% CaCO<sub>3</sub> и 1,0% ДКВ

Для оценки антимикробной активности разработанных образцов были выбраны молочные продукты склонные к поверхностному окислению: масло сливочное с массовой долей жира 82,5% выработанное по ГОСТ 32261-2013.

### **2.3. Методы исследований**

Образцы пленки получали на лабораторном экструдере модели SJ-28.

В работе для лучшего смещивания применяли суперконцентрат, который смешивался с базовым ПЭВД и ПЭНД механически методом «пьяной бочки».

Внешний вид экструзионной линии и ее технические характеристики представлены на Рисунке 2.1 и в Таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Основные технические характеристики.

Характеристика	Значение
Диаметр шнека	28 мм
Максимальная ширина рукава	200 мм
Диаметр дорна (фильтры)	40 мм
Толщина пленки	0,010-0,050
Отношение длины к диаметру	34:1
Зоны температурного контроля	4



Рисунок 2.1 – Внешний вид и технические характеристики лабораторного экструдера SJ-28

Температурные диапазоны по зонам экструдера и экструзионной головки составляют: 145°C – 150°C – 153°C – 157°C для ПЭВД пленки и 213°C – 221°C – 225°C – 228°C - 231°C для ПЭНД пленки.

### *Физико-механические испытания*

Определение прочности при разрыве ( $\sigma$ ), относительного удлинения при разрыве ( $\varepsilon$ ), и прочности сварных соединений проводили по ГОСТ 14236-81 и ГОСТ 12302-2013 на универсальной испытательной машине Shimadzu EZ-LX (с максимальной мощностью установленного детектора силы 2 кН, длиной хода траверсы 920 мм). Обработка полученного массива данных производилась с применением программного комплекса «TRAPEZIUM X». Для получения более точных результатов количество последовательных измерений каждого образца было увеличено до 10 повторений с расчетом среднеарифметического значения в продольном и поперечном направлении.

Формирование сварных швов разработанных пленочных материалов проводили на термоконтактном сварочном оборудовании CAS CNT-400.

Краевой угол смачивания определялся статическим способом с применением метода растекающейся капли, который рассчитывается как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости и поверхности твердого тела. Испытания проводились с помощью системы KRUSS (модель серии DSA25S), с использованием в качестве смачивающей жидкости дистиллированную воду. Внешний вид системы представлена на Рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Внешний вид системы KRUSS DSA25S

Толщина разработанных пленок контролировалась с использованием электронного микрометра МКЦ-25, в соответствии с ГОСТ 17035-86.

### *Санитарно-химические показатели*

В состав санитарно-гигиенических испытаний входит органолептическая оценка водных вытяжек из образцов и санитарно-химические исследования миграции низкомолекулярных соединений. Исследования проводятся с использованием моделирования потенциального контакта материала упаковки с модельными средами в течение определенной экспозиции. Поскольку в состав любого упаковочного полимерного материала входит значительное количество веществ, способных мигрировать в контактирующие среды при определенных условиях, основной задачей данных исследований является их определение. Кроме того, при эксплуатации упаковки возможна частичная деструкция материала, из которого она изготовлена с образованием низкомолекулярных соединений, также, способных мигрировать, и образование продуктов окисления, например, формальдегида.

#### *Органолептическая оценка*

Оценка запаха, привкуса, цвета, мути, осадка, окрашивания разработанных образцов, а также запаха пленок в естественных условиях проводилась в соответствии с требованиями инструкции Министерства здравоохранения МИ 880-71. Метод основан на закрытой дегустации экспертной комиссии оценки всех органолептических показателей испытуемых образцов после экспозиции на различных модельных средах. В работе была использована дистиллированная вода и время выдержки 10 суток, в соответствие с требованиями Технического регламента таможенного союза. Перед оценкой вытяжки нагревались до 20, 40 и 60 °С.

Сенсорная или органолептическая оценка, это один из основных методов получения первичных данных о безопасности упаковочных материалов для принятия решения о возможности его использования в контакте с продуктами питания.

Если запах превышает 1 балл, то исследуемый образец считается непригодным дальнейших испытаний.

### *Хроматографические исследования*

Молочные и пищевые продукты представляют собой сложные системы, в которых трудно, а порой и невозможно установить степень миграции летучих органических соединений из упаковки. Для получения объективной картины испытания по санитарно-химическим показателям проводят с использованием различных сред, максимально приближенных по своему составу к упаковываемым продуктам. Такие среды называют модельными и в соответствии с Техническим регламентом Таможенного союза ТР ТС 005/2011 для каждой группы пищевой продукции они индивидуальны.

С пищевым продуктом контактируют внутренние поверхностные слои полимерного материала упаковки, которые и определяют ее безопасность. В полимерную упаковку могут попадать тяжелые металлы с различными добавками, такими как стабилизаторы, активаторы, наполнители, ингибиторы, инициаторы полимеризации, при контакте с технологическим оборудованием, а также из загрязненных компонентов и реагентов. При проведении санитарно-химическим исследований и их интерпретации имеет место фактор неопределенности, поскольку многие факторы и условия миграции не известны либо не контролируются, не учитываются, хотя играют большую роль.

Исследования проводили на трех модельных средах: раствор молочной кислоты 3,0%; раствор молочной кислоты 0,3% и дистиллированная вода. Исследования проводились в соответствии с МУК 4.1.3166-14, МУК 4.1.3167-14, МУК 4.1.3168-14, 4.1.3169-14, 4.1.3170-14, ГОСТ 34174-2017 и 34175-2017 с применением газового хроматографа Кристаллюкс 4000М с программным комплексом Netchom 2.1. Образцы для проведения исследования находились на экспозиции в течение 10 суток, с последующим концентрированием

паровой фазы в дозаторе равновесного пара ДРП-10. Объем анализируемой пробы 8 мл.

Метод определения *формальдегида* основан на его реакции с хромотроповой кислотой РД 52.54.492-2006 «Массовая концентрация формальдегида в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с ацетил ацетоном».

Проведение испытания: 200 мл вытяжки помещают в систему для отгона и перегоняют 25 мл пробы. Затем в колбу с отгоном добавляется 3 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора (рН буфера от 5,9 до 6,2) и 1 мл 5,0% раствора ацетилацетона. Колбу помещают в водяную баню на 30 минут при температуре  $40\pm3^{\circ}\text{C}$ . При охлаждении пробирки перемешивают ее содержимое и определяют оптическую плотность полученной пробы и по калибровочному графику определяют концентрацию формальдегида в пробе.

Оценку *содержания металлов* в модельных средах проводили с методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Spectr AA-220 (Австралия, Varian Optical Spectroscopy Instruments) и спектрометра эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой 5110 ICP-OES, (Малайзия, Agilent Technologies Bayan Lepas Free).

*Микроструктурные исследования: сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия*

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) представляет собой метод, который позволяет создавать изображения образца путем сканирования его поверхности точно сфокусированным лучом электронов. Такой луч часто называют электронным зондом. Диаметр зонда может составлять 5–1000 нм.

Анализ образцов проводился на растровом электронном микроскопе Vega 3 (Tescan, Чехия) и детекторе для МРСА с дисперсией по энергии - X-Act

(Oxford Instruments, Великобритания). Перед исследованием образцы были покрыты платиной толщиной  $\sim 20$  нм.

ИК-Фурье-спектры пленок на основе ПЭВД и ПЭНД, с различным содержанием наполнителей, были получены с использованием спектрометра Perkin Elmer Spectrum One FTIR по методике нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Для каждого исследуемого образца проведено 64 сканирования с разрешением 4 см<sup>-1</sup> в диапазоне между 4000-650 см<sup>-1</sup>.

Для проведения сравнительного анализа структурных особенностей поверхности пленочного материала на основе ПЭВД и ПЭНД использовали метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). Анализ поверхности проводили с использованием микро-консольной системы «NtegraPrima» (NT-MDT, Россия), в полуконтактном режиме, с заданием основных параметров в соответствии с выбранной конфигурацией (амплитуда выходного сигнала, коэффициент усиления цепи, частота пьезодрайвера, коэффициент усиления входного детектора).

Используемый кантileвер "CSG01" (размер – 3,4x1,6x0,3 мм, радиус кончика иглы 10 нм, жесткость 0,03 Н/м).

Полученные данные подвергались обработке и сравнительному анализу в программе СЗМ «Nova» на базе платформы ИНТЕГРА и Solver.

Оценку влияния разработанных опытных образцов упаковочных материалов на хранимоспособность пищевых продуктов проводили в лабораторных условиях. В полученные образцы полимерной модифицированной пленки в стерильных условиях были упакованы образцы масла сливочного с массовой долей жира 82,5% и хранились в условиях бытового холодильника при температуре  $4\pm2^{\circ}\text{C}$ .

Выбор продуктов обусловлен особенностью модифицирующих компонентов. ДКВ по своим физико-химическим свойствам не растворим в

воде, однако частично растворим в жировой фазе. В качестве исследуемых показателей пленочных материалов после контакта с пищевыми и модельными системами выбраны: разрушающее напряжение при разрыве, МПа; относительное удлинение при разрыве, %.

Динамику изменения свойств масла при хранении определяли по следующим группам показателей: органолептические, физико-химические, микробиологические и показатели окислительной порчи. Перечень методов контроля указан в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Методы контроля для оценки хранимоспособности масла сливочного упакованного с ПЭНД пленку с СаСО<sub>3</sub> и ДКВ.

Наименование показателя	НД на метод контроля
<b>Микробиологические показатели:</b>	
КМАФАнМ, КОЕ/г	ГОСТ 32901-2014
БГКП, КОЕ/г	ГОСТ 32901-2014
S.aureus, в 0,1 и 1,0 г	ГОСТ 30347-97
Патогенные мигроорганизмы, в том числе сальмонелла, в 25г продукта	ГОСТ 31659-2012
Дрожжи, КОЕ/г	ГОСТ 10444.12-2013,
Плесневые грибы, КОЕ/г	ГОСТ 33566-2015
<b>Физико-химические показатели:</b>	
Титруемая кислотность плазмы °Т	ГОСТ Р 55361-2012 п. 7.14
Термоустойчивость	ГОСТ 32261-2013 п. 7.5.
<b>Показатели окислительной порчи:</b>	
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	ГОСТ Р 51453-99
Кислотность жировой фазы, °К	ГОСТ Р 55361-2012 п. 7.15
<b>Органолептические показатели:</b>	
Консистенция и внешний вид, вкус и запах, цвет	ГОСТ Р ИСО 22935-2-2011, ГОСТ 32261-2013

Результаты экспериментальных исследований обрабатывали с применением методов математической статистики и использованием программного обеспечения Statistica 10.0 (StatSoft Inc., США).

Визуализацию данных производили с использованием прикладного пакета программ Microsoft office (MS Word, MS Excel).

## ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Глава посвящена изучению физико-механических, структурно-механических, органолептических и микробиологических свойств полимерной упаковки на основе полиэтилена и модифицирующих компонентов на основе  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ. Приведены результаты исследования сохранности молочной продукции, упакованной в разработанные модифицированные материалы.

### 3.1. Результаты физико-механических испытаний разработанных модифицированных пленок на основе ПЭВД, ПЭНД и ДКВ

#### 3.1.1. Анализ физико-химических показателей, модифицированных $\text{CaCO}_3$ пленок на основе ПЭВД марки 15803-20

Проведены комплексные исследования влияния наполнения ПЭВД пленки  $\text{CaCO}_3$  на физико-механические показатели. Результаты представлены на Рисунках 3.1 и 3.2.

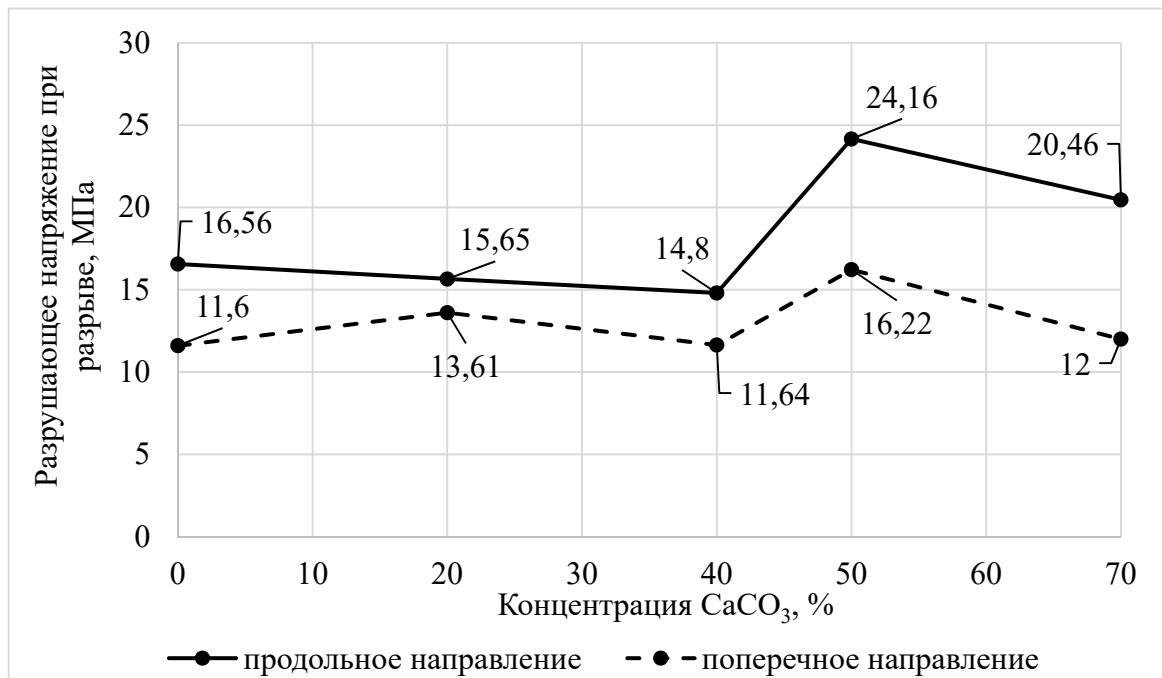


Рисунок 3.1 – Характер изменения  $\sigma$  при разрыве в продольном и поперечном направлении ПЭВД пленки, наполненной  $\text{CaCO}_3$

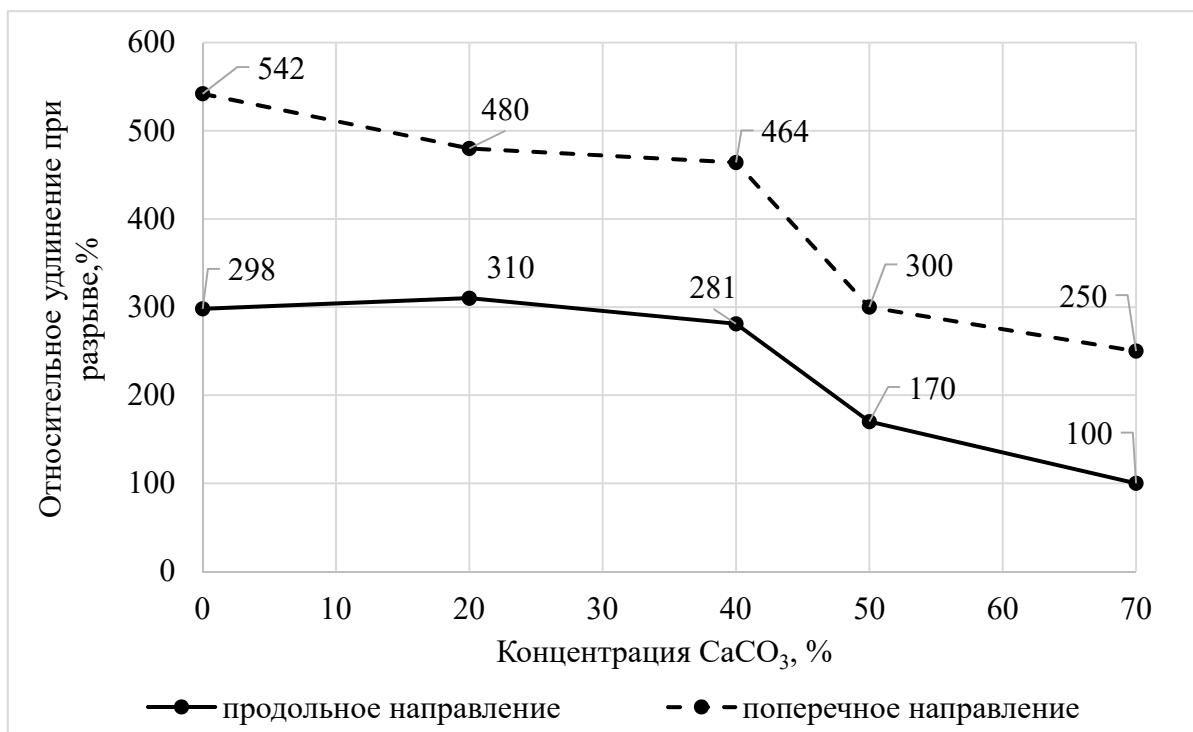


Рисунок 3.2 – Характер изменения  $\epsilon$  при разрыве в продольном и поперечном направлении ПЭВД пленки, наполненной  $\text{CaCO}_3$

Полученные результаты свидетельствуют о незначительном изменении разрушающего напряжения при разрыве полиэтиленовой пленки, наполненной  $\text{CaCO}_3$  с концентрацией наполнителя до 40%. У образцов с наполнением выше 50,0% наблюдается увеличение разрушающего напряжения при разрыве в продольном и поперечном направлении на 45,9% и 39,8% соответственно. Относительное удлинение при разрыве образцов меняется более интенсивно. При наполнении пленки 70% минеральным компонентом  $\text{CaCO}_3$  в продольном и поперечном направлении наблюдается падение показателя на 66,4% и 53,9% соответственно. Это может объясняться тем фактом, что введение низкомолекулярного неорганического наполнителя влияет на структуру полимерной основы материала и ослабляет межмолекулярные связи полимера.

Для определения возможности образования сварных соединений при формировании упаковки, проведены исследования прочности сварных швов опытных образцов наполненной ПЭВД пленки. Результаты представлены на Рисунке 3.3.

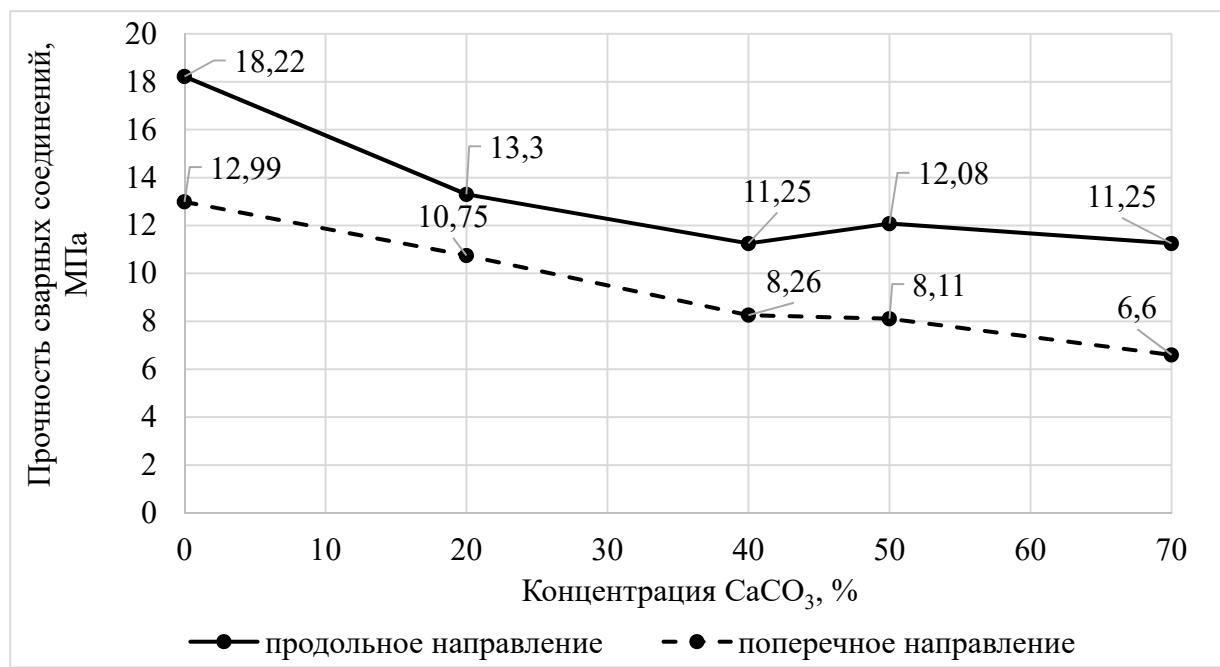


Рисунок. 3.3 – Результаты изменения  $\sigma$  сварных соединений в продольном и поперечном направлении ПЭВД пленки, наполненной  $\text{CaCO}_3$

Проведенные исследования показали, что  $\sigma$  сварных соединений, испытанных образцов пленок уменьшается при возрастании концентрации наполнителя на 38,3% – 49,8% в продольном и поперечном направлении по отношению к контролю (прочности шва ненаполненной полиэтиленовой пленки).

### 3.1.2. Анализ физико-химических показателей, ПЭВД пленок, наполненных $\text{CaCO}_3$ и ДКВ

Предварительно проведенные комплексные исследования влияния наполнения ПЭВД пленки  $\text{CaCO}_3$  на физико-механические показатели показали существенное уменьшение прочностных показателей после введения более 50% наполнителя. Дальнейшие исследования в работе проводили с введением минерального наполнителя не более 40,0% включительно. Полученные результаты представлены на Рисунках 3.4 – 3.7.

При проведении исследований установлено, что  $\sigma$  высоконаполненной ПЭВД пленки, наполненной  $\text{CaCO}_3$ , практически не изменяется. При введении ДКВ до 1,0% в композицию на основе ПЭВД с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  значения  $\sigma$  увеличиваются на 8,0% и до 6,5% в зависимости от ориентации материала. Относительное удлинение практически не изменяется, а разница между

значениями в сравнении с ненаполненной пленкой составляет не более 5,0%. Также стоит отметить, что пленки с высоким содержанием  $\text{CaCO}_3$  обладают более высокими значениями  $\sigma$  по сравнению с базовой, не модифицированной основой. Значения увеличиваются на 2,3% - 12,0% в продольном и 2,8% - 4,5% в поперечном направлении в зависимости от степени наполнения пленки.

На втором этапе были проведены исследования влияния  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ при получении пленки на основе ПЭНД.

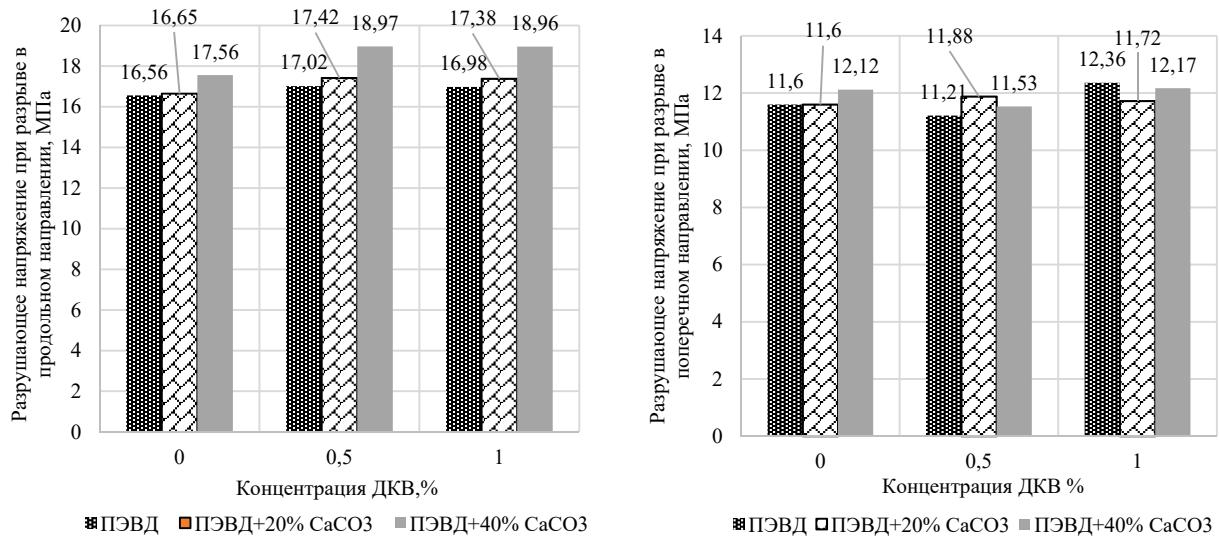


Рисунок 3.4 – Результаты изменения  $\sigma$  модифицированной ПЭВД пленки

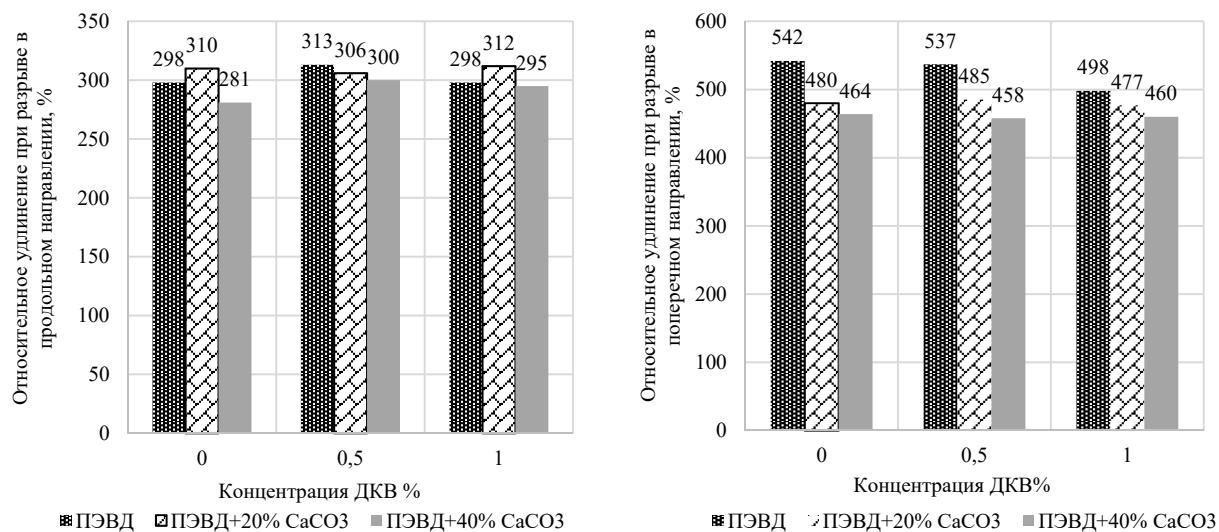


Рисунок 3.5 – Результаты изменения  $\epsilon$  модифицированной ПЭВД пленки

При анализе полученных данных, можно сделать вывод о том, что  $\sigma$  пленки, наполненной  $\text{CaCO}_3$ , незначительно меняется. После введения ДКВ в концентрации до 1,0% в полимерную основу с различным содержанием минерального

наполнителя значения разрушающего напряжения при разрыве увеличиваются на 6,0% в продольном направлении и на 3,3% в поперечном направлении. Следует также отметить, что высоконаполненные пленки по сравнению с базовой, не модифицированной, основой ПЭНД обладают более высокими значениями  $\sigma$ , и в соответствии со степенью наполнения увеличиваются на 17,8% - 20,6% в продольном и 13,1% - 21,0% в поперечном направлении.

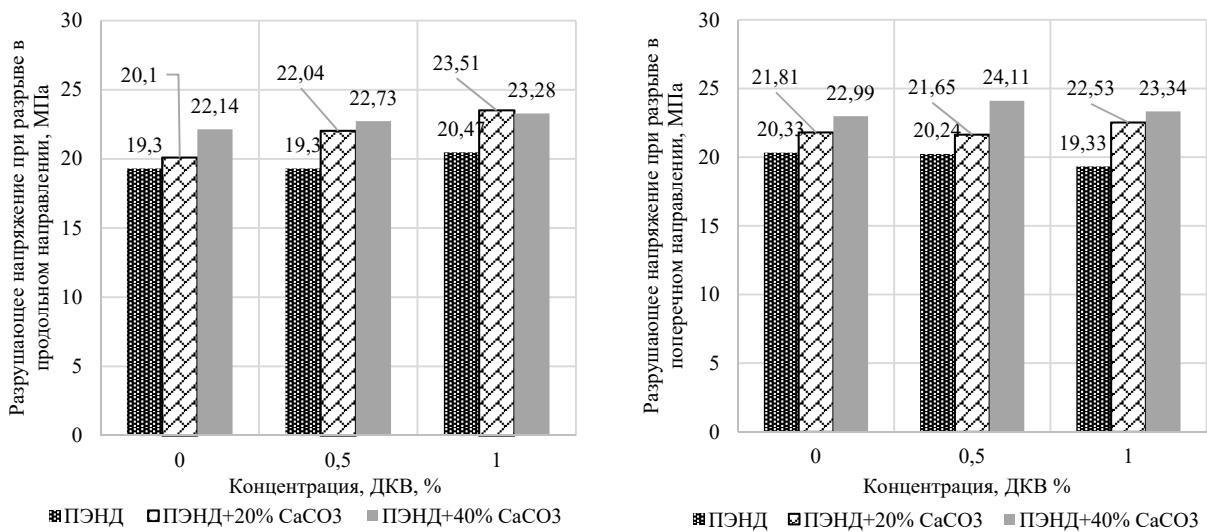


Рисунок 3.6 – Результаты изменения  $\sigma$  модифицированной ПЭНД пленки

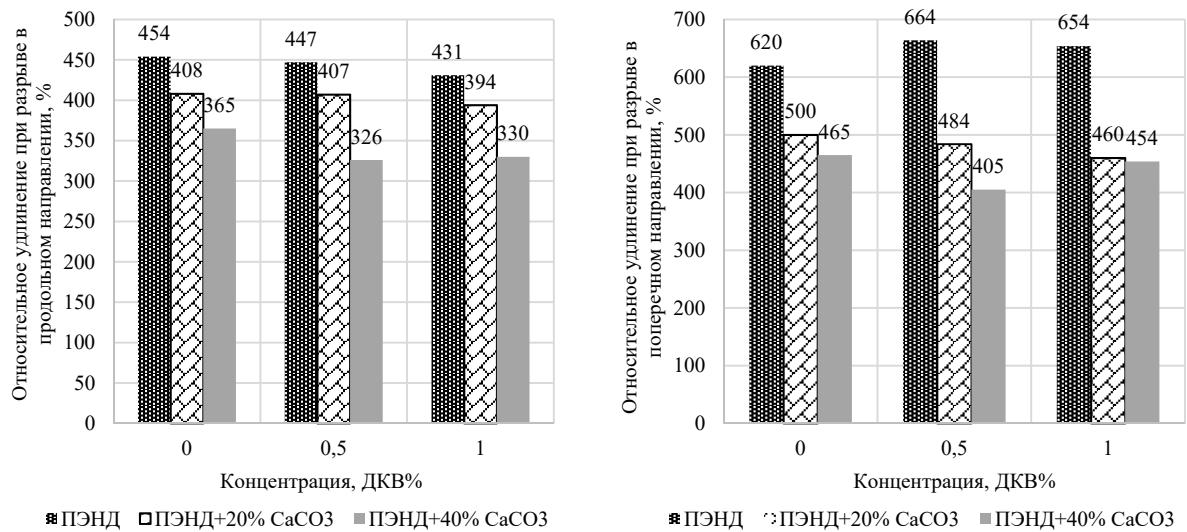


Рисунок 3.7 – Результаты изменения  $\epsilon$  модифицированной ПЭНД пленки

Относительное удлинение пленок на основе ПЭНД изменяется более существенно по сравнению с ПЭВД. Разница значений по сравнению с ненаполненной пленкой при наполнении 40,0% CaCO<sub>3</sub> составляет 29,2 - 30,6% в

продольном направлении и поперечном направлении соответственно, а введение антиоксидантной добавки уменьшает значения до 10,0%.

Существенно падение показателей  $\varepsilon$  объясняется введением большой концентрации минерального наполнителя, который в свою очередь влияет на структуру полимерной матрицы и ослабляет межмолекулярные связи полимера.

Проведенные исследования показали, что  $\sigma$  сварных соединений пленки на основе ПЭВД в зависимости от степени наполнения  $\text{CaCO}_3$  до 40,0% уменьшается на 18,0 – 60,0%, а от введения антиоксидантной добавки ДКВ до 1,0% изменение составляет не более 6,0% по отношению к контрольной пленке.

У образцов на основе ПЭНД в зависимости от степени наполнения  $\text{CaCO}_3$  до 40,0%, показатель уменьшается на 16,7 – 18,0%, а от введения антиоксидантной добавки ДКВ до 1,0% изменение составляет не более 10,0% по отношению к контрольной пленке. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что полимерная основа оказывает влияние на изменение прочности сварных соединений, однако, способность к формированию сварных соединений высокая у всех образцов.

Характер изменений физико-механических характеристик можно оценить по классическим кривым напряжение–деформация ( $\sigma$ – $\varepsilon$ ) в общем виде представленной на Рисунке 3.8. Полученные результаты хорошо аппроксимируются линейной зависимостью.

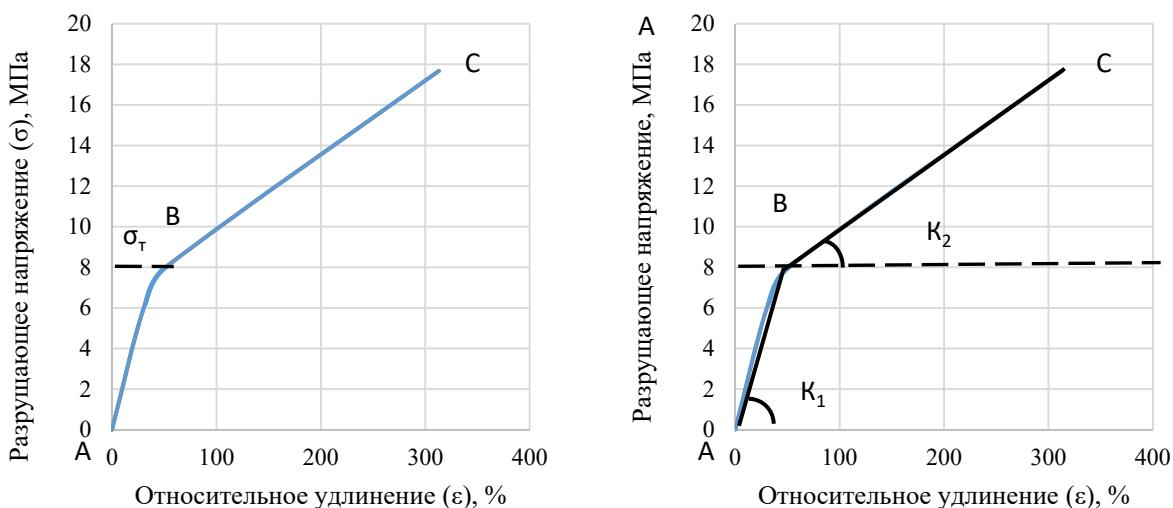


Рисунок 3.8 – Классическая кривая напряжение–деформация ( $\sigma$ – $\varepsilon$ )

Для определения характера изменений физико-механических показателей были построены зависимости ( $\sigma$ – $\varepsilon$ ) исследованных полимерных пленок (Рисунок 3.9-3.11).

Общее уравнение аппроксимации выглядит следующим образом:

$$\kappa_1(1 + \alpha C^\beta)\varepsilon \text{ при } \varepsilon < \varepsilon^*$$

$$\kappa_1(1 + \alpha C^\beta)\varepsilon + \kappa_2(\varepsilon - \varepsilon^*) \text{ при } \varepsilon > \varepsilon^*$$

Где:  $K_1$  и  $K_2$  – расчетные коэффициенты пропорциональности;  $\alpha$  и  $\beta$  подбираемые параметры функциональной зависимости;  $C$  – массовая доля  $\text{CaCO}_3$ ;  $\varepsilon^*$  – критическое значение относительного удлинения в точке перехода АВ-ВС;  $\sigma^*$  – критическое значение разрушающего напряжения в точке перехода АВ-ВС.

Представленные на Рисунках 3.9-3.11 кривые имеют характерный для полимера вид. Всю кривую можно разделить на несколько участков.

Участок кривой (АВ) возникает за счет обратимой упругой деформации на нем соблюдается закон Гука. Как правило, значения деформации на этом отрезке небольшое. При дальнейшем повышении напряжения, наблюдается перемещение сегментов макромолекул, которое приводит к увеличению «текучести» полимера и образованию необратимых деформаций. Второй участок (ВС) показывает развитие процесса высокоэластической деформации. Если при этом скорость изменения напряжений в образце равна скорости перемещения зажима динамометра, то этот участок может оказаться практически горизонтальным.

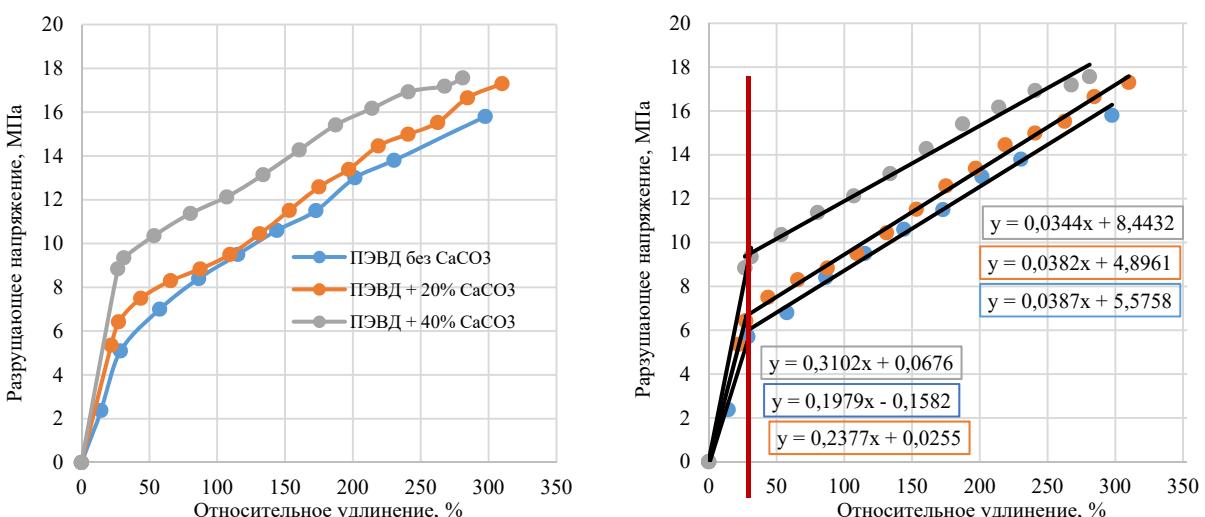


Рисунок 3.9 – Кривая напряжение – удлинение ( $\sigma$ – $\varepsilon$ ), модифицированной ПЭВД пленки с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$

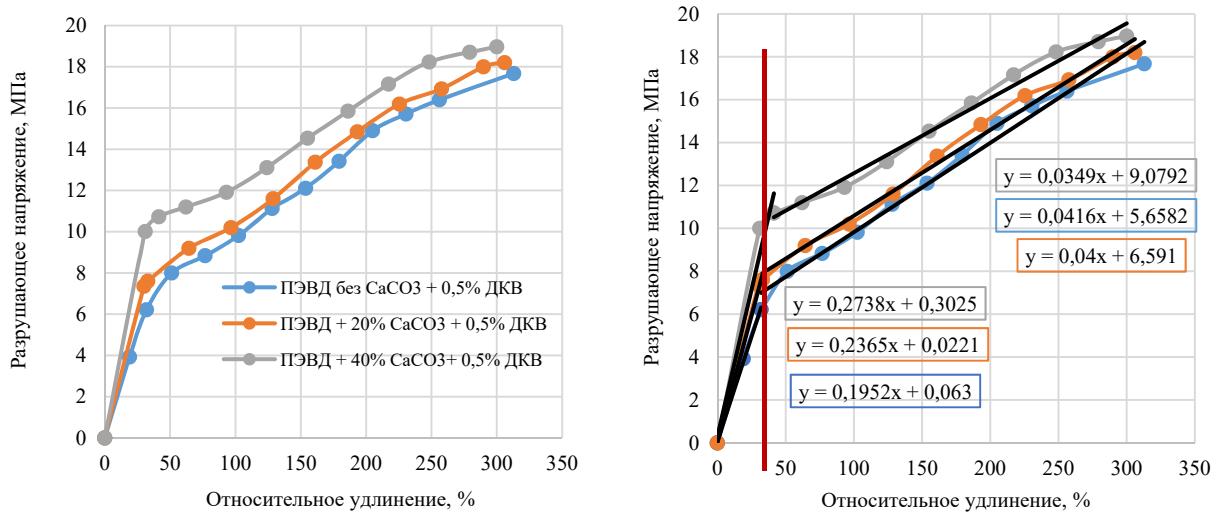


Рисунок 3.10 – Кривая напряжение – удлинение ( $\sigma$ – $\epsilon$ ), модифицированной ПЭВД пленки с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  и 0,5% содержанием ДКВ

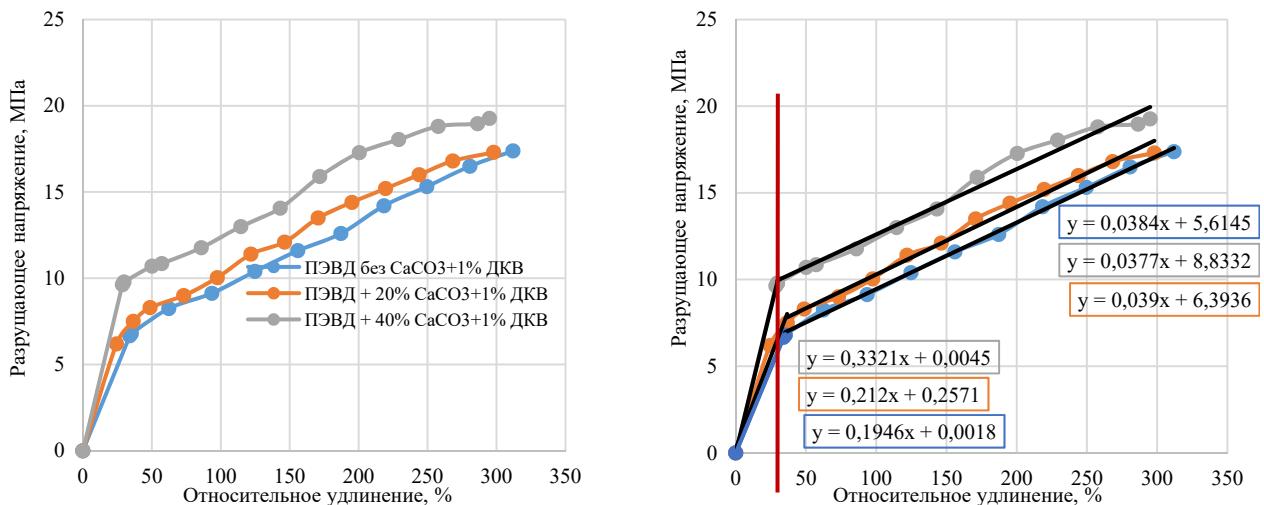


Рисунок 3.11 – Кривая напряжение – удлинение ( $\sigma$ – $\epsilon$ ), модифицированной ПЭВД пленки с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  и 1,0% содержанием ДКВ

При анализе графиков можно сделать предположение, что на характер изменения кривой  $\sigma$ – $\epsilon$  основное влияние оказывает полимерная основа. Вне зависимости от глубины наполнения  $\text{CaCO}_3$  характер протекания процесса высокоэластичной деформации идентичен. С повышением концентрации мела базовая линия второго участка смещается вверх, не меняя линейной закономерности.

Анализ влияния вносимых концентраций ДКВ на изменение физико-механических характеристик показал, что введение до 1,0% добавки не оказывает существенного влияния на изменение  $\sigma$  и  $\epsilon$  полученных образцов (изменения составляют от 1,3% до 8,0%). При этом показано, что точка перехода к обратимой

упругой деформации не изменяется в зависимости от концентрации вносимой добавки.

Введение  $\text{CaCO}_3$  приводит к увеличению разрушающего напряжения в зоне упругих деформаций до 57,0% по отношению к не модифицированному ПЭНД, при этом, как видно на представленных кривых не наблюдается смещение точки перехода к необратимым изменениям у всех исследованных образцов.

### 3.1.3. Определение изменения краевого угла смачивания

Испытания проводили не менее чем в 15 последовательных измерений. За расчетное значение краевого угла смачивания (КУС) принимали среднее значение между левым и правым углом капли. Результаты проведенных исследований представлены в Таблицах 3.1, 3.2. и на Рисунках 3.12 – 3.13.

Таблица 3.1 – Результаты экспериментальных исследований по определению краевого угла смачивания поверхности полиэтиленовой пленки ПЭВД, модифицированной  $\text{CaCO}_3$  и антиоксидантной добавкой.

Наименование показателя	Образец								
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9
Средний КУ (ср) [°]*	85,35	82	84,34	89,54	90,76	86,07	107,97	114,4	129,84
Средний КУ (л) [°]*	85,57	81,59	84,13	89,55	90,62	85,82	107,86	114,4	129,93
Средний КУ (п) [°]*	85,13	82,41	84,55	89,53	90,91	86,33	108,08	114,4	129,75
Средняя трехфазная точка (л) [mm]*	7,5	7,7	7,6	7,8	7,6	7,6	7,6	9,1	8,8
Средняя трехфазная точка (п) [mm]*	11	11,5	11,4	11,2	11,4	11,3	10,8	12,2	11,2
Средний диаметр [mm]	3,52	3,8	3,83	3,42	3,78	3,75	3,17	3,1	2,39
Средний объем [ $\mu\text{L}$ ]	9,63	10,99	11,90	9,86	13,86	11,88	13,56	14,75	12,16

\* Средний КУ (ср) – среднее значение по средним левому и правому контактным углам.  
Средний КУ (л) – среднее значение по левому контактному углу.  
Средний КУ (п) – среднее значение по правому контактному углу.  
Трехфазная точка - это точка, общая для трех граничных линий фаз (газ-жидкость-твердое тело).  
Средняя трехфазная точка (л) – среднее значение по левым трехфазным точкам.  
Средняя трехфазная точка (п) – среднее значение по правым трехфазным точкам.  
\*\* №1 – ПЭВД; №2 – ПЭВД+0,5ДКВ; №3 – ПЭВД+1,0ДКВ; №4 – ПЭВД 20; №5 – ПЭВД 20+0,5ДКВ; №6 – ПЭВД 20+1,0ДКВ; №7 – ПЭВД 40; №8 – ПЭВД 40+0,5ДКВ; №9 – ПЭВД 40+1,0ДКВ;

Как видно из полученных результатов присутствие антиоксидантной добавки на основе ДКВ в концентрации 0,5 % и 1,0% не приводит к изменению ее адгезионных свойств поверхности пленок на основе ПЭНД и ПЭВД. Существенное изменение показателей заметно при введении в полимерную матрицу  $\text{CaCO}_3$ .

Таблица 3.2 – Результаты экспериментальных исследований по определению краевого угла смачивания поверхности полиэтиленовой пленки ПЭНД, модифицированной  $\text{CaCO}_3$  и антиоксидантной добавкой.

Наименование показателя	Образец								
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9
Средний КУ (ср) [ $^{\circ}$ ]*	84,47	87	85,35	102,6	100,7	94,62	105,2	107,92	108,7
Средний КУ (л) [ $^{\circ}$ ]*	82,64	86,21	85,49	102,9	100,6	94	105,2	107,5	109,6
Средний КУ (п) [ $^{\circ}$ ]*	86,3	87,78	85,2	102,4	100,7	95,25	105,2	108,34	107,8
Средняя трехфазная точка (л) [mm]*	7,8	8,4	8,9	8	8,8	7,7	8,9	8,9	8,5
Средняя трехфазная точка (п) [mm]*	11,3	12,4	12,6	11,9	12,5	11	12,6	12,3	12,3
Средний диаметр [mm]	3,46	4,06	3,74	3,97	3,73	3,27	3,66	3,43	3,78
Средний объем [ $\mu\text{L}$ ]	7,529	15,62	11,75	21,52	16,86	9,87	18,29	16,59	20,87

\* Средний КУ (ср) – среднее значение по средним левому и правому контактным углам.  
Средний КУ (л) – среднее значение по левому контактному углу.  
Средний КУ (п) – среднее значение по правому контактному углу.  
Трехфазная точка - это точка, общая для трех граничных линий фаз (газ-жидкость-твердое тело).  
Средняя трехфазная точка (л) – среднее значение по левым трехфазным точкам.  
Средняя трехфазная точка (п) – среднее значение по правым трехфазным точкам.  
\*\* №1 – ПЭНД; №2 – ПЭНД+0,5ДКВ; №3 – ПЭНД+1,0ДКВ; №4 – ПЭНД 20; №5 – ПЭНД 20+0,5ДКВ; №6 – ПЭНД 20+1,0ДКВ; №7 – ПЭНД 40; №8 – ПЭНД 40+0,5ДКВ; №9 – ПЭНД 40+1,0ДКВ;

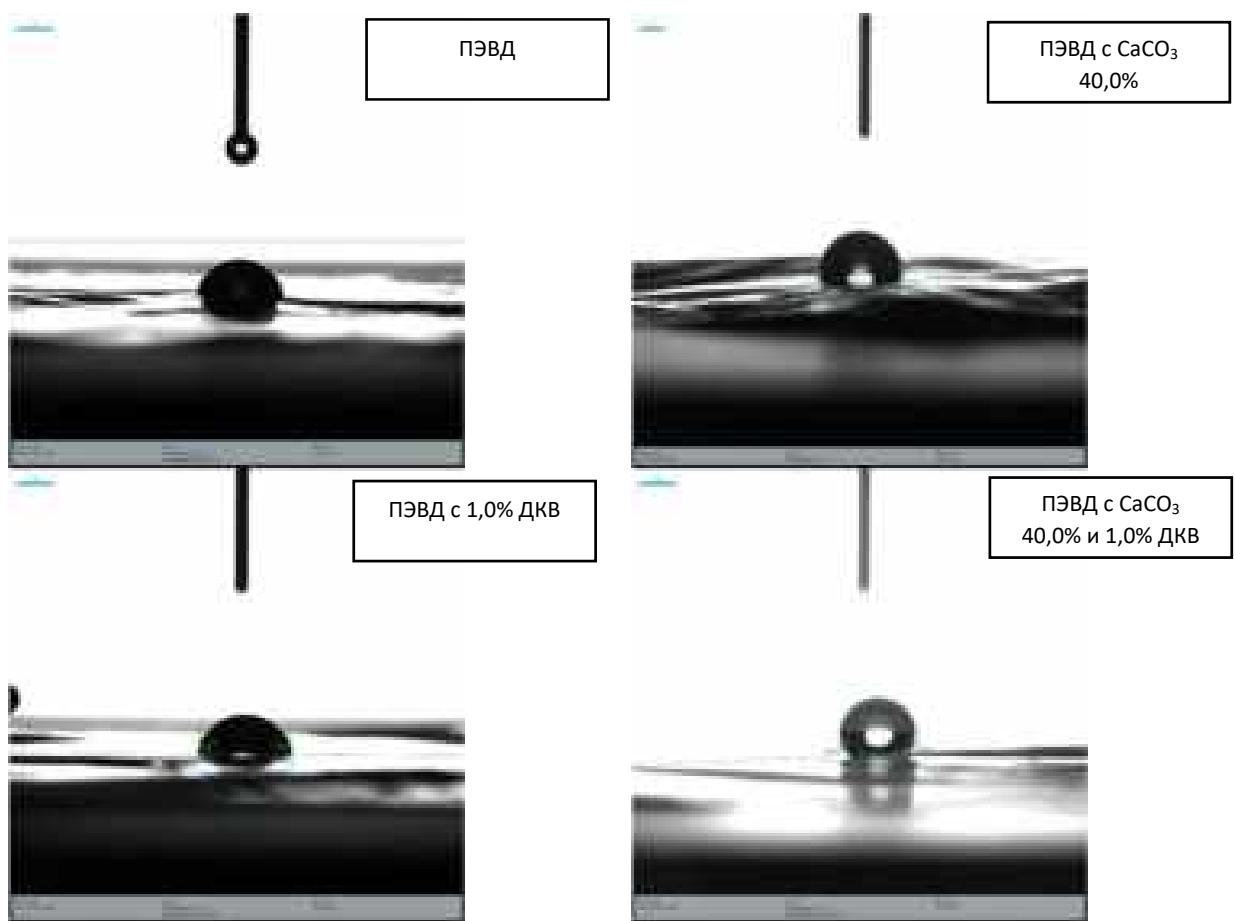


Рисунок 3.12 – КУС поверхности модифицированной пленки ПЭВД

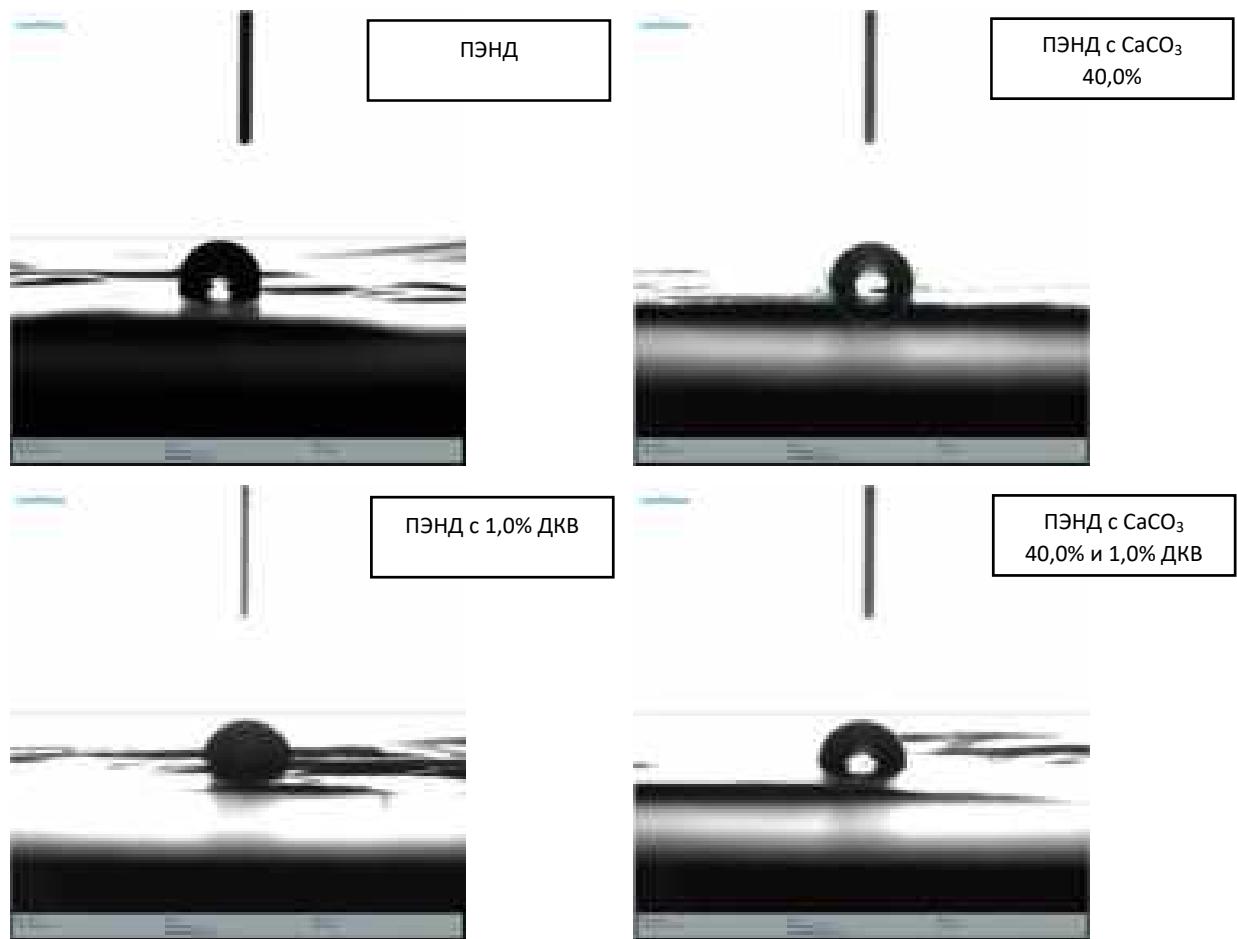


Рисунок 3.13 – КУС поверхности модифицированной пленки ПЭНД

На Рисунках 3.12. и 3.13 видно, что капля имеет шарообразную форму при повышении концентрации наполнителя до 40,0% в независимости от базового полимера. При этом сами значения показателей варьируются в диапазоне: 84 - 88 градусов для не модифицированной полиэтиленовой пленки; 90 – 100 градусов для пленки с 20,0% содержанием  $\text{CaCO}_3$  и более 100 градусов для пленки с содержанием 40,0% минерального наполнителя.

Это может быть связано с особенностями минерального наполнителя, а также его равномерностью распределения в полимерной матрице.

Значение краевого угла смачивания, адгезионные свойства поверхности и гидрофильность полиэтиленовых модифицированных пленок необходимо учитывать при выборе области применения пленок.

### 3.2. Результаты исследований морфологии поверхностей разработанных материалов

#### 3.2.1. Микроструктурные исследования SEM

Оценка изменения структуры модифицированных пленок на основе ПЭНД и ПЭВД наполненных  $\text{CaCO}_3$  в концентрации 20% и 40% проведена с применением метода SEM, результаты представлены на Рисунках 3.14 – 3.16.

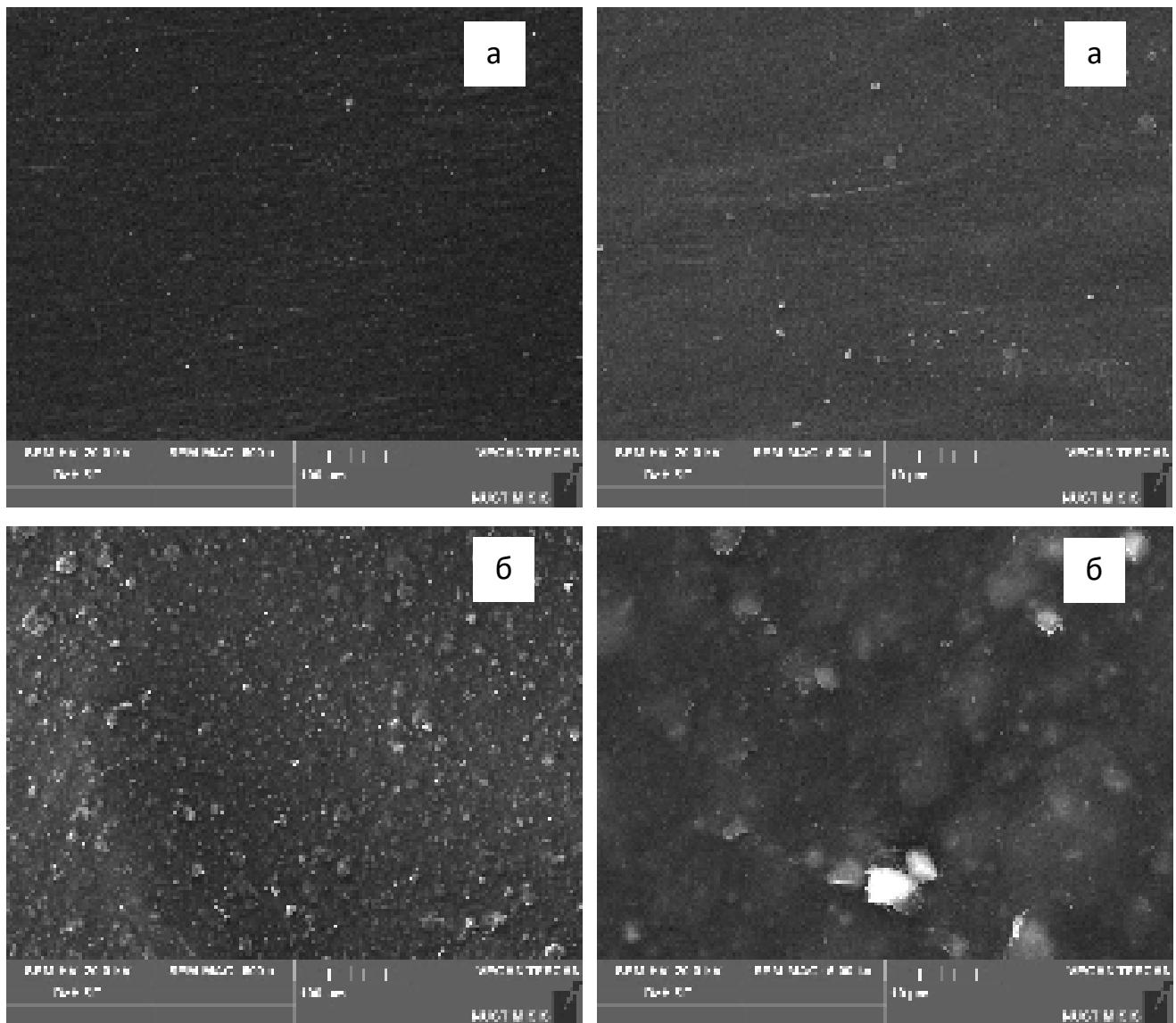


Рисунок 3.14 – Микроснимки поверхности образцов пленки: ПЭВД без  $\text{CaCO}_3$  (а); ПЭВД с 20,0%  $\text{CaCO}_3$  (б)

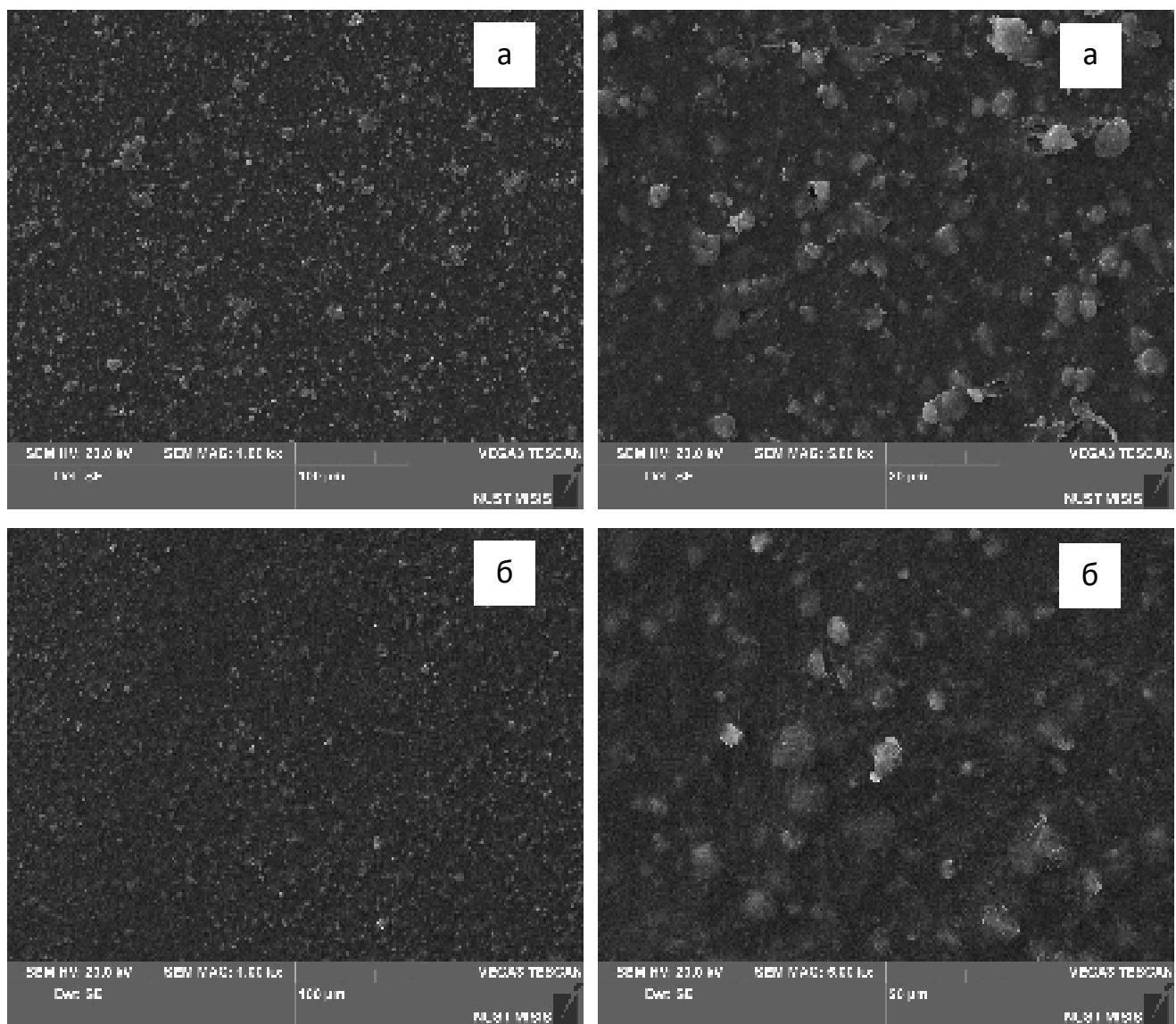


Рисунок 3.15 – Микроснимки поверхности образцов пленки: ПЭВД с 40,0% CaCO<sub>3</sub> (в); ПЭНД с 40,0% CaCO<sub>3</sub> (г)

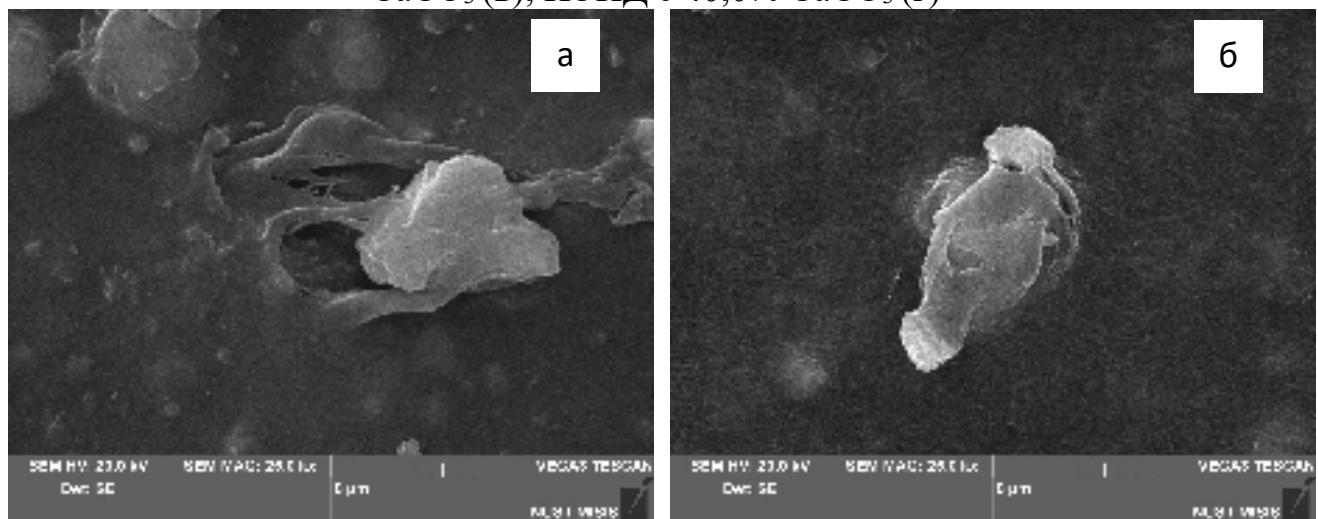


Рисунок 3.16 – Сравнительные микроснимки поверхности образцов пленки: ПЭВД с 40,0% CaCO<sub>3</sub> (а); ПЭНД с 40,0% CaCO<sub>3</sub> (б)

Из представленных на рисунке данных видно, что введение  $\text{CaCO}_3$  в полимерную матрицу на основе ПЭВД и ПЭНД в концентрации 20,0 и 40% происходит равномерно и визуальных отличий при кратности 100 мкм практически нет. Однако при увеличении кратности до 20 мкм и 5 мкм (Рисунок 3.16) заметно, что структура ПЭНД более плотная и мелким частицам  $\text{CaCO}_3$  сложно переместится на поверхность материала из массы. При этом сквозные отверстия, проколы и надрывы не обнаружены. При высокой кратности изображения заметны выпадающие частицы  $\text{CaCO}_3$  из массы полимера, но они не сквозные и не оказывают влияния на первичную визуальную оценку полученных образцов и на дальнейшие исследования физико-механических характеристик.

Следующим этапом была проведена оценка поверхности образцов пленки на основе ПЭНД и ПЭВД с внесенным  $\text{CaCO}_3$  в концентрации 40,0% и модифицированной антиоксидантной добавкой с содержанием ДКВ 0,5% и 1,0%. Результаты представлены на Рисунках 3.17 – 3.19.

Из представленных на Рисунке 3.17 микроснимков поверхности высоконаполненной ПЭВД пленки с содержанием карбоната кальция 20,0% и антиоксидантной добавки ДКВ 0,5 и 1,0% видно, что на поверхности отсутствуют видимые сколы надрывы и трещины, что свидетельствует о достаточно хорошей равномерности перемешивания частиц в расплаве полимерной мастицы. При сравнении снимков поверхности пленки без внесения ДКВ следует отметить присутствие большого количества мелких частиц кристаллической формы, это частицы ДКВ которые из-за своей высокой молекулярной массы диффундируют из массы полимера на его поверхность.

На Рисунке 3.18 при анализе поверхности пленки полиэтиленовой с содержанием  $\text{CaCO}_3$  40,0% и антиоксидантной добавки ДКВ 0,5 и 1,0% видно, что на поверхности также отсутствуют видимые сколы, надрывы и трещины, однако в отличие от пленки с содержанием  $\text{CaCO}_3$  20,0% количество мелких частиц ДКВ на поверхности заметно меньше. Это может быть связано с более высокой глубиной наполнения полимерной основы карбонатом кальция которые могут препятствовать диффузии частиц ДКВ на поверхность пленки.

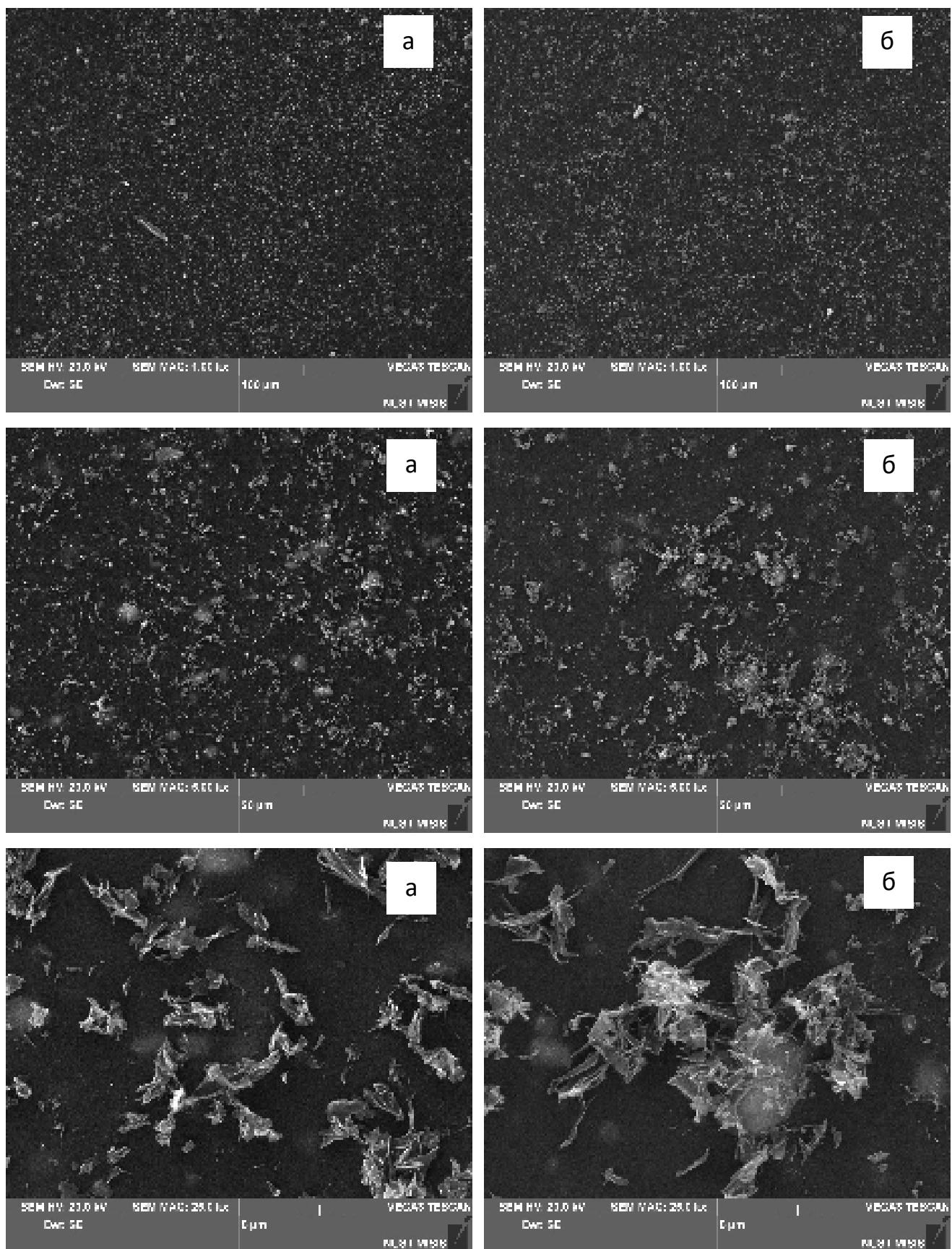


Рисунок 3.17 – Сравнительные микроснимки поверхности образцов пленки: ПЭВД с 20,0% CaCO<sub>3</sub> и ДКВ 0,5%(а); ПЭВД с 20,0% CaCO<sub>3</sub> и ДКВ 1,0%(б)

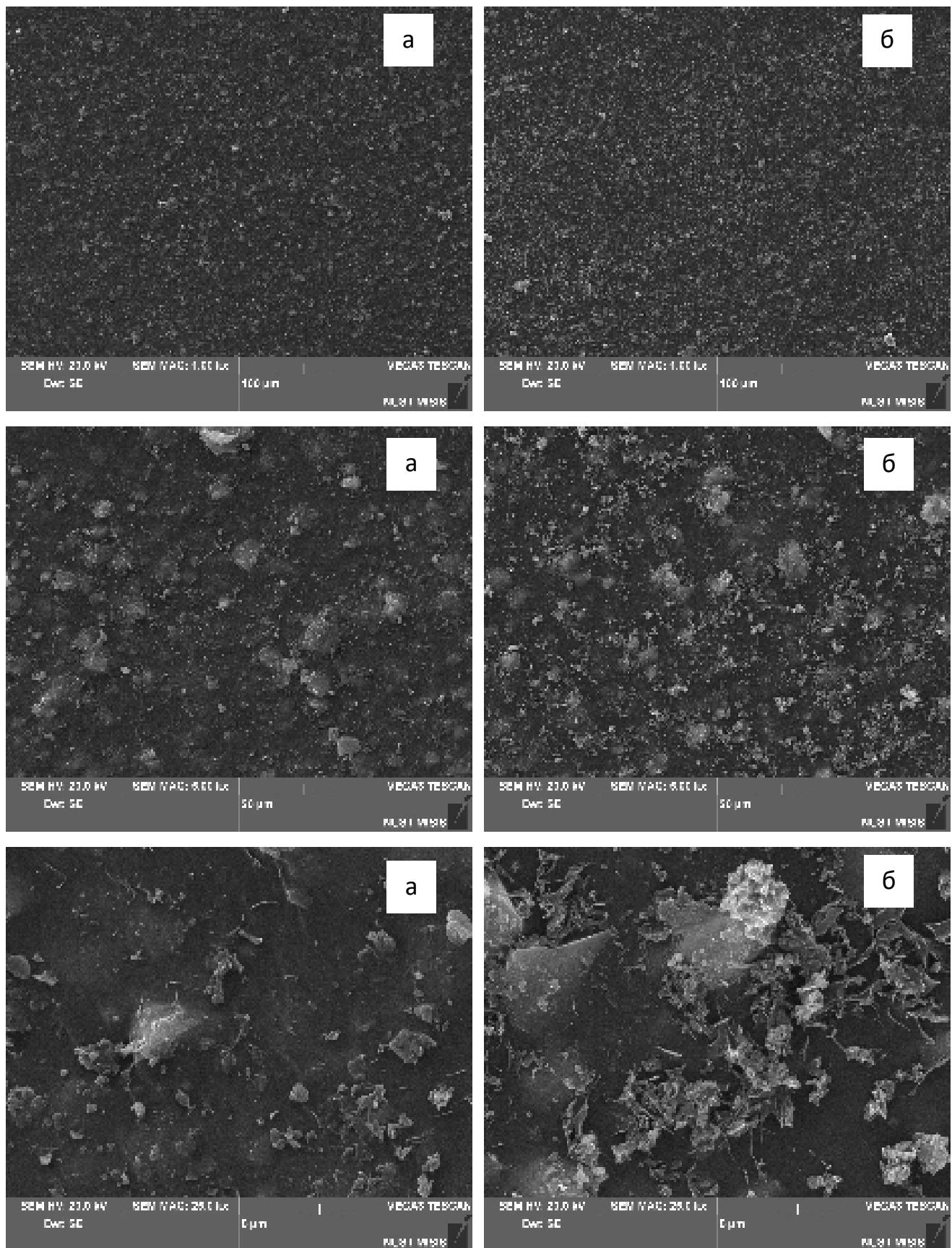


Рисунок 3.18 – Сравнительные микроснимки поверхности образцов пленки: ПЭВД с 40,0% CaCO<sub>3</sub> и ДКВ 0,5%(а); ПЭВД с 40,0% CaCO<sub>3</sub> и ДКВ 1,0%(б)

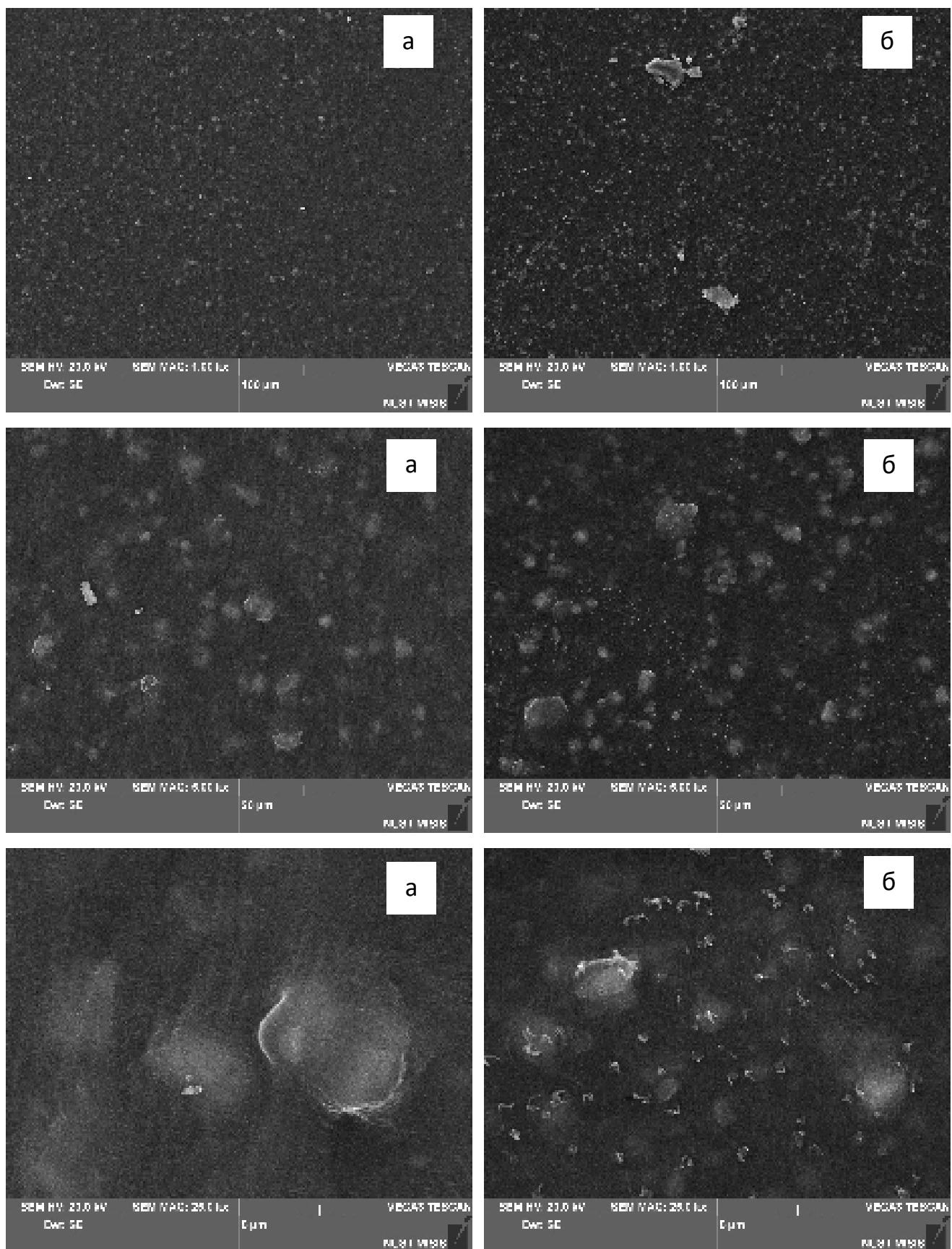


Рисунок 3.19 – Сравнительные микроснимки поверхности образцов пленки: ПЭНД с 40,0% CaCO<sub>3</sub> и ДКВ 0,5%(а); ПЭНД с 40,0% CaCO<sub>3</sub> и ДКВ 1,0%(б)

Анализ поверхности пленки ПЭНД с содержанием  $\text{CaCO}_3$  40,0% и ДКВ 0,5 и 1,0% показал похожую картину равномерного распределения частиц  $\text{CaCO}_3$  во всей массе полимера, на поверхности так же заметны скопления частиц кристаллической формы, но их значительно меньше чем на поверхности пленки на основе ПЭВД. Вероятнее всего это связано с плотностью самого полимера. (Рисунок 3.19)

Анализ снимков поверхности наполненных ПЭВД и ПЭНД пленок с антиоксидантной добавкой, показал визуальное присутствие частиц ДКВ на поверхности пленок, что в свою очередь может оказать высокий антиоксидантный эффект на поверхности контакта пленки с молочной продукцией. Кроме того, диффузия частиц ДКВ происходит как на внешнюю, так и на внутреннюю сторону полимерной пленки, тем самым потенциально может улучшить ее адгезионные свойства.

### **3.2.2. Изучение морфологических особенностей поверхности наполненных пленочных материалов на основе ПЭВД с использованием метода АСМ**

Полученные данные подвергались обработке и сравнительному анализу в программе СЗМ «Nova» на базе платформы ИНТЕГРА и Solver.

Результаты в виде снимков поверхности в различных плоскостях приведены на Рисунках 3.20, 3.21. Анализ статистических параметров рельефа поверхности наполненных пленочных образцов образца на основе ПЭВД, с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ представлен в Таблице 3.3.

**Таблица 3.3 – Результаты статистического анализа поверхности образцов.**

Параметр	№ образца				
	3	7	8	9	12
Средняя шероховатость ( $R_a$ ), мкм	0,178	0,165	0,133	0,122	0,077
Средняя максимальная глубина впадины шероховатости ( $R_{vm}$ ), мкм	0,517	0,446	0,659	0,326	0,251
Средняя максимальная высота пика шероховатости ( $R_{pm}$ ), мкм	1,728	1,003	1,033	0,919	0,633

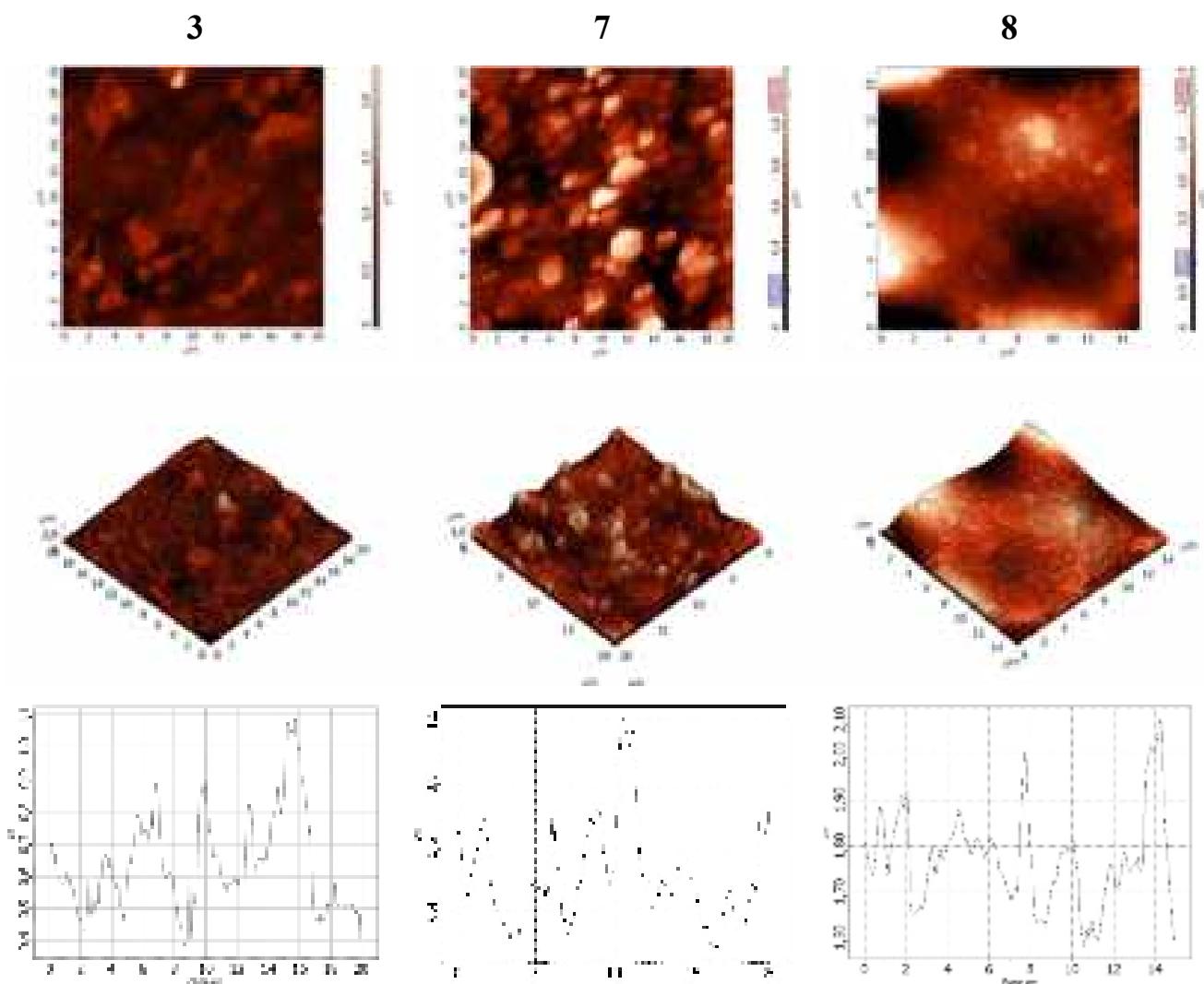


Рисунок 3.20 – Структурные особенности поверхности образцов, где: 3 - ПЭВД + 40% CaCO<sub>3</sub>; 7 - ПЭВД + 40% CaCO<sub>3</sub> + ДКВ 0,5%; 8 - ПЭВД + 40% CaCO<sub>3</sub> + ДКВ 1%

Основываясь на данных, представленных в таблице 3.3, установлено, что при увеличении содержания ДКВ в формовочной композиции уменьшается шероховатость поверхности пленочного материала, однако, в целом, рельеф становится более неоднородным. Так, значение средней шероховатости (Ra) для образца ПЭВД + 40% CaCO<sub>3</sub> + ДКВ 1%, в 1,3 раза меньше шероховатости образца ПЭВД + 40% CaCO<sub>3</sub>, не содержащего данного компонента.

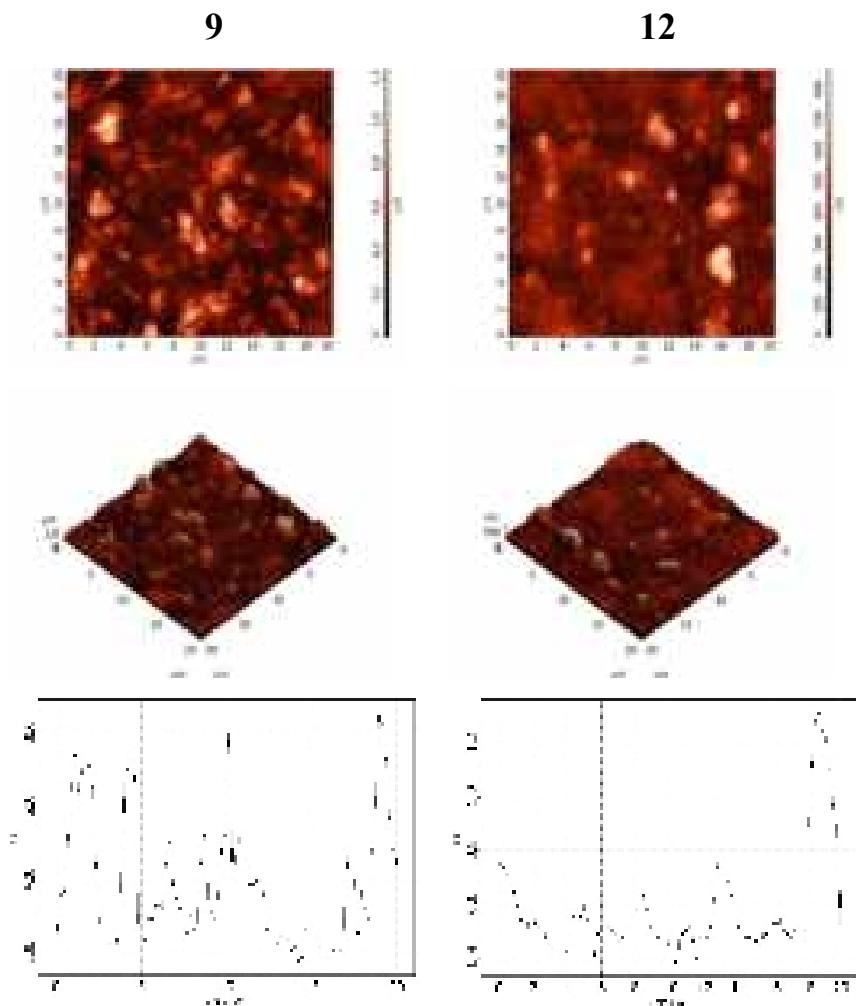


Рисунок 3.21 – Структурные особенности поверхности образцов, где: 9 - ПЭВД + 20% CaCO<sub>3</sub> + ДКВ 1%; 12 - ПЭВД + 20% CaCO<sub>3</sub> + ДКВ 0,5%

Установлено, что уменьшение CaCO<sub>3</sub> до 20 масс. % при эквивалентном содержании ДКВ (0,5 и 1 масс. %) способствует значительному снижению средней шероховатости и глубины формирующихся пор.

Также были получены сопоставимые с Таблицей 3.3 результаты: увеличение ДКВ способствует снижению показателей Ra и Rpm. Так, значение средней шероховатости (Ra) уменьшается в 1,6 раза, при увеличении ДКВ на 0,5 масс. %.

По результатам проведенного ACM анализа можно констатировать, что введение CaCO<sub>3</sub> в различных концентрациях влияет на шероховатость и неоднородность поверхности разработанных материалов, при этом введение ДКВ сглаживает шероховатость, делая поверхность более однородной.

### 3.2.3. Результаты ИК анализа разработанных образцов

Для ПЭВД характерно наличие сильных асимметричных ( $\nu_{as}$   $\text{CH}_2$ ) и симметричных ( $\nu_s$   $\text{CH}_2$ ) валентных колебаний при  $2918$  и  $2851$   $\text{см}^{-1}$ . Полоса средней интенсивности, возникающая при  $1085$   $\text{см}^{-1}$  соответствует колебаниям С-С связи. Полоса при  $1462$   $\text{см}^{-1}$ , обусловлена асимметричными деформационными колебаниями ( $\delta$   $\text{CH}_2$ ), характерными для всех полиэтиленов. Полоса низкой интенсивности при  $1373$   $\text{см}^{-1}$  может свидетельствовать о наличие деформационных колебаний[144,145] Максимуму поглощения при  $714$   $\text{см}^{-1}$  также соответствуют колебания  $\text{CH}_2$ .

Полученные ИК-Фурье спектры пленочных образцов на основе ПЭВД и ПЭНД, наполненных  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ, представлены на Рисунках 3.22 – 3.25.

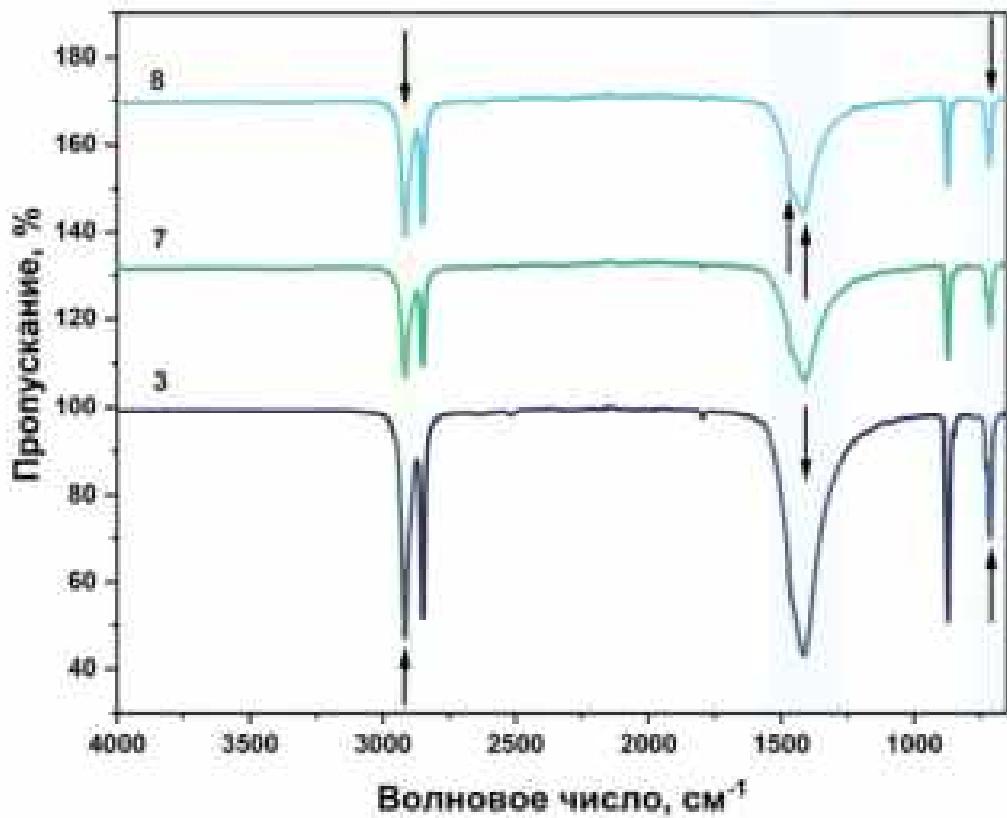


Рисунок 3.22 – ИК-Фурье спектры, где: 3 - ПЭВД + 40%  $\text{CaCO}_3$ ; 7 - ПЭВД + 40%  $\text{CaCO}_3$  + ДКВ 0,5%; 8 - ПЭВД + 40%  $\text{CaCO}_3$  + ДКВ 1%

Влияние наполнителя на структуру пленочных материалов на основе ПЭВД, полученных по технологии рукавной экструзии, было изучено с использованием ИК-спектроскопии с полным отражением и преобразованием Фурье. Для пленочных образцов, содержащих до 40 масс. %  $\text{CaCO}_3$  характерно незначительное

смещение максимума полосы поглощения, соответствующего асимметричным валентным колебаниям  $-\text{CH}_2-$ , до  $2912 \text{ см}^{-1}$ . Данный тип наполнителя не оказывает влияния на  $\text{RCH}_2\text{-CO-CH}_2\text{R}$  группу и С-С связь, однако, появляется новый пик при  $873 \text{ см}^{-1}$ , нехарактерный для ряда марок ПЭВД.

Дальнейшее введение ДКВ в количестве 0,5 и 1 масс. % способствует уменьшению интенсивности асимметричных валентных колебаний ( $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_2$ ) и смещает полосу до  $2917 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении содержания ДКВ происходит заметное смещение полосы с  $714$  до  $718 \text{ см}^{-1}$ , а также появляются незначительные колебания функциональных групп при  $1471$  и  $1455 \text{ см}^{-1}$ , которые могут быть обусловлены самим ДКВ.

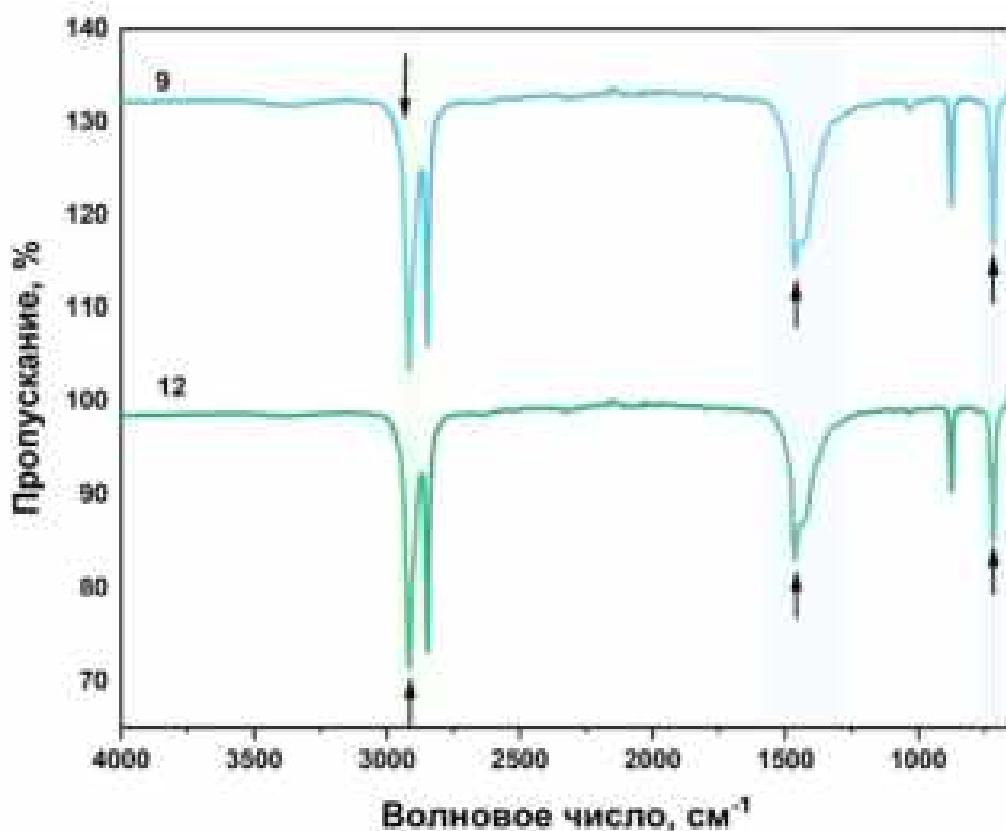


Рисунок 3.23 – ИК-Фурье спектры, где: 9 - ПЭВД + 20% мела + ДКВ 1%; 12 - ПЭВД + 20% мела + ДКВ 0,5%

При уменьшении содержания  $\text{CaCO}_3$  до 20 масс. % и эквимассовом содержании ДКВ (0,5 и 1 масс. % соответственно) происходит смещение максимума полосы поглощения с  $2912 \text{ см}^{-1}$  до  $2916 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 3.22 и 3.23), соответствующего  $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_2$ . Также уменьшение содержания кристаллического наполнителя способствует увеличению интенсивности полос при 1455, 1463 и 1472

$\text{см}^{-1}$ . Как и в предыдущих образцах, количественное изменение наполнителя, не оказывает влияния на колебания С-С связи при  $1085 \text{ см}^{-1}$ .

Для ПЭНД характерно наличие сильных асимметричных ( $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_2$ ) и симметричных ( $\nu_{\text{s}} \text{ CH}_2$ ) валентных колебания при  $2916$  и  $2849 \text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения при  $3020$  и  $2975 \text{ см}^{-1}$  могут быть обусловлены наличием асимметричных ( $\nu_{\text{as}} \text{ C-H}$ ) и симметричных ( $\nu_{\text{s}} \text{ C-H}$ ) валентных колебаний[144].

Полоса средней интенсивности, возникающая при  $1085 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям С-С связи. Полоса при  $1462 \text{ см}^{-1}$ , обусловлена асимметричными деформационными колебаниями ( $\delta \text{ CH}_2$ ), характерными для всех полиэтиленов [146,147].

Максимуму поглощения при  $714 \text{ см}^{-1}$  также соответствуют колебания  $\text{CH}_2$ . При повышенной кристалличности полиэтилена пик  $714 \text{ см}^{-1}$  способен к расщеплению и, как следствие, появлению дополнительного пика при  $730 \text{ см}^{-1}$ .

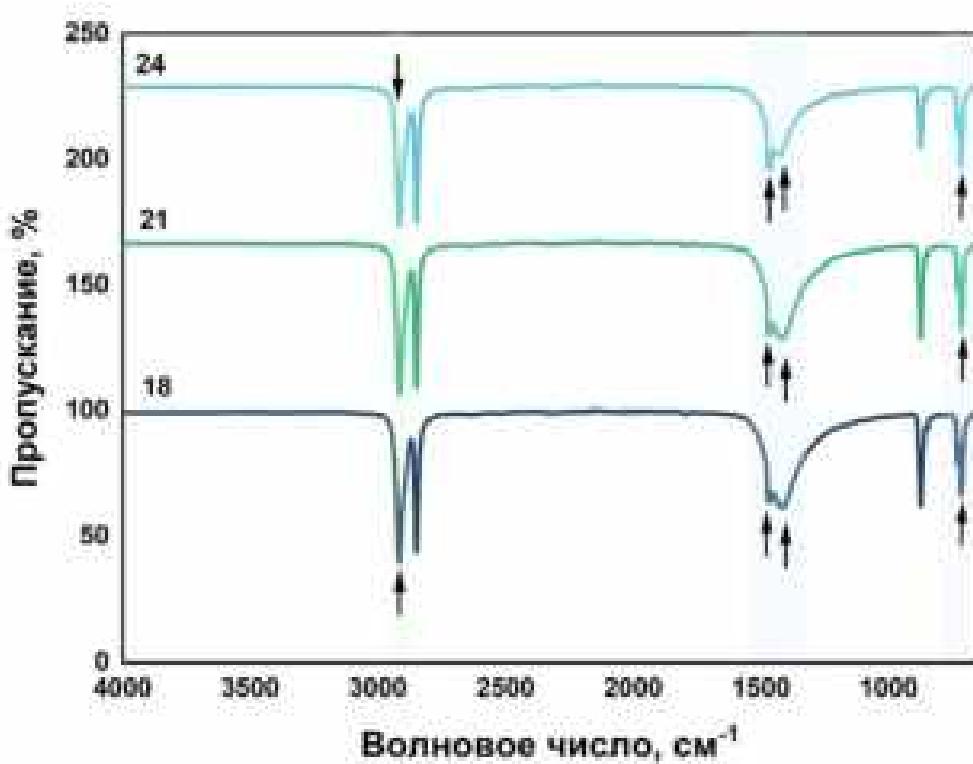


Рисунок 3.24 – ИК-Фурье спектры, где: 18 - ПЭНД + 40% мела; 21 - ПЭНД + 40% мела + ДКВ 0,5%; 24 - ПЭНД + 40% мела + ДКВ 1%

При изучении влияния введения 40 масс. %  $\text{CaCO}_3$  (Рисунок 3.24, спектр 18), симметричных и асимметричных колебаний ( $\nu_{\text{as/s}} \text{ CH}_2$ ) в образце нагруженного ПЭНД не наблюдалось, в сравнении с ПЭВД.

Характерный пик ПЭНД при  $1462 \text{ см}^{-1}$  [148] расщепляется и появляется дополнительное поглощение при  $1472 \text{ см}^{-1}$ . При увеличении содержания ДКВ происходит увеличение интенсивности полосы при  $1472 \text{ см}^{-1}$ , а также происходит смещение ( $\nu_{as} \text{ CH}_2$ ) до  $2915 \text{ см}^{-1}$  и нехарактерного для ПЭНД максимума поглощения с  $873$  до  $874 \text{ см}^{-1}$ .

При введении наполнителя  $\text{CaCO}_3$  до 20 масс. % в матрице ПЭНД сохраняется выраженность полосы поглощения при  $2916 \text{ см}^{-1}$  соответствующая  $\nu_{as} \text{ CH}_2$ . Уменьшение содержания карбоната кальция способствует увеличению интенсивности полос при  $1418$  и  $1423$  и  $1472 \text{ см}^{-1}$ .

Как и в предыдущих образцах, количественное изменение наполнителя, не оказывает влияния на колебания С-С связи при  $1085 \text{ см}^{-1}$ . (Рисунок 3.25)

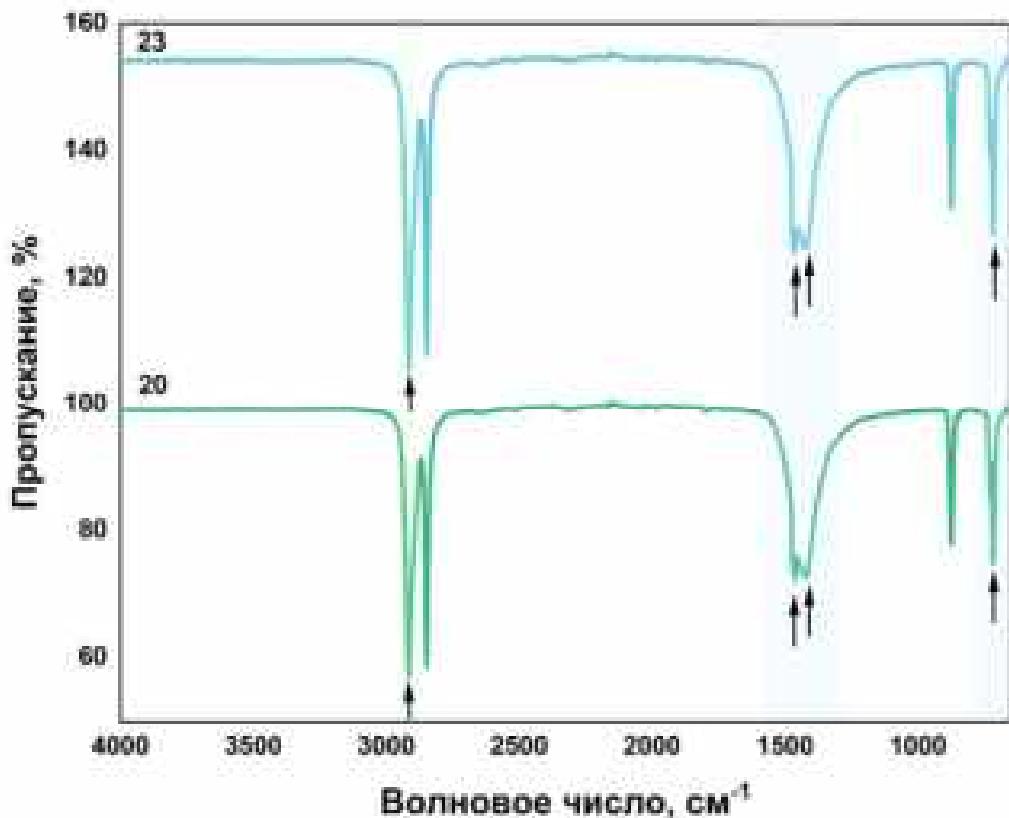


Рисунок 3.25 – ИК-Фурье спектры, где: 20 - ПЭНД + 20%  $\text{CaCO}_3$  + ДКВ 0,5%; 23 - ПЭНД + 20%  $\text{CaCO}_3$  + ДКВ 1%

По результатам проведенных исследований ИК спектров разработанных материалов показано, что введение  $\text{CaCO}_3$  оказывает влияние на изменение базовой линии спектра ПЭВД и ПЭНД, высота пиков уменьшается в зависимости от введенной концентрации.

### **3.3. Органолептические и санитарно-гигиенические исследования разработанных пленочных материалов**

Комплексные санитарно-химические исследования включают в себя: оценку внешнего вида, определение органолептических показателей, оценку миграции летучих органических соединений (ЛОС), включая определение миграции формальдегида, и анализ миграции металлов.

#### **3.3.1. Органолептическая оценка модифицированных ПЭВД и ПЭНД пленок модифицированных $\text{CaCO}_3$ и ДКВ.**

Поверхность полученных пленок гладкая ровная без посторонних включений. Распределение частиц по массе полимера равномерное. Введение  $\text{CaCO}_3$  производили через суперконцентрат с добавлением термостабилизаторов. В зависимости от концентрации ДКВ образцы имеют бежевый и золотистый оттенок, равномерный по всей массе полимера. Образцы модифицированные  $\text{CaCO}_3$  кальция обладают белым цветом.

Водные вытяжки из полимерной наполненной ПЭВД и ПЭНД пленки при всех температурах и сроках экспозиции не содержали мути или осадка и не изменили цвета. Для построения профилограмм, (представленных на Рисунках 3.26, и 3.27) органолептической оценки водных вытяжек, и обсуждения результатов санитарно-химических исследований, использовано условное обозначение образцов (Таблица 3.4 и 3.5).

Представленные результаты свидетельствуют о том, что запах водных вытяжек всех образцов не превышает гигиенический норматив 1 балл, однако, при  $60^\circ\text{C}$  уже наблюдаются критические значения показателя у трех образцов (№8,10 и 11), содержащих ДКВ.

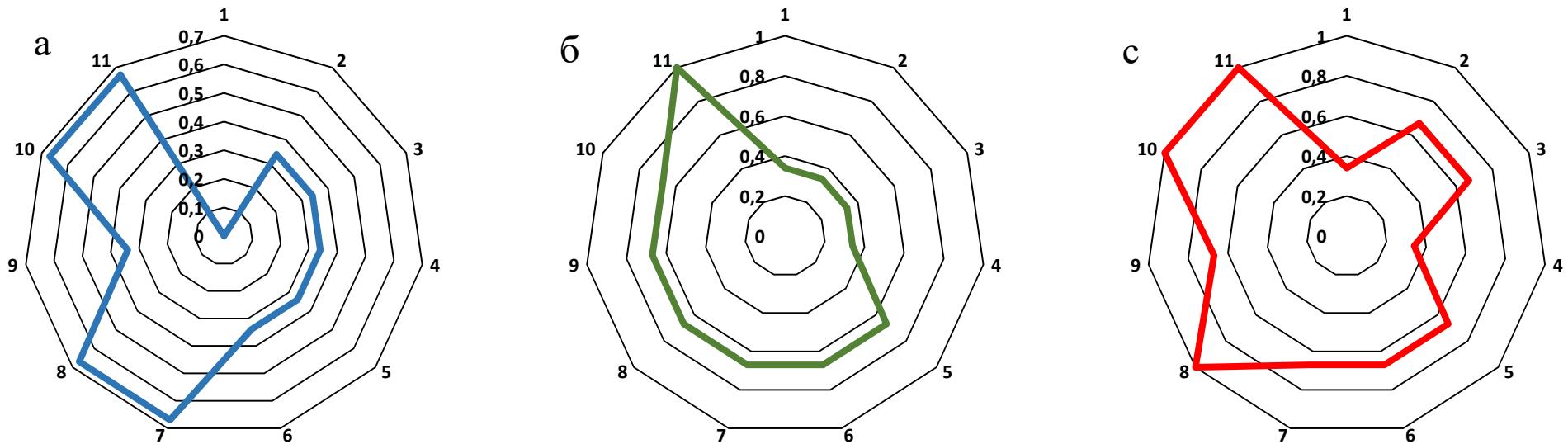


Рисунок 3.26 – Результаты органолептической оценки запаха водных вытяжек из модифицированных образцов ПЭВД пленки с  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а);  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б);  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (с)

Таблица 3.4 – Условное обозначение опытных образцов наполненной модифицированной полиэтиленовой пленки.

№	Название
1	ПЭВД
2	ПЭВД+ $\text{CaCO}_3$ 20%
3	ПЭВД+ $\text{CaCO}_3$ 40%
4	ПЭВД+ $\text{CaCO}_3$ 50%
5	ПЭВД+ $\text{CaCO}_3$ 70%
6	ПЭВД+ ДКВ 0,5%
7	ПЭВД+ $\text{CaCO}_3$ 20%+ ДКВ 0,5%
8	ПЭВД+ $\text{CaCO}_3$ 40%+ ДКВ 0,5%
9	ПЭВД+ ДКВ 1%
10	ПЭВД+ $\text{CaCO}_3$ 20%+ ДКВ 1%
11	ПЭВД+ $\text{CaCO}_3$ 40%+ ДКВ 1,0%

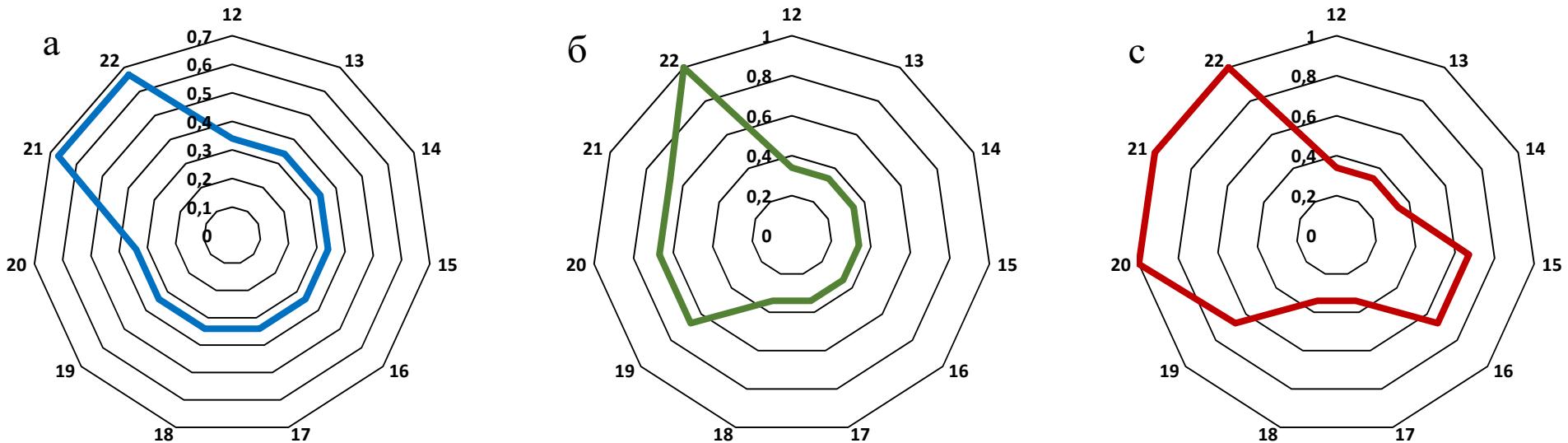


Рисунок 3.27 – Результаты органолептической оценки запаха водных вытяжек из модифицированных образцов ПЭНД пленки с  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а);  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (б);  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  (с)

Таблица 3.5 – Условное обозначение опытных образцов наполненной модифицированной полиэтиленовой пленки.

№	Название
12	ПЭНД
13	ПЭНД+ $\text{CaCO}_3$ 20%
14	ПЭНД+ $\text{CaCO}_3$ 40%
15	ПЭНД+ $\text{CaCO}_3$ 50%
16	ПЭНД+ $\text{CaCO}_3$ 70%
17	ПЭНД+ ДКВ 0,5%
18	ПЭНД+ $\text{CaCO}_3$ 20%+ ДКВ 0,5%
19	ПЭНД+ $\text{CaCO}_3$ 40%+ ДКВ 0,5%
20	ПЭНД+ ДКВ 1%
21	ПЭНД+ $\text{CaCO}_3$ 20%+ ДКВ 1%
22	ПЭНД+ $\text{CaCO}_3$ 40%+ ДКВ 1,0%

Анализ полученных результатов показал, что полимерная основа не оказывает влияния на изменение органолептического профиля. Незначительное влияние на запах вытяжек оказывает внесенная концентрация ДКВ.

### 3.3.2. Результаты оценки миграции формальдегида из разработанных модифицированных образцов

Результаты определения формальдегида в модельных средах представлены в таблицах 3.6. и 3.7.

Таблица 3.6 – Содержание формальдегида в вытяжках из опытных образцов на основе ПЭВД модифицированных САСО<sub>3</sub> и ДКВ в различные модельные среды.

№	Модельная среда								
	Дистиллированная вода			Молочная кислота 0,3%			Молочная кислота 3,0%		
	D	q, мг	C, мг/дм <sup>3</sup>	D	q, мг	C, мг/дм <sup>3</sup>	D	q, мг	C, мг/дм <sup>3</sup>
1	0,0011	0,0008	0,0230	0,0029	0,0010	0,0250	0,0040	0,0008	0,0207
2	0,0009	0,0008	0,0225	0,0029	0,0010	0,0250	0,0040	0,0008	0,0207
3	0,0008	0,0008	0,0222	0,0028	0,0010	0,0247	0,0042	0,0009	0,0211
4	0,0010	0,0008	0,0227	0,0029	0,0010	0,0250	0,0042	0,0000	0,0211
5	0,0011	0,0008	0,0230	0,0027	0,0010	0,0247	0,0040	0,0008	0,0207
6	0,0012	0,0008	0,0233	0,0027	0,0010	0,0247	0,0045	0,0009	0,0218
7	0,0010	0,0008	0,0227	0,0028	0,0010	0,0248	0,0025	0,0007	0,0176
8	0,0011	0,0008	0,0230	0,0029	0,0010	0,0250	0,0018	0,0007	0,0161
9	0,0012	0,0008	0,0233	0,0025	0,0009	0,0241	0,0032	0,0008	0,0190
10	0,0012	0,0008	0,0233	0,0025	0,0009	0,0241	0,0036	0,0008	0,0199
11	0,0010	0,0008	0,0227	0,0029	0,0010	0,0250	0,0040	0,0008	0,0207

Таблица 3.7 – Содержание формальдегида в вытяжках из опытных образцов на основе ПЭВД модифицированных САСО<sub>3</sub> и ДКВ в различные модельные среды.

№	Модельная среда								
	Дистиллированная вода			Молочная кислота 0,3%			Молочная кислота 3,0%		
	D	q, мг	C, мг/дм <sup>3</sup>	D	q, мг	C, мг/дм <sup>3</sup>	D	q, мг	C, мг/дм <sup>3</sup>
12	0,0009	0,0008	0,0225	0,0025	0,0009	0,0241	0,0036	0,0008	0,0199
13	0,0010	0,0008	0,0227	0,0029	0,0010	0,0250	0,0025	0,0007	0,0176
14	0,0011	0,0008	0,0230	0,0029	0,0010	0,0250	0,0040	0,0008	0,0207
15	0,0011	0,0008	0,0230	0,0029	0,0010	0,0250	0,0045	0,0009	0,0218
16	0,0008	0,0008	0,0222	0,0028	0,0010	0,0247	0,0042	0,0009	0,0211
17	0,0012	0,0008	0,0233	0,0025	0,0009	0,0241	0,0036	0,0008	0,0199
18	0,0012	0,0008	0,0233	0,0027	0,0010	0,0247	0,0036	0,0008	0,0199
19	0,0010	0,0008	0,0227	0,0029	0,0010	0,0250	0,0040	0,0008	0,0207
20	0,0011	0,0008	0,0230	0,0028	0,0010	0,0248	0,0045	0,0009	0,0218
21	0,0012	0,0008	0,0233	0,0029	0,0010	0,0250	0,0036	0,0008	0,0199
22	0,0010	0,0008	0,0227	0,0029	0,0010	0,0250	0,0042	0,0000	0,0211

У всех образцов во всех модельных средах содержание формальдегида значительно ниже его ДКМ, составляющей 0,1 мг/л. Зависимости содержания следов формальдегида от состава наполнителя не обнаружено.

### 3.3.3. Результаты хроматографических исследований модифицированных пленок ПЭВД и ПЭНД

Как было установлено ранее, использование модификаторов, таких как стабилизаторы, наполнители ингибиторы, ускорители полимеризации пластификаторы [149–155], при производстве упаковки может не только повлиять на прочностные и эксплуатационные показатели полимеров, но и стать источником риска попадания низкомолекулярных ЛОС и тяжелых металлов. Вносимые компоненты могут быть либо токсичны, либо вступать в реакции с компонентами полимера с образованием повышенного миграционного фона, что может оказаться негативное влияние на организм человека [150–152]. Кроме того на увеличение ДКМ  $\text{мг}/\text{см}^3$  ЛОС может оказывать влияние факторов окружающей среды, а также условий эксплуатации или переработки упаковочных материалов.

В работе проводили оценку миграции ЛОС на 3 модельных средах: раствор молочной кислоты 0,3%, раствор молочной кислоты 3,0%, дистиллированная вода. Результаты проведенных исследований представлены на Рисунке 5.1 и приложении А.

Проведенные исследования показали, что наличие  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных концентрациях в полимерной основе ПЭНД и ПЭВД не приводит к инициированию сверхнормативной миграции вредных веществ в значениях, превышающих нормы (ДКМ,  $\text{мл}/\text{дм}^3$ ), что соответствует требованиям ТР ТС 005/2011.

Рассмотрение полученных результатов свидетельствует о наличии неидентифицированных летучих соединений в исследованных образцах, однако, их суммарное количество мало и негативно не влияет на безопасность полученной упаковочной пленки. При этом, отмечено, что характер пиков, их интенсивность и время удерживания зависит от вида образца и типа модельной среды. Полученные данные корреспондируют с результатами органолептической оценки, показавшей отсутствие сверхнормативного запаха водных вытяжек и свидетельствуют об отсутствии деструктивных процессов в разработанных полимерных материалах. Результаты определения летучих органических соединений из образцов приведены на Рисунках 3.28 – 3.29

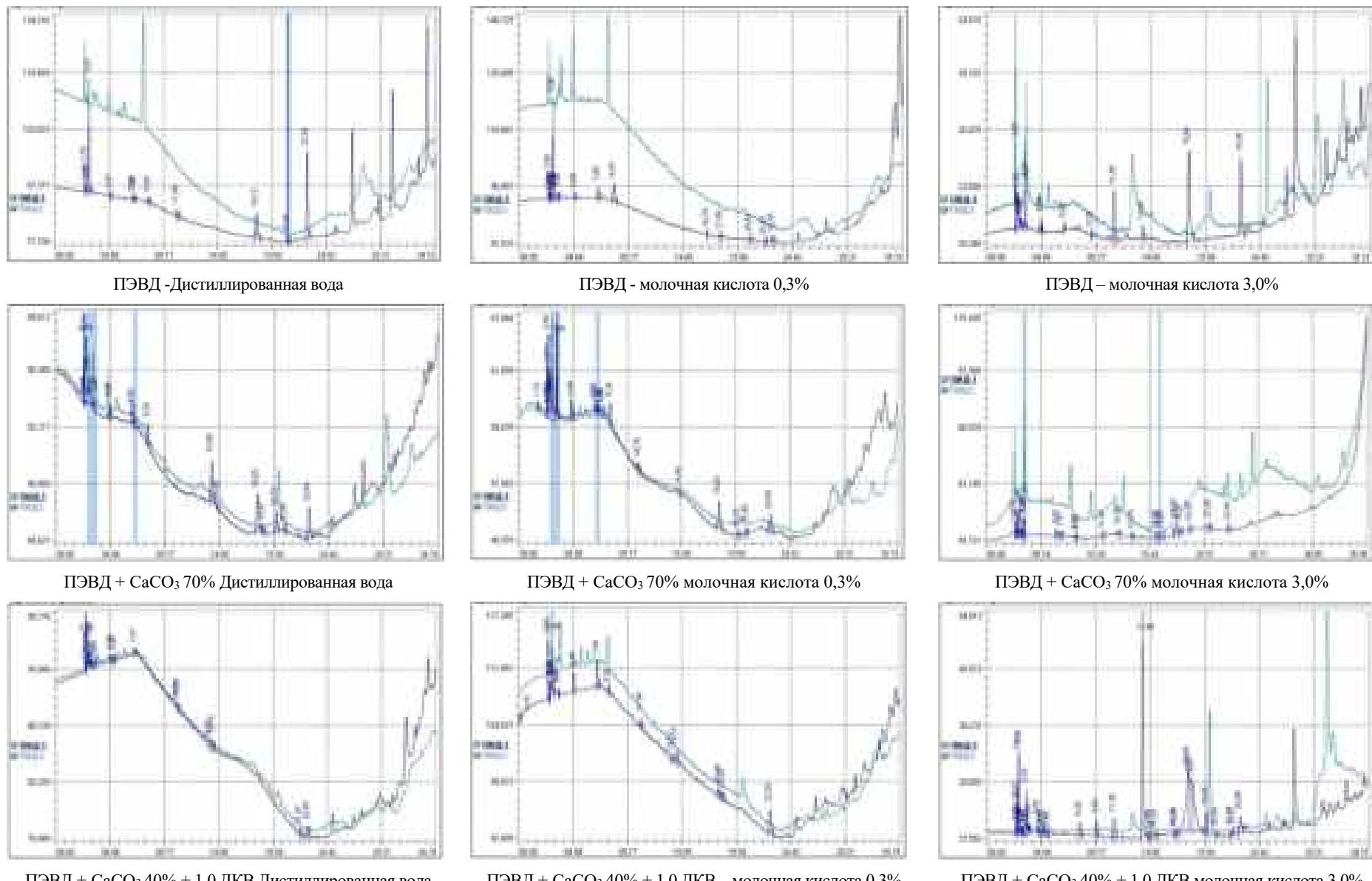


Рисунок 3.28 – Хроматограммы вытяжек из образцов модифицированной ПЭВД пленки с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ

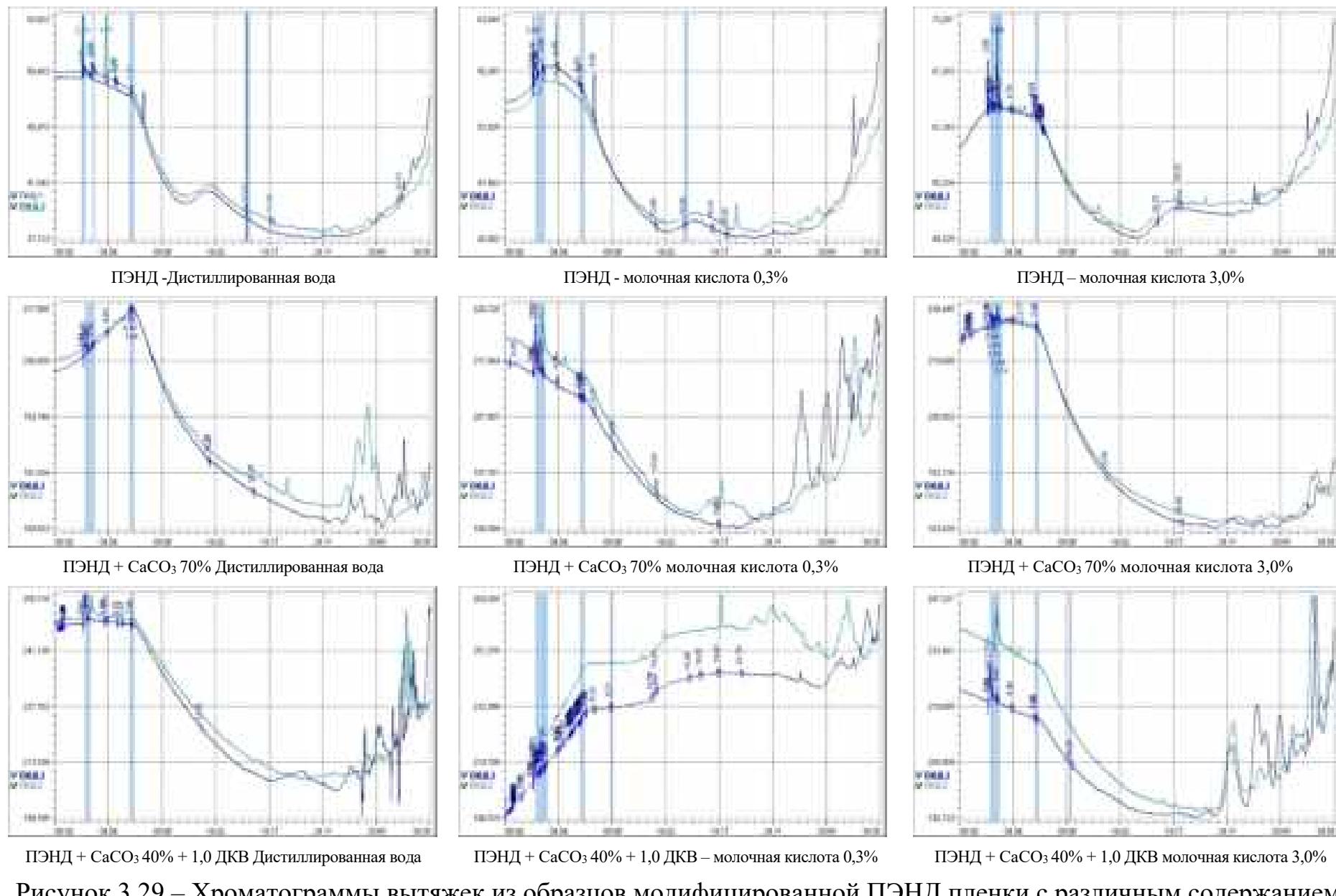


Рисунок 3.29 – Хроматограммы вытяжек из образцов модифицированной ПЭНД пленки с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ

Представляло интерес исследование миграции металлов, как возможных загрязнителей  $\text{CaCO}_3$  и остатков катализаторов полимеризации полимерной основы из ПЭВД и ПЭНД. Результаты представлены в Таблице 3.8 и 3.9.

Таблица 3.8 – Содержание металлов в ПЭВД пленке, наполненной  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных модельных средах.

№ образца	Дистиллированная вода			Молочная кислота 0,3%			Молочная кислота 3,0%		
	AL, мг/дм <sup>3</sup>	Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Cd, мг/дм <sup>3</sup>	AL, мг/дм <sup>3</sup>	Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Cd, мг/дм <sup>3</sup>	AL, мг/дм <sup>3</sup>	Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Cd, мг/дм <sup>3</sup>
1	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
2	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
3	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
4	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,015	Менее 0,005	Менее 0,003	0,014	Менее 0,005	Менее 0,003
5	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,013	Менее 0,005	Менее 0,003	0,012	Менее 0,005	Менее 0,003
6	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
7	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
8	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
9	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
10	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
11	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003

Таблица 3.9 – Содержание металлов в ПЭНД пленке, наполненной  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных модельных средах

№ образца	Дистиллированная вода			Молочная кислота 0,3%			Молочная кислота 3,0%		
	AL, мг/дм <sup>3</sup>	Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Cd, мг/дм <sup>3</sup>	AL, мг/дм <sup>3</sup>	Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Cd, мг/дм <sup>3</sup>	AL, мг/дм <sup>3</sup>	Zn, мг/дм <sup>3</sup>	Cd, мг/дм <sup>3</sup>
1	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
2	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,017	Менее 0,005	Менее 0,003
3	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,018	Менее 0,005	Менее 0,003
4	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,011	Менее 0,005	Менее 0,003	0,020	Менее 0,005	Менее 0,003
5	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,014	Менее 0,005	Менее 0,003	0,021	Менее 0,005	Менее 0,003
6	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
7	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,018	Менее 0,005	Менее 0,003	0,025	Менее 0,005	Менее 0,003
8	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
9	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,022	Менее 0,005	Менее 0,003
10	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,017	Менее 0,005	Менее 0,003	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003
11	Менее 0,01	Менее 0,005	Менее 0,003	0,020	Менее 0,005	Менее 0,003	0,019	Менее 0,005	Менее 0,003

Полученные результаты показали отсутствие миграции исследуемых металлов в независимости от полимерной основы и модификаторов, с максимальным процентом внесения (70%).

Проведенные комплексные исследования визуальной оценки, а также органолептических и санитарно-химических и показателей разработанных модифицированных пленок на основе ПЭВД и ПЭНД с  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ показали их полное соответствие требованиям технического регламента ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки».

### **3.4. Изучение особенностей хранения сливочного масла и оценка прочностных характеристик разработанных пленок после контакта с упакованным продуктом**

Проведены исследования по оценке хранимоспособности масла сливочного с массовой долей жира 82,5%, упакованного в модифицированную ПЭНД пленку с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ, а также проведены исследования самого полимерного материала после его хранения с упакованным продуктом.

#### **3.4.1. Исследование сохранности сливочного масла, упакованного в антиоксидантную пленку, модифицированную $\text{CaCO}_3$ и ДКВ**

Образцы сливочного масла были упакованы в лабораторных условиях в стерильном боксе и хранились в условиях бытового холодильника. В течение всего эксперимента контролировали изменение органолептических показателей, физико-химических показатели (Титруемая кислотность плазмы, термоустойчивость), показатели окислительной порчи (перекисное число, выделенного из продукта жира, и кислотное число жировой фазы) и микробиологические показатели. Оценка органолептических показателей масла сливочного с массовой долей жира 82,5% была оценена по изменению консистенции и внешнего вида, вкуса и запаха, цвета. Показано, что на протяжении всего срока хранения изменения вкуса и запаха образцов упакованного масла в ПЭНД пленку с модификатором  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных концентрациях не наблюдалось. После 90 суток хранения на

поверхности образцов масла в упаковке без модификатора обнаружены изменения внешнего вида и цвета. На поверхности заметны незначительные очаги слегка темного «штаффа».

У образцов масла, упакованного в ПЭНД пленку с содержанием  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в выбранных концентрациях визуальные изменения связанные с окислением поверхности обнаружены после 130 суток хранения для упаковки с содержанием ДКВ 0,5% и после 180 суток хранения для упаковки с содержанием ДКВ 1,0%. Изменения физико-химических показателей масла сливочного несоленого с массовой долей жира 82,5% представлены на Рисунках 3.30 и в приложении В.

Анализ полученных результатов показал, что на протяжении всего срока хранения у всего образцово масла сливочного в независимости от состава модифицированной упаковки не наблюдалось изменения физико-химических показателей. Термоустойчивость не изменяется, а значения титруемой кислотности плазмы изменяются в пределах погрешности.

В рамках проведения исследований изменения показателей окислительной порчи, анализ изменения перекисного числа выделенного из продукта жира, в масле, упакованном в модельные образцы пленок, модифицированных  $\text{CaCO}_3$  показал увеличение значений в 4,2 – 4,9 раза по сравнению с контролем к концу срока хранения в зависимости от глубины наполнения минеральным наполнителем. При введении ДКВ, наблюдается увеличение показателя в 3,95 раза.

Увеличение значения кислотного числа к концу срока хранения масла, упакованного в ПЭНД пленку с составляет 37,9-38,5% по сравнению с фоновым значением в независимости от процента введения  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ.

Полученные сравнительные данные свидетельствуют о том, что внесение ДКВ в концентрации до 1,0% сдерживает увеличение перекисного числа, выделенного из продукта жира на 11,1% к концу срока хранения, в сравнении с ПЭНД пленкой с внесенным  $\text{CaCO}_3$  без антиоксидантной добавки.

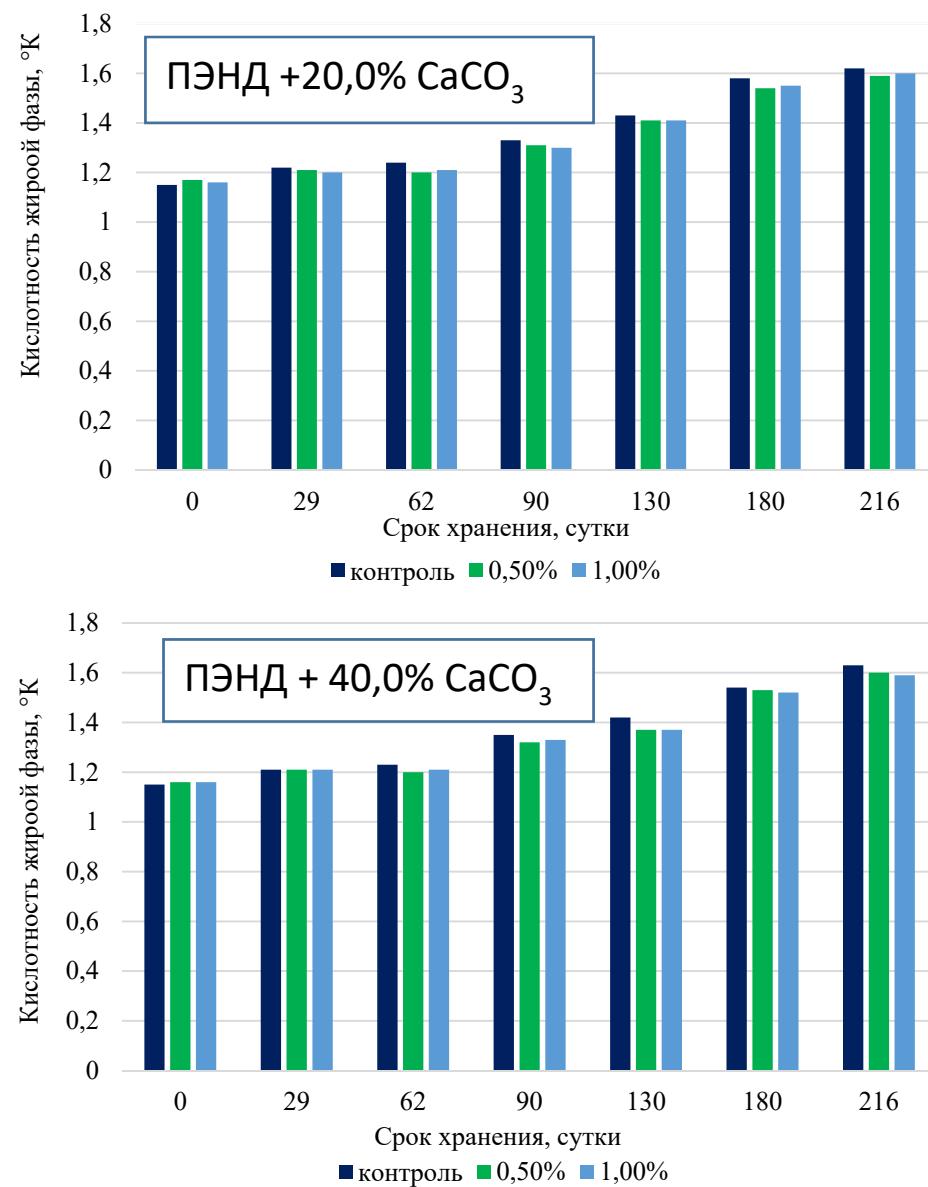
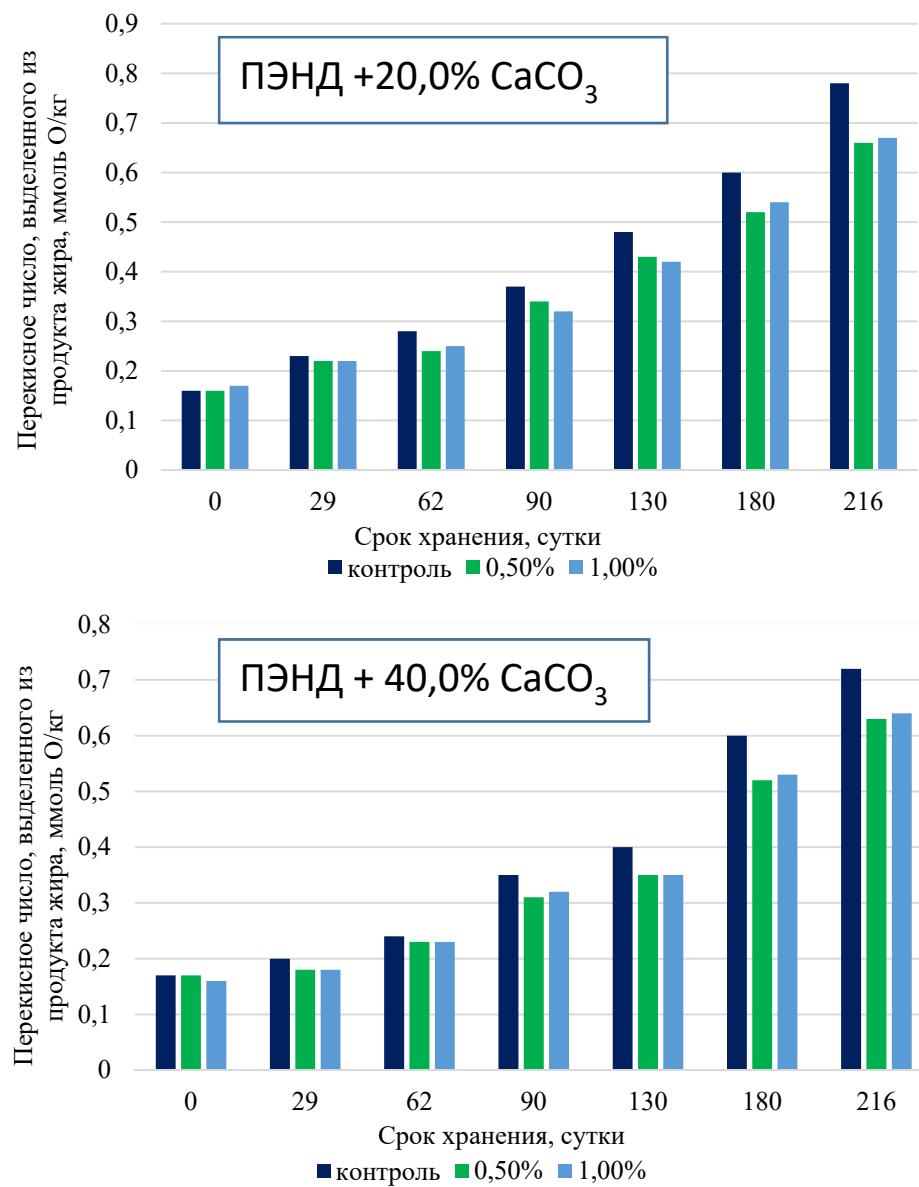


Рисунок 3.30 – Изучение особенностей хранения масла сливочного 82,5% жира в ПЭНД пленке с ДКВ

Анализ микробиологических показателей всех упакованных образцов масла сливочного с массовой долей жира 82,5% показал полное соответствие требованиям ТР ТС 033/2013 «О безопасности молочной продукции» на конце срока хранения: общее количество микроорганизмов находилось в пределах 2,0-6,3\*10<sup>3</sup>; бактерии группы кишечной палочки не обнаружены в 0,01-1,0г; *S.aureus* не обнаружены в 0,1-1,0г; содержание дрожжей и плесневых грибов находилось в пределах 1,0-3,0\*10<sup>1</sup>.

Таким образом можно сделать вывод, что ДКВ оказывает влияние на уменьшение перекисного числа, выделенного из продукта жира и на органолептические характеристики, в частности изменение внешнего вида и цвета расфасованного сливочного масла с массовой долей жира 82,5%, что является хорошими предпосылками для применения разработанных модифицированных упаковочных материалов в качестве антиоксидантной упаковки, содержащей протекание окислительных процессов.

#### **3.4.2. Исследование изменения физико-механических свойств модифицированной ПЭНД пленки после хранения в ней сливочного масла**

При выборе полимерных материалов для упаковывания продуктов питания нужно рассматривать не только вопросы ее качества и безопасности, но и учитывать тот факт, что молочная продукция в некоторых случаях может выступать как агрессивная среда для некоторых видов упаковочных материалов. Это особенно актуально для полимерных модифицированных материалов с функциональными свойствами.

В работе представлял интерес изучить влияние упакованного сливочного масла с массовой долей жира 82,5%, а точнее его физико-химических характеристик, на полимерную ПЭНД пленку, модифицированную  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных концентрациях на изменение  $\sigma$  и  $\varepsilon$ . Измерения проводили параллельно с испытаниями масла сливочного. Результаты проведенных исследований представлены на Рисунке 3.31

Анализ полученных данных показывает, что изменения  $\sigma$  при разрыве модифицированного материала к концу срока хранения с продуктом изменяется на 4,0% в продольном направлении и на 6,0% в поперечном направлении в зависимости от глубины наполнения.

Изменение  $\epsilon$  изменяется по отношению к контрольному образцу до хранения изменяется не более чем на 8,0%.

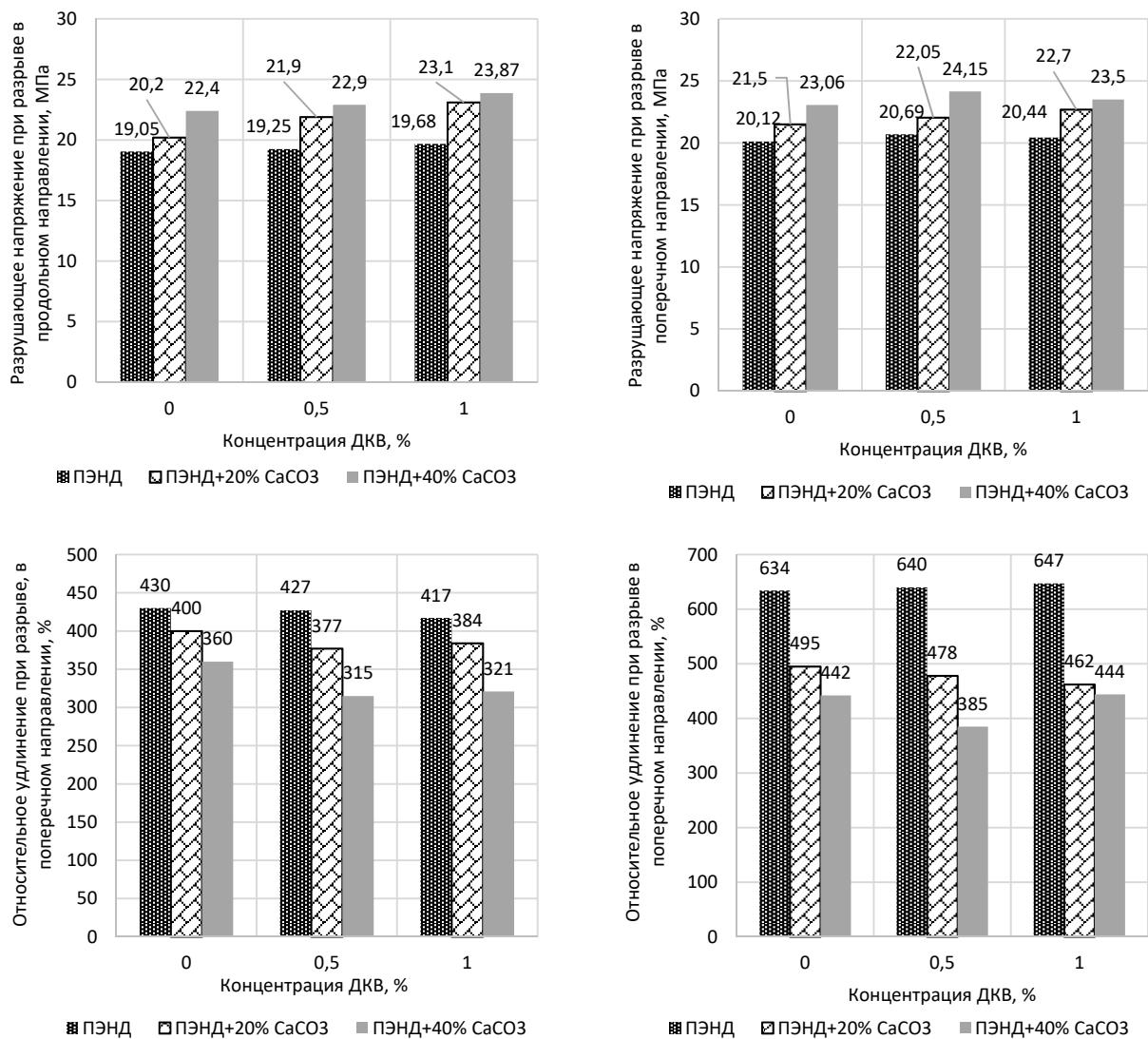


Рисунок 3.31 – Изменение  $\sigma$  и  $\epsilon$  модифицированных ПЭНД и ПЭВД пленок с ДКВ и  $\text{CaCO}_3$  в различных концентрациях после хранения в них масла сливочного 82,5% жира

Изменения прочностных характеристик могут связаны с особенностью свойств входящих в состав компонентов: ПЭНД,  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ имеют различную структуру. Полученные результаты подтверждаются контрольными испытаниями упаковки без контакта с продуктом.

### **3.5. Практическая реализация результатов исследований**

#### **3.5.1. Разработка универсального алгоритма получения модифицированной антиоксидантной пленки на основе ПЭВД и ПЭНД для молочной продукции**

Разработка технологии создания модифицированного материала состояла из следующих основных этапов:

- определение принципиальной возможности создания полимерной упаковки модифицированной антиоксидантной упаковки на основе ПЭВД и ПЭНД с  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ;
- выпуск суперконцентрата на основе ДКВ;
- выпуск опытных образцов полимерной упаковки.

*Определение принципиальной возможности создания полимерной упаковки, модифицированной природными антимикробными и антиоксидантными компонентами.*

Модификация полимерных материалов, как правило, осуществляется за счет введения низкомолекулярных компонентов, что в ряде случаев вызывает определенные технологические трудности. Они зачастую обусловлены разнородностью вводимых компонентов и несовместимостью температурных режимов переработки они должны быть близки друг к другу для избегания деструкции одного их компонентов [156,157] [158,159].

По своим физико-химическим показателям  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ подходят для использования в качестве модификаторов при изготовлении полимерных пленок на основе ПЭВД и ПЭНД методом экструзии. Для более равномерного распределения компонентов в массе полиэтилена введение компонентов осуществляли с использованием суперконцентрата.

ДКВ – органический компонент бледно-желтого цвета, с небольшим древесным запахом. Содержание влаги в ДКВ как правило составляет не более 10%. Он хорошо растворим в водно-спиртовых средах, спиртах. ДКВ хорошо растворим в водно-спиртовых растворах, в этил ацетате и практически

нерасторим в воде и неполярных растворителях (гексане, хлороформе и пр.). [126,160,161].

Для устойчивого антиоксидантного эффекта концентрация должна составлять 88-99%, остальные компоненты – флавоноиды. [162].

#### *Выпуск суперконцентрата*

Изготовление СПК осуществлялось последовательностью трех базовых операций:

- подготовка основы ПЭНД и ПЭВД матрицы;
- внесение ДКВ в полимерную матрицу;
- производство гранул СПК.

При высоких температурах переработки полимерная основа может быть подвержена термоокислительной деструкции, поэтому в расплав ПЭ матрице были добавлены термостабилизаторы.

Температура плавления ДКВ составляет 224-230 °C, а CaCO<sub>3</sub> – более 600 °C.

При изготовлении суперконцентрата использовался экструдер с 10 зонами обогрева и охлаждением стренг в водяной ванне. Температурный диапазон составлял в зависимости от зоны – 160-185°C.

Для отработки технологии получения высоконаполненных образцов ПЭНД и ПЭВД пленок и для удобства расчета процентного содержания вносимых компонентов в полученных пленках было выпущено 2 суперконцентрата содержанием ДКВ 20,0% и CaCO<sub>3</sub> – 80,0% (Рисунок 3.32). Размер гранул после охлаждения и нарезки составляет 3-5 мм.



Рисунок 3.32 – Внешний вид гранул суперконцентрата

### *Выпуск опытных образцов*

В рамках отработки технологии получения пленок были получены образцы полимерных материалов на основе ПЭНД марки 15803-020 и ПЭВД марки 726-73 с введением  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ. Внешний вид образцов представлен на Рисунке 3.33.



Рисунок 3.33. – Внешний вид образцов ПЭНД и ПЭВД пленок с  $\text{CaCO}_3$  с концентрацией 20,0% и 40% и ДКВ с концентрацией 0,5% и 1,0%

Ширина рукава полученной пленки составила  $150 \pm 5$  мм, толщина пленки  $40 \pm 5$  мкм.

Используемые марки полиэтилена – «пищевые» и разрешены для контакта с пищевыми продуктами. Технологический процесс получения пленки стабилен. При производстве пленки не наблюдались посторонние нехарактерные запахи.

*Принципиальная схема производства разработанных модифицированных пленок*

Принципиальная схема производства в виде алгоритма представлена на Рисунке 3.34



Рисунок 3.34 – Алгоритм получения ПЭВД и ПЭНД пленок, модифицированных CaCO<sub>3</sub> и ДКВ

Разработанный алгоритм основан на классическом способе производства полимерных материалов методом экструзии с использованием методологии совмещения в расплаве модификаторов различной природы и синтетической основы ПЭНД и ПЭВД.

Предлагаемая схема производства пленочных и формованных изделий основана на методе экструзии с дальнейшим формированием изделия через формующее устройство в виде экструзионной головки.

Схема производства состоит из следующих основных базовых операций:

*Входной контроль, приемка и оценка качества базового сырья*

На данном этапе проводится оценка внешнего вида используемых сырьевых гранул. Проводится визуальная оценка их внешнего вида, в том числе наличие инородных примесей. Затем идет формирование полимерной композиции на базе

ПЭНД или ПЭВД с добавлением разработанного СК на основе CaCO<sub>3</sub> и ДКВ путем использования пневмосметистеля или механически.

*Изготовление модифицированной пленки*

Подготовленная масса расплавляется в экструдере, перемеривается и подается на экструзионную формующую головку, затем смесь выдавливается в виде трубки, в которую подается воздух под давлением и формируется пузырь.

*Охлаждение пленочного материала*

Полученный рукав быстро охлаждают холодным воздухом до 25°C, после чего рукав складывается и наматывается на шпулю. Скорость намотки 150 мм/мин.

*Контроль качества полученных модифицированных материалов.*

При изготовлении модифицированных пленок на основе ПЭНД и ПЭВД производится контроль показателей качества и безопасности по основным группам:

- оценка внешнего вида; толщина, ширина;
- физико-механические показатели: прочность при разрыве, относительное удлинение при разрыве;
- физико-химические показатели: химическая стойкость, стойкость к горячей воде и пр.
- оценка показателей безопасности: контроль миграции ЛОС.

По уровню органолептических показателей, а также по интенсивности миграции ЛОС, в модельные среды имитирующие молочные продукты, все разработанные образцы модифицированных пленок на основе ПЭВД и ПЭНД модифицированные CaCO<sub>3</sub> и ДКВ должны соответствовать требованиям ТР ТС 005/2011 приложение 1 и 1.1.

В результате проведенных исследований разработаны и утверждены технические условия, техническая инструкция и стандарты организации:

СТО 00419785-086-2025 – Пленка полиэтиленовая высоконаполненная антиоксидантная;

Сканы титульных листов разработанных документов представлены в Приложении Г.

### 3.5.2. Расчет экономической эффективности

На заключительном этапе работы проведен предварительный экономический расчет предлагаемой к реализации научной разработки: пленки ПЭНД и ПЭВД модифицированной СaCO<sub>3</sub> и ДКВ.

Выходные данные для расчета: производительность экструзионной линии 120 кг/час, условия работы 1 смена 8 часов в день, объем переработки составит 700 тонн в год.

В таблице 3.10 представлены данные о структуре себестоимости пленки ПЭНД модифицированной СaCO<sub>3</sub> и ДКВ в концентрации 0,5% на 1 тонну готовой продукции.

Технико-экономические показатели производства модифицированных пленок представлены в таблице 3.11.

Таблица 3.10. – Себестоимость готовой пленки с учетом затрат на ее производство в пересчете на 1 тонну.

Показатель	Затраты на производство: Пленка ПЭНД+ 20% СaCO <sub>3</sub> + ДКВ 0,5%
Сырье и материалы	340000
Расход энергии	165000
Зарплата и соотчисления	177000
Подготовка и запуск производства	29500
Эксплуатация и содержание оборудования	66000
Цеховые расходы	59000
Общепроизводственные расходы	104000
Прочие производственные расходы	14500
Накладные расходы	18800
Итого	973800

Расчет технико-экономических показателей производили по формулам:

$$K_{уд} = \frac{K}{V_{год}}$$

$$Pr = (P - P_c) \times V_{год}$$

$$Pr_{уд} = \frac{Pr}{V_{год}}$$

$$R_{\text{пр-ва}} = \frac{Pr}{K} \times 100$$

$$Pb = \frac{K}{Pr}$$

Где:

$V_{\text{год}}$  – объем годового выпуска пленки, т;

$P$  – стоимость пленки, руб./т;

$P_c$  – себестоимость пленки, руб./т;

$K$  – капитальные затраты, млн. руб

$K_{\text{уд}}$  – удельные капитальные затраты руб./т;

$Pr$  – прибыль годовая млн. руб.;

$Pr_{\text{уд}}$  – прибыль удельная, млн. руб./т;

$R_{\text{пр-ва}}$  – рентабельность производства, %;

$Pb$  – срок окупаемости, лет

Таблица 3.11 – Технико-экономические показатели производства.

Показатель	Затраты на производство: Пленка ПЭНД+ 20% СаСО <sub>3</sub> + ДКВ 0,5%
Объем годового выпуска, т	750,0
Капитальные затраты, млн руб.	200,0
Удельные капитальные затраты, млн. руб. / т	0,267
Стоимость пленки руб./т	300000
Себестоимость пленки руб./т	130000
Годовая прибыль млн. руб.	165,0
Удельная прибыль, млн. руб.	0,22
Рентабельность производства, %	75,0
Срок окупаемости, лет.	1,2

Анализ проведенного расчета производства модифицированных ПЭНД пленок СаСО<sub>3</sub> и ДКВ, свидетельствует о высокой рентабельности производства и о коротком сроке окупаемости, что является хорошими предпосылками для их дальнейшей промышленной реализации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований позволили создать модифицированный упаковочный материал с антиоксидантными свойствами для молочной продукции на основе полиэтилена, карбоната кальция и дигидрокверцетина, промышленное использование которого способствует решению проблем обеспечения сохранения качества и безопасности упакованной продукции.

1. Проведен анализ научно-технической информации существующих модифицирующих компонентов в контексте возможности их использования в качестве сырья при получении полимерной упаковки для пищевых контактирующих с продуктами питания. Показано, что на рынке существует большое количество органических и неорганических компонентов которые потенциально можно использовать для модификации полимеров. Однако использование модификаторов для пищевой упаковки резко ограничено их токсичностью и физико-химическими показателями.

2. Разработаны синтетические полимерные материалы на основе полиолефинов, модифицированных  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных концентрациях с применением методологии совмещения в расплаве. Были получены опытные образцы полимерных пленок на базе ПЭВД и ПЭНД марок 15803-20 и 276-73 модифицированных  $\text{CaCO}_3$  в концентрации 20,0%, 40,0% 50,0% 70,0%, органическим модификатором на основе ДКВ в концентрации 0,5% и 1,0% а также их комбинаций.

3. Проведенные исследования физико-механических показателей образцов наполненной ПЭВД пленки  $\text{CaCO}_3$  показали, что значение  $\sigma$  в продольном и поперечном направлении до 40% наполнения находится на одном уровне с контролем, затем, повышается, а к 70% наполнения, снижается до исходного уровня. Динамика изменения  $\varepsilon$  показала, что очевидные изменения наблюдаются при достижении концентрации 40% и дальнейшем ее повышении пленка теряет эластичность. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для обеспечения лучших прочностных показателей упаковочного материала, можно

рекомендовать уровень наполнения не более 40,0%. Рассмотрение данных по прочности сварных швов показывает весьма незначительное изменение  $\sigma$  в изучаемом диапазоне концентраций наполнителя, что свидетельствует о способности всех исследованных образцов к термосвариванию и образованию прочных швов.

Показано, что при введении ДКВ в концентрации до 1,0% в полимерную основу ПЭВД с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  значения  $\sigma$  увеличиваются на 8,0% в продольном направлении и до 6,5% в поперечном направлении.  $\varepsilon$  образцов также практически не изменяется. Разница значений по сравнению с ненаполненной пленкой составляют не более 5,0%

Проведенные физико-механические исследования образцов на основе ПЭНД также свидетельствуют об изменении  $\sigma$ . При введении ДКВ в концентрации до 1,0% в полимерную основу с различным содержанием  $\text{CaCO}_3$  значения  $\sigma$  увеличиваются до 6,0% в продольном направлении и до 3,3% в поперечном направлении. Следует так же отметить, что высоконаполненные пленки по сравнению с базовой не модифицированной основой ПЭНД обладают более высокими значениями  $\sigma$ , в зависимости от глубины наполнения значения увеличиваются на 17,8% -20,6% в продольном, и 13,1% - 21,0% в поперечном направлении. Относительное удлинение пленок на основе ПЭНД изменяются более существенно по сравнению с ПЭВД. Разница значений по сравнению с ненаполненной пленкой при наполнении 40,0%  $\text{CaCO}_3$  составляет 29,2 - 30,6% в продольном направлении и поперечном направлении соответственно. В зависимости от введения ДКВ показатели уменьшаются не более чем на 10,0%. Прочность сварных соединений пленки на основе ПЭВД зависимости от глубины наполнения минеральными компонентами до 40,0% уменьшается на 18,0 – 60,0%, а от введения ДКВ до 1,0% изменение составляет не более 6,0% по отношению к контрольной пленки без антиоксидантной добавки. У образцов на основе ПЭНД зависимости от глубины наполнения  $\text{CaCO}_3$  до 40,0% уменьшается на 16,7 – 18,0%, а от введения ДКВ до 1,0% изменение составляет не более 10,0% по отношению к контрольной пленке без антиоксидантной добавки.

Исследования изменения краевого угла смачивания показали, что на существенное изменение адгезионных свойств поверхности оказывает влияние концентрация внесенного  $\text{CaCO}_3$ . При этом сами значения показателей варьируются в диапазоне: 84 - 88 градусов для не модифицированной полиэтиленовой пленки; 90 – 100 градусов для пленки с 20,0% содержанием  $\text{CaCO}_3$  и более 100 градусов для пленки с содержанием 40,0% минерального наполнителя.

Анализ снимков поверхности (СЭМ) высоконаполненных пленок с ДКВ, показал, визуальное присутствие его частиц на поверхности пленок, что в свою очередь может оказать высокий антиоксидантный эффект на поверхности контакта пленки с молочной продукции. Кроме того, диффузия частиц ДКВ происходит как на внешнюю, так и на внутреннюю сторону полимерной пленки, тем самым потенциально может улучшить ее адгезионные свойства.

По результатам проведенного АСМ анализа можно констатировать, что введение  $\text{CaCO}_3$  в различных концентрациях влияет на шероховатость и неоднородность поверхности разработанных материалов, при этом введение ДКВ сглаживает шероховатость, делая поверхность более однородной.

Исследование ИК спектров разработанных материалов показало, что введение  $\text{CaCO}_3$  оказывает влияние на изменение базовой линии спектра полиэтилена, высота пиков уменьшается в зависимости от введенной концентрации. Введение ДКВ в меньшей степени оказывают влияние на изменение спектра, ввиду небольшой концентрации введения, однако заметно смещение некоторых пиков в диапазоне с 2918 до 2916  $\text{cm}^{-1}$  что может быть связано с появлением новых C-C и  $\text{CH}_2$ .

4. Проведенная органолептическая оценка образцов показала их соответствие предъявляемым требованиям, тем не менее, при температуре 60°C наблюдаются критические значения показателя у трех образцов, содержащих ДКВ, что свидетельствует о том, что использование модифицированной упаковки с данным компонентом ограничено его концентрацией в массе и температурой эксплуатации готовых упаковочных изделий. Содержание формальдегида во всех исследованных образцах значительно ниже его ДКМ, однако, наличие следов вещества в водных

вытяжках свидетельствует о слабом, но протекании процессов термоокислительной деструкции исследованных материалов. Результаты комплексных санитарно-химических исследований показывают, что миграция формальдегида и других ЛОС в модельные среды на основе дистиллированной воды, раствора молочной кислоты 0,3% и 3,0% не превышает допустимых значений, установленных в требованиях приложения 1 Технического регламента таможенного союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки». Хроматографический анализ летучих соединений из образцов наполненных модифицированных пленок подтвердил наличие неидентифицированных летучих соединений в исследованных образцах, однако, их суммарное количество мало и негативно не влияет на безопасность полученной упаковочной пленки. При этом, отмечено, что характер пиков, их интенсивность и время удерживания зависит от вида образца и типа используемой модельной среды. Полученные данные корреспондируют с результатами оценки запаха водных вытяжек из образцов. Исследования показали отсутствие миграции металлов из образцов пленочного материала, наполненного карбонатом кальция.

5. Показано, что разработанная ПЭНД упаковка, модифицированная  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в концентрации 0,5 и 1,0% не оказывает негативного влияния на упакованное сливочное масло с массовой долей жира 82,5%. Отмечено, что протяжении всего срока изменения вкуса и запаха образцов упакованного масла в ПЭНД пленку с модификатором  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных концентрациях не наблюдалось. После 90 суток хранения на поверхности образцов масла в упаковке без модификатора обнаружены изменения внешнего вида и цвета. На поверхности заметны незначительные очаги слегка темного «штаффа». У образцов масла, упакованного в ПЭНД пленку с содержанием  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в выбранных концентрациях визуальные изменения связанные с окислением поверхности обнаружены после 130 суток хранения для упаковки с содержанием ДКВ 0,5% и после 180 суток хранения для упаковки с содержанием ДКВ 1,0%.

Изменения кислотного числа во всех образцах масла упакованного в ПЭНД пленку, модифицированную  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ не обнаружены.

Изменения показателей окислительной порчи в упакованных образцах изменяются характерно для сливочного масла.

Таким образом можно сделать вывод что ДКВ оказывает влияние на уменьшение перекисного числа, выделенного из продукта жира и на органолептические характеристики, в частности изменение внешнего вида и цвета расфасованного сливочного масла с массовой долей жира 82,5%, что является хорошими предпосылками для применения разработанных модифицированных упаковочных материалов в качестве антиоксидантной упаковки, сдерживающей протекание окислительных процессов.

6. В результате проведенных исследований разработана технология, предложен универсальный алгоритм технологических процессов; разработаны и утверждены стандарт организации: СТО 00419785-086-2025 «Пленка полиэтиленовая высоконаполненная антиоксидантная» Скан титульного листа представлен в Приложении Г. Акты проведенной промышленной апробации представлены в Приложениях Д.

## Литература

1. Plastic European report «Plastic – the Facts 2022» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS\\_V7-Tue\\_19-10-1.pdf](https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/10/PE-PLASTICS-THE-FACTS_V7-Tue_19-10-1.pdf).
2. Global plastics production forecast 2025-2050| Statista [Electronic resource]. URL: <https://www.statista.com/statistics/664906/plastics-production-volume-forecast-worldwide/> (accessed: 12.05.2025).
3. Katz H.S., Mileski J. V. Handbook Of Fillers For Plastics. Springer, 1987.
4. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткарова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. № 5-1. С. 245-256;
5. Рынок литейных полимеров по типам, материалам, конечным пользователям и регионам | Рынки и рынки [Electronic resource]. URL: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/cast-polymers-market-127257947.html> (accessed: 12.05.2025).
6. Leblanc J.L. Filled Polymers: Science and Industrial Applications. CRC Press, 2009.
7. Перфилов В. А. Строительное материаловедение. Технология конструкционных материалов учебное пособие, [для студентов 2 курса направлений “Строительство”, “Технологические машины и оборудование”, “Теплоэнергетика и теплотехника” всех форм обучения] / В. А. .
8. Сокольская М.К., Колосова А.С., Виткарова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. № 10-2. С. 290-295.
9. Галимов Э.Р. Материаловедение для автомобилистов: учебное пособие / Э.Р. Галимов, Л.В. Тарасенко, М.В. Унчикова, А.Л. Абдуллин. – Казань: Изд-во КНИТУКАИ, 2012. – 457 с.
10. Беляев Л. Современные подшипники скольжения на основе фурановых полимеров / Л. Беляев, Ю. Александрова, В. Александров // В мире

оборудования. – 2007. – № 3. – С. 24–26.

11. Чухланов В.Ю. Применение синтактных пенопластов с кремнийорганическими связующими в строительстве / В.Ю. Чухланов, А.Н. Алексеенко // Строительные материалы. – 2001. – № 6. – С. 26–27.
12. О полиэфирных смолах [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.composite.ru/materialy1/smoly\\_poliefirnye/smoly\\_term/](http://www.composite.ru/materialy1/smoly_poliefirnye/smoly_term/).
13. Производство изделий из полимерных материалов: учеб. пособие / В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 464 с.
14. Брацыхин Е.А. Технология пластических масс: учеб. пособие для техникумов / Е.А. Брацыхин, Э.С. Шульгина. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 328 с.
15. Торлова А.С., Виткарова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол // Научное обозрение. Технические науки. 2017. № 2. С. 96-114;
16. Shrivastava A. Introduction to Plastics Engineering. William Andrew, 2018.
17. Ceresana «Market Study: Fillers» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.tpe-forum.de/ceresana-study-on-the-european-market-for-filters/>.
18. Рынок карбоната кальция-Размер, доля, тенденции и рост [Electronic resource]. URL: <https://www.mordorintelligence.com/ru/industry-reports/calcium-carbonate-market> (accessed: 12.05.2025).
19. Михайлова Е. А. Применение химически осажденного карбоната кальция и перспективные методы его получения / Е. А. Михайлова, Н. Б. Маркова, С. И. Авина, И. В Багрова // Environmental Science. – 2013.
20. Официальный сайт компании «LyondellBasell» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.lyondellbasell.com/>.
21. Официальный сайт компании «BASF» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bASF.com/global/en.html>.
22. Официальный сайт компании «SABIC» [Электронный ресурс]. – Режим

доступа: <https://www.sabic.com/en>.

23. Официальный сайт компании «Dow» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.dow.com/en-us.html>.
24. Нильссон, П. Компания Ecolean - быть всегда на один шаг впереди / П. Нильссон, С. Сиротин // Молочная промышленность. – 2012. – № 6. – С. 37. – EDN OZCUHV.
25. Мамедов В. И., Мустафаев М. Р., Халилов Б. М. Функции упаковки и их взаимозависимость //Проблемы науки. – 2021. – №. 3 (62). – С. 82-85.
26. Скиба Т. В. Современные тенденции развития мировой упаковочной индустрии //Проблемы науки. – 2020. – №. 6 (54). – С. 100-102.
27. Технический регламент Таможенного Союза 005/2011 «О безопасности упаковки» от 16.08.2011 №796 (ред. от 18.10.2016).
28. Федотова О. Б. Упаковочные материалы для творога // Молочная промышленность. – 2012. – №. 7. – С. 38-39.
29. Блинников Д. Аналитика российского рынка молочной продукции: что происходит в 2021 году [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://b2b.trade/blog/analitika-rynska-molochnoj-produkciyi-cto-proishodit-v-2021-godu/>.
30. Федотова О. Б. Влияние состава упаковочных материалов на органолептические свойства и хранимоспособность молочных продуктов // Молочная промышленность. – 2016. – №. 6. – С. 7-9.
31. Абросимова, С. В. Упаковка как инструмент в обеспечении качества и безопасности молочной продукции / С. В. Абросимова // Переработка молока. – 2013. – № 1(159). – С. 14-17.
32. Мамукова, А. Т. Тара и упаковка молочных продуктов / А. Т. Мамукова, М. Р. Кочисова // Научное обеспечение сельского хозяйства горных и предгорных территорий : Материалы всероссийской студенческой научно-практической конференции, Владикавказ, 25–27 ноября.
33. Kontominas M. Effects of packaging on milk quality and safety // Improving the Safety and Quality of Milk. Elsevier, 2010. Р. 136–158.

34. Дьяконова К. Е., Куренщиков А. В. Современные материалы для упаковки молока // Оригинальные исследования (ОРИС) – 2022. – № 11. – 239-243 с.
35. Федотова О. Б. Влияние состава упаковочных материалов на органолептические свойства и хранимоспособность молочных продуктов // Молочная промышленность. – 2016. – №. 6. – С. 7-9.
36. Федотова О. Б. Роль современной упаковки в обеспечении устойчивости в хранении молочной продукции // Инновационные технологии обработки и хранения сельскохозяйственного сырья и пищевых продуктов. – 2020. – С. 381-387.
37. Федотова О. Б., Мяленко Д. М. О новых свойствах упаковки для молока и молочных продуктов // Молочная промышленность. – 2009. – №. 6. – С. 18.
38. Федотова О. Б., Аман Н. Ю. Основные факторы, влияющие на качество и безопасность упаковочных материалов для молочных продуктов // Пищевая промышленность. – 2005. – №. 7. – С. 16-17.
39. Фильчакова С. А. Микробиологическая чистота упаковки для молочных продуктов // Молочная промышленность. – 2008. – №. 7. – С. 44-46.
40. Федотова О. Б., Мяленко Д. М. О безопасности упаковки в условиях молочных производств // Переработка молока. – 2013. – №. 6. – С. 6-9.
41. Lu T. et al. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites // Polymer Degradation and Stability. 2018. Vol. 154. P. 203–210.
42. Tertyshnaya Y. V., Podzorova M. V. Effect of UV Irradiation on the Structural and Dynamic Characteristics of Polylactide and Its Blends with Polyethylene // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. Vol. 14, № 1. P. 167–175.
43. Liu W. et al. Exploring the Effects of Nano-CaCO<sub>3</sub> on the Core–Shell Structure and Properties of HDPE/POE/Nano-CaCO<sub>3</sub> Ternary Nanocomposites // Polymers. 2024. Vol. 16, № 8. P. 1146.
44. Мяленко Дмитрий Михайлович Научные и практические аспекты совершенствования упаковочных материалов с ускоренной деградацией для молочной продукции : диссертация ... доктора технических наук : 4.3.3. / Мяленко Дмитрий Михайлович; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Российский

- биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)» ; Диссовет 99.0.092.02 (99.0.092.02)]. - Москва, 2024. - 354 с. : ил.
45. Sreekumar P.A. et al. LDPE Filled with LLDPE/Starch Masterbatch: Rheology, Morphology and Thermal Analysis // Arabian Journal for Science and Engineering. 2014. Vol. 39, № 12. P. 8491–8498.
46. Kirsh, I.A.; Ananiev, V.V.; Chalykh, T.I.; Sogrina, D.A.; Pomogova, D.A. Study of the effect of ultrasonic treatment on the rheological properties of polymers during their multiple recycling. Plast. Massy 2014, 11–12, 45–48. (in Russian).
47. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А. Михайлин. СПб.: Профессия, 2006. 623 с.
48. Наполнители для полимерных КМ: Справочное пособие/Пер. с англ; Под ред. Л.Г.Бабаевского. М.: Химия, 1986. 726 с.
49. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов учебное пособие по курсу “Химия и технология полимерных композиционных материалов” для студентов специальности 250600 направления 550800 дневной и заочной форм обучения Л. Г. Панова ; М-.
50. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Ал.Ал.Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 557 с.
51. Maurer F.H.J., Kosfeld R., Uhlenbroich T. Interfacial interaction in kaolin-filled polyethylene composites // Colloid & Polymer Science. Steinkopff-Verlag, 1985. Vol. 263, № 8. P. 624–630.
52. Rothon R.N. Mineral fillers in thermoplastics: Filler manufacture and characterisation // Advances in Polymer Science. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999. Vol. 139. P. 68–107.
53. Thio Y.S. et al. Toughening of isotactic polypropylene with CaCO<sub>3</sub> particles // Polymer. Elsevier BV, 2002. Vol. 43, № 13. P. 3661–3674.
54. Hadal R.S., Misra R.D.K. The influence of loading rate and concurrent microstructural evolution in micrometric talc- and wollastonite-reinforced high isotactic polypropylene composites // Materials Science and Engineering: A. Elsevier BV, 2004. Vol. 374, № 1–2. P. 374–389.

55. Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология [Текст]: учеб. Пособие / Под ред. А.А Берлина — СПб.: Профессия, 2008. - 560 с.
56. Мельниченко, М. А. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов / М. А. Мельниченко, О. В. Ершова, Л. В. Чупрова // Молодой ученый. — 2015. — № 16 (96). — С. 199-202.
57. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткарова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. № 10-3. С. 459-465;
58. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1) [Текст]: учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
59. Завьялова Н. Б. Исследование влияния природы наполнителей на прочностные свойства гетерофазных полимерных составов / В. Ф. Строганов, И. В. Строганов, А. С. Ахметшин //Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2007. –.
60. Клёсов А. Древесно-полимерные композиты / Клёсов А.. — Санкт-Петербург : Научные основы и технологии, 2010. — 736 с.
61. Jia X. et al. Preparation and Performance of PBAT/PLA/CaCO<sub>3</sub> Composites via Solid-State Shear Milling Technology // Polymers. 2024. Vol. 16, № 20. P. 2942.
62. Longkaew K. et al. Spherical CaCO<sub>3</sub>: Synthesis, Characterization, Surface Modification and Efficacy as a Reinforcing Filler in Natural Rubber Composites // Polymers. 2023. Vol. 15, № 21. P. 4287.
63. Fang Q. et al. Investigation of dynamic characteristics of nano-size calcium carbonate added in natural rubber vulcanizate // Composites Part B: Engineering. 2014. Vol. 60. P. 561–567.
64. Awan M.O. et al. Development of HDPE composites with improved mechanical properties using calcium carbonate and NanoClay // Physica B: Condensed Matter. 2021. Vol. 606. P. 412568.
65. Sadeghi Ghari H., Jalali-Arani A. Nanocomposites based on natural rubber,

- organoclay and nano-calcium carbonate: Study on the structure, cure behavior, static and dynamic-mechanical properties // Applied Clay Science. 2016. Vol. 119. P. 348–357.
66. Ding Y. et al. Effect of talc and diatomite on compatible, morphological, and mechanical behavior of PLA/PBAT blends // e-Polymers. 2021. Vol. 21, № 1. P. 234–243.
67. Sarkawi S.S., Dierkes W.K., Noordermeer J.W.M. Reinforcement of natural rubber by precipitated silica: the influence of processing temperature // Rubber Chemistry and Technology. 2014. Vol. 87, № 1. P. 103–119.
68. Tolinski M. Additives for Polyolefins: Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. William Andrew Publishing, 2009.
69. Murphy J. Modifying Specific Properties: Mechanical Properties – Fillers // Additives for Plastics Handbook. Elsevier, 2001. P. 19–35.
70. Company European Plastic “Filler masterbatch. Cost-effective material solution for plastic enterprises” [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://europlas.com.vn/en-US/products/filler-masterbatch-4>.
71. Data Intelligence «Filled Polymers Market Size, Competitive Landscape and Market Forecast - 2029» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.datamintelligence.com/research-report/filled-polymers-market>.
72. Avella M. et al. iPP Based Nanocomposites Filled with Calcium Carbonate Nanoparticles: Structure/Properties Relationships // Macromolecular Symposia. 2006. Vol. 234, № 1. P. 156–162.
73. Al-Samhan M., Al-Attar F. Comparative analysis of the mechanical, thermal and barrier properties of polypropylene incorporated with CaCO<sub>3</sub> and nano CaCO<sub>3</sub> // Surfaces and Interfaces. 2022. Vol. 31. P. 102055.
74. Tasdemir M. Zinc oxide (ZnO), magnesium hydroxide [Mg(OH)<sub>2</sub>] and calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) filled HDPE polymer composites: Mechanical, thermal and morphological properties // Marmara üniversitesi Fen bilimleri dergisi. 2012. Vol. 24. P. 93–104.
75. Gao W. et al. Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal

- stability // Powder Technology. 2013. Vol. 244. P. 45–51.
76. Shao X.-L. et al. Studies on Crystal Morphology and Crystallization Kinetics of Polyamide 66 Filled with CaCO<sub>3</sub> of Different Sizes and Size Distribution // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2012. Vol. 51, № 6. P. 590–596.
77. Khalaf M. Mechanical Properties of Filled High Density Polyethylene // Iraqi J. Polymers. 2005. Vol. 10. P. 19–26.
78. Султонов, Навруз Жононбоевич. Комопзитные материалы на основе полиэтилена низкой плотности и наноразмерного карбоната кальция: диссертация ... кандидата технических наук: 02.00.06 / Султонов Навруз Жононбоевич; [Место защиты: Кабард.-Балкар. гос. ун-т и.
79. Owuamanam S., Cree D. Progress of Bio-Calcium Carbonate Waste Eggshell and Seashell Fillers in Polymer Composites: A Review // Journal of Composites Science. 2020. Vol. 4, № 2. P. 70.
80. Felipe-Sesé M., Eliche-Quesada D., Corpas-Iglesias F.A. The use of solid residues derived from different industrial activities to obtain calcium silicates for use as insulating construction materials // Ceramics International. 2011. Vol. 37, № 8. P. 3019–3028.
81. Das K.C. et al. Effect of Poultry Litter Amendment on Hatchery Waste Composting // Journal of Applied Poultry Research. 2002. Vol. 11, № 3. P. 282–290.
82. Bee S.-L., Hamid Z.A.A. Hydroxyapatite derived from food industry bio-wastes: Syntheses, properties and its potential multifunctional applications // Ceramics International. 2020. Vol. 46, № 11. P. 17149–17175.
83. Shellbrane Poject. Co-Funded by the European Commission through the Seventh Framework Programme (FP7) through the Funding Scheme, “Research for the Benefit of SME-s” under Grant Agreement. – 2012. – № 286910.
84. Francis A.A., Abdel Rahman M.K. The environmental sustainability of calcined calcium phosphates production from the milling of eggshell wastes and phosphoric acid // Journal of Cleaner Production. 2016. Vol. 137. P. 1432–1438.
85. Price G.J., Ansari D.M. Surface modification of calcium carbonates studied by inverse gas chromatography and the effect on mechanical properties of filled

- polypropylene // Polymer International. 2004. Vol. 53, № 4. P. 430–438.
86. Султонов Н.Ж. Комопзитные материалы на основе полиэтилена низкой плотности и наноразмерного карбоната кальция. 2011.
87. Parsons E.M. et al. Three-dimensional large-strain tensile deformation of neat and calcium carbonate-filled high-density polyethylene // Polymer. 2005. Vol. 46, № 7. P. 2257–2265.
88. Arif H. et al. Photocatalytic degradation of atrazine and abamectin using Chenopodium album leaves extract mediated copper oxide nanoparticles // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 2023. Vol. 237, № 6. P. 689–705.
89. Boutillier S., Casadella V., Laperche B. Economy – Innovation Economics and the Dynamics of Interactions // Innovation Economics, Engineering and Management Handbook 1. Wiley, 2021. P. 1–23.
90. Chaudhari D.S., Shaikh T., Pandey P. A Review on Polymer TiO<sub>2</sub> Nanocomposites // Int. Journal of Engineering Research and Application. 2013. Vol. 3. P. 1386–1391.
91. Cazan C., Enesca A., Andronic L. Synergic Effect of TiO<sub>2</sub> Filler on the Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites // Polymers. 2021. Vol. 13, № 12. P. 2017.
92. Pinto D. et al. Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement – A review // Construction and Building Materials. 2015. Vol. 95. P. 506–524.
93. Fiordaliso F. et al. Toxicological impact of titanium dioxide nanoparticles and food-grade titanium dioxide (E171) on human and environmental health // Environmental Science: Nano. 2022. Vol. 9, № 4. P. 1199–1211.
94. Silva T.F. da et al. Preparation and characterization of antistatic packaging for electronic components based on poly(lactic acid)/carbon black composites // Journal of Applied Polymer Science. 2019. Vol. 136, № 13.
95. Noer Z. et al. Characterization of low-density polyethylene (LDPE)/carbon black (CB) nanocomposite-based packaging material // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1120. P. 012066.
96. Krishnan A.K. et al. Effect of modified kaolin clays on the mechanical properties

- of polypropylene/polystyrene blends // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 127, № 2. P. 1409–1415.
97. Anjana R, K E George / International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA) ISSN: 2248-9622 www.ijera.com Vol. 2, Issue 4, July-August 2012, pp.868-872.
98. Murray H. H. Kaolin applications //Developments in clay science. – 2006. – T. 2. – C. 85-109.
99. Huang J.-Y., Li X., Zhou W. Safety assessment of nanocomposite for food packaging application // Trends in Food Science & Technology. 2015. Vol. 45, № 2. P. 187–199.
100. Markarian J. Mineral modifiers fill the gap - keeping costs down without losing quality // Plastics, Additives and Compounding. 2007. Vol. 9, № 4. P. 20–25.
101. Gilbert M. Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition // Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition. 2016. 1–859 p.
102. Chan J.X. et al. Mechanical properties of wollastonite reinforced thermoplastic composites: A review // Polymer Composites. 2020. Vol. 41, № 2. P. 395–429.
103. Amos S.E., Yalcin B. Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds. 2015. P. 1–280.
104. Rothon R.N. Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterisation // Advances in Polymer Science. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999. Vol. 139. P. 67–107.
105. Myalenko D.M. Modern biodegradable materials with accelerated degradation for dairy and food products (subject review) // Food systems. 2023. Vol. 6, № 1. P. 11–21.
106. Луканина Ю.К. et al. Металлосодержащие добавки для оксо-разложения полиэтилена // Химическая физика. 2019. Vol. 38, № 4. P. 69–73.
107. Гарифуллина Л. И., Ли Н. И., Гарипов Р. М., Миннахметова А. К. Биоразложение полимерных пленочных материалов (обзор) //Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – №. 1. – С. 47-53.
108. Молдахметова, З.К. Разработка технологии биологически активных

- препаратов и пищевых продуктов с использованием яиц: автореф. дис. канд. техн. наук / З.К.Молдахметова / Семипалатинский гос. ун-т им. Шакарима. – Семей, 2007. – 18с.
109. Аскаров, Иброхим Рахмонович, Акбарова, Мохичехра Машраббоевна, Атакулова, Наргиза Бахтиёрджон Кизи, Одилжонов, Х.А., Мамазокирова, В.Г. Химический состав и целебные свойства яичной скорлупы // ORIENSS. 2022. №2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/himi>.
110. Toro P. et al. Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites // Materials Letters. 2007. Vol. 61, № 22. P. 4347–4350.
111. Мамаева О.А. Использование минерального комплекса яичной скорлупы в составе функционального сливочного масла // Научный журнал молодых ученых. 2021. №1 (22). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-mineralnogo-kompleksa-yaichnoy-skorlupy-v-sos>.
112. Мамаева О.А. Использование биогенных компонентов яичной скорлупы в составе сгущенного молока // Научный журнал молодых ученых. 2021. №4 (25). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-biogennyh-komponentov-yaichnoy-skorlupy-v-sostave-sguschennoj>.
113. Игенбаев, А. К. Функциональное использование яичной скорлупы (в виде порошка) / А. К. Игенбаев, Г. Н. Нурымхан, Э. Ж. Аринова. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. — 2015. — № 10.3 (90.3). — С. 17-19. — URL: <https://moluch.ru/archive/90/18991/> (д).
114. А.И. Горшков, Б.П. Суханов, Н.М. Мерзлякова, Ю.А. Поляков, А.В. Вислобоков Гигиеническая оценка гипосенсибилизирующего действия порошка яичной скорлупы в составе косметических средств // Гигиена и санитария. 1994. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/>.
115. Дж. Л. Ариас, Р. Кихада, М. Яздани-Педрам, П. Торо, изобретатели. Заявка на патент Чили. № 2542, (2004).
116. Дж. Л. Ариас, Р. Кихада, М. Яздани-Педрам, П. Торо, изобретатели. Патентная заявка. US-2006-068185-A1, (2006).
117. Ventura-Cruz S., Tecante A. Nanocellulose and microcrystalline cellulose from

- agricultural waste: Review on isolation and application as reinforcement in polymeric matrices // Food Hydrocolloids. 2021. Vol. 118. P. 106771.
118. Sanyang, M. L., Ilyas, R. A., Sapuan, S. M., & Jumaidin, R. (2018). Sugar palm starch-based composites for packaging applications. Bionanocomposites for packaging applications, 125-147.
119. Jamróz E., Kulawik P., Kopel P. The Effect of Nanofillers on the Functional Properties of Biopolymer-Based Films: A Review // Polymers. 2019. Vol. 11, № 4. P. 675.
120. Li C. et al. Mechanical and thermal properties of microcrystalline cellulose-reinforced soy protein isolate–gelatin eco-friendly films // RSC Advances. 2015. Vol. 5, № 70. P. 56518–56525.
121. Huang X., Xie F., Xiong X. Surface-modified microcrystalline cellulose for reinforcement of chitosan film // Carbohydrate Polymers. 2018. Vol. 201. P. 367–373.
122. Hasan M. et al. Micro Crystalline Bamboo Cellulose Based Seaweed Biodegradable Composite Films for Sustainable Packaging Material // Journal of Polymers and the Environment. 2019. Vol. 27, № 7. P. 1602–1612.
123. Owolabi F.A.T. et al. Green Composites From Sustainable Cellulose Nanofibrils // Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials. Elsevier, 2020. P. 81–94.
124. Ahankari S.S. et al. Nanocellulose in food packaging: A review // Carbohydrate Polymers. 2021. Vol. 255. P. 117479.
125. Abral H. et al. Highly transparent and antimicrobial PVA based bionanocomposites reinforced by ginger nanofiber // Polymer Testing. 2020. Vol. 81. P. 106186.
126. Ю. П. Фомичев, Л. А. Никанова, В. И. Дорожкин и др., Дигидрокверцетин и арабиногалактан – природные биорегуляторы в жизнедеятельности человека и животных, применение в сельском хозяйстве и пищевой промышленности, Научная библиотека, Москва (2017), с. 702.
127. Srissa A., Harnkarnsujarit N. Antifungal films from trans-cinnamaldehyde incorporated poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) for bread packaging // Food Chemistry. Elsevier, 2020. Vol. 333. P. 127537.

128. Sharma R., Jafari S.M., Sharma S. Antimicrobial bio-nanocomposites and their potential applications in food packaging // Food Control. Elsevier, 2020. Vol. 112. P. 107086.
129. Пряничникова Н.С. Защитные покрытия для пищевых продуктов. // Современные достижения биотехнологии. Техника, технологии и упаковка для реализации инновационных проектов на предприятиях пищевой и биотехнологической промышленности материалы VII Международной научно-практической конференции. Пятигорск, 2020 Издатель.... 2020. Р. 86–89.
130. Пряничникова Н.С. Съедобная упаковка: транспорт для функциональных и биоактивных соединений // Молочная река. 2020. Vol. 4 (80). Р. 32–34.
131. Фильчакова С.А. Микробиологическая чистота упаковки для молочных продуктов // Молочная промышленность. 2008. Vol. 7. Р. 44–46.
132. Федотова О.Б. Упаковка для молока и молочных продуктов. Качество и безопасность. Издательст / ed. Издательство Россельхозакадемии. Москва: Издательство Россельхозакадемии, 2008. 98 р.
133. Kirsh I. et al. Research of the Influence of the Ultrasonic Treatment on the Melts of the Polymeric Compositions for the Creation of Packaging Materials with Antimicrobial Properties and Biodegradability // Polymers 2020, Vol. 12, Page 275. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2020. Vol. 12, № 2. P. 275.
134. Illarionova E.E., Turovskaya S.N., Radaeva I.A. To the question of increasing of canned milk storage life // Actual issues of the dairy industry, intersectoral technologies and quality management systems. All-Russian Dairy Research Institute, 2020. P. 225–230.
135. Fedotova O.B., Pryanichnikova N.S. Research of the polyethylene packaging layer structure change in contact with a food product at exposure to ultraviolet radiation // Food systems. The Gorbatov's All-Russian Meat Research Institute, 2021. Vol. 4, № 1. P. 56–61.
136. Zobkova Z.S., Fursova T.P., Zenina D.V. Protein ingredients selection, enriching and modifying the oxidum drinks structure // Aktualnye voprosy industrii napitkov.

- Izdatelstvo i tipografiya “Kniga-memuar,” 2018. P. 64–69.
137. Юрова Е.А. Оценка качества и хранимоспособности молочных продуктов функциональной направленности // Milk branch magazine. Otraslevije Vedomosty Publishing House Ltd, 2019. № 10. P. 6–11.
138. Хуршудян С.А., Пряничникова Н.С., Рябова А.Е. Food quality and safety. Transformation of concepts // Food processing industry. Publishing House “Food Industry”, 2022. № 3. P. 8–10.
139. Зобкова.З.С. Пороки молока и молочных продуктов. причины возникновения и меры предотвращения. 2006. 99 p.
140. Yurova E.A. Quality control and safety of milk-based functional products // Dairy Industry. Autonomous Nonprofit Organization Publishing Dairy Industry, 2020. Vol. 70. P. 12–15.
141. Galstyan A.G. et al. Modern approaches to storage and effective processing of agricultural products for obtaining high-quality food products // Вестник Российской академии наук. 2019. Vol. 89, № 5. P. 539–542.
142. Радаева И.А. Илларионова Е.Е., Туровская С.Н. Рябова А.Е, Галстян А.Г. Принципы обеспечения качества отечественного сухого молока // Пищевая промышленность. 2019. Vol. 9. P. 54–57.
143. Роговский В.С. et al. Антипролиферативная и антиоксидантная активность новых производных дигидрокверцетина // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2010. Vol. 73, № 9. P. 39–42.
144. Charles J., G R R. Qualitative Analysis of High Density Polyethylene Using FTIR Spectroscopy // Asian Journal of Chemistry. 2009. Vol. 21. P. 4477–4484.
145. Rajandas H. et al. A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation // Polymer Testing. 2012. Vol. 31, № 8. P. 1094–1099.
146. Mouallif I. FTIR study of HDPE structural changes, moisture absorption and mechanical properties variation when exposed to sulphuric acid aging in various temperatures // Documents.irevues.inist.fr , AFM. 2011.
147. Verduren-Noël L., Baldo L., Bremmers S. SEC–FTIR characterization of semi-

- crystalline HDPE and PP // Polymer. 2001. Vol. 42, № 13. P. 5523–5529.
148. Aggarwal S., Sajwan M., Singh R. Crystallinity of HDPE Pipes by DSC, XRD and FTIR Spectroscopy - A Forensic Comparison // Indian Journal of Criminology and Criminalistics. 2008. Vol. 29. P. 141–148.
149. Токсикология и гигиена применения полимерных материалов в пищевой промышленности / под ред. В. Е. Ковшило. – М.: Медицина. 1980. 240 с.
150. Шевченко М.Г. Гигиенические требования к полимерным материалам, применяемым в пищевой промышленности / Шевченко М.Г., Генель С.В., Феофанов В.Д. - М.: Медицина, 1972. – 196 с.
151. Кочергина Л.Л. Гигиенические аспекты оценки полимерных упаковочных материалов и изделий / Кочергина Л.Л. // Молочная промышленность, №5, 2007. - С. 11 – 12.
152. Голиков И.В. Гигиенические проблемы современных упаковочных материалов для молочных продуктов // Голиков И.В., Ильин А.А., Крейцберг Г.Н., Макарцев Д.В., Роздов И.А. // Молочная промышленность, №9, 2003. – С. 43-46.
153. Тертышная Ю.В. Пантиухов П.В. Ольхов, А.А., Попов А.А. Влияние биодеструкторов на деградацию пленок на основе полиэтилена // Пластические массы. 2012. Vol. 5. P. 61–63.
154. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В., Пантиухов П.В. Полимерные материалы в промышленности и сельском хозяйстве // Плехановский научный бюллетень. 2022. Vol. 2(22). P. 118–125.
155. Мурзаканова М.М., Бокураев Т.А., Микитаев А.К., Новые ингибиторы термоокислительной деструкции для полимерных материалов // Материаловедение. 2010. Vol. 8. P. 40–44.
156. Ефремов, Н. Ф. Конструирование и дизайн тары и упаковки: учебник для вузов / Н. Ф. Ефремов, Т. В. Лемешко, А. В. Чуркин. – М.: МГУП, 2004. – 424 с.
157. Мжачих, Е. И. Модификация полимеров в производстве тароупаковочных материалов / Е. И. Мжачих, В. Н. Иванова, Л. А. Сухарева, В. В. Яковлев, В.

- С. Яковлев. – М.: ДеЛи прнт, 2009. – 496 с.
158. Гераймович, О. А. Сборник методов входного и производственного контроля упаковочных материалов и потребительской тары / О. А. Гераймович, О. Б. Федотова, О. А. Литвиненко, Н. Г. Шестакова // М.: ВНИКМИ. - 1992. - 80 с.
159. Аксенова, Т. И. Технология упаковочного производства / Т. И. Аксенова, В. В. Ананьев, Н. М. Дворецкая, Т. В. Иванова, Е. Г. Любешкина, Э. Г. Розанцев. – М.: Колос, 2002. – 184 с.
160. В. А. Бабкин, Биомасса лиственницы: от химического состава до инновационных продуктов, Изд-во СО РАН, Новосибирск (2011), с. 236.
161. Селиванова И.А., Терехов Р.П. Инженерия кристаллов дигидрокверцетина // Химико-фармацевтический журнал. 2019. Vol. 53, № 11. P. 53–57.
162. Орлова С.В. et al. К вопросам биодоступности и безопасности дигидрокверцетина (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. 2021. Vol. 55, № 11. P. 3–8.

**Приложение А Результаты органолептических исследований разработанных образцов модифицированных полимерных пленок на основе ПЭВД, ПЭНД, СаСО<sub>3</sub> и ДКВ в различных концентрациях**

Таблица 1 Результаты органолептических исследований, модифицированных ПЭВД пленок с СаСО<sub>3</sub> и ДКВ в различных концентрациях

Наименование показателя	Норма по НД и ТР ТС 005/2011	Номер образца										
		№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Запах водных вытяжек, балл при температуре °С, балл	Не более											
20	1	0	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	1,0	1,0	0,34	1,0	1,0
40	1	0,34	0,34	0,34	0,34	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	1,0
60	1	0,34	0,67	0,67	0,34	0,67	0,67	0,67	1,0	0,67	1,0	1,0
Привкус	Не допускается	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Муть	Не допускается	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Осадок	Не допускается	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Окрашивание	Не допускается	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Запах образца в естественных условиях, балл		1	0,34	0,34	0,67	0,34	0,67	0,67	1,0	0,67	1,0	1,0

Таблица 2 Результаты органолептических исследований, модифицированных ПЭНД пленок с СаСО<sub>3</sub> и ДКВ в различных концентрациях

Наименование показателя	Норма по НД и ТР ТС 005/2011	Номер образца										
		№12	№13	№14	№15	№16	№17	№18	№19	№20	№21	№22
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Запах водных вытяжек, балл при температуре °С, балл	Не более											
20	1	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	1,0	1,0
40	1	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,67	0,67	0,67	1,0
60	1	0,34	0,34	0,34	0,67	0,67	0,34	0,34	0,67	1,0	1,0	1,0
Привкус	Не допускается	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Муть	Не допускается	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Осадок	Не допускается	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Окрашивание	Не допускается	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Запах образца в естественных условиях, балл		1	0,34	0,34	0,34	0,34	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	1,0

## Приложение Б. Результаты санитарно-химических исследований разработанных материалов в различные модельные среды

Таблица 1 Результаты санитарно-химических исследований образцов модифицированных пленок на основе ПЭВД модифицированных  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных концентрациях

## Продолжение таблицы 1

## Продолжение таблицы 1

## Продолжение таблицы 1

Таблица 2 Результаты санитарно-химических исследований образцов модифицированных пленок на основе ПЭНД модифицированных  $\text{CaCO}_3$  и ДКВ в различных концентрациях

## Продолжение таблицы 2

## Продолжение таблицы 2

## Продолжение таблицы 2

**Приложение В. Результаты оценки физико-химических, органолептических, микробиологических показателей и показателей окислительной порчи масла сливочного упакованного в разработанные модифицированные материалы**

Таблица 1 – Результаты изменения физико-химических показателей и показателей окислительной порчи сливочного масла в ПЭНД пленке модифицированной 20,0 % CaCO<sub>3</sub> и ДКВ в различных концентрациях при хранении

Наименование показатели	Норма по НД	Неопределенность	Периодичность контроля – контрольные точки проведения испытаний							НД на метод контроля	
			Сутки хранения								
			Фон (0)	29	62	90	130	180	216		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
<b>Физико-химические показатели: (Пленка ПЭНД + 20,0% CaCO<sub>3</sub>)</b>											
Титруемая кислотность плазмы, °Т	Не более 26	(±1,0)	19,11	19,12	19,19	19,21	19,23	19,25	19,22	ГОСТ Р 55361-2012	
Термоустойчивость	0,7-1,0	(±0,03)	0,86	---	---	0,86	---	---	0,87	ГОСТ 32261-2013	
<b>Показатели окислительной порчи: (Пленка ПЭНД + 20,0% CaCO<sub>3</sub>)</b>											
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 4,0	(±0,02)	0,16	0,23	0,28	0,37	0,48	0,60	0,78	ГОСТ Р 55361-2012	
Кислотность жировой фазы, °К	Не более 4,0	(±0,10)	1,15	1,22	1,24	1,33	1,43	1,58	1,62	ГОСТ Р 55361-2012	
<b>Физико-химические показатели: (Пленка ПЭНД + 20,0% CaCO<sub>3</sub> + 0,5% ДКВ)</b>											
Титруемая кислотность плазмы, °Т	Не более 26	(±1,0)	19,14	19,08	19,17	19,23	19,24	19,25	19,20	ГОСТ Р 55361-2012	
Термоустойчивость	0,7-1,0	(±0,03)	0,87	---	---	0,88	---	---	0,86	ГОСТ 32261-2013	
<b>Показатели окислительной порчи: (Пленка ПЭНД + 20,0% CaCO<sub>3</sub> + 0,5% ДКВ)</b>											
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 4,0	(±0,02)	0,16	0,22	0,24	0,34	0,43	0,52	0,66	ГОСТ Р 55361-2012	
Кислотность жировой фазы, °К	Не более 4,0	(±0,10)	1,17	1,21	1,20	1,31	1,41	1,54	1,59	ГОСТ Р 55361-2012	
<b>Физико-химические показатели: (Пленка ПЭНД + 20,0% CaCO<sub>3</sub> + 1,0% ДКВ)</b>											
Титруемая кислотность плазмы, °Т	Не более 26	(±1,0)	19,08	19,19	19,25	19,20	19,21	19,18	19,22	ГОСТ Р 55361-2012	
Термоустойчивость	0,7-1,0	(±0,03)	0,85	---	---	0,86	---	---	0,87	ГОСТ 32261-2013	
<b>Показатели окислительной порчи: (Пленка ПЭНД + 20,0% CaCO<sub>3</sub> + 1,0% ДКВ)</b>											
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 4,0	(±0,02)	0,17	0,22	0,25	0,32	0,42	0,54	0,67	ГОСТ Р 55361-2012	
Кислотность жировой фазы, °К	Не более 4,0	(±0,10)	1,16	1,20	1,21	1,30	1,41	1,55	1,60	ГОСТ Р 55361-2012	

Таблица 2 – Результаты изменения физико-химических показателей и показателей окислительной порчи сливочного масла в ПЭНД пленке модифицированной 40,0 % CaCO<sub>3</sub> и ДКВ в различных концентрациях при хранении

Наименование показатели	Норма по НД	Неопределенность	Периодичность контроля – контрольные точки проведения испытаний							НД на метод контроля	
			Сутки хранения								
			Фон (0)	29	62	90	130	180	216		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
<b>Физико-химические показатели: (Пленка ПЭНД + 40,0% CaCO<sub>3</sub>)</b>											
Титруемая кислотность плазмы, °Т	Не более 26	(±1,0)	19,09	19,12	19,22	19,25	19,22	19,26	19,22	ГОСТ Р 55361-2012	
Термоустойчивость	0,7-1,0	(±0,03)	0,85	---	---	0,84	---	---	0,84	ГОСТ 32261-2013	
<b>Показатели окислительной порчи: (Пленка ПЭНД + 40,0% CaCO<sub>3</sub>)</b>											
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 4,0	(±0,02)	0,17	0,20	0,24	0,35	0,40	0,60	0,72	ГОСТ Р 55361-2012	
Кислотность жировой фазы, °К	Не более 4,0	(±0,10)	1,15	1,21	1,23	1,35	1,42	1,54	1,63	ГОСТ Р 55361-2012	
<b>Физико-химические показатели: (Пленка ПЭНД + 40,0% CaCO<sub>3</sub> + 0,5% ДКВ)</b>											
Титруемая кислотность плазмы, °Т	Не более 26	(±1,0)	19,08	19,19	19,22	19,21	19,24	19,22	19,28	ГОСТ Р 55361-2012	
Термоустойчивость	0,7-1,0	(±0,03)	0,87	---	---	0,88	---	---	0,88	ГОСТ 32261-2013	
<b>Показатели окислительной порчи: (Пленка ПЭНД + 40,0% CaCO<sub>3</sub> + 0,5% ДКВ)</b>											
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 4,0	(±0,02)	0,17	0,18	0,23	0,31	0,35	0,52	0,63	ГОСТ Р 55361-2012	
Кислотность жировой фазы, °К	Не более 4,0	(±0,10)	1,16	1,21	1,20	1,32	1,37	1,53	1,60	ГОСТ Р 55361-2012	
<b>Физико-химические показатели: (Пленка ПЭНД + 40,0% CaCO<sub>3</sub> + 1,0% ДКВ)</b>											
Титруемая кислотность плазмы, °Т	Не более 26	(±1,0)	19,15	19,22	19,19	19,25	19,24	19,26	19,25	ГОСТ Р 55361-2012	
Термоустойчивость	0,7-1,0	(±0,03)	0,87	---	---	0,86	---	---	0,88	ГОСТ 32261-2013	
<b>Показатели окислительной порчи: (Пленка ПЭНД + 40,0% CaCO<sub>3</sub> + 1,0% ДКВ)</b>											
Перекисное число, выделенного из продукта жира, ммоль О/кг	Не более 4,0	(±0,02)	0,16	0,18	0,23	0,32	0,35	0,53	0,64	ГОСТ Р 55361-2012	
Кислотность жировой фазы, °К	Не более 4,0	(±0,10)	1,16	1,21	1,21	1,33	1,37	1,52	1,59	ГОСТ Р 55361-2012	

## Приложение Г. Разработанная нормативная документация

СТО 00419785-086-2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МОЛОЧНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ»  
(ФГАНУ «ВНИМИ»)

СТАНДАРТ

СТО

ОРГАНИЗАЦИИ

00419785-086-2025

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ФГАНУ «ВНИМИ»



А.Г. Галстян  
19 сентября 2025 г.

ПЛЕНКА ПОЛИЭТИЛЕНОВАЯ ВЫСОКОНАПЛНЕННАЯ  
АНТИОКСИДАНТНАЯ  
СТО 00419785-086-2025

РАЗРАБОТАНО  
ФГАНУ «ВНИМИ»  
Разработчик:



С.С. Сиротин

Заведующий лабораторией  
технологий упаковки, д.т.н.



Д.М. Маленко

Москва  
2025

## Приложение Д. Акты промышленной апробации и внедрения разработок в производство

### АКТ

#### Внедрения в производство новых синтетических полимерных материалов



Нпк. от 24.10.2023 г.

Утверждено

Место приемки: ООО «Алькор Упак», Ростовская область, село Красненское, ул. Стадионная 1А.  
Участники: Сиротин С.С., Савченко Т.А.

### АКТ

#### Внедрения в производство новых синтетических полимерных материалов

Мы, нынешниеподпишихся, составили настоящий акт о том, что на производстве ООО «Алькор Упак» в период с 01.10.2023 по 10.10.2023 проходившемся промышленный выпуск в виде полимерных пленочных материалов: пленки полизтиленовая минеральная антиоксидантная с содержанием дигидрокверцита 0,5 и 1,0% СаСО3 20,0% макс. и 40,0% макс. по СТО 09419785-085-2023 «Пленка полизтиленовая минеральная антиоксидантная».

Выпускаемая продукция полностью соответствует требованиям нормативной документации и требованиям технического регламента таможенного союза «О безопасности упаковки» (ГР ТС 605/2011).

За вышеуказанный период было произведено 500/б от минеральной антиоксидантной пленки.  
В качестве сырья для производства были использованы:

Полиэтилен ПЭНД по ГОСТ 16338

Суперионитрат на основе полизтилена с содержанием СаСО3 20,0% макс.

Суперионитрат на основе полизтилена с содержанием дигидрокверцита 10,0%.

Производство соответствует требованиям технической документации.

Маркетинговый отдел предприятия прошел отбор среди своих партнеров, торговых сетей и ритейлеров в результате которого получены положительные отзывы о выпускаемой минерализованной упаковке. Отмечена положительная динамика запросов на антиоксидантную пленку.

ООО «Алькор Упак» планирует организацию серийного выпуска минерализованных полимерных антиоксидантных пленок на основе полизтилена, СаСО3 и дигидрокверцита. Использование данных разработок в серийные производственные цеха предполагается на 2026 год.

Комиссия в составе:

От ООО «Алькор Упак»:

Зам. Директора по производству

От ФГАПУ «НИИМИ»

Зав. лаб. научно-исследовательского центра, старший научный сотрудник, д.т.н.

Младший научный сотрудник, к.т.н.

Актируют:



Савченко Т. А.

Макаров Д. М.

Агораш А. А.

Сиротин С. С.



Россия, 394010, г. Воронеж, ул. 45-я линия Стrelковой деревни, 25а  
 (473) 242-63-39 – приемная, (473) 267-63-32 – факс/автомат,  
 (473) 242-63-18 – отдел оптовых продаж (473) 279-47-33 – отдел разнотипных продаж

**ПУБЛИЧНОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
МОЛОЧНЫЙ КОМБИНАТ «ВОРОНЕЖСКИЙ»**

**АКТ**

Выкачки

24 ноября 2025г.

Настоящим актом подтверждаем, что в период с 01 ноября 2025 по 15 ноября 2025 года на предприятии ПАО «МОЛВЕСТ» осуществился открыто-промышленный выпуск 10 тонн (масло сливочное «Традиционное» «Вкуснотек») массовой долей жира 82,5% фасованное маслом нетто 160г, 3 тонн (масло сливочное «Крестьянское» «Вкуснотек») массовой долей жира 72,5% фасованное маслом нетто 160г, 2 тонн (масло сливочное «Традиционное» «Иван Поддубный») массовой долей жира 82,5% фасованное маслом нетто 160г в пакетную полистироловую высокозаполненную минеральную выработанную по СТО 0019783-686-2025 (разработка ФГАНУ ВНИМИ).

Представляемые образцы упаковки представляют собой 4 рулона минеральной высокозаполненной пленки с содержанием карбоната кальция 26,0% и 40,0% с добавлением антидекарбоната 0,5% и 1,0%.

Заключение: при участии сотрудников ФГАНУ «ВНИМИ» были внедрены в производство новые упаковочные материалы, обладающие антиоксидантными свойствами. При выпуске продукции не требуется дополнительная настройка упаковочного оборудования, применявшихся установлений для этих целей регламенты. Полученные открыто-промышленные партии упакованного масла сливочного ТМ «Вкуснотек» и «Иван Поддубный» с массовой долей жира 82,5 и 72%, соответствуют требованиям ГОСТ 32361-2013, ТР ТС 033/2013 и ТР ТС 021/2011. Использованные упаковочные материалы, разработанные ФГАНУ «ВНИМИ» могут быть рекомендованы для масового внедрения в производство.

Подпись

Представители ПАО «МОЛВЕСТ»

Заведующий производством

Руководитель службы технического контроля

Митроин А.В.

Шаповалов И.В.

Представитель ФГАНУ «ВНИМИ»

зам. лабораторной технологий упаковки  
 ФГАНУ «ВНИМИ», д.т.н.

Младший научный сотрудник  
 лаборатории технологий упаковки  
 ФГАНУ ВНИМИ, к.т.н.

Аспирант  
 ФГАНУ ВНИМИ

Макаров Д.М.

Агаров А.А.

Сиротин С.С.