

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.)»
(ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина»)

На правах рукописи



ПОЛЕТАЕВА АННА НИКОЛАЕВНА

**РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ УПАКОВКИ БАКАЛЕЙНОЙ ПРОДУКЦИИ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д-р техн. наук, проф.
Бокова Елена Сергеевна

Москва – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ.....	9
1.1. Требования к полимерной упаковке для долгосрочного резервного хранения муки.....	9
1.2. Теоретические предпосылки и технологические аспекты поиска оптимального упаковочного решения для хранения муки.....	16
1.3. Маркетинговый обзор производства и потребления многослойных полимерных пленочных материалов.....	42
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	50
2.1. Объекты исследования	50
2.2. Методы исследования.....	51
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК.....	53
3.1. Исследование состава и структуры полимерных пленок	53
3.2. Исследование влияния пленочных материалов на физико–химические показатели качества муки.....	74
3.3. Взаимосвязь структуры состава и свойств полимерных пленок и их влияние на показатели качества муки.....	88
ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПРОИЗВОДСТВА УПАКОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА С ЗАДАННЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ.....	99

4.1	Технология производства одноосно ориентированных перфорированных пленок с заданными структурными характеристиками.....	99
4.2	Оценка социально–экономической эффективности применения разработанных материалов на основе полиолефинов для упаковки и хранения муки пшеничной хлебопекарной.....	109
	ВЫВОДЫ.....	113
	Список сокращений и условных обозначений.....	116
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	117
	ПРИЛОЖЕНИЯ.....	129

ВВЕДЕНИЕ

В разнообразном ассортименте упаковочных материалов для пищевой промышленности несомненный интерес представляют полимерные пленки, как альтернативное упаковочное решение, которое может применяться наряду с традиционными материалами, такими как бумага, тканые материалы и др.

Большинство высокотехнологичных, многофункциональных пленочных материалов, используемых для упаковки пищевых продуктов, производятся и закупаются за рубежом, поэтому в условиях импортозамещения остро встает вопрос об их замене на отечественные аналоги, что требует от российских производителей разработок и внедрения современных конкурентоспособных материалов.

Особенно актуален этот вопрос для пищевой группы товаров, относящихся к стратегически важным, резервным, определяющим продовольственную безопасность государства. К таким продуктам относится представитель бакалейной группы товаров – мука пшеничная хлебопекарная, одновременно являющаяся продуктом повседневного спроса и стратегическим продуктом резервного хранения.

В качестве традиционных материалов для упаковки муки, как продукта розничной торговли, применяли мешки из натуральных материалов, затем пакеты из мелованной бумаги. Основными материалами для длительного хранения являлись льняные, джутовые, полотняные мешки, на место которых пришли тканые полипропиленовые (ПП). Несмотря на широкое распространение ПП-мешков, связанного с их высокой прочностью, эффективной защитой продукции от загрязнений крупными элементами и воздействия микроорганизмов, а также низкой себестоимостью, они не лишены недостатков. В частности, такой вид упаковки не способен в полной мере обеспечить защиту продукта от повышенной влажности и проникновения пыли, а также от окислительных процессов, ускоряющих химические процессы, приводящие к порче муки.

Учитывая существенный прогресс в области полимерной химии и технологии полимерного производства, возникла необходимость разработки нового упаковочного решения, обладающего комплексными физико-химическими,

гигиеническими и эксплуатационными характеристиками, позволяющего снизить продовольственные потери муки хлебопекарной и увеличить сроки ее хранения, как в условиях розничной торговли, так и в условиях резервного складирования.

Цель работы – разработка технологических решений по созданию пленочных материалов на основе полиолефинов с комплексом структурных, морфологических и физико-химических характеристик для упаковки и увеличения сроков хранения муки пшеничной хлебопекарной.

В соответствии с поставленной целью в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

- проанализировать ассортимент современных полимерных пленочных материалов для упаковки и хранения пищевой продукции и осуществить научно-обоснованный выбор объектов для разработки нового упаковочного решения применительно к хранению муки хлебопекарной;

- провести идентификацию состава полимерных пленок, анализ их морфологии и структуры;

- определить влияние химической природы полимеров, входящих в состав пленок, а так же структурных особенностей полимерных материалов на изменение физико-химических показателей муки при хранении в стандартных условиях и в условиях варьирования температурно-временных режимов;

- предложить оптимальную модельную структуру эффективного упаковочного материала для хранения муки, как в условиях розничной торговли, так и в условиях резервного складирования;

- разработать технологические решения, направленные на создание нового упаковочного материала с комплексом структурных и морфологических характеристик для упаковки и увеличения сроков хранения муки пшеничной хлебопекарной.

Научная новизна работы:

- предложен научно-обоснованный подход к разработке нового упаковочного решения на основе полиолефинов с комплексом структурных, морфологических и

физико-химических характеристик для упаковки и увеличения сроков хранения муки пшеничной хлебопекарной;

– установлено влияние химической природы полимеров, а так же структурных характеристик полимерных пленок, таких как геометрия, форма и размер перфорации, степень продольной ориентации на показатели свойств упаковочного материала и физико-химических показателей муки при хранении в стандартных условиях и в условиях варьирования температурно-временных режимов;

– предложена модельная структура эффективного упаковочного материала для хранения муки, как в условиях розничной торговли, так и в условиях резервного складирования;

– доказана эффективность использования в качестве упаковочного решения для резервного хранения муки – трехслойных, одноосноориентированных перфорированных полотен на основе полиолефинов;

– установлено, что использование в качестве вкладыша в стандартный ПП мешок перфорированного полотна, с заданными геометрическими и физико-химическими характеристиками, исключает продовольственные потери и увеличивает срок годности/хранения муки в условиях резервного складирования до 1 года.

Практическая значимость.

– разработаны технические решения по производству эффективной полимерной упаковки с заданным комплексом характеристик для создания нового упаковочного решения для хранения муки;

– применительно к виду упаковки для хранения муки, показана возможность использования в качестве экспресс-анализа методики ускоренного «старения», позволяющей адекватно оценивать физико-химические процессы окисления и сорбирования влаги через упаковочный материал в широком диапазоне изменения температурно-временных параметров;

– математически обоснованы геометрические параметры полимерных пленок: толщина, количество перфорированных отверстий на единицу поверхности, форма перфорации, а так же необходимая степень продольной ориентации материала,

определяющие эффективность их использования в качестве вкладыша в стандартный ПП-мешок для долгосрочного хранения муки;

– предложен вариант интеграции разработанных технологических решений, в производственный процесс получения многослойных перфорированных пленок на основе полиолефинов методом плоскощелевой соэкструзии с их последующей одноосной ориентацией для придания требуемых структурных характеристик и показателей свойств, необходимых для долгосрочного хранения муки.

Методология и методы исследования. При выполнении работы использованы: основы теории переработки полимеров через расплавы методом экструзии; методы физического и математического моделирования, планирования эксперимента, статистической обработки результатов; оценка эффективности разработанных технических решений и материалов и другие современные методы теоретических и экспериментальных исследований.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Анализ ассортимента современных полимерных пленочных материалов для упаковки и хранения пищевой продукции и научно–обоснованный выбор объектов для разработки нового упаковочного решения хранения муки хлебопекарной.

2. Результаты определения состава полимерных пленок, анализ их морфологии и структуры.

3. Результаты влияния химической природы полимеров, входящих в состав пленок, структурных особенностей пленочных материалов на изменение физико-химических показателей качества муки при хранении в стандартных условиях и в условиях ускоренного «старения».

4. Математическое обоснование параметров полимерной пленки, таких как форма и размер перфорации, а так же степень продольной ориентации, для использования в качестве вкладыша в стандартный полипропиленовый мешок.

5. Возможность внедрения разработанных технологических решений в производственный процесс получения многослойных перфорированных пленок на основе полиолефинов методом плоскощелевой соэкструзии с их последующей одноосной ориентацией.

Исследования, представленные в работе, были проведены на кафедре химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» с сентября 2014 г. по март 2018 г.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в постановке, решении задач, получении экспериментальных данных, формулировании выводов по работе, разработке и изготовлении опытных образцов многослойных пленочных материалов. По результатам выполненных исследований опубликовано 14 печатных работах, 5 из которых – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Апробация и реализация результатов работы. Основные научные и практические результаты работы были представлены на всероссийских, межрегиональных и международных конференциях: Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ –2015), Москва 2015 г.; Международной научно-технической конференции «Новое в технике и технологии в текстильной и легкой промышленности», Витебск, 2015 г.; X международной практической конференции студентов и аспирантов «Техника и технология пищевых производств», Могилев, 2016 г.; Международном симпозиуме «Перспективные материалы и технологии», Витебск, 2017 г.; Седьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2017», Москва, 2017 г.; Международной 51-ой научно-технической конференции преподавателей и студентов, Витебск, 2018 г.; V Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ-2018), Москва, 2018 г. и др.

Структура и объем работы. По своей структуре диссертация состоит из введения, четырех глав, заключений по каждой главе, общих выводов по работе, списка литературы, приложений. Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, содержит 54 рисунка, 22 таблицы. Список литературы включает 128 библиографических и электронных источников. Приложения представлены на 8 страницах.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДЛЯ УПАКОВКИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

1.1 Требования к полимерной упаковке для долгосрочного резервного хранения муки

Одной из стратегически важных проблем любого государства является создание резервных запасов материальных ценностей, в том числе продуктов питания, на случай нештатных чрезвычайных ситуаций, таких как природные и техногенные катастрофы, войны, необходимость оказания гуманитарной помощи и др.

Формированием таких запасов занимается специальная служба Росрезерва, являющаяся важным составляющим элементом системы госбезопасности Российской Федерации. Сегодня Федеральное агентство по государственным резервам действует на основании Закона от 29 декабря 1994 г. № 79-ФЗ «О государственном материальном резерве» и наряду с обеспечением мобилизационных нужд Российской Федерации, неотложных работ при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций, государственной поддержки различным отраслям народного хозяйства, в целях стабилизации экономики при временных нарушениях снабжения важнейшими видами сырьевых и топливно-энергетических ресурсов, занимается созданием резервов продовольствия на случай возникновения диспропорций между спросом и предложением на внутреннем рынке [1].

Среди прочих, важными функциями Росрезерва являются: контроль над наличием материальных ценностей государственного резерва, их движением и состоянием; определение сроков хранения, с учётом требований государственных стандартов и технических условий; своевременное освежение материальных ценностей; деятельность по обеспечению возврата в установленные сроки материальных ценностей, в том числе запасов продовольствия, заимствованных из государственного материального резерва и др. [1].

Первые исторические сведения о государственных запасах можно найти в летописях седьмого века, где в качестве товара длительного хранения на случай массового голода в неурожайные годы или после многочисленных войн, упоминается зерно. В тот исторический период времени создание продуктовых запасов было частной инициативой князей, общегосударственный статус эта инициатива приобрела только в XIV веке при правлении Ивана Калиты [2].

Первая специализированная организация, Провиантский приказ, появилась во время царствования Петра I и отвечала за снабжение продовольствием регулярной армии во время Северной войны. В 1716 г. Приказ был преобразован в Провиантскую канцелярию, которая стала частью Военной коллегии [2].

В 1920 г. удалось создать специализированный фонд зерна, а в 1927 г. постоянный Хлебный фонд [2].

Семнадцатого октября 1931 г. постановлением Совнаркома СССР был создан специализированный орган, объединивший в себе основные функции управления государственными резервами – Комитет резервов при Совете Труда и Обороне (Комитет резервов). В ведение Комитета резервов были переданы все мобилизационные запасы, находившиеся в разных учреждениях и на предприятиях, а также мобилизационный и государственный хлебные фонды, ранее находившиеся под управлением Народного комиссариата по снабжению [3].

Четвертого марта 1938 г., в соответствии с Постановлением Совета Народных Комиссаров Союза ССР, была организована военизированная охрана в системе Министерства материальных резервов, а в 1939 г. система госрезервов получила собственный научный центр для разработки технологий длительного хранения товаров и материалов – Центральную научно-исследовательскую лабораторию, на базе которой позднее был создан Научно-исследовательский институт проблем хранения (НИИПХ) [3].

В годы Великой Отечественной войны из госрезерва было отпущено для нужд армии и экономики около 20 млн. т. хлеба, около 3 млн. т. продовольственных товаров, около 2 млн. т. металлов, угля – 16 млн. т., нефтепродуктов – 9 млн. т., лесоматериалов – 6 млн. кубометров. При этом объёмы государственных резервов за

годы войны не только не уменьшились, но и возросли по некоторым видам почти в два раза. За счет этих запасов в послевоенный период обеспечивалось восстановление народного хозяйства, которое позволило к 1 января 1948 г. полностью отменить карточную систему распределения товаров первой необходимости [2,3].

Двадцать пятого ноября 1991 г. Указом Президента РСФСР был образован Комитет по государственным резервам при Правительстве РСФСР, который в 1992 г. переименовали в Комитет Российской Федерации по государственным резервам, в 1999 г. в Российское агентство по государственным резервам, а в марте 2004 г. в Федеральное агентство по государственным резервам (Росрезерв) [3].

В СССР шутили, что запаса всего необходимого для страны должно хватать «на десять лет ядерной войны». Но, как известно: «В каждой шутке лишь доля шутки, все остальное – правда». По нормативам все 143 млн. россиян можно обеспечивать из резервов как минимум на 3 - 6 месяцев. Такой срок установлен, исходя из времени, необходимого для конверсии производства под нужды армии и населения на случай войны или природных катаклизмов [3].

Становление и развитие государственных институций, к которым относится Росрезерв, происходило на фоне лавинообразного развития научно-технического прогресса и инновационных технологий практически во всех областях жизнедеятельности человека. Развитие фундаментальной науки создало предпосылки для бурного развития коммуникационных технологий, транспортной логистики, создания нанотехнологий, биоинформатики и др. Технологический прогресс затронул и такую традиционную для жизнеобеспечения область, как производство и оборот продовольствия. Современными приоритетами в данной области являются не только повышение урожайности и продуктивности за счет внедрения достижений генной инженерии, но и разработка новых подходов к упаковке и хранению производимой продукции, от которых зависит обеспечение продовольственной безопасности страны [4].

Широкие перспективы в этой области открывает полимерная химия, переработка полимеров и полимерное материаловедение развитие которых привело к внедрению в повседневную жизнь изделий из пластмасс.

В последнее время в научных дискуссиях и в открытой печати активно затрагивается тема о пользе и вреде полимерной упаковки [5 - 26]. Рассмотрение этой проблемы требует очень выверенного дифференцированного подхода в контексте целесообразности и необходимости применения пластиковой упаковки, экономической эффективности и возможности утилизации отходов.

Если речь идет о розничной реализации продовольственных товаров, то здесь, действительно, полимерная упаковка как предмет одноразового использования представляет несомненную опасность для экологической ситуации. При сложившейся в стране системе сбора мусора, эта категория пластмассовых изделий после бытового использования неминуемо попадает в категорию смешанных отходов, практически не поддающихся сортировке и последующей переработке во вторичное сырье [9-10].

Иначе обстоит дело с полимерной упаковкой, применение которой происходит централизованно и в сверхбольших объемах, например на складах, хранилищах, продовольственных базах, пределы которой она не «покидает» на всем протяжении «жизненного» цикла. Эту категорию полимерных материалов нельзя рассматривать как отход производства, так как она может быть полностью переработана, и, по сути дела, представляет собой полноценное вторичное сырье [4, 6, 10].

Возвращаясь к проблеме стратегических запасов, следует отметить, что более половины годового финансового оборота Росрезерва приходится на продовольственные товары первой необходимости, в основном зерно, муку, соль, сахар, молочные продукты, растительные масла, консервы, которые необходимо обновлять раз в 1-2 года [4].

Продовольственные товары, закладываемые на длительное хранение, в зависимости от степени переработки классифицируют как запасы в виде «живого организма»; запасы после первичной обработки сельскохозяйственного сырья; а

также запасы глубокой переработки. К первой группе относятся продукты с сохраненной целостной структурой, в которых при хранении имеют место преимущественно биохимические процессы (животные на откорме, зерно, свежие фрукты, овощи и др.). Во вторую группу входят продукты с сохраненной клеточной целостностью тканей, где в процессе хранения идут биохимические, химические, физические, физико-химические процессы, такие как ферментация, дыхания в клетках, адгезия, адсорбция, коагуляция, дегидратация, окисление, нейтрализация, гидролиз, измельчение, слеживаемость, высушивание, сублимация и др. (мука, термически не обработанная крупа, мясо охлажденное и замороженное, рыба охлажденная и замороженная, чай байховый, кофе зеленый в зернах, какао-бобы до термической обработки и др.). В продуктах глубокой переработки, где разрушена клеточная структура, биохимические реакции и другие процессы проходят в минимальном объеме и включают: адгезию, адсорбцию, коагуляцию, дегидратацию, окисление, нейтрализацию, гидролиз, измельчение, слеживаемость, высушивание, сублимацию (мясо тушенное, рыба консервированная, молоко консервированное, сахар, масло сливочное, масло растительное, кофе растворимый, кондитерские изделия, овощи и фрукты переработанные, напитки и др.). Все перечисленные физические, химические, физико-химические, биологические процессы проходят с различной степенью интенсивности и зависят от исходного качества продуктов и условий их хранения [29].

Перечень продуктов стратегического назначения постоянно изменяется и корректируется, однако неизменным он остается в части состава бакалейной группы товаров, в которую входят соль, сахар, крупы и мука [30]. Из всех перечисленных продуктов, наиболее уязвимой в условиях длительного хранения является мука хлебопекарная, относящаяся к продуктам биоорганической природы, которые требуют тщательного контроля и управления биологическими, биохимическими и физико-химическими процессами.

Исходя из вышесказанного при разработке упаковочного решения для муки хлебопекарной, прежде всего, необходимо исходить из ее специфических особенностей и свойств.

Согласно классическому определению мука хлебопекарная это продукт, получаемый путем измельчения зерна пшеницы, ржи и других зерновых культур до порошкообразного состояния путем помола. Муку классифицируют по виду, типу и сорту. Сроки ее хранения в обычных условиях не превышают одного года, а чаще всего исчисляются месяцами [32].

С точки зрения влияния на потребительские свойства муки, все происходящие в ней процессы можно разделить на две группы: положительные и отрицательные [33]. К положительным относят процесс созревания муки, способствующий улучшению ее качества. Созревание муки связано с окислительными и гидролитическими процессами в липидах и снижением активности ферментов до определенного уровня. Результатом созревания является осветление продукта, вследствие окисления каротиноидов, повышение усвояемости его минеральных элементов, вследствие ферментативного окисления фитина и высвобождения фосфорной и других органических кислот и улучшение хлебопекарных свойств, за счет укрепления клейковины, в процессе образования дисульфидных связей между молекулами белка [32-34].

К отрицательным относят процессы, развитие которых приводит к снижению качества продукта и потери его свежести.

В работах отечественных и зарубежных исследователей показано, что потеря свежести муки, также как и процесс «дозревания», связана, в основном, с гидролитическими процессами, происходящими в ее липидной составляющей. При гидролизе липидов образуются ненасыщенные жирные кислоты, такие как «олеиновая, линолевая, линоленовая с одной, двумя и тремя двойными связями соответственно» [35-41]. Наличие двойных связей приводит к дальнейшему гидролизу этих кислот «с одновременным образованием свободных жирных кислот с более короткими углеводородными остатками, что обуславливает понижение порога восприятия вкуса и аромата, появление посторонних привкусов и запахов или прогорклости» [33].

Одним из важнейших показателей, который достоверно отражает состояние муки при хранении, является кислотное число жира (КЧЖ) – количество свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира, и выраженное в мг КОН на 1 г жира [35].

В работах Н.П. Козьминой и Е.А. Алякринской отмечалось, что применение этого показателя целесообразно так как, «он дает возможность судить о степени гидролиза жира и перспективах изменения данного зернопродукта при его дальнейшем хранении» [36, 37]. На значимость этого показателя указывал также Л.А. Трисвятский, который рекомендовал «использовать этот показатель для установления сроков хранения муки, определения её возраста и степени созревания» [38, 39].

Вторым контролируемым показателем качества муки является ее влажность, повышение которой приводит к слеживаемости продукта и провоцирует развитие в нем микробиологических процессов [39].

Вместе с тем, следует отметить, что увеличение содержания влаги в муке приводит к замедлению окислительных процессов, и соответственно, тормозит увеличение показателя кислотного числа жира.

По данным Всероссийского научно-исследовательского института зерна (ВНИИЗ) процесс прогоркания наиболее интенсивно протекает в более сухой муке: «пшеничная мука первого сорта влажностью 12-14 % после четырех месяцев хранения при температуре + 35 °С прогоркает, а через шесть месяцев становится непригодной для хранения. В той же муке влажностью 15-16 % при тех же условиях и сроках хранения не наблюдается признаков прогорклости. Во всех пробах этой же муки, хранившихся при более низких температурах (- 10 °С, +10 °С и +20 °С), признаков прогоркания также не обнаружено» [39, 40].

Анализ литературы показывает, что при разработке феноменологической модели старения муки, как правило, каждый процесс рассматривается отдельно, с использованием для его характеристики соответствующего показателя качества, который количественно характеризует динамику его изменения в процессе хранения продукта. Сроком хранения в этом случае является время, в течение

которого показатель, подверженный наибольшим изменениям, достигнет критического уровня [4].

Учитывая специфический «жизненный» цикл муки, противоположную направленность изменения таких ее показателей качества как влажность и кислотное число жира, разработка упаковочного решения для данного представителя бакалейной группы товаров представляет собой довольно сложную компромиссную научно-техническую задачу.

1.2 Теоретические предпосылки и технологические аспекты поиска оптимального упаковочного решения для хранения муки

Исходя из свойств муки, при разработке упаковочного решения для ее резервного хранения необходим материал, позволяющий, с одной стороны, ограничивать доступ влаги к продукту и защищать его от увлажнения, а с другой обеспечить контроль окислительных процессов, происходящих под воздействием кислорода воздуха, температуры и других внешних факторов.

В качестве традиционных материалов для хранения муки, как продукта розничной торговли, применяли мешки из натуральных материалов, затем пакеты из мелованной бумаги и банки-контейнеры. Основным материалом для длительного хранения являлись льняные, джутовые, полотняные мешки, на место которых пришли полипропиленовые [31].

Полипропиленовые мешки имеют тканую структуру и изготавливаются из пленочных лент, которые получают из рукавной полипропиленовой пленки. Линейные размеры мешков и их поверхностная плотность варьируются, при этом наиболее распространенными являются следующие: 550 x 1050 мм – 90 г; 560 x 1070 мм – 90 г; 550 x 1050 мм – 130 г; 550 x 1050 мм – 68 г. Такие мешки полностью соответствуют требованиям ГОСТ 32522-2013 «Мешки тканые полипропиленовые. Общие технические условия», который распространяется на тканые полипропиленовые мешки, предназначенные для упаковки, транспортирования и хранения пищевой и технической продукции массой до 50 кг [42].

Несмотря на широкое распространение полипропиленовых мешков, связанное с их высокой прочностью, эффективной защитой продукции от загрязнений крупными элементами и воздействия микроорганизмов, а так же низкой себестоимостью, они имеют ряд недостатков. В частности, такой вид упаковки не способен в полной мере обеспечить защиту продукта от повышенной влажности и проникновения пыли, а так же от окислительных реакций, ускоряющих химические процессы, приводящие к порче муки. При нормированных сроках хранения 6 - 12 месяцев, сохранность муки в такой упаковке составляет не более 3-х месяцев [31]. Такая ситуация вызывает необходимость поиска нового упаковочного решения или модификации уже существующего.

Сегодня проблемой замены традиционных видов упаковки на новые более эффективные, с точки зрения сохранности и продления сроков хранения пищевой продукции, в том числе бакалейной группы, занимается Институт проблем хранения Росрезерва (ФГБУ НИИПХ). Часть научных исследований этой организации, в том числе в области разработки новых упаковочных решений, являются открытой информацией и с высокой периодичностью освещаются в печати.

Так в работе [31] отмечается что «в последнее время поставки ряда промышленных и продовольственных товаров на комбинаты системы Госрезерва осуществляются в нетрадиционной для длительного хранения упаковке. В первую очередь это касается сыпучих пищевых продуктов – сахара-песка, круп, муки, соли». По данным ФГБУ НИИПХ Росрезерва речь идет об упаковке из различных полимерных материалов, которая имеет преимущества с точки зрения уменьшения продуктовых потерь при хранении.

Как показывает практика, при замене традиционной тары из натуральных материалов на полимерную, возникает необходимость решения комплекса задач, связанных не только с поиском оптимальных условий хранения, обеспечивающих количественную и качественную сохранность продукта, но и с корректировкой технологии упаковки, транспортировки, изменением складской логистики и т.д. [31].

В основу гипотезы, выдвинутой при постановке настоящей работе, была положена разработка НИИПХ Росрезерва для резервного хранения сахарного песка [31].

Как и мука, сахарный песок традиционно расфасовывался и хранился в мешках из джута, мешковины, кенафа, а затем из тканого полипропилена. Замена натуральной тары на полимерную произошла, прежде всего, из соображений экономической эффективности, но, к сожалению, не без ущерба для продукта. Несмотря на рентабельность производства, низкую себестоимость, полипропиленовые мешки, изготовленные из пленочных нитей шириной 2–3 см (рис.1.1), обладают высокой влагопроницаемостью при низкой гигроскопичности, что неприемлемо для сахарного песка, с точки зрения возможности сорбирования влаги. Кроме того скользкая поверхность полипропиленовой ткани, связанная с ее фрикционными свойствами, создает проблемы со складированием при укладке мешков на хранение [4, 31, 44].



а



б

Рис. 1.1 а - мешок из тканого полипропилена для хранения бакалейной продукции; б-полипропиленовый тканый мешок с полиэтиленовым вкладышем

Для решения первой проблемы было предложено использование мешка – вкладыша из полиэтиленовой пленки толщиной до 0,1 мм, соответствующей требованиям ГОСТ 19360. Такой вкладыш может вшиваться или вкладываться в тканый полипропиленовый мешок [43].

Так в работе [31] было показано, что «длительное хранение сахара-песка в 3-х видах полипропиленовых мешков с дополнительным полиэтиленовым вкладышем при хранении в складах с нерегулируемым режимом при переменных параметрах относительной влажности воздуха позволило увеличить сроки хранения продукта с 3 до 6 лет».

Вторая проблема была решена включением в структуру полипропиленовой ткани льняных или пленочных нитей с волнистой поверхностью, а также добавлением по утку на каждые 10 нитей дополнительной одиннадцатой или двенадцатой. В результате этого нити утка уплотнялись и скручивались, придавая поверхности ткани шероховатость. Такая ткань, по данным разработчиков, имеет коэффициент трения не более 0,5 и позволяет складировать мешки в штабеля по 50 рядов (рис.1.2) [31].



Рис.1.2 Складское хранение сахара в тканых мешках из полипропилена [31].

Независимо от вида пищевого продукта, будь то сахар или мука, полимерная упаковка должна соответствовать общим требованиям к полимерным материалам, пригодным для применения в контакте с пищевыми продуктами [45]. Это, прежде всего, физиологическая безвредность полимеров и полимерных композиций, которая может быть гарантирована их химической инертностью, малым количеством выделяющихся веществ, оказывающих отрицательное влияние на живой организм даже при длительном воздействии, а также не токсичностью выделяющихся или мигрирующих из полимерного материала соединений.

Для полимерных материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, дополнительно к общим гигиеническим требованиям, важно отсутствие веществ, изменяющих запах и вкус пищевых продуктов, в том числе вследствие экстрагирования составных частей полимерного материала; сопротивление старению и отсутствие веществ, способных выделяться и диффундировать в процессе длительной эксплуатации в продукты, изменяя их свойства; неспособность вступать в химические реакции с пищевыми продуктами, а также изменяться под действием пищевых сред [45, 46, 49].

Гигиеническая оценка пленочных материалов основывается на результатах санитарно-химических и токсикологических исследований. Обязательным условием применения упаковочного материала должно быть наличие гигиенического сертификата, подтверждающего физиологическую безвредность упаковки [27]. В современных действующих нормативных документах (НД) (Сан Пин 2.3.2.1324-03 и ФЗ № 29-ФЗ, ГОСТ Р 52189-2003, ГОСТ 26791-89, МУК 4.2.1847-04) подробно отражена информация о том, что пищевые продукты при их изготовлении и обороте (производстве, хранении, транспортировке и обороте) должны храниться при условиях, обеспечивающих сохранение их качества и безопасности в течение всего срока годности [47, 86, 87, 88, 96].

К полимерам, разрешенным для применения в контакте с пищевыми продуктами, относят полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ), поливинилиденхлорид (ПВДХ) и их сополимеры, полиамид (ПА), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), сополимеры этилена с винилацетатом (СЭВ) и виниловым спиртом, полистирол (ПС), а также композиции на их основе [45, 46, 55, 57].

При выборе основного пленкообразующего, помимо его химической инертности и физиологической безвредности, необходимо исходить из возможности обеспечить упаковке определенный комплекс свойств, необходимый для эффективного хранения продукта. Как было отмечено выше, применительно к муке, это должен быть материал способный обеспечивать контролируемый воздухообмен

с окружающей средой для необходимого процесса созревания муки и сдерживания дальнейших нежелательных окислительных процессов при контролируемом содержании влаги.

Исходя из теоретических предпосылок, это могут быть полимеры, применение которых приводит к формированию пленок с микро и макро-дефектами, наличие которых обеспечивает процессы массопереноса газов и паров воды. Либо это могут быть полимерные пленки с перфорацией, обеспечивающей зоны открытого контакта продукта с окружающей средой. Это необходимо учитывать уже на стадии переработки полимера, когда в зависимости от его химического состава и надмолекулярной структуры, а также условий и закономерностей физического структурообразования, формируется изделие с определенной морфологией и необходимым комплексом эксплуатационных характеристик [50-56, 114].

Так, например, при выборе марки полиэтилена, с точки зрения обеспечения большей газо- и паропроницаемости пленок на его основе, предпочтителен ПЭНП, который характеризуется высокой степенью разветвленности, низкой плотностью упаковки макромолекул и невысокой степенью кристалличности, которая составляет 55-70% [49].

Для ПЭВП характерно линейное строение, с небольшим количеством боковых ответвлений и высокая степень кристалличности порядка 70-90%. Благодаря чему, пленки на его основе менее дефектные, более жесткие, имеют большую плотность по сравнению с пленками из ПЭНП. Прочность при растяжении и сжатии у них выше, чем у ПЭНП, а сопротивление раздиру и удару ниже, благодаря более плотной упаковке макромолекул проницаемость пленок полиэтилена высокой плотности ниже, чем у полиэтилена низкой плотности в 5-6 раз [46]. В конце 70-х годов началось промышленное производство линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП). Линейный полиэтилен низкой плотности содержит большое количество коротких ответвлений, пленки на его основе более прочные на разрыв, устойчивы к удару и проколу. Этим линейный полиэтилен низкой плотности схож с ПЭВП, обладая при этом столь же низкой плотностью и высокой пластичностью, как ПЭНП. Линейный полиэтилен низкой плотности по

сравнению с ПЭНП имеет более высокое значение кажущейся вязкости при заданной скорости сдвига, узкое ММР, обладает меньшей прочностью расплава, повышенной фильерной вытяжкой и малой величиной деформации при отверждении. Из этого материала можно изготавливать сверхтонкие пленки (до 5 микрон) [46].

При выборе полипропилена, следует исходить из того, что он по свойствам близок к полиэтилену высокой плотности, однако выгодно отличается от последнего меньшей плотностью, большой механической прочностью, жиро- и теплостойкостью, малым коэффициентом трения, высокой поверхностной твердостью, стойкостью к надрыву, длительной прочностью, стойкостью к водяным парам и ароматам, а так же к действию химических сред при повышенных температурах [6]. Определяющим преимуществом применения полипропилена по сравнению с другими полиолефинами является более высокая температура плавления (170°C), что выражается в высокой теплостойкости материалов на его основе [46].

На основе ПП получают неориентированные и ориентированные (в одном или в двух направлениях) пленки. Ориентированная пленка отличаются высокой механической прочностью, стойкостью к проколам, однако с трудом подвергаются термической сварке, вызывая усадку материала в месте сварного шва. Для улучшения качества сварного шва пленку из ориентированного полипропилена покрывают пленкой из полимера с более низкой температурой плавления [49].

Серьезным недостатком ПП является повышенная склонность к термоокислительной деструкции, для устранения которой в ПП вводят специальные стабилизаторы и модификаторы. Дополнительная кислородостойкость и способность к термосвариванию достигается путем комбинации двуосноориентированной полипропиленовой пленки с пленками на основе поливинилиденхлорида (ПВДХ). Стоимость полипропиленовых пленок выше, чем у аналогичных изделий из полиэтилена низкой плотности [54].

При использовании ПЭТФ получают пленки с высокой химической устойчивостью, что связано с особенностями его физической структуры и

трудностью диффузии реагентов внутрь полимера. Полиэфирные пленки жестки и прочны, высоко прозрачны, однако их тепловая сварка затруднена из-за усадки и кристаллизации, приводящей к хрупкости материала. Пленки из полиэтилентерефталата используются в комбинации с ПЭНП, обладающие прекрасной свариваемостью. Кроме сварки комбинация с полиэтиленом низкой плотности обеспечивает материалу более высокие барьерные свойства относительно воды и ее паров. Пленки из полиэтилентерефталата обладают высокими физико-механическими показателями, а именно, стойкость к раздиру и износу. Паро- и газопроницаемость у пленки из полиэтилентерефталата низкая и имеет приблизительно тот же порядок, что и у пленки из полиэтилена низкой плотности [56, 57].

Пленки из полиамида (ПА), который относится к кристаллическим полимерам с полужесткими цепями, обладают низкой проницаемостью для кислорода, высокими механической прочностью и теплостойкостью, высокой устойчивостью к проколу и раздиру, а также устойчивостью к маслам и жирам. Их в основном используют для формирования барьерного слоя [58].

В табл. 1.1 приведены значения проницаемости по кислороду и водяному пару для пленок (толщиной порядка 0,25 мм) на основе различных полимеров.

Вторым важным аспектом является проектирование топологии пленки (количество слоев, толщина).

Ассортимент современных пленочных материалов весьма многообразен и включает в себя как однослойные, так и многослойные пленки. Если говорить об упаковочной индустрии, то здесь устойчивой тенденцией последних лет является все более широкое применение многослойных материалов [46, 49, 54, 56].

Индивидуальные пленки, обладая определенными положительными свойствами, такими как низкая себестоимость, простота производства, легкость утилизации отходов, как правило, имеют и ряд недостатков, прежде всего это невозможность обеспечения многообразие требований, предъявляемых к упаковке [46].

**Таблица 1.1 Показатели воздухо- и паропроницаемости
полимерных пленок [46]**

Полимерный материал	Толщина, мкм	Проницаемость по кислороду $\times 10^{-6}$, м ² /(с×Па)		Паропроницаемость для водяных паров $\times 10^{-22}$, кг/(м×с×Па)
		в сухом состоянии	во влажном состоянии	
ПЭНП	25	5000 – 10 000	5000 – 10 000	15 – 20
ПЭВП	25	2000 – 3000	2000 – 3000	5 – 20
ПП	25	200 – 4000	200 – 4000	10 – 20
ОПП	20	1200 – 1600	1200 – 1600	6 – 12
ОПП, покрытый ПВДХ	20	7 – 9	7 – 9	4 – 5
ОПЭТФ	12	90 – 100	90 – 100	50 – 60
ОПЭТФ, покрытый ПВХД	12	9 – 15	10 – 20	6 – 8
ОПА	15	25 – 30	100 – 150	240 – 290
ОПА, покрытый ПВДХ	15	3 – 5	15 – 20	7 – 11
ПВС	20	2 – 3	10 – 100	300
ПВС, покрытый ПВДХ	15	1	2 – 3	6
ЕVОН	16	1	30 – 35	90 – 110
Целлофан	20	8 – 12	500 – 1000	300
Целлофан, покрытый ПВДХ	20	1 – 2	13 – 25	10

*** Примечание.** Способность к термосвариванию материалов 1-3 – очень хорошая, остальных – средняя; восприимчивость к печати материалов 1-3, 5, 7, 9-12, 14 – плохая, остальных – хорошая; прочность материалов 1-10, 12 – высокая, остальных – низкая.

Многообразие требований, в свою очередь, обусловлено целым рядом факторов, влияющих на качество продовольствия при хранении, таких как светопроницаемость – некоторые типы излучения катализируют нежелательные реакции в продуктах, особенно в светочувствительных веществах; газопроницаемость, особенно кислорода, позволяет аэробным микробам дышать, обуславливая окисление и, как следствие, потерю аромата, окисление витаминов и двуокиси углерода; влагопроницаемость — создает условия, которые могут

способствовать развитию микробов, ухудшает эксплуатационные характеристики упаковки, делая ее более проницаемой для кислорода; теплопроницаемость — ускоряет все реакции; механические воздействия — динамические (толчки и вибрация) и статические (сжатия) [46].

В большинстве случаев пленочный материал не должен удовлетворять всем перечисленным требованиям. Например, водонепроницаемость важна при упаковке кондитерских изделий и не столь значима при упаковке овощей и фруктов. При упаковке белого хлеба необходим материал с низкой паропроницаемостью, предотвращающий быстрое черствение, для черного — материал с более высокой паропроницаемостью, для предотвращения намокания корки [7, 8].

Тем не менее, получить материал из одного полимера с набором функциональных характеристик, таких как прозрачность, высокая механическая прочность, эффективная защита от кислорода и влаги практически невозможно. Поэтому используют комбинации двух или нескольких полимеров в тех или иных вариантах, для того чтобы создать конечный продукт, который, суммируя различные дополнительные качества, в целом соответствует предъявляемым требованиям к упаковке [46].

Как отмечает Джон Пердикулиас, вице-президент компании Компьюпласт: «Рассматривая упаковочную пленку, вы видите две поверхности и внутреннюю часть. Каждая из составляющих формирует различные требования. Одна поверхность обеспечивает возможность термосваривания. Другая поверхность, возможно, нуждается в пониженном трении или лучшем сопротивлении высокой температуре для обработки в упаковочной машине. Внутренняя поверхность должна обеспечивать прочность или барьерные свойства...» [53].

Согласно определению, приведенному в работе [54]: «...многослойные пленки это композиционный материал, в которых два или несколько слоев полимерных пленок очень плотно контактируют друг с другом, при этом образуется практически однородный материал...». Слои, как правило, обладают различными свойствами, например, один может быть сверхпрочным, другой обеспечивать высокую эластичность, третий устойчивость к агрессивным средам и т.д.

Практически в состав всех многослойных пленок входят полиолефины, что связано с их доступностью, низкой стоимостью, высокой механической прочностью, способностью к свариванию. Их комбинируют между собой, а также с другими полимерами, такими как сополимеры этилена с винилацетатом (ЭВА) и виниловым спиртом (ЭВС), с акриловой кислотой, с моно-и дикарбоновыми кислотами (иономерами) и др. [55].

Так, например, для получения прочных и одновременно жестких пленок для упаковки применяют комбинации слоев ПЭВП и ПЭНП. Наружные слои такой пленки состоят из ПЭНП с добавлением линейного полиэтилена и процессинговых добавок, которые обеспечивают улучшение термосвариваемости пленки и повышают ее прочность [57]. Для придания жесткости во внутренний слой пленки вводят ПЭВП или полипропилен. Формирование каждого слоя трехслойной пленки происходит отдельно, поэтому возможные дефекты каждого слоя не совпадают и пленка оказывается на 15–20 % прочнее, чем аналогичная по толщине однослойная. Таким образом, становится реальным уменьшение толщины (а значит и себестоимости) трехслойной пленки без ухудшения ее эксплуатационных характеристик [45, 46, 49].

Многослойные пленки подразделяют на двухслойные, трехслойные и многослойные с числом слоев больше 3-х [56]. В настоящее время количество слоев в многослойных пленках может достигать 15, а по данным некоторых источников 37 [55- 57], при этом наиболее распространенными являются трех, пяти и семислойные материалы. Чаще всего многослойные пленки имеют симметричное расположение слоев полимеров, например полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) – полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) – полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) [49].

Согласно современным представлениям многослойные пленки подразделяют на барьерные и обыкновенные [43, 44]. Вопрос о том сколько нужно слоев для придания пленки барьерных свойств является дискуссионным. Многие специалисты считают, что в барьерной пленке должно быть, как минимум, пять слоев, другие эксперты отмечают «что при умелой комбинации полимеров и

химических добавок» барьерными свойствами могут обладать и трехслойные пленки [46, 49, 55, 58].

Второе мнение подтверждают ряд российских производителей многослойных пленок, которые благодаря заимствованию разработок всемирно известных компаний Du Pont, Borealis и Exxon Mobil и собственным научным исследованиям, применяют такие композиционные сочетания полимеров, которые позволяют достичь высоких характеристик барьерных свойств в трехслойных пленках [46, 60, 61].

Рассуждая о функции барьера, корректнее говорить о степени защиты продуктов и материалов от факторов окружающей среды и, прежде всего, кислорода воздуха, вызывающего окисление продуктов питания и их порчу, которая может быть сверхвысокой, высокой, средней или малой.

Пленки с высокой степенью защиты используют для быстро портящихся продуктов мяса, рыбы, сыра и др. В таких пленках барьерный слой, как правило, состоит из полиамида (ПА), полиэтиленетереталата (ПЭТФ), поливинилиденхлорида (ПВДХ), сополимера этилена с винилацетатом (ЭВА) [7]. Пленки со средней степенью защиты применяют для упаковки фруктов и овощей. Пленки с малым барьером для сыпучих «сухих» продуктов [5].

В табл. 1.2 приведены свойства ряда трехслойных пленок в зависимости от варианта комбинации слоев. Как следует из данных таблицы, располагая набором полимеров с различными свойствами, можно как в конструкторе создать любую структуру в зависимости от задач производителя и потребительского спроса. Например, пленка из полиэтилена низкой плотности обладает высокой влагозащитной, при комбинации ее с пленкой из полиамида получают высокопрочную барьерную пленку. Комбинация полиэтилена с сополимером этилена и винилового спирта позволяет получить сверхпрозрачную пленку с барьерными свойствами на уровне алюминия и т.д.

В целом, при производстве многослойных плёнок, в каждом конкретном случае, руководствуются конечными требованиями к готовой продукции, условиями её применения, а также приемлемым диапазоном конечной стоимости.

В качестве основных требований и критериев выбора выступают повышенная барьерность, комплекс механических свойств, прозрачность, термостойкость, способность к свариванию, восприимчивость к печати и пр. [8].

Возвращаясь к проблеме резервного хранения муки, с учетом сверхбольших объемов закладываемых на хранение, при выборе «конструкции» пленки, по-видимому, можно ограничиться трехслойной структурой. Трехслойная структура предполагает комбинацию трех одинаковых или различных материалов за один производственный цикл, что в свою очередь позволяет достигнуть оптимальных технологических и эксплуатационных свойств пленочного материала при минимизации его себестоимости [6, 46, 52].

Следующей, не менее важной задачей является выбор технологии переработки полимера в готовое изделие. Известно, что затраты на тару и упаковку занимают важное место в экономике предприятий и целых отраслей народного хозяйства. Они существенно влияют на цену продукции, достигая для некоторых товаров 12 - 15% от их стоимости [14].

Поэтому с учетом необходимости производства больших объемов упаковочного материала, способ производства должен быть технологичным, высокопроизводительным, при малых трудовых затратах, и предусматривать возможность дополнительной обработки [14].

В настоящее время можно выделить несколько методов изготовления пленок: экструзия, каландрование, каширование, дублирование, ламинирование и др. [54-56]. Подавляющее большинство пленок для упаковки производят из расплавов полимеров методом экструзии, а многослойных методом соэкструзии [57-58].

К преимуществам данного метода следует отнести: одностадийность, снижение расхода сырья на 35-50%, с одновременным улучшением комплекса физико-механических свойств готовых материалов; снижение себестоимости за счет использования во внутреннем слое вторичного сырья без снижения прочности; уменьшение толщины слоев из дорогостоящих полимеров;

Таблица 1.2 Свойства и области применения трехслойных пленок в зависимости от вариантов комбинации слоев [46]

Комбинации слоев (внешний-средний- внутренний)	Свойства	Применение
ПЭНП+ПЭНП+ПЭНП	Для упаковки молока и сыра	Длительное хранения, высокая степень уплотнения пленки, отсутствие пор
ПЭНП+ПП+ПЭНП	Для упаковки снеков и сыра	Долго хранят продукт, удобны при транспортировке, заменяют дорогостоящий БОПП
ПЭВП+ПЭНП+сополимер ПЭНП и ПП+ ПП+ПЭНП	Для упаковки выпечки, печеных продуктов, сухих завтраков	Замена целлофану, более дешёвая и привлекательная внешне упаковка
ПЭНП + ЭВА +ПП	Упаковка сухих продуктов, сыпучих, макаронных изделий	Хорошая стойкость к разрыву, упругость, прочность
ПЭНП+ПЭСП+ПЭНП	Упаковка овощей и фруктов	Высокая степень уплотнения и прозрачность
ЭВА+ПП+ЭВА	Для упаковки обезвоженных овощей, продуктов глубокой заморозки	Оптимальна для автоматической упаковки, позволяет хранить продукты при низких температурах
ПЭНП гладкий + ПЭНП вспененный	«Пузырьковая» пленка	Высокая степень уплотнения, широкая цветовая гамма комбинации слоев, низкая цена
ПЭНП+ПЭВП+ПЭНП; ПЭНП+ПЭВП+ЛПЭНП; ЛПЭНП+ПЭВП+ПЭНП; ЛПЭНП+ПЭВП+ЛПЭНП	Тонкие пленки и промышленные сумки со скользким внутренним слоем и шершавым внешним	Высокая прочность, использование вторичного сырья, низкая стоимость
ЭВА+ПЭВП+ЭВА	Для предметов гигиены, в медицинских целях, в частности для хранения крови, плазмы, эритроцитарной массы, упаковки хирургических инструментов	Стерильна, прочна
ЭВА+ЛПЭНП+ЭВА	Стрейч-пленка	Пленка высокоэластична, имеет улучшенные свойства прилипания, стойкость к раздиру в 3 раза большую, чем однослойная

возможность формирования тонких слоев и регулирования их толщины; изменения последовательности чередования слоев в материале; использование полимеров, которые не возможно экструдировать при получении однослойных пленок; придание многослойной пленке особых эстетических качеств путем сочетания полимеров, различающихся цветом или фактурой поверхности. К недостаткам метода относится: необходимость использования промежуточных адгезионных слоев, невозможность нанесения печати между слоями, а так же возникающие трудности при утилизации отходов [48,49].

Метод созэкструзии заключается в переработке двух или более термопластичных полимеров на различных экструдерах, из которых расплавы продавливаются в общую головку специальной конструкции (рис.1.3).

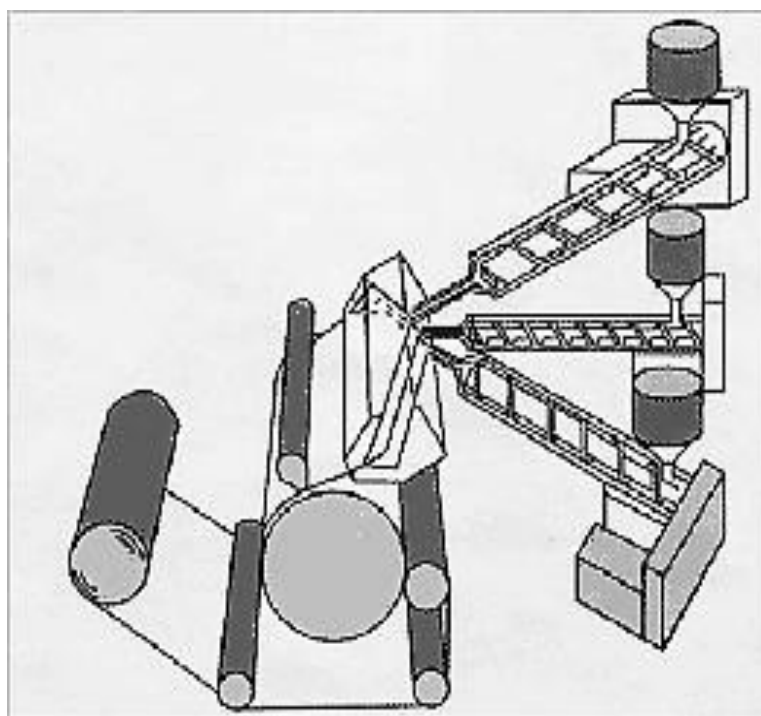


Рис. 1.3 Схема линии для созэкструзии плоской пленки [53]

В зависимости от технологической схемы соединение отдельных слоев происходит перед входом в головку, в самой головке или по выходе из нее рис. 1.4. [46].

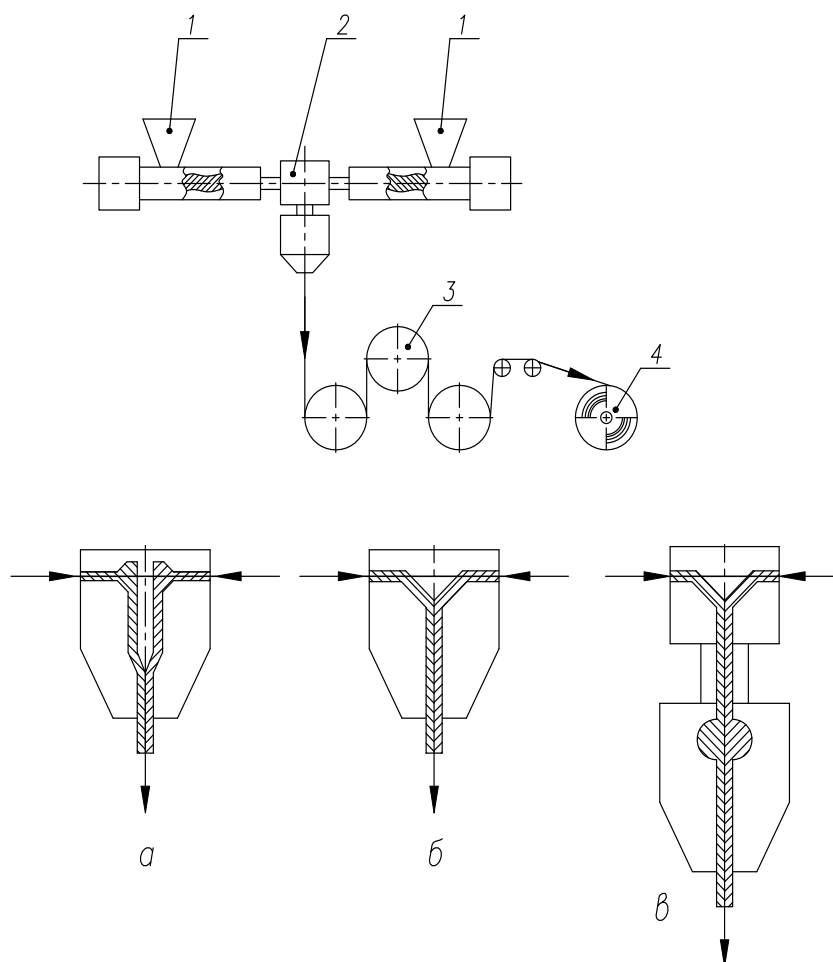


Рис. 1.4. Варианты соединения слоев расплава при изготовлении многослойных пленок методом соэкструзии:

а - на выходе из головки; б - в адаптере; в - в головке [46]

Таким способом получают как рукавные, так и плоские пленки, дальнейшая обработка которых (вытяжка, обрезка кромок, намотка и т.д.) принципиально не отличается от соответствующей обработки обычных однослойных пленок. При соэкструзии, вследствие ламинарного течения расплавов, происходит соприкосновение отдельных слоев без их перемешивания. Профиль оформляющего отверстия или щели головки определяет конфигурацию изделия. Такая технология позволяет получать многослойные пленочные материал в одностадийном процессе с образованием адгезионной связи за счет взаимодиффузии расплавленных

полимеров при формировании пленки или/и использовании адгезива [65,66,113]. При этом может быть использована разнообразная комбинация полимерных компонентов, а, следовательно, получен материал с заданным комплексом эксплуатационных свойств. Лучшие результаты дает применение близких по природе полимеров: полиэтилен низкой плотности – полиэтилен средней плотности, полипропилен – сополимеры полипропилена и т.д. Если возникает необходимость в совмещении различных полимеров, например полиэтилена с поливинилхлоридом или полиамидом, то вводят третий, промежуточный слой, обычно сополимер с функциональными группами («праймер»), который обладает адгезией к обоим соединяемым пленкам [65].

В табл. 1.3 приведены обобщенные данные по подбору полимеров для получения многослойных пленок методом соэкструзии.

Таблица. 1.3 Схема подбора полимеров для получения многослойных пленок [46]

[illegible]

При соэкструзии формирование многослойного материала происходит непосредственно из исходного гранулята, минуя стадию получения отдельных пленок. Все полимеры при этом находятся в состоянии расплава и должны иметь небольшое расхождение по вязкости, что регулируется температурой, молекулярной массой применяемых полимеров, а также технологическими приемами соэкструзии [57-59].

Способ позволяет не только сверхточно регулировать толщину каждого из слоев, но и варьировать свойства конечного материала. Стоимость пленок, полученных этим способом, по сравнению с пленками того же состава, но полученными другими методами, снижается в среднем на 15–25% [7].

Вместе с тем есть и определенные технологические сложности при получении пленок методом соэкструзии. По словам Гэри Д. Оливера старшего исследователя компании Клоэрен Инк: «Недостаток соэкструзии заключается в некоторых различиях физических свойств, сочетание которых является сколь желательным, столь и несовместимым. Полимеры для соэкструзии должны иметь схожую вязкость расплава, чтобы поддерживать ламинарное течение. Разница в степени вязкости может быть большей или меньшей в зависимости от расположения материала в композиции и толщины пленки» [53].

Преодоление данного недостатка вопрос времени. Согласно утверждениям Келли Уильямс, менеджера по развитию рынка гибкой упаковки компании Equistar Chemicals: «...промышленность может вскоре начать переход к большей специализации полиолефинов. Существует возможность того, что полимеры будут становиться все более схожи по процессу переработки и молекулярным решеткам с полиэтиленами низкой плотности». Будущее, по его словам, покажет актуальность целого ряда технологий переработки полипропилена и линейного полиэтилена, нацеленных на повышение рентабельности производства и улучшения взаимозаменяемости полимеров [53].

Соекструзия может быть реализована на установках рукавного или плоскощелевого типа. Выбор в пользу одной или другой технологии осуществляется

на основе анализа их преимуществ и недостатков в совокупности с требованиями к виду упаковки [54].

Преимуществами метода рукавной экструзии являются простота реализации, возможность получения сверх широких пленок до 24 м, отсутствие кромок, возможность осуществления продольной и поперечной ориентации материала непосредственно в процессе формирования рукава. Недостатками метода является высокая энергозатратность, строгие требования по габаритам цеха, прежде всего высоте, а также требования к отсутствию сквозняков [62].

Плоскощелевая экструзия, в отличие от рукавной, более производительна, линии по производству пленок более компактны. Скорость изготовления пленки методом плоскощелевой экструзии, превышают в 2–3 раза скорости приема рукавной пленки. К достоинствам данного метода можно отнести также возможность получения пленок из кристаллизующихся полимеров с невысокой вязкостью расплава, например, полиэтилентерефталата. Из недостатков следует отметить более высокие капитальные затраты на производство и получение пленок с шириной более 1500 мм [45], а также необходимость проведения дополнительной одно или двуслойной ориентации в случае необходимости получения ориентированных пленок [46].

Ориентируясь на требуемые размеры вкладыша для полипропиленового мешка, с учетом всех сопутствующих факторов, в том числе рентабельности производства, при проектировании упаковочного решения для резервного хранения муки следует отдать предпочтение методу плоскощелевой соэкструзии как более производительному.

Получение пленок методом плоскощелевой соэкструзии заключается в непрерывном продавливании (экструзии) расплавов полимеров через плоскую щель формирующей головки с последующим быстрым охлаждением непрерывного плоского полотна сразу после выхода из формирующего узла [46]. В основном используют два способа охлаждения плоской пленки на валах или в ванне с водой (рис.1.5).

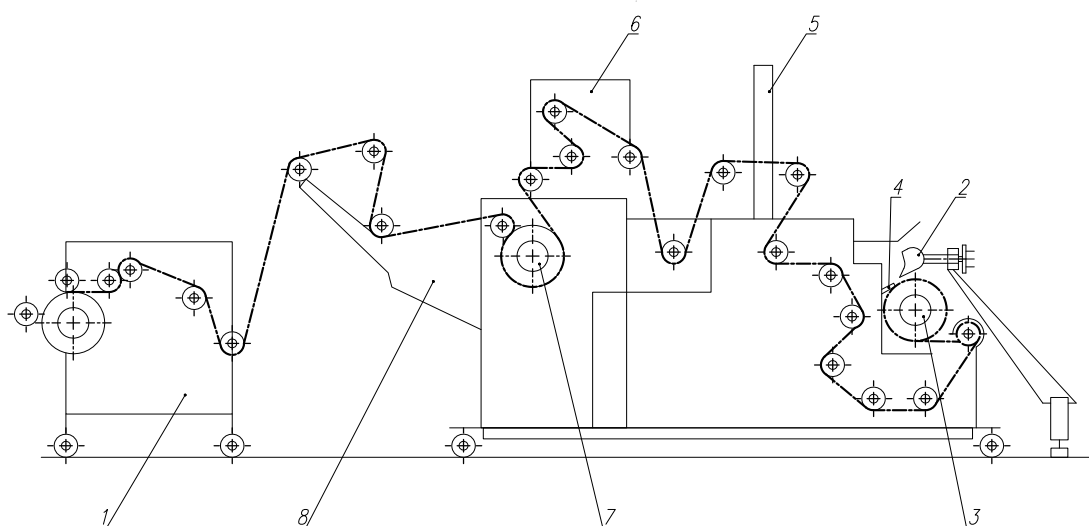


Рис.1.5. Схема линии для изготовления многослойных материалов методом плоскощелевой экструзии [46]

1 - экструдеры, 2 - плоскощелевая головка; 3 - охлаждающий барабан; 4 - воздушный «нож»; 5 - толщиномер; 6 - устройство для коронной обработки; 7 - валок для дополнительного охлаждения; 8 - режущее устройство; 9 - устройство для намотки готового материала.

Плоская пленка, полученная быстрым охлаждением в ванне с водой или на полированном металлическом валке, имеет ряд положительных свойств, таких как высокая прозрачность, повышенная жесткость и прочность, удобство контроля толщины, упрощение намотки, способствующее получению пленок без складок [46].

В производстве трехслойных пленок из одинаковых или родственных полимеров (ПЭНП-ПЭНП-ПЭНП, ПЭНП-СЭВ-ПЭНП, ПЭНП-ПЭВП-ПЭНП, ПЭВП-ПП-ПЭВН) способом плоскощелевой экструзии обычно используют конструкцию головки с тремя каналами. При необходимости получения многослойных пленок из несовместимых полимеров, например ПЭНП-ПА-ПЭНП, вследствие недостаточной адгезии между слоями используют дополнительный канал для формирования адгезионного слоя (праймера), например иономера или сополимера этилена с винилацетатом [46, 49, 50].

Наряду с расширением выпуска многослойных пленок большое значение придается поиску путей и способов повышения их качества, улучшения физико-механических свойств, обеспечения высокой прочности и надежности в условиях длительной эксплуатации. Для достижения этих целей можно проводить их модификацию [51, 53].

Одним из эффективных способов улучшения физико-механических свойств и расширения возможностей применения термопластичных многослойных пленок является метод их структурной модификации – ориентация [46].

Ориентация пленок осуществляется при механическом и температурном воздействии на полимерный материал. В основе ориентации «лежит способность полимеров линейной или слабо сшитой структуры деформироваться под действием механического поля вблизи температуры стеклования и длительно сохранять эту деформацию в определенных условиях эксплуатации» [46]. Напряжения растяжения, возникающие при этом в пленке, зависят от ее структуры, которая сформирована перед ориентацией при экструзии и охлаждении расплава, от температуры и скорости растяжения, а так же конструкции оборудования, применяемого для ориентации [46].

Ориентационной вытяжке можно подвергнуть полимер, находящийся как в аморфном, так и в закристаллизованном состоянии. В зависимости от природы полимера структура и свойства ориентированных материалов на его основе определяется процессами различных типов – ориентацией макромолекул, релаксационными и кристаллизационными эффектами [46].

Несмотря на то, что основные этапы получения ориентированных пленок из аморфных и кристаллических полимеров одинаковы, условия проведения операции ориентации различны.

При получении пленок из кристаллического полимера, в процессе созэкструзии расплав очень быстро охлаждают для фиксации аморфной фазы, при этом практически исключено образование сферолитов. В процессе ориентации пленку нагревают до температуры выше температуры стеклования, но ниже температуры кристаллизации. В результате при ориентации пленки происходит формирование

фибриллярных структур и их ориентации в плоскости пленки. Следует отметить, что при одноосной ориентации формируются крупнофибриллярные структуры, при одновременной двуосной ориентации сетчатые мелкофибриллярные [46, 48-52].

Аморфные полимеры в процессе соэкструзии охлаждают до температуры, соответствующей высокоэластическому состоянию полимера. Процесс ориентации ведут при температурах ниже температуры стеклования для снятия внутренних напряжений и избежания разориентации макромолекул [46].

Если в аморфных полимерах процесс упорядочения происходит непрерывно, то в кристаллических он совершается скачкообразно. При ориентации кристаллических образований происходит либо полное их разрушение с последующей рекристаллизацией, либо растяжение структурных элементов без их разрушения. В последнем случае, например у ПЭТФ, кристаллиты выступают на поверхность в виде микровыступов, образуя шероховатость на поверхности пленки [46].

Особенностью растяжения многослойных пленок, которые могут содержать в себе слои как из аморфных, так и из кристаллических полимеров, является то «что ориентация происходит главным образом только в полимере несущего слоя, в то время как полимеры остальных слоев подвергаются вытяжке при температуре выше температуры текучести, где происходит простое перемещение структурных элементов друг относительно друга без их ориентации» [46, 48, 49].

Это обстоятельство является важным для эксплуатационных свойств многослойных пленочных материалов, где пограничные слои главным образом предназначены для облегчения их сборки, например термосварки, а несущий слой, из ориентированного полимера способного кристаллизоваться, повышает термостабильность материала в напряженном состоянии. При охлаждении пленки, которое происходит также в напряженном состоянии, происходит снижение скорости релаксационных процессов, что способствует уменьшению неплоскостности пленочного полотна [46].

Согласно Д.Ф. Кагану и В.Е. Гулю: «упрочнение пленок в результате ориентационной вытяжки можно объяснить тем, что при наложении механического и температурных полей имеет место разворачивания глобул и упорядочения структуры в аморфной части полимера. Межмолекулярное взаимодействие в полимерах, определяемое обычно как сила когезии, приходящаяся на единицу длины макромолекулы, оказывает значительное влияние на механические и другие свойства полимерных пленок. Межмолекулярные связи, суммируясь по длине вытянутой макромолекулы, могут оказаться прочнее химических связей. В этом случае противодействие разрыву ориентированных пленок обусловлено силами главного химического сродства. Прочность в продольном направлении возрастает из-за проявления сил межмолекулярного взаимодействия, которые служат как бы «сшивками» между цепями макромолекул по всей их длине и затрудняют их сдвиг относительно друг друга» [46].

Ориентация макромолекул полимера зависит от температуры вытяжки при более низкой температуре, близкой к температуре стеклования полимера, когда релаксационные процессы выражены слабо, макромолекулы имеют высокую ориентацию. При повышении температуры вытяжки степень ориентации снижается вплоть до полного разоупорядочивания [46, 51, 52].

Ориентированные пленки изготавливают в основном из полипропилена, полиэтилена, полиэтилентерефталата и других полимеров [51].

В зависимости от назначения получают одно- или двухосноориентированные пленки. Ориентация пленки в продольном и поперечном направлениях при одностадийной схеме одновременно происходит на одной установке, а при двухстадийной – на двух отдельных установках [46].

Принципиальная схема одноосной ориентации многослойной заготовки представлена на рис.1.6. [46]. Установка для продольной ориентации состоит из бесступенчато регулируемых трех групп валков: медленно вращающихся, ориентирующих и быстро вращающихся.

В зоне медленно вращающихся валов происходит постепенный нагрев пленки до температуры близкой к температуре стеклования полимера несущего слоя и

переход его в высокоэластическое состояние, В зоне ориентации заготовка нагревается до температуры ориентации и вытягивается вдоль направления движения материала за счет разницы окружных скоростей медленновращающихся и быстро вращающихся валков. Разность линейных скоростей валов создает продольную ориентацию пленки [46].

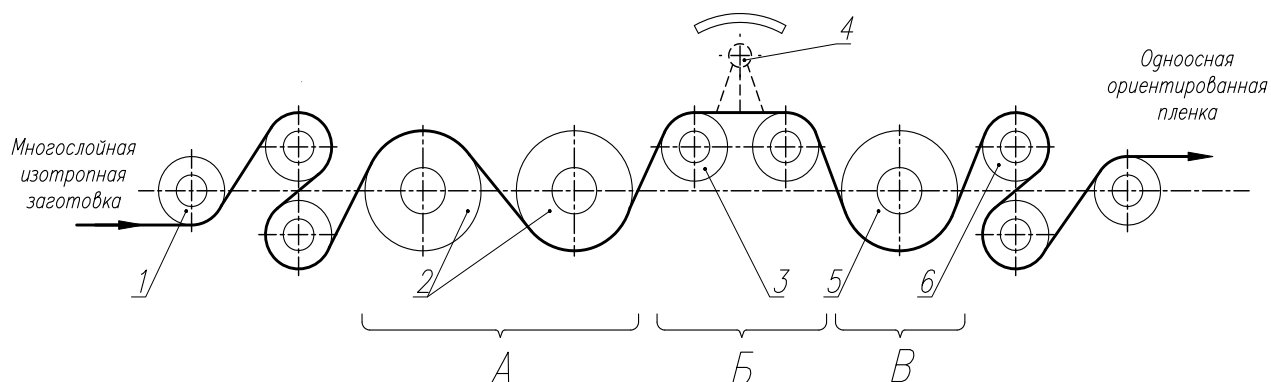


Рис. 1.6. Схема процесса одноосной (продольной) соориентации [46]

А - зона нагрева; Б - зона ориентации; В - зона охлаждения;
 1 - зажимные валки; 2 - медленно вращающиеся валки; 3 - ориентирующие валки;
 4 - ИК нагреватель; 5 - быстро вращающийся валок; 6 - зажимные валки

Как было сказано выше, для муки необходим контролируемый доступ кислорода воздуха и недопустим режим полного «кислородного голодания». Поэтому одним из вариантов упаковочного решения может быть пленка с перфорацией, обеспечивающей зоны открытого контакта продукта с окружающей средой.

Метод перфорации – достаточно распространённый прием дополнительной модификации многослойных пленок, которые широко применяются для упаковки плодово-овощной, хлебо-булочной, кондитерской и др. видов продукции [53].

Чаще всего полимерные полотна перфорируют для придания готовой пленке оптимальных параметров воздухо-, газо проницаемости, для предотвращения процессов запотевания и преждевременной порчи пищевых продуктов без дополнительного доступа воздуха и влаги [53, 93].

Перфорация – это технологический процесс нанесения большого числа схематично расположенных отверстий на материал [95].

Существует два метода перфорирования пленок – холодная и горячая перфорация (рис. 1.7). Холодная перфорация – это обычный механический прокол пленки, который в случае ориентированных и жестких пленок может привести к существенной потере их прочностных свойств.



Рис. 1.7 Виды перфорации пленок [53]

В основе принципа горячей перфорации – прожигание отверстий, приводящее к оплавлению их краев. Этот метод перфорации, при условии качественной реализации (рис. 1.8 а, б, в), практически не влияет на изменение

показателей прочностных свойств материала, а в некоторых случаях приводит к их увеличению (рис.8 а, б) [53].

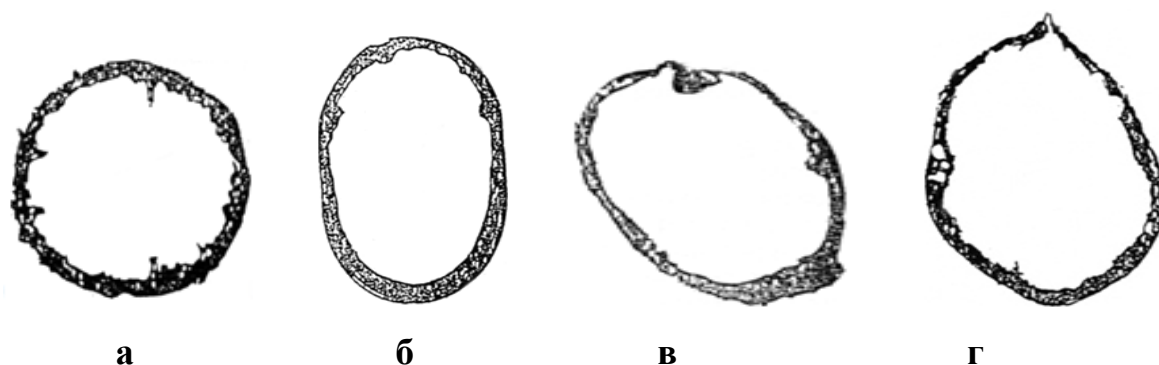


Рис. 1.8. Виды перфорированных отверстий, получаемых при горячей перфорации пленок

а - идеальная перфорация; б - хорошая перфорация, но отверстие сильно вытянуто в направлении движения пленки (проблем на оборудовании не будет, но выглядит не эстетично); в - удовлетворительная перфорация (нарушена граница отверстия); г - граница отверстия разорвана, что снижает прочность материала в этом месте аналогично проколу при холодной перфорации (пленка будет рваться на любом оборудовании) [83].

К основным параметрам перфорации относят диаметр отверстий и частоту перфорации, то есть количество отверстий на единицу поверхности материала. Наиболее распространенными размерами отверстий являются отверстия с диаметром 0,5; 1 и 1,5 мм. Частоту перфорации, характеризующуюся количеством отверстий на 1 см², условно делят на три вида: первый вид (Р4), второй вид (Р9), третий вид (Р25) [53].

Современное перфорирующее оборудование, благодаря легкой трансформации и быстрому доступу к игольчатому цилиндру перфорационного

вала, а также модульной конструкции игольчатых сегментов дает возможность менять перфорационную палитру максимально быстро и в любом размерной интервале, таким образом создавая условия для создания материала с определенной суммарной площадью открытой поверхности (рис.1. 9) [53]



Рис. 1.9 Перфорирование полимерных пленок [53]

Перфорировать можно любые термопластичные полимерные пленочные материалы: двухосноориентированный полипропилен неориентированный полипропилен, полиэтилен низкого давления, полиэтилен высокого давления и др. [53].

1.3 Маркетинговый обзор производства и потребления многослойных полимерных пленочных материалов

При разработке новой концепции упаковочного решения для продукта стратегического назначения необходимо исходить из наличия собственной сырьевой базы и производственных мощностей, способных обеспечить выпуск необходимого количества проектируемого материала.

Для этого необходимы маркетинговые исследования, позволяющие выявить наличие полимерного сырья, основные тенденции и перспективные направления производства соэкструдированных пленок, стратегии производителей и их

конкурентные преимущества при освоении нового или уже существующего сегмента рынка и др.

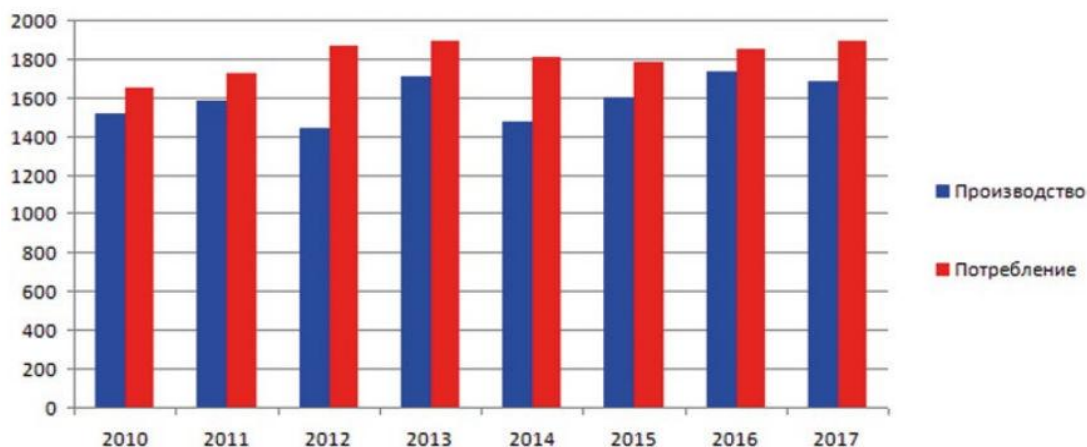
Сегодня на рынке полимерной упаковки можно наблюдать несколько основных тенденций, которые определяют его развитие в целом. На фоне существенного увеличения производительности сельского хозяйства, птицеводства, животноводства и др. пищевых отраслей остро встает проблема снижения потерь продуктов питания, связанных с их порчей при хранении и транспортировке. Поэтому постоянно растет спрос на упаковку, способную эффективно обеспечивать сохранность качества продуктов [5, 7, 8, 14, 45, 55, 46, 49].

Существенная роль в этом принадлежит гибкой пленочной полимерной упаковке, Российский рынок производства которой демонстрирует устойчивый рост. Причиной этому являются следующие обстоятельства: подъем и увеличение объемов производства пищевой промышленности после кризиса 1998 года; ужесточение конкуренции на рынке однослойных пленок; привлечение дополнительных инвестиций в полимерную отрасль промышленности; увеличение объемов ввозимого оборудования для переработки полимеров; появление новых отечественных разработок машиностроительных предприятий, позволяющих производить высококачественную соэкструзионную пленку [72].

Но все вышеперечисленное невозможно без наличия собственной отечественной сырьевой базы, что особенно актуально при производстве материалов для нужд Госрезерва.

Маркетинговые исследования показывают, что, в целом, выпуск пяти видов полимеров, таких как полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид с 2010 г. вырос почти на 55% и, по экспертной оценке, в 2017 г. превысил 5 млн. т. [73]. На сегодняшний день суммарные мощности производства перечисленных полимеров составляют 5,44 млн. т., при этом заметный профицит мощностей наблюдается в сегменте полипропилена, а дефицит – в производстве эмульсионного ПВХ, ПЭТФ и линейного ПЭ [74].

Если говорить об отдельных представителях полимеров, то рынок полиэтилена в период с 2016 по 2018 гг. наиболее очевидно демонстрирует позитивную динамику внутреннего производства и потребления (рис.1. 10).

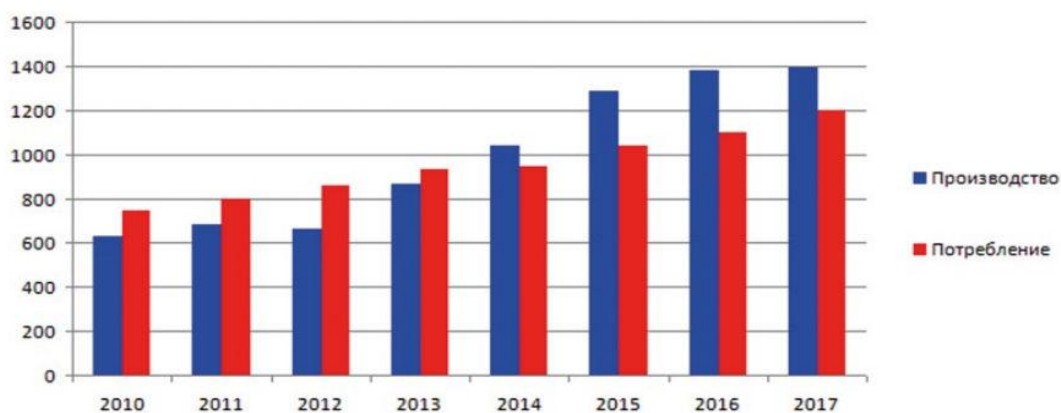


РЕ Полиэтилен (ПЭНД, ПЭВД, ЛПЭНП): основные показатели за 2010–2017 (тыс. т в год)

Рис. 1.10 Динамика производства и потребления полиэтилена [73]

Если в 2014 г. производство полиэтилена в России составляло 432 801 тонн, в 2015 г. – 453 838 тонн, то в 2016 г. достигло 581 118 тонн, что на 34,2% больше по сравнению с 2015 годом. По оценкам участников рынка, в 2018 г. рост производства полиэтилена в России прогнозируется в районе тридцати процентов, а к 2021 г. он на 60% превысит уровень 2016 г.

Столь же положительную динамику производства и потребления демонстрировал рынок полипропилена (рис. 1.11).



2. РР Полипропилен (ПП): основные показатели за 2010–2017 (тыс. т в год)

Рис. 1.11 Динамика производства и потребления полипропилена [73]

Рост его производства к 2021 г. может составить 25%, полимеров винилхлорида и стирола – 18 и 14% соответственно. Выпуск полиэтилентерефталата, в случае успешной реализации всех заявленных проектов, включая мощности по выпуску полиэфирного волокна, может вырасти к 2021 г. почти вдвое [74].

Несмотря на то, что с 2016 г. Российская Федерация занимает лидирующие позиции в мире по динамике роста потребления полиэтилена низкой плотности и полипропилена, уровень использования полиолефинов на душу населения все еще отстает от среднемирового (рис.1. 12). Как следствие, это позволяет прогнозировать рост российского рынка гибкой упаковки для пищевых продуктов, в соответствии с общемировыми тенденциям [75].

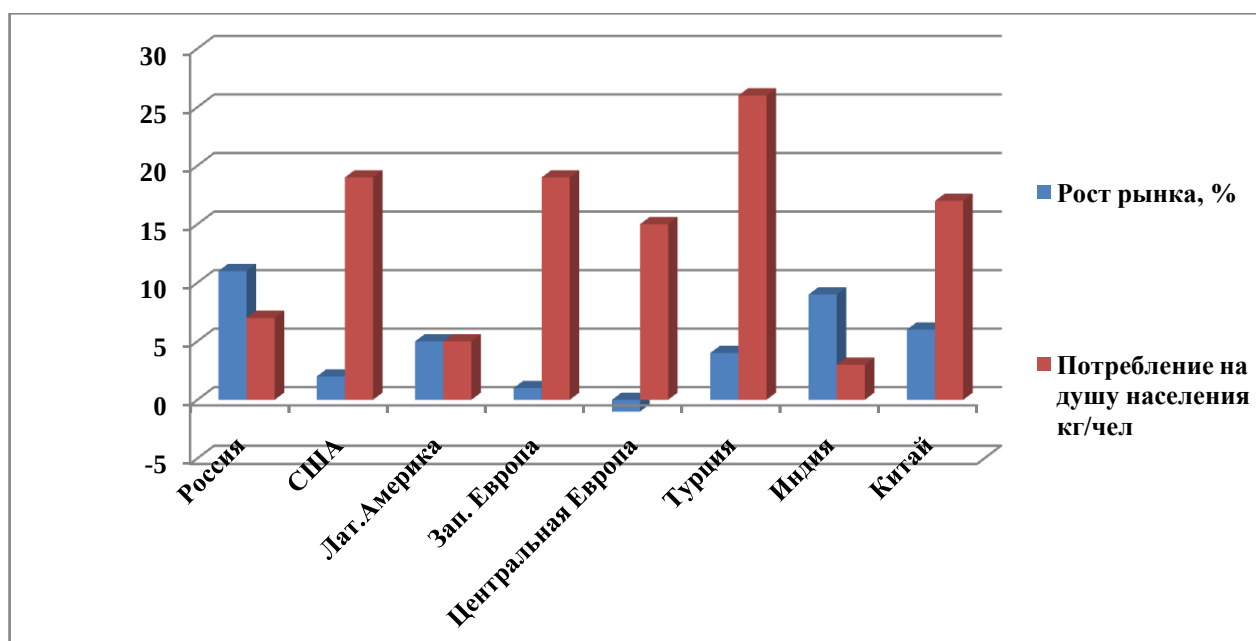


Рис. 1.12. Потребление полиолефиновых изделий в разных странах мира [73].

На это позволяют рассчитывать и данные Минпромторга России, согласно которым, объем инвестиций в химический комплекс государства неуклонно растет и к настоящему моменту достиг более полутора триллионов рублей.

Одной из основных задач стратегии развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 г. является уход от экспортно-сырьевой модели развития, увеличение доли экспорта продукции химического

комплекса глубокой переработки с 21% до 45% и снижение доли импорта в структуре потребления продукции глубокой переработки с 46% до 28% [74]. Если в 2016 г. предприятиям химического комплекса из государственного бюджета было выделено 2, 4 млрд. руб., то с начала 2017 г. уже 3,43 [74].

В России по состоянию на начало 2018 г. запланировано три проекта по производству полиэтилентерефталата, два по производству полистирола, семь по производству полиэтилена и три по синтезу полипропилена. Совокупные мощности по заявленным проектам могут составить 1,75 млн. т. По полиэфиру, примерно 550 тыс. т, по полистиролу, 8 и 3 млн. т. по полиэтилену и полипропилену. Таким образом, мощности по производству полиэтилентерефталата в России должны увеличиться в четыре раза, по полипропилену и полистиролу в два раза [75].

Ближайший к запуску проект по полиолефинам – «ЗападноСибирский Нефтехим», строительство которого идет опережающими темпами. После запуска в 2020 г. он станет крупнейшим нефтехимическим комплексом России. Ожидается, что ввод новых мощностей предприятия полностью покроет потребности отечественных переработчиков по базовым полимерам [73].

Сложившаяся ситуация на сырьевом рынке благоприятно сказывается на производстве полимерной продукции. В 2013 году в России было произведено порядка 14,79 млрд. единиц упаковочных полимерных изделий, в 2014 г. – 21,84 млрд., в 2015 г. – 29,4 . Оборот упаковочного рынка России, из которого 40% рынка приходится на гибкую полимерную упаковку, в 2018 г. превысил 19,5 млрд. долларов [73].

Если раньше основной объем многослойных материалов поставлялся из-за рубежа, то сегодня, благодаря ситуации на российском рынке полимерного оборудования и имеющихся российских технологий для производства соэкструзионной пленки, ситуация складывается в пользу внутреннего рынка. На сегодняшний день в России и странах СНГ производятся все виды полимерного сырья, входящего в состав таких пленок, что значительно увеличивает

привлекательность и рентабельность использования соэкструзионных процессов в изготовлении упаковки.

Общий объем производства и потребления многослойных пленок оценивается специалистами от 90-105 тыс. тонн ежегодно. При этом порядка 43% импортируются в Россию, 37% производятся и потребляются внутри страны, остальные производятся в России и экспортируются, преимущественно в страны ближнего зарубежья [72-78].

Сравнительно высокий показатель российского экспорта для рынка многослойных пленок, находящегося в самом начале своего развития, объясняется более высокими ценами на рынке сырья и конечного полимерного продукта в некоторых странах СНГ.

В настоящее время в России насчитывается около 1800 предприятий, выпускающих различные виды полимерных пленок. Порядка 25 компаний выпускают многослойные пленки, 9 из них – барьерные [74].

Сегодня в числе важнейших предприятий по производству у многослойных полимерных материалов можно выделить такие как ООО «ГРУППА ПОЛИПЛАСТИК» (Москва), ООО «БИАКСПЛЕН» (Нижегородская область), АО «ДКС» (Тверская область), «ДЁКЕ ЭКСТРУЖН» (Московская область), ООО «Камский завод полимерных материалов» (Нижекамск), ООО «СМИТ – ЯРЦЕВО» (Смоленская область), ООО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР» (Новокуйбышевск), ООО «ЭМ-ПЛАСТ» (Саранск), «WATERFALL PRO» (Ростовская область), ООО «СатурнПак» (Московская область) и др. [75].

Наибольший объем производства приходится на Центральный федеральный округ. Так, например, в первом квартале 2016 г. здесь было произведено более 25 тыс. т. полимерной плёнки, что составляет 54 % от совокупного объема российского производства [74, 75]. На втором месте, с долей 29 %, находится Приволжский федеральный округ, на третьем – Северо-Западный, с долей 12 %. В совокупности на данные федеральные округа приходится 95 % от российского объема производства гибкой полимерной упаковки [77, 78].

Таким образом, на основании проведенного литературного обзора очевидно, что среди упаковочных материалов для пищевой промышленности лидирующие позиции занимают полимерные пленки.

Разработка гибкой упаковки особенно актуальна для продуктов резервного хранения, создание запасов которых является стратегической миссией государства. К таким продуктам относится представитель бакалейной группы товаров – мука пшеничная хлебопекарная, которая в силу своей специфической природы, представляет довольно сложный объект для хранения, с точки зрения необходимости обеспечения прямо противоположных процессов – созревания и сдерживания прогоркания.

При разработке упаковочного решения для муки, с учетом сложившейся логистики и широкого применения для ее транспортировки и хранения полипропиленовых тканых мешков, по аналогии с внедренными разработками для хранения сахара, вероятно, следует предусмотреть использование специального вкладыша, способного устранить недостатки ПП-мешков и обеспечить контролируемый воздухообмен с окружающим пространством.

При выборе основного сырья, с учетом необходимости многотоннажного производства упаковки, предпочтение следует отдавать полиолефинам, которые технологичны, физиологически безвредны и химически инертны, а также обладают низкой себестоимостью.

При проектировании структуры материала, с учетом ориентации практически всех производителей на выпуск многослойных пленок, следует исходить из принципа необходимости и достаточности. Вероятнее всего, использование пленок с числом слоев больше трех, не оправдано, поскольку мука не относится к быстропортящимся продуктам и для ее хранения не нужны дорогостоящие пленки с сильными барьерными свойствами.

Говоря о структуре пленочного материала, возможны варианты, которые требуют экспериментального анализа. Это могут быть как монолитные пленки с дефектной структурой, зависящей от химического строения полимера, его однородности, степени кристалличности и др., так и пленки с перфорацией.

Выбирая способ производства, исходя из производительности и рентабельности, следует ориентироваться на метод плоскощелевой экструзии с возможной последующей ориентацией пленки по необходимости.

Как показал маркетинговый анализ рынка, если раньше большинство высокотехнологичных, многофункциональных пленочных материалов, используемых для упаковки пищевых продуктов, производилось и закупалось за рубежом, то сегодня, сложившаяся ситуация на сырьевом рынке и рынке производства полимерных пленок, позволяет говорить об успешной реализации программы импортозамещения и позволяет полностью рассчитывать на Российских производителей, что особенно актуально для материалов стратегического назначения.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования

В качестве объектов исследования в работе использовали образцы многослойных пленочных материалов монолитной структуры, а так же с перфорацией марок «ECOWAVE» (Италия) и «ПЭВ», «ПрофУпак» (Россия).

Согласно сопроводительной документации, полученной от производителей, все образцы представляли собой многослойные пленки с числом слоев – три, были произведены методом плоскощелевой соэкструзии, имели одинаковую толщину – 120-150 мкм, были предназначены для пищевой продукции и соответствовали требованиям безопасности ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» [28].

Все образцы были условно закодированы, как Образец №1 – пленка с перфорацией; Образец №2 – пленка с перфорацией; Образец № 3 – монолитная пленка; Образец №4 – монолитная пленка (все образцы производства Италия); Образец № 5 – пленка с перфорацией; Образец № 6 – пленка с перфорацией; Образец №7 – монолитная пленка (производства Россия).

Для выпуска опытных партий трехслойных соэкструзионных пленок в работе применяли:

ПЭНП (ПВД 158) производства ОАО «Казаньоргсинтез», предназначенный для изготовления гибких и эластичных пленок с высокой степенью прозрачности и гладкостью поверхности, устойчивых к действию влаги, нейтральных по отношению к щелочам, кислотам и солевым средам, рекомендованный к применению для производства пищевой упаковки;

Изотактический ПП (ПП-30, гомо, рафия) производства ОАО «Уфимский НПЗ», характеризующийся средней текучестью, позволяющий получать материалы с высокими физико-механическими характеристиками, разрешенный к применению в пищевой промышленности.

В качестве объекта хранения была использована мука пшеничная хлебопекарная первого сорта – производства ОАО «Мелькомбинат в Сокольниках» г. Москва. Массовая доля влаги – 12,2%, КЧЖ – 18,7 мг КОН/г жира.

2.2 Методы исследования

Для анализа полимерных материалов в работе применяли следующие методы исследования:

- Атомно-силовую микроскопию (АСМ) с использованием микроскопа Ntegra Prima (NT-MDT, Россия);
- Электронную сканирующую микроскопию (ЭСМ) в высоковакуумном исполнении с использованием микроскопа VEGA3 SB;
- Цифровую микроскопию с использованием микроскопа МИКРОМЕД МС-2-Z00М при 40 кратном увеличении;
- Инфракрасную спектроскопию (ИК-спектроскопии) с использованием фурье-спектрометра инфракрасного Nicolet iS5 с приставкой iD5 («Thermo Fisher Scientific», США) (НПВО);
- Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с пакетом прикладных программ для определения степени кристалличности, с использованием прибора DSC 204 F1 Phoenix в интервале температур от 20 до 300 °С при скорости нагревания 10 К/мин в среде гелия и азота, с чувствительностью 0,1 мкВт.
- Метод определения массовой доли влаги – м.д.в. (%), согласно ГОСТ 8.633-2007 «Государственная система обеспечения единства измерений. Зерно и зернопродукты. Инфракрасный термогравиметрический метод определения влажности» [84] с помощью влагомера «Sartorius AG» MA-45;
- Определение кислотного числа жира муки – КЧЖ (мг/КОН 1 г жира) проводили согласно ГОСТ 31700-2012 «Зерно и продукты его переработки. Метод определения кислотного числа жира» [97].
- Определение краевого угла смачивания методом «сидячей капли» при помощи микроскопа МИН-4, снабженного углоизмерительной шкалой с погрешностью измерения $\pm 2^\circ$ (по методике кафедры ТКМ);
- Метод определения прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Плёнки полимерные. Метод испытания на растяжение» с использованием разрывной машины фирмы «ZWICK» [83];

- Метод определения газопроницаемости по кислороду на приборе VAC-V1 (база испытательной лаборатории промышленной продукции ФГБУ НИИПХ Росрезерва);

- Метод определения воздухопроницаемости на приборе для определения воздухопроницаемости бумаги, войлока, ткани, пленки и других материалов FX 3360 PORTAIR с измеряемым диапазоном: 1 – 5000 л/м²/с (0,2 - 1000 фут/мин);

- Метод определения паропроницаемости проводили, согласно ГОСТ 22900-78 «Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения» [86].

Математическую обработку результатов испытаний – определение средних значений показателей, коэффициентов парной корреляции и доверительных интервалов проводили для уровня вероятности 0,95 в соответствии с [80 - 82]. Погрешность измеряемой величины определяли по формуле:

$$\delta = t \cdot s, \quad (2.1)$$

где t – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности 0,95; s – средняя квадратичная ошибка измерений.

$$S = \pm \sqrt{\sum (\Delta a_i)^2 / n(n-1)}, \quad (2.2)$$

где Δa_i – разность между среднеквадратичным значением и данным измерением.

При планировании экспериментов пользовались ортогональными планами типа 2^n [81]. Для оценки воспроизводимости опытов в каждой точке плана проводили не менее трех раз.

Для расчета коэффициентов корреляции между полученными результатами испытаний физико-химических параметров муки, а так же для построения моделей прогноза и сравнительного анализа процессов окисления и влагонасыщения при различных температурах использовали программу Mathcad.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

3.1. Исследование состава и структуры полимерных пленок

Поиск оптимального упаковочного решения для резервного хранения муки предполагал проведение структурного анализа и идентификации упаковочных материалов.

В табл. 3.1 приведены результаты визуальной оценки образцов упаковочных пленок. В качестве структурных показателей пленок, от которых вероятнее всего зависит динамика изменения показателей качества муки в процессе хранения, в работе определяли их морфологию, толщину, количество перфорированных отверстий на единицу поверхности образца, форму перфорированных отверстий и их суммарную площадь на единицу поверхности. Для исследований использовали различные виды микроскопии, описанные в Главе 2.

Как было указано в объектах исследования все образцы пленок, взятые для анализа, согласно документации предоставленной производителями, представляли собой трехслойные полимерные материалы, полученные методом плоскощелевой соэкструзии.

Таблица 3.1. Характеристика полимерных пленок

код	Тип пленки (визуальная оценка)
Образец №1	с частой перфорацией
Образец №2	с редкой перфорацией
Образец №3	монолитная
Образец №4	монолитная
Образец №5	с редкой перфорацией
Образец №6	с частой перфорацией
Образец №7	монолитная пленка

Попытка определить количество слоев с использованием метода ЭСМ, не привели к очевидным результатам. На микрофотографиях (рис. 3.1) практически всех образцов отчетливо просматривается однородная структура с отсутствием явных границ раздела.

Известно, что при правильном подборе соэкструдруемых полимеров, такой эффект может быть достигнут вследствие полного внутреннего отражения света на границе раздела слоев (рис. 3.1 (а,б,в,г,д,е)) [46]. Исключение составляет Образец № 7, на микрофотографии которого отчетливо виден внутренний слой и два внешних, что может свидетельствовать о возможной комбинации в пленке плохо совместимых полимеров, например жестких пластиков и эластомеров, приводящих к эффекту внутреннего армирования (рис. 3.1 (ж)).

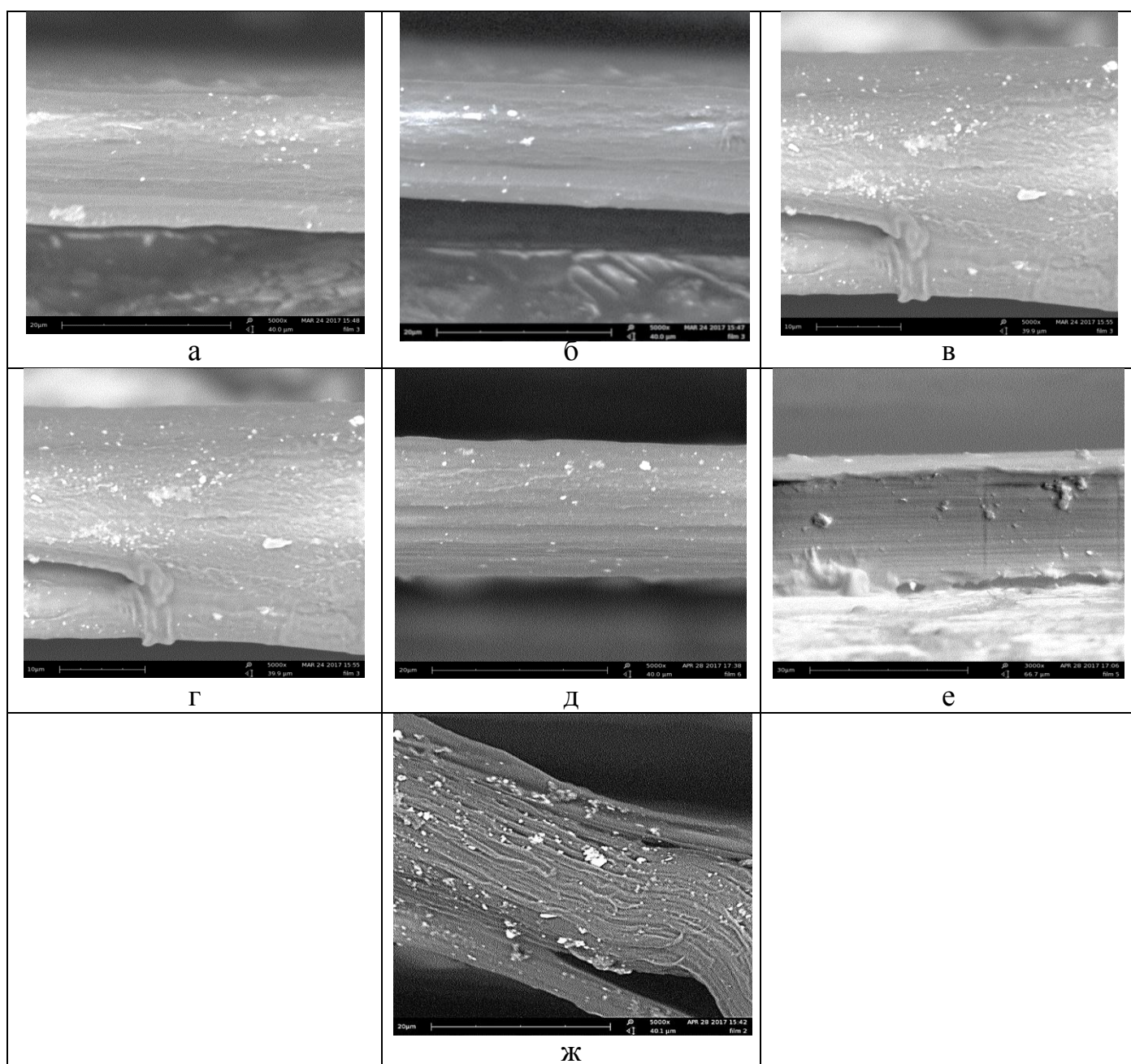


Рис. 3.1. ЭСМ-изображения пленок (увеличение 5000х):

а – Образец № 1, б – Образец № 2; в – Образец № 3; г – Образец № 4;
д – Образец № 5; е – Образец № 6; ж – Образец № 7

Визуальный осмотр образцов свидетельствует об их равномерности и однородности. Отсутствие «волн» и других видимых дефектов, позволяет предположить о «симметричности» материалов, при которой, как минимум внешние слои пленок выполнены из одного и того же полимера.

Для подтверждения этого предположения исследовали поверхность пленок с «лицевой» и «изнаночной» стороны, а также определяли их краевые углы смачивания (табл.3.2).

Согласно данным АСМ, на примере Образцов №№ 1-6 (рис. 3.2-3.8) очевидно, что рельеф поверхности пленок практически одинаков и характеризуется минимальной шероховатостью. Исключение составляет Образец № 7, имеющий ярко выраженную шероховатость с обеих сторон пленки. Такая особенность, представленная на 3d АСМ-изображении (рис. 3.8) может быть связана с проблемами адгезии слоев и наличием в структуре пленки праймера.

Определение краевых углов смачивания, значения которых для всех исследуемых образцов были одинаковы как с «изнаночной», так и с «лицевой» стороны, также подтвердило симметричность полимерных пленок и одинаковый химический состав внешних слоев. Несмотря на то, что полученные абсолютные значения краевых углов смачивания (табл. 3.2) соответствуют гидрофильным полимерам, сопоставление их с результатами рис. 3.2-3.8, с большей степенью вероятности позволяют говорить, что это влияние поверхности, а не химической природы полимера.

Таблица 3.2 Результаты оценки структурных параметров и краевого угла смачивания полимерных пленок

Код	Кол-во слоев	Шероховатость поверхности	Толщина, мкм	Краевой угол смачивания, °С	
				«лицо»	«изнанка»
№1	3	отсутствует	120	47	47
№2	3	отсутствует	115	61	61
№3	3	отсутствует	120	52	55
№4	3	отсутствует	117	57	58
№5	3	отсутствует	115	55	54
№6	3	отсутствует	120	52	55
№7	3	присутствует	150	59	70

На рис. 3.9 - 3.12 представлены микрофотографии перфорированных пленок, полученные с помощью цифрового микроскопа МИКРОМЕД МС-2-Z00М при 30 кратном и 40 кратном увеличении.

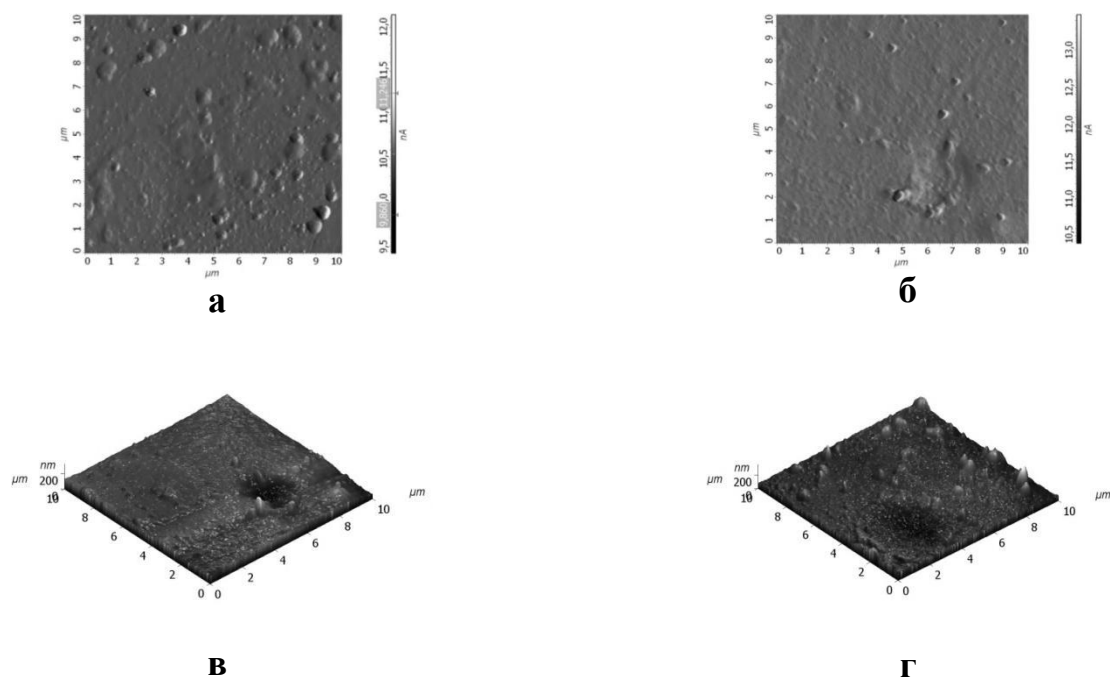


Рис. 3.2 АСМ–изображения поверхности пленки Образца № 1:

а - «лицевая» б - «изнаночная» стороны; в - «лицевая» г - «изнаночная» стороны – 3d-изображение

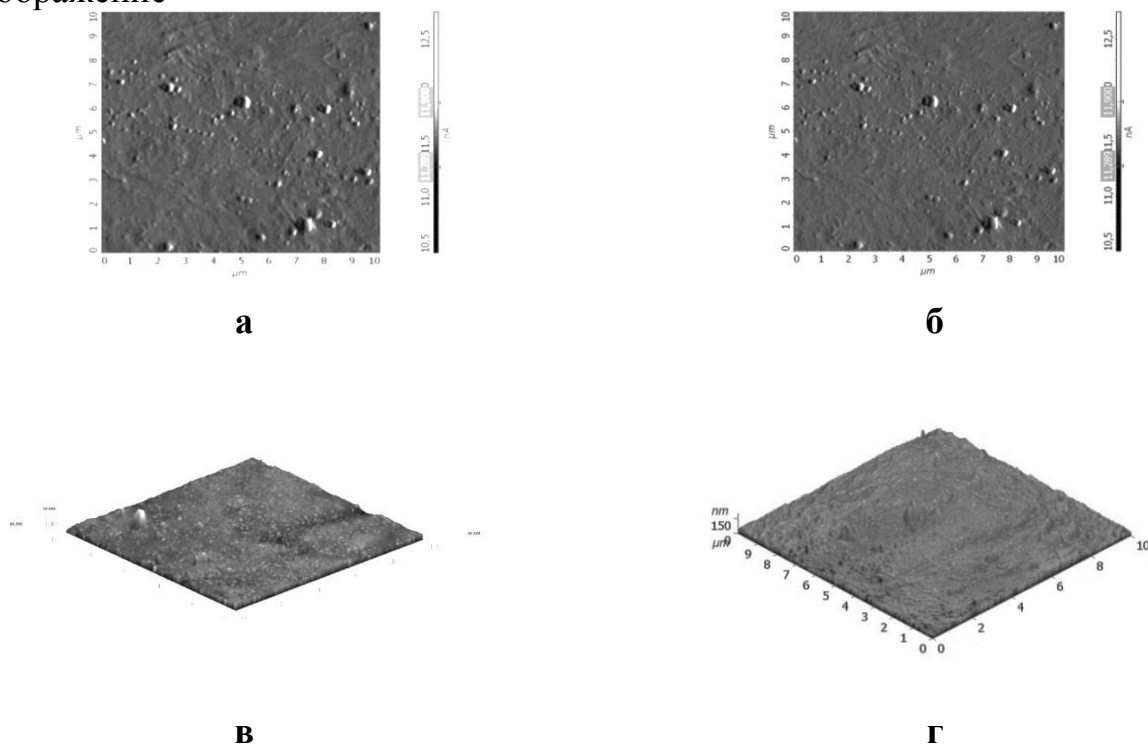
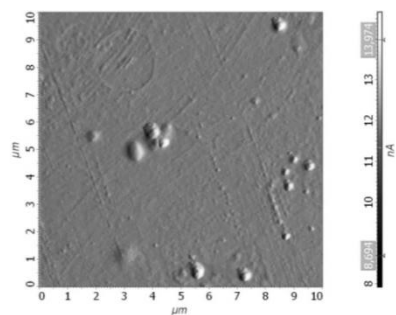
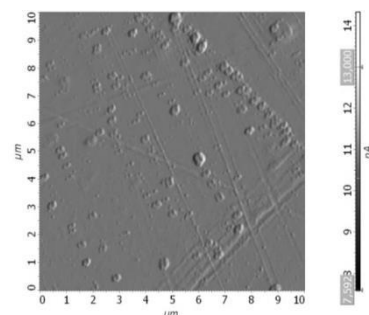


Рис. 3.3 АСМ–изображения поверхности пленки Образца № 2:

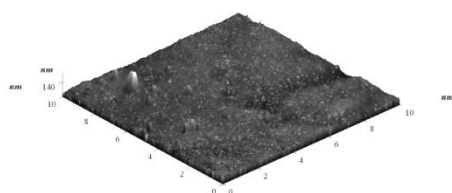
а - «лицевая» б - «изнаночная» стороны; в - «лицевая» г - «изнаночная» стороны – 3d-изображение



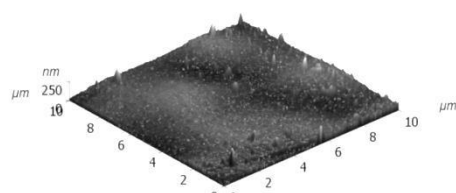
а



б



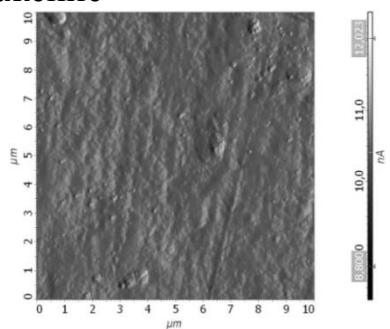
в



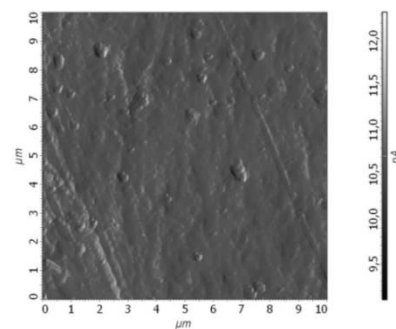
г

Рис. 3.4 АСМ–изображения поверхности пленки Образца № 3:

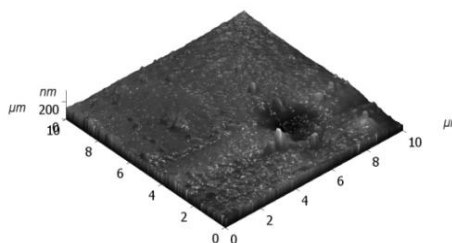
а - «лицевая» б - «изнаночная» стороны; в - «лицевая» г - «изнаночная» стороны – 3d-изображение



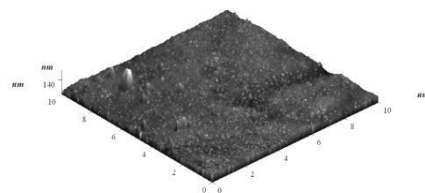
а



б



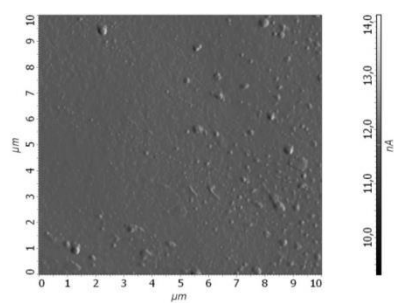
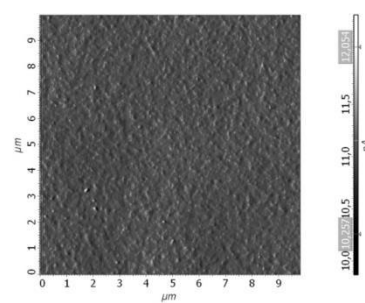
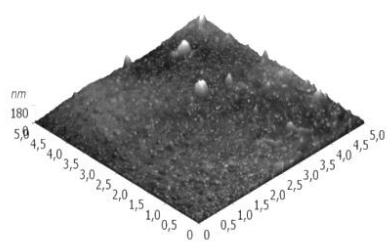
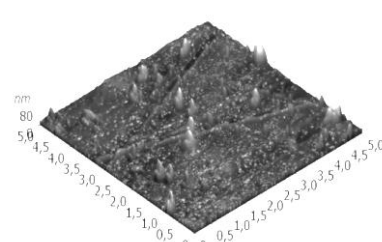
в



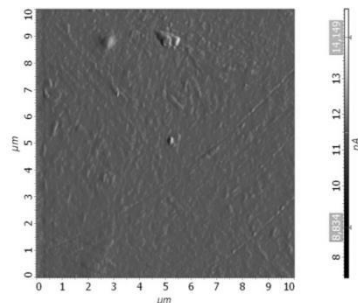
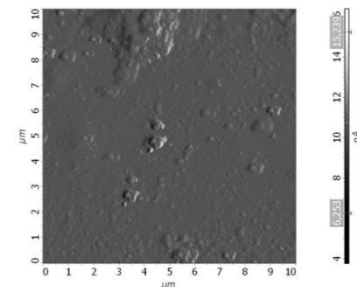
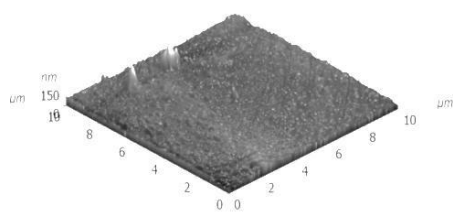
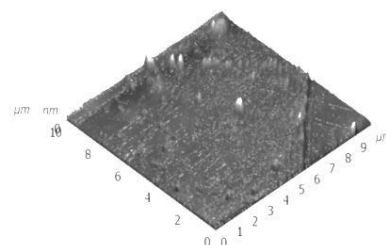
г

Рис. 3.5 АСМ–изображения поверхности пленок Образца № 4:

а - «лицевая» б - «изнаночная» стороны; в - «лицевая» г - «изнаночная» стороны – 3d-изображение

**а****б****в****г****Рис. 3.6 АСМ–изображения поверхности пленки Образца № 5:**

а - «лицевая» б - «изнаночная» стороны; в - «лицевая» г - «изнаночная» стороны – 3d-изображение

**а****б****в****г****Рис. 3.7 АСМ–изображения поверхности пленки Образца № 6:**

а - «лицевая» б-«изнаночная» стороны; в - «лицевая» г - «изнаночная» стороны – 3d-изображение

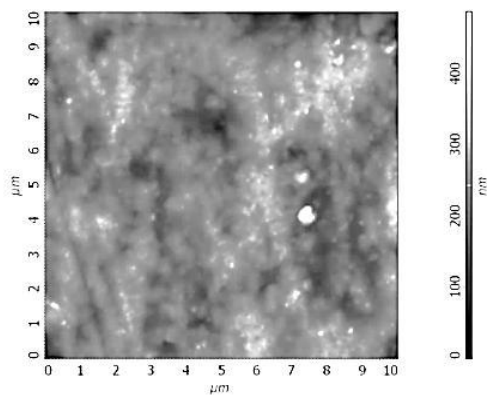
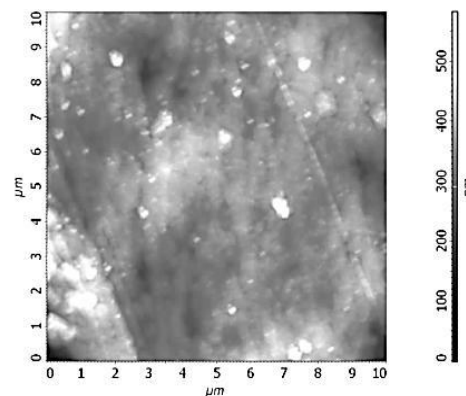
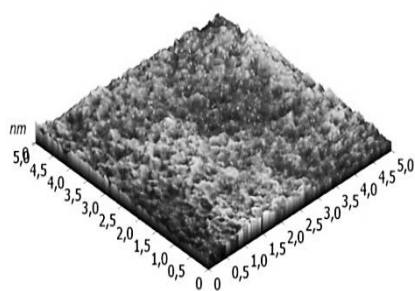
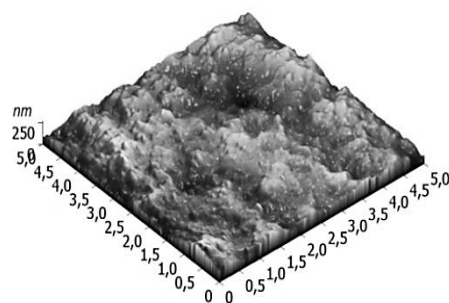
**а****б****в****г**

Рис. 3.8 АСМ–изображения поверхности пленки Образца № 7:

а - «лицевая» б - «изнаночная» стороны; в - «лицевая» г - «изнаночная» стороны – 3d-изображение

**а****б**

Рис. 3.9. Микрофотографии поверхности перфорированных отверстий:
Образец №1 крупная перфорация (а - «лицо», б - «изнанка»)

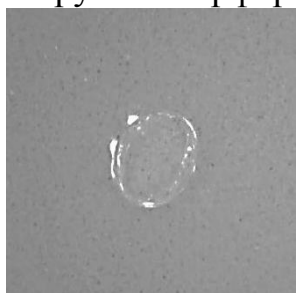
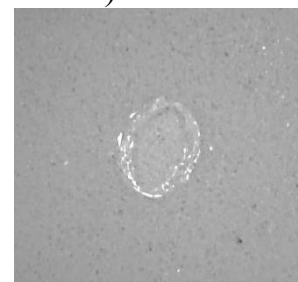
**в****г**

Рис. 3.10. Микрофотографии поверхности перфорированных отверстий:
Образец №2 мелкая перфорация (а - «лицо», б - «изнанка»);

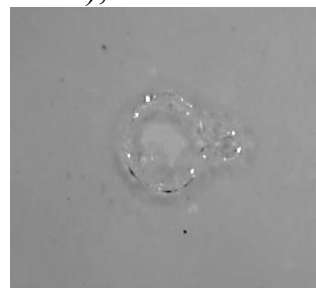
**д****е**

Рис. 3.11. Микрофотографии поверхности перфорированных отверстий:
Образец №5 мелкая перфорация (а - «лицо», б - «изнанка»)

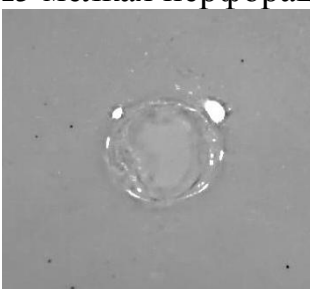
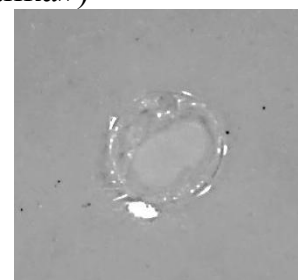
**ж****з**

Рис. 3.12. Микрофотографии поверхности перфорированных отверстий:
Образец №6 крупная перфорация (а - «лицо», б - «изнанка»)

Из фотографий видно, что перфорированные отверстия имеют четко очерченную форму круга (рис. 3.9; 3.11 и 3.12) или эллипса (рис. 3.10) с заметно утолщенными краями.

Это говорит о применении приема горячей перфорации, приводящей к оплавлению кромки отверстия, что необходимо для «залечивания» возможных дефектов, возникающих при прокалывании пленки. Форма перфорации в виде эллипса, вероятно, связана с одноосной ориентационной вытяжкой, пленки, как одного из возможных вариантов дополнительной обработки при методе плоскощелевой экструзии, и позволяет предполагать наличие в составе Образца №2 кристаллизующихся полимеров, позволяющих сохранить форму отверстия в готовом изделии.

В табл. 3.3 представлены геометрические параметры перфорированных пленок.

Таблица 3.3 Геометрические параметры перфорированных пленок

Код	Число проколов на 10 мм²	Д отверстия, мм	Площадь 1 отверстия, мм²	Общ. площадь отверстий на 10 мм²	Форма отверстий
№ 1	10	0,67	0,35	3,50	круг
№ 2	4	*0,45×*0,20	0,3	1,20	эллипс
№ 5	6	0,53	0,22	1,31	круг
№ 6	25	0,49	0,2	4,91	круг

***-длины полуосей эллипса**

Как следует из данных, приведенных в табл. 3.3, пленки отличаются не только по количеству проколов на единицу поверхности их диаметру и форме, но и по общей открытой площади контакта с окружающей средой.

Следующим этапом работы являлась идентификация состава полимерных пленок с помощью высокоточных и достоверных методов качественного и количественного анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 3.14 - 3.20, табл. 3.4) и инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия) (рис. 3.21 - 3.27, табл. 3.5)

На рис. 3.13 изображены типичные термограммы плавления и кристаллизации для определения полимерного состава пленок.

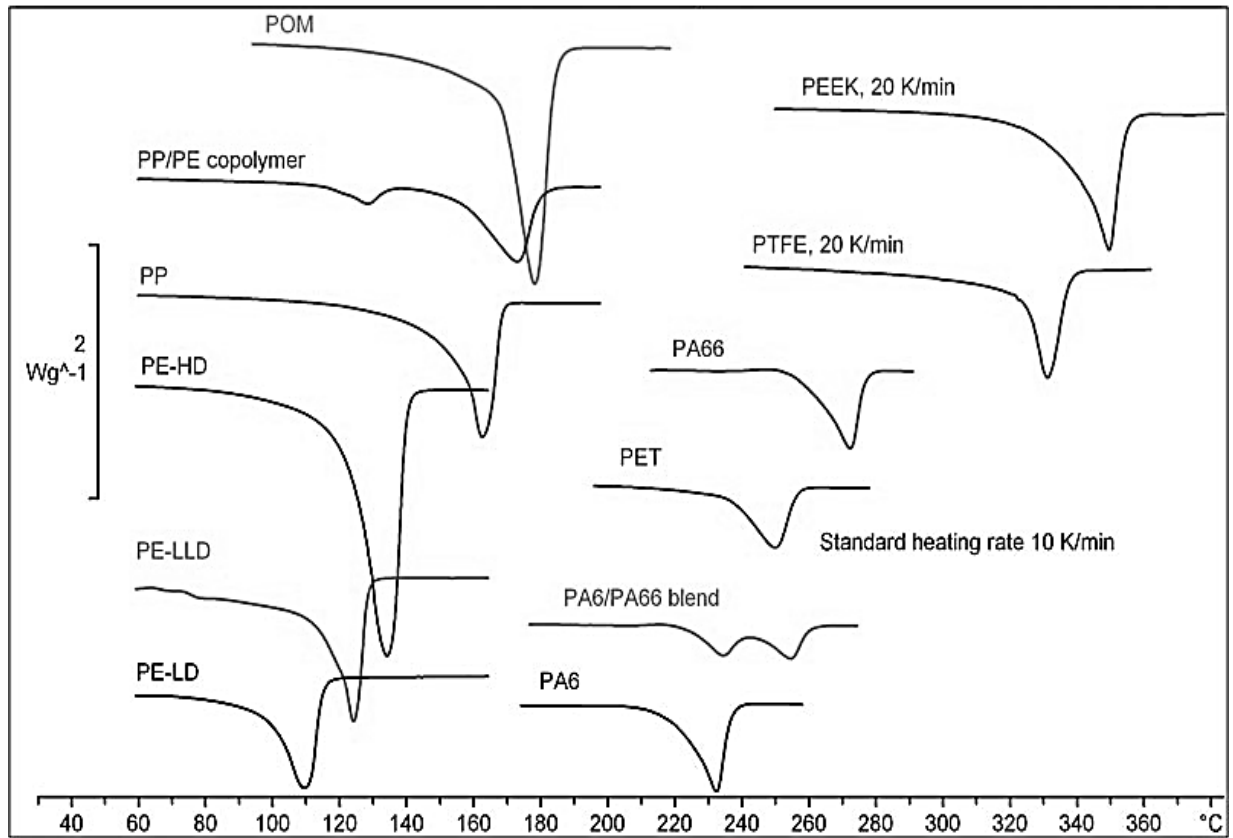


Рис. 3.13. Использование метода ДСК для идентификации полимеров [91]

На рис. 3.14 – 3.20 представлены термограммы плавления и кристаллизации, экспериментальных образцов полимерных пленок, полученные в интервале температур от 25 до 250–300 °С при скорости нагрева 10 ± 2 °К/мин [104,118].

Согласно результатам исследований, Образцы №№ 1, 4, 5 и 6 имели практически одинаковые термограммы (рис. 3.14 - 3.17).

Полученные данные свидетельствуют о наличии во всех образцах трехслойных пленок, полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (широкий интервал $T_{пл} = 100-125$ °С). При этом, учитывая многослойность пленок, нельзя исключать присутствия в них вместо и/или в виде смеси с ПЭНП, линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП), температура плавления которого составляет 125 °С.

Образец № 3 состоит только из ПЭНП (рис. 3.18), о чем свидетельствуют узкий эндопик плавления (104 °С) и соответствующий ему экзопик кристаллизации (94,9 °С). Несмотря на низкую плотность упаковки, разветвленность макромолекул, более низкую степень кристалличности (50-60 %) у ПЭНП, по сравнению с другими представителями этого класса полимеров, ДСК-грамма носит классический вид вследствие однородности трехслойной пленки по составу.

В Образцах №№ 1; 5; 4; 6 в качестве второго полимера идентифицирован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) (узкий интервал плавления $T_{пл} = 135-140$ °С).

В Образце № 2 (рис. 3.19) помимо ПЭНП обнаружен изотактический полипропилен (ПП) (эндопик плавления в максимуме – 166 °С и менее выраженный экзопик кристаллизации –153,57° С). Это, как и в предыдущих случаях, позволяет сделать вывод о преимущественном содержании в пленке ПЭНП при меньшем содержании ПП, из которого, по-видимому, состоит внутренний слой.

В Образце №7 (рис. 3.20), наряду с наличием ПЭНП, обнаружено присутствие полиамида (ПА) (нечетко выраженные пики в интервале плавления 220–240 °С и кристаллизации 211–222 °С), а также неопознанных веществ, дающие «помехи». Последнее, вероятнее всего, является следствием наличия в пленках праймеров (адгезивов), необходимых для обеспечения прочной связи между слоями из полимеров, обладающих плохой температурной и реологической совместимостью.

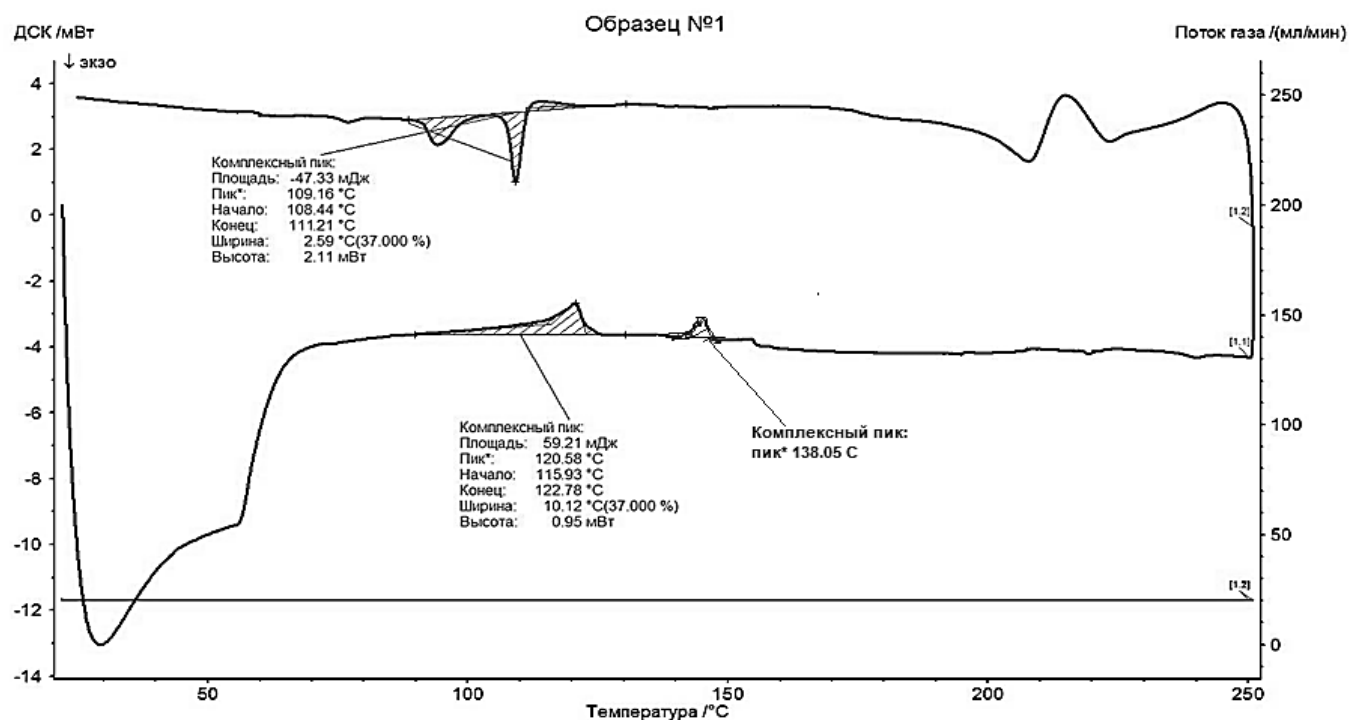


Рис. 3.14. Термограмма плавления и кристаллизации. Образец № 1

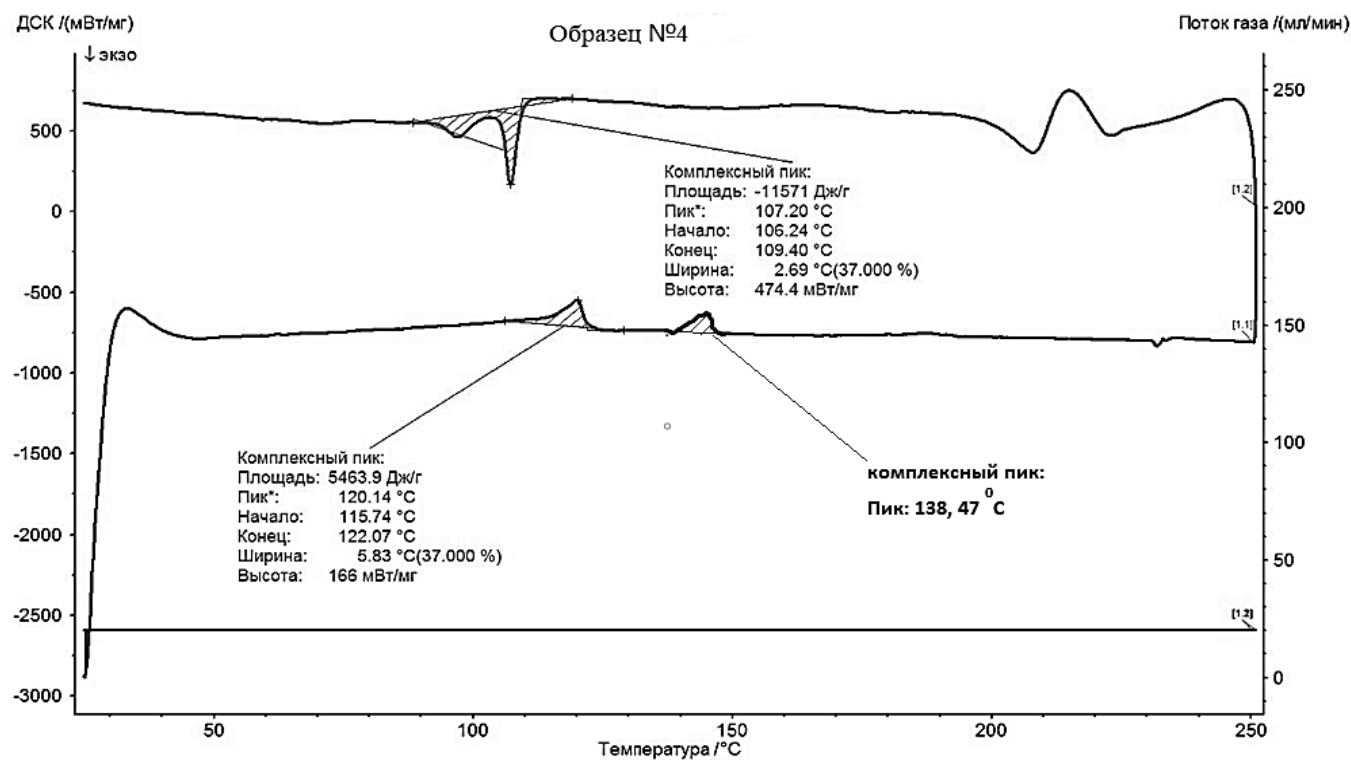


Рис. 3.15. Термограмма плавления и кристаллизации. Образец № 4

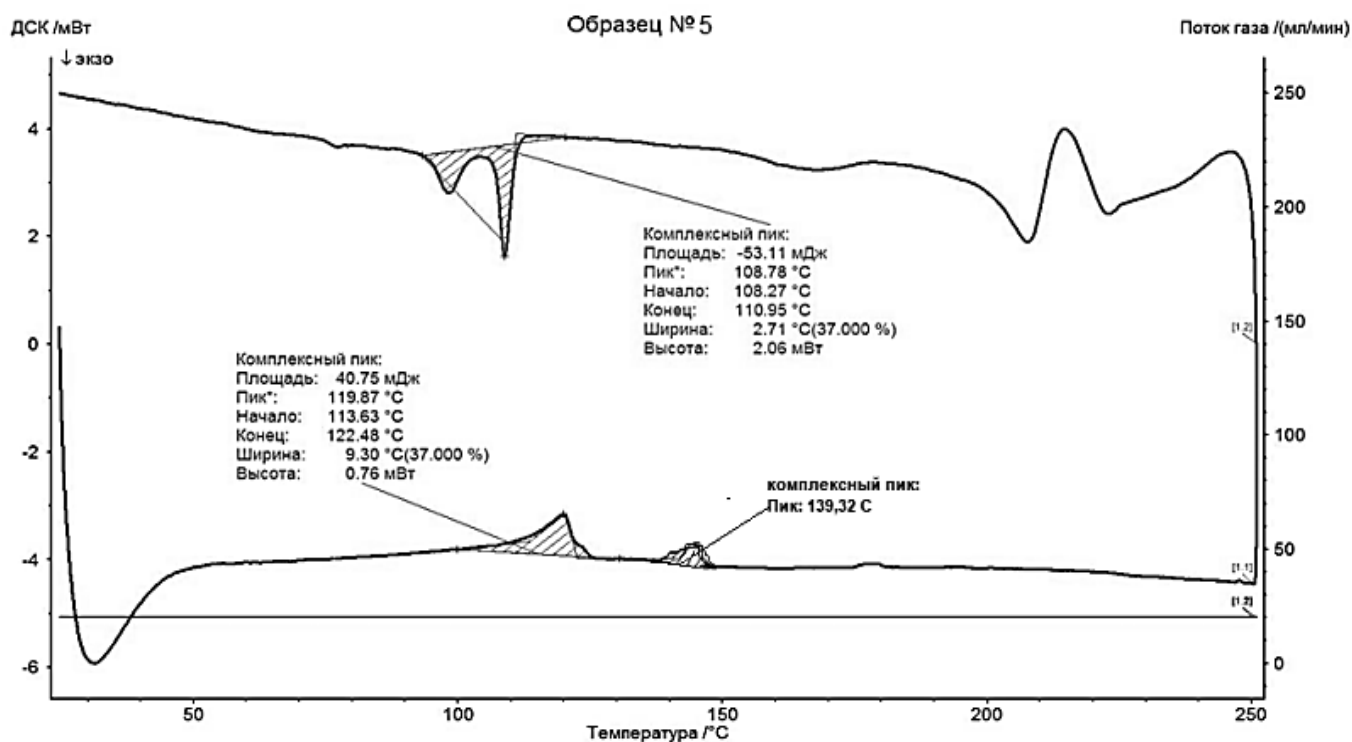


Рис. 3.16. Термограмма плавления и кристаллизации. Образец № 5

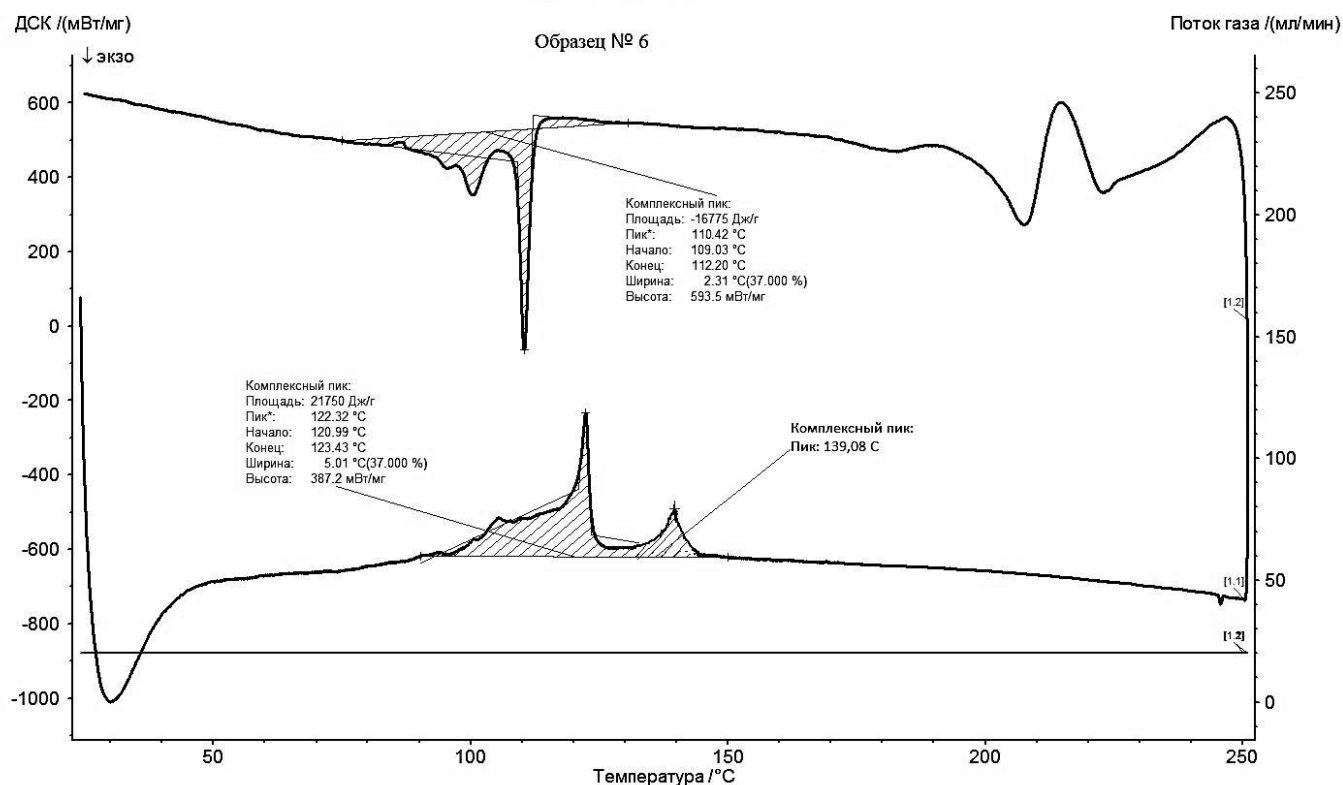


Рис. 3.17. Термограмма плавления и кристаллизации. Образец № 6

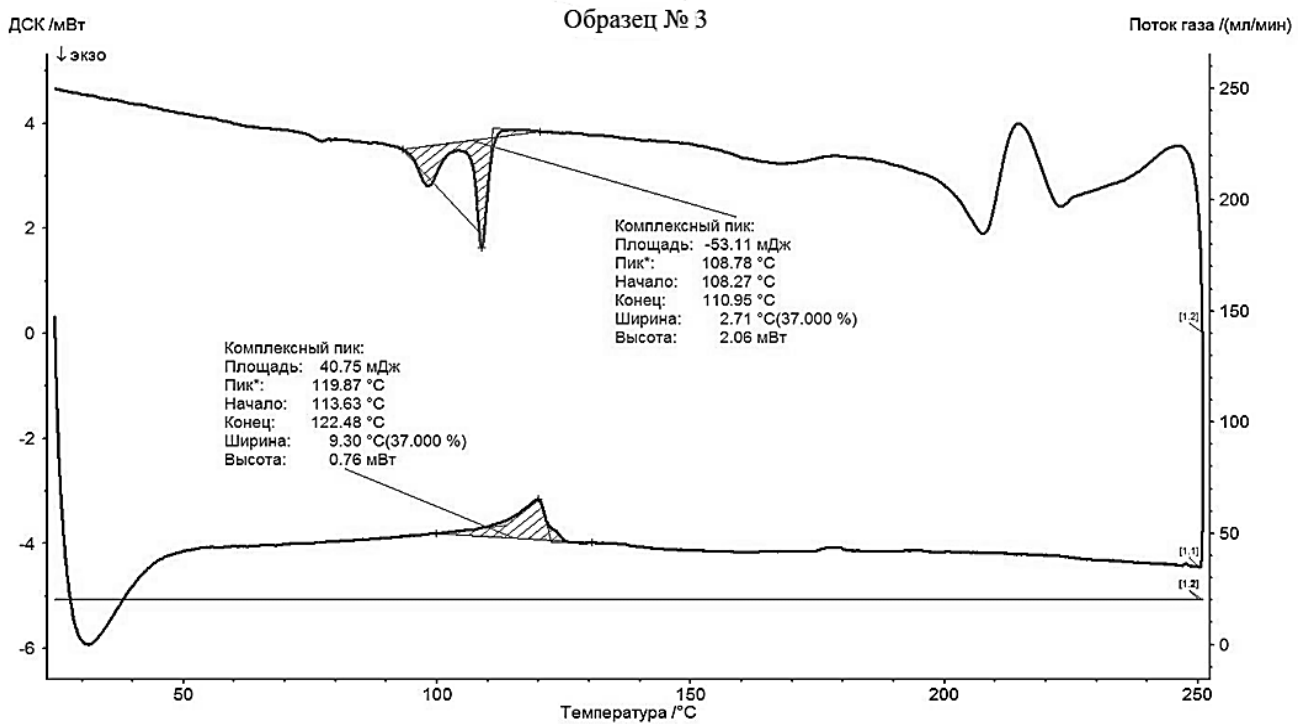


Рис. 3.18 Термограмма плавления и кристаллизации. Образец №3

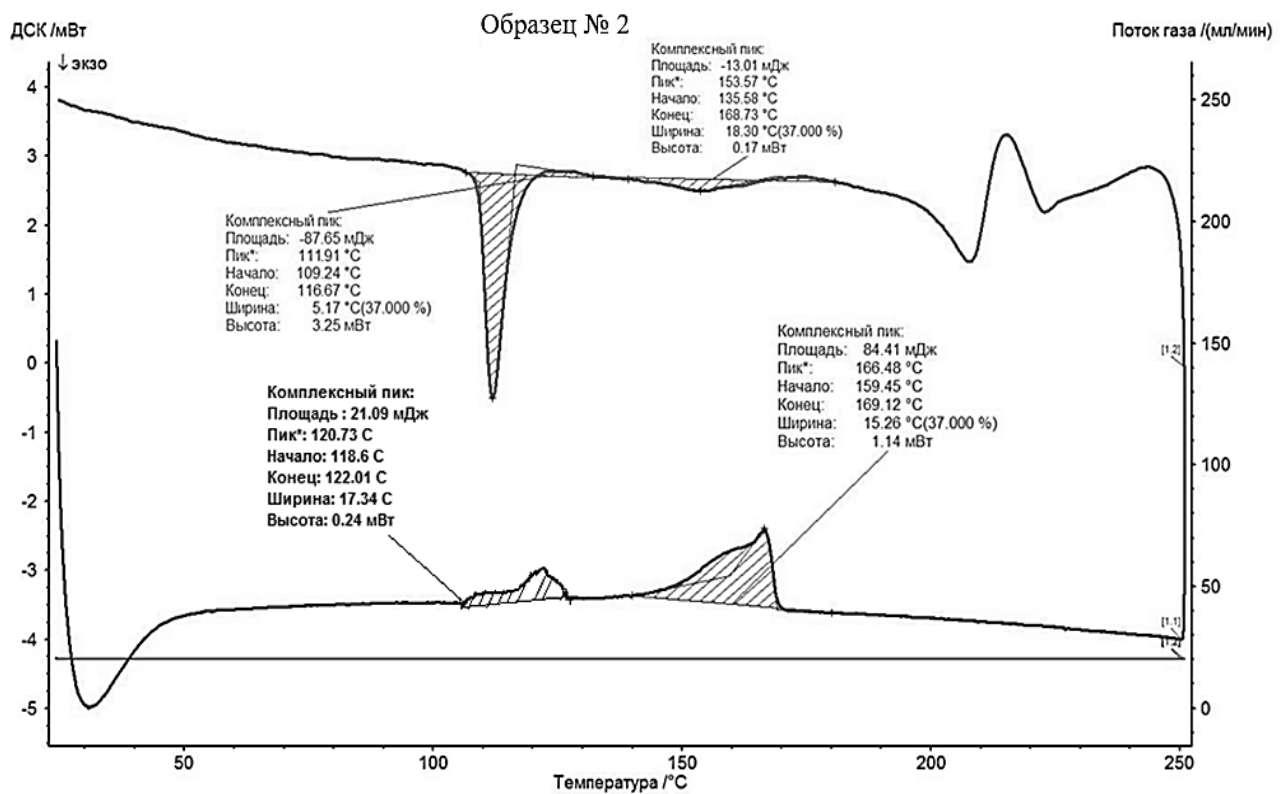


Рис. 3.19 Термограмма плавления и кристаллизации. Образец №2

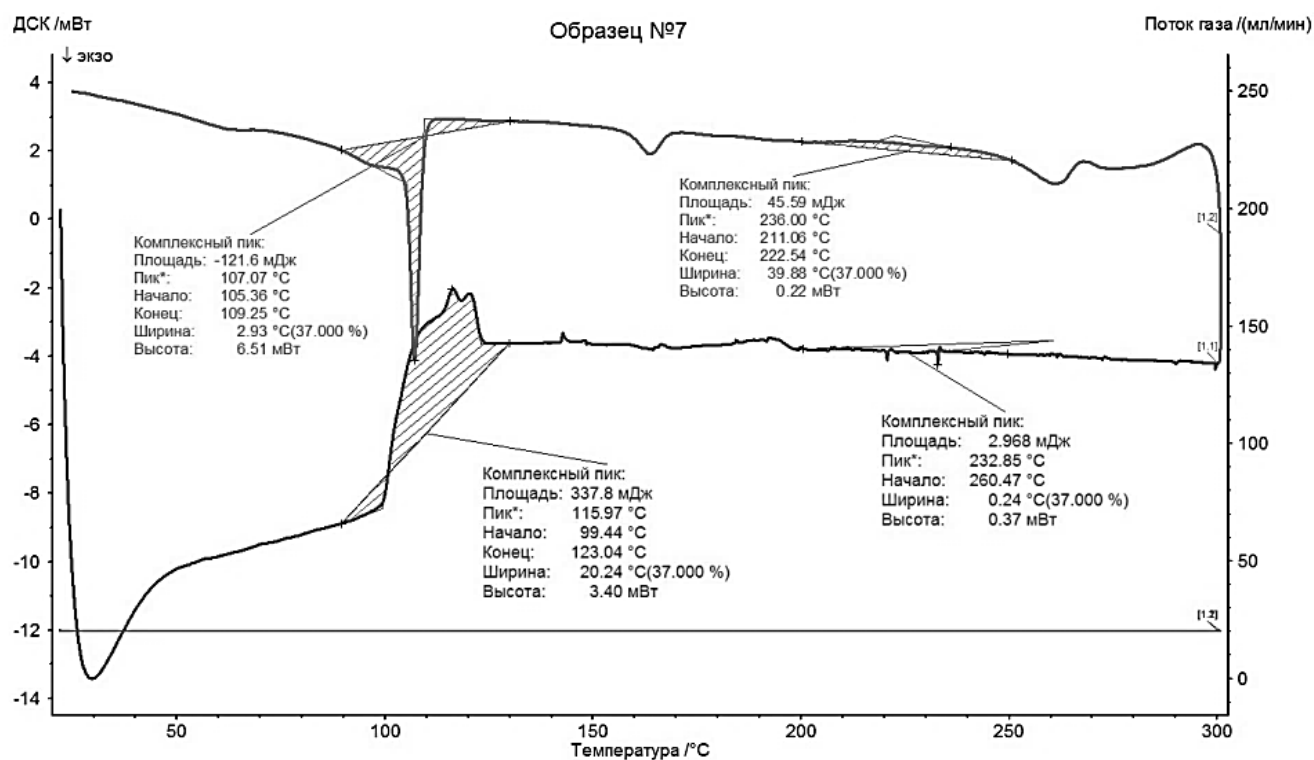


Рис. 3.20. Термограмма плавления и кристаллизации. Образец № 7

Таким образом, применение метода дифференциальной сканирующей калориметрии позволило провести определение состава полимерных пленок. Точность данного метода, основанного на возможностях исследований полимеров в широком интервале температур с минимальным шагом скорости нагрева, позволило зафиксировать температурные пики, характерные для полиолефинов, а в Образце № 7, с большой степенью вероятности, предположить наличие ПА 6,6.

На рис. 3.21 - 3.27 представлены ИК-спектры анализируемых образцов.

Установлено, что в ИК-спектрах Образов №№ 1,2,3,4,5,6 (рис.3.21-3.26), наблюдаются пики сильной интенсивности с волновыми числами 1375–1456 и 2837–2949 см^{-1} , и слабой интенсивности 718,5, соответствующие валентным колебаниям метиленовых групп. Это подтверждает наличие в составе плёнок кристаллизующихся полиэтиленов низкой и высокой плотности.

Идентификация ПП в Образце № 2 (рис. 3.22) не представлялась возможной из-за наложения полос поглощения валентных колебаний метиленовых и метильных групп.

В спектре Образца №7 (рис. 3.27) просматриваются дополнительные пики слабой 1262,66 см^{-1} и сильной 1634,82 см^{-1} интенсивности, подтверждающих наличие в пленках ПА.

В табл. 3.4 представлены обобщенные результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии.

Таблица 3.4. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и инфракрасной спектроскопии

Код	ДСК			ИК
	С пика, мДж	Т начала 0 правления, С	Т окончания 0 плавления, С	Пик, см-1
№1	59,2	115,9	122,8	1375-1456, 2837-2949, 718,5
№2	21,9/84,4	118,6/159,42	122,01/169,12	1375-1456, 2837-2949, 718,5
№3	81,3	99,9	109,1	1375-1456, 2837-2949, 718,5
№4	91,3	120,8	123,5	1375-1456, 2837-2949, 718,5
№5	40,75	113,7	122,5	1375-1456, 2837-2949, 718,5
№6	48,3	115,8	122,1	1375-1456, 2837-2949, 718,5
№7	337,1	112,4/237	123,1/240	1262,66 см-1 и 1634,82

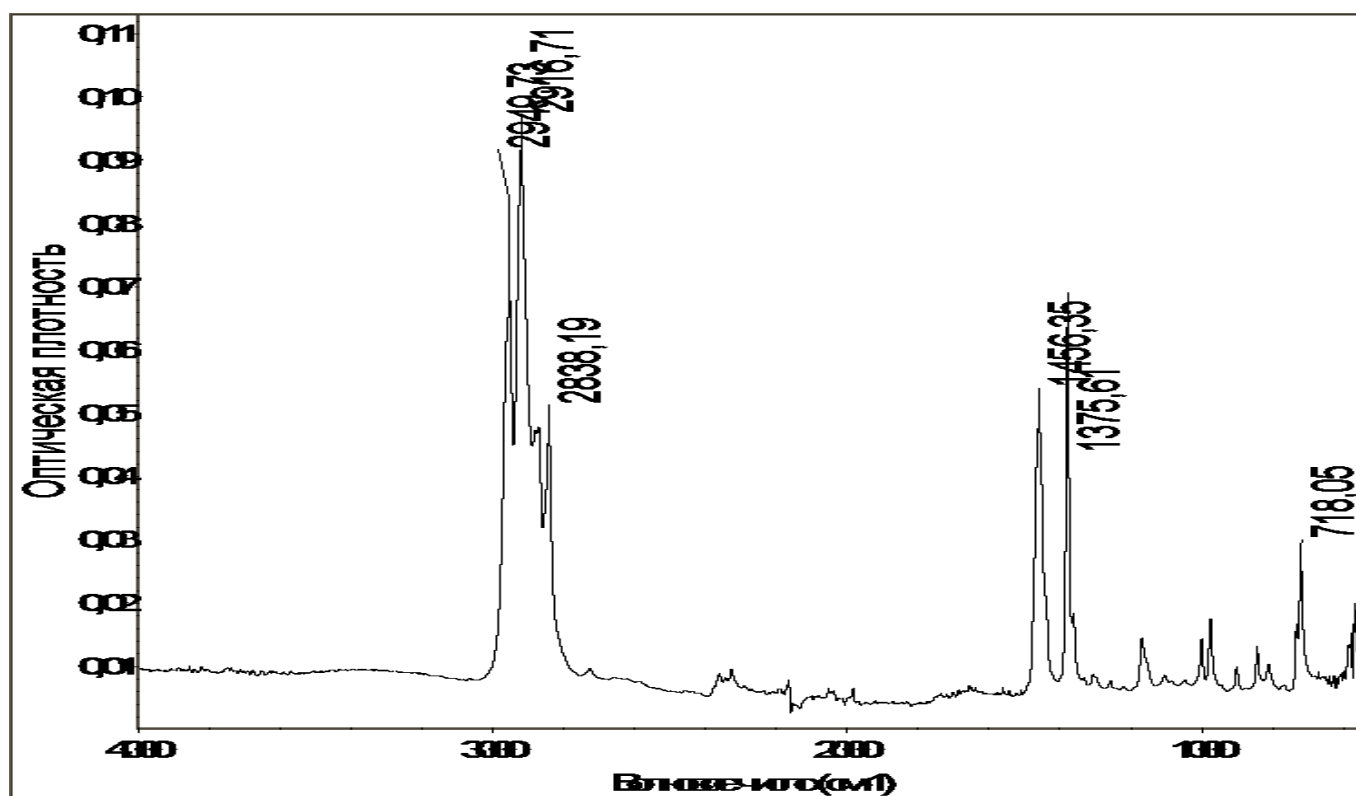


Рис.3.21 ИК-спектр. Образец № 1

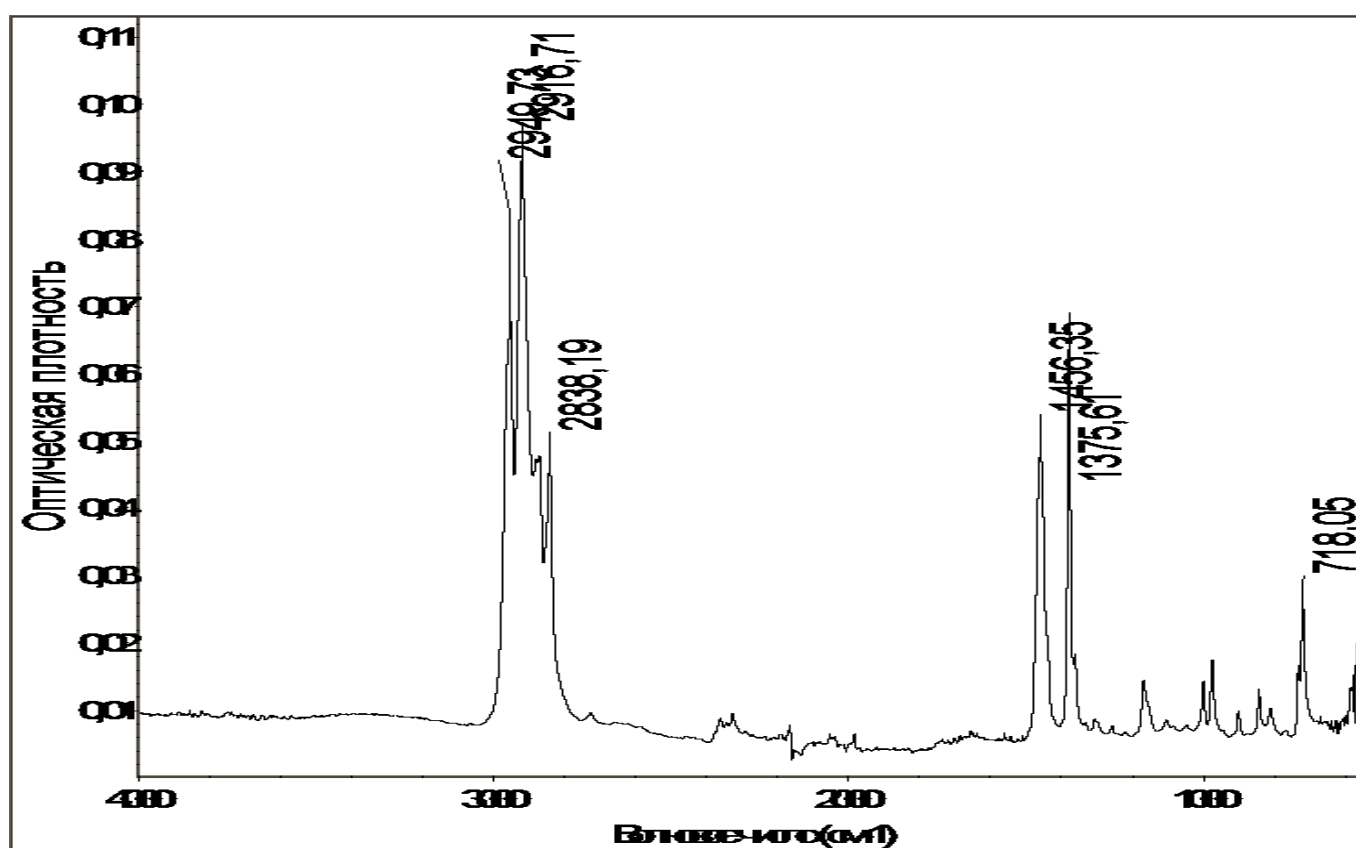


Рис.3.22 ИК-спектр. Образец № 2

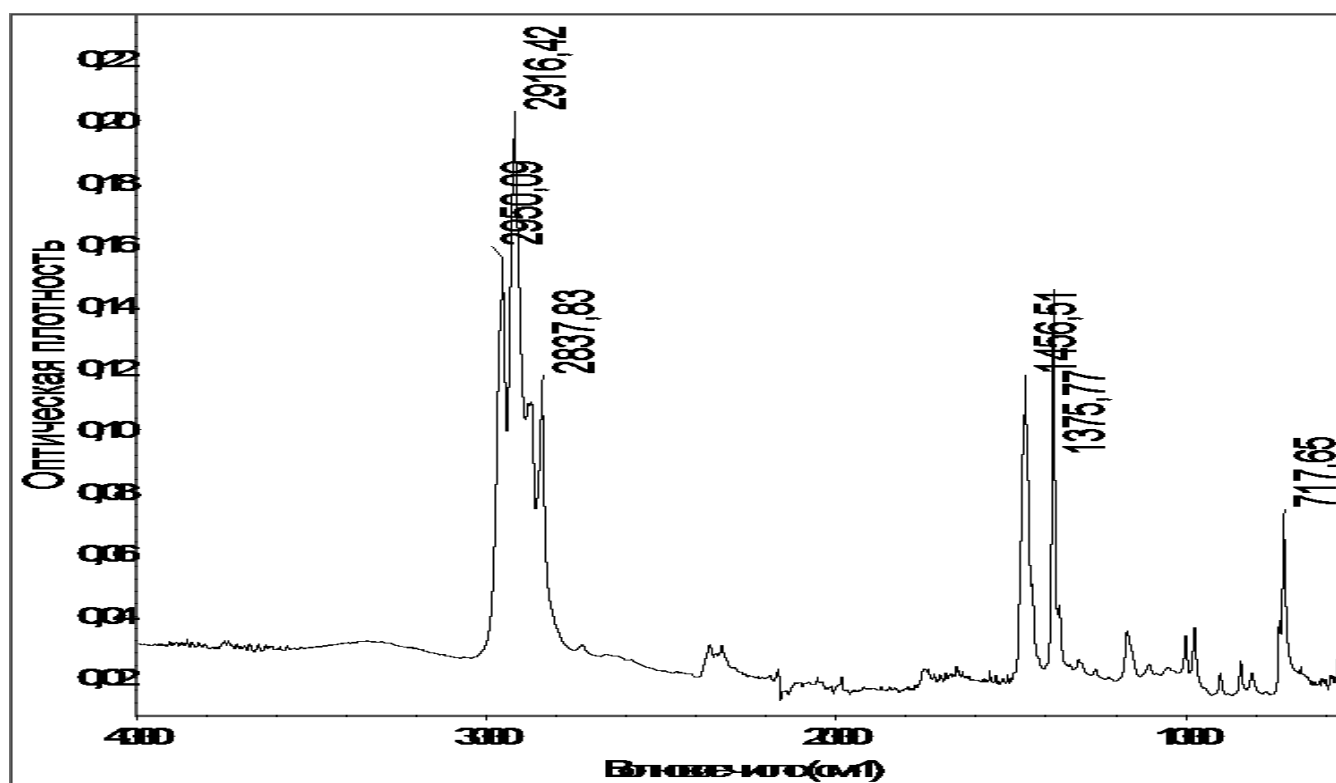


Рис.3.23 ИК-спектр. Образец № 3

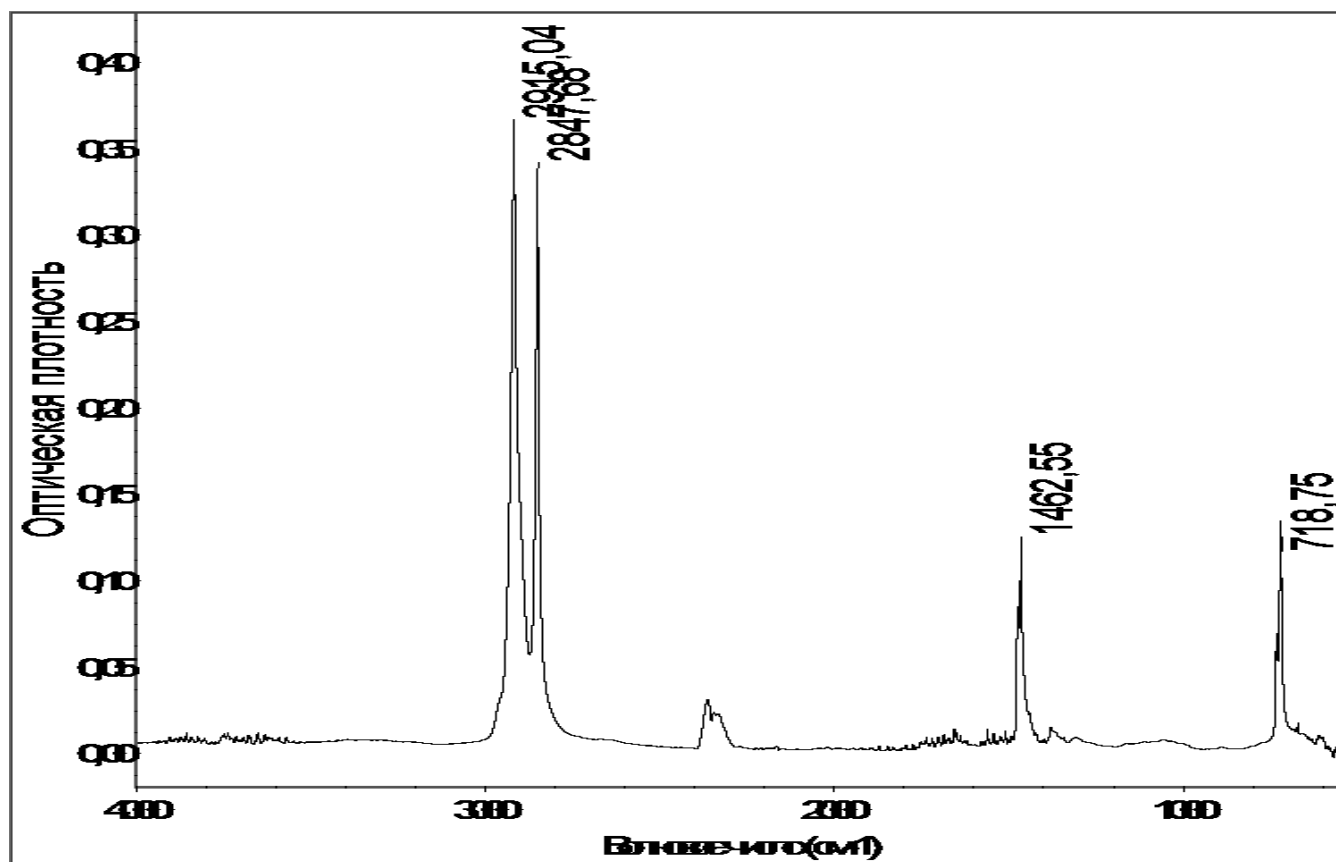


Рис.3.24 ИК-спектр. Образец № 4

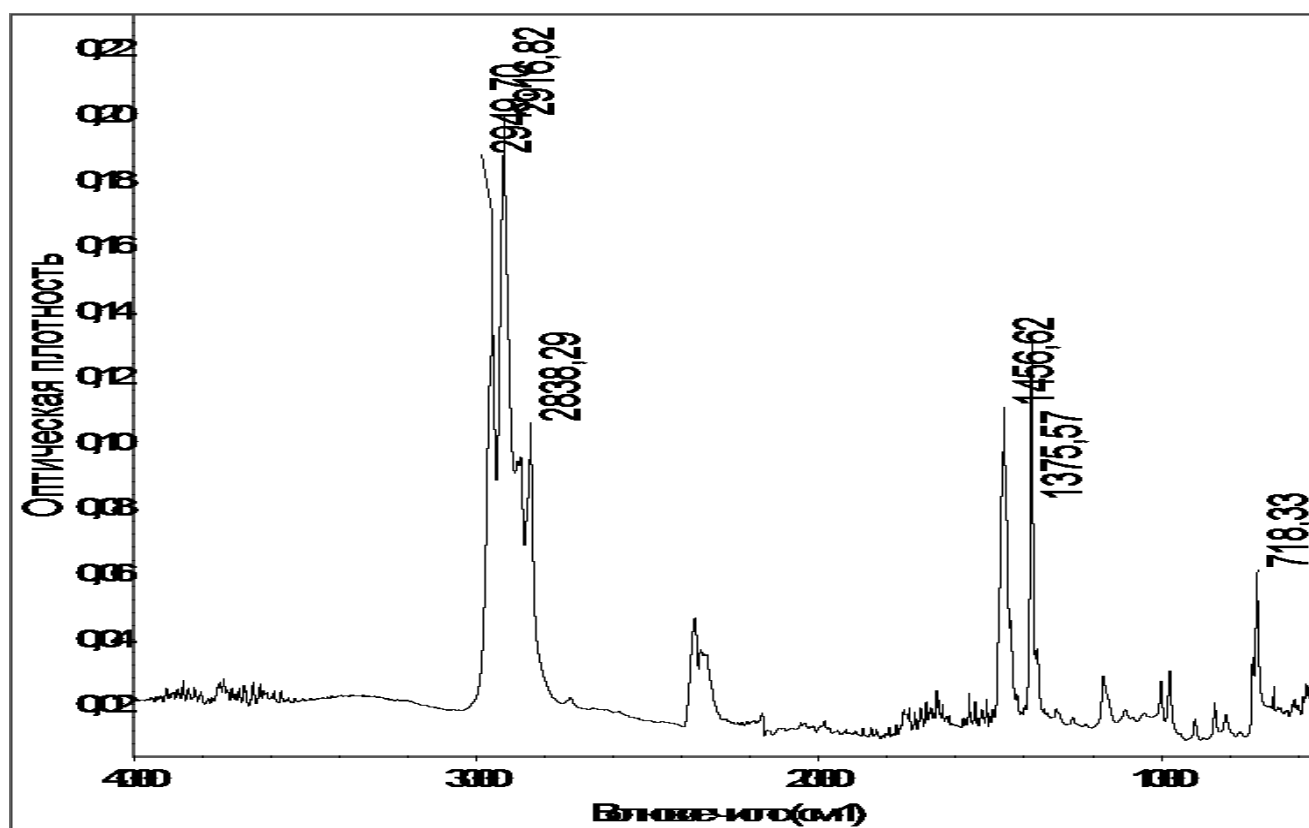


Рис.3.25 ИК-спектр. Образец № 5

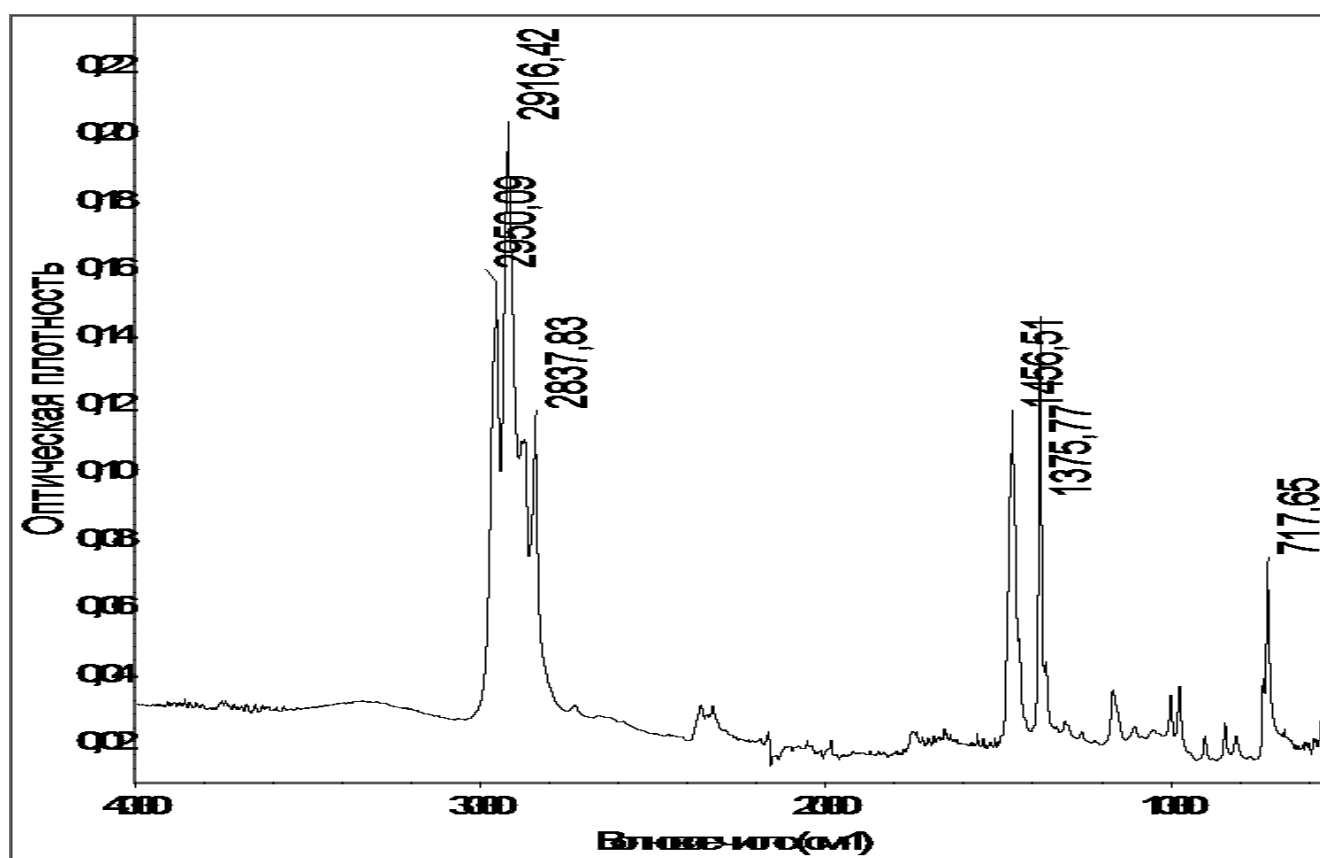


Рис.3.26 ИК-спектр. Образец № 6

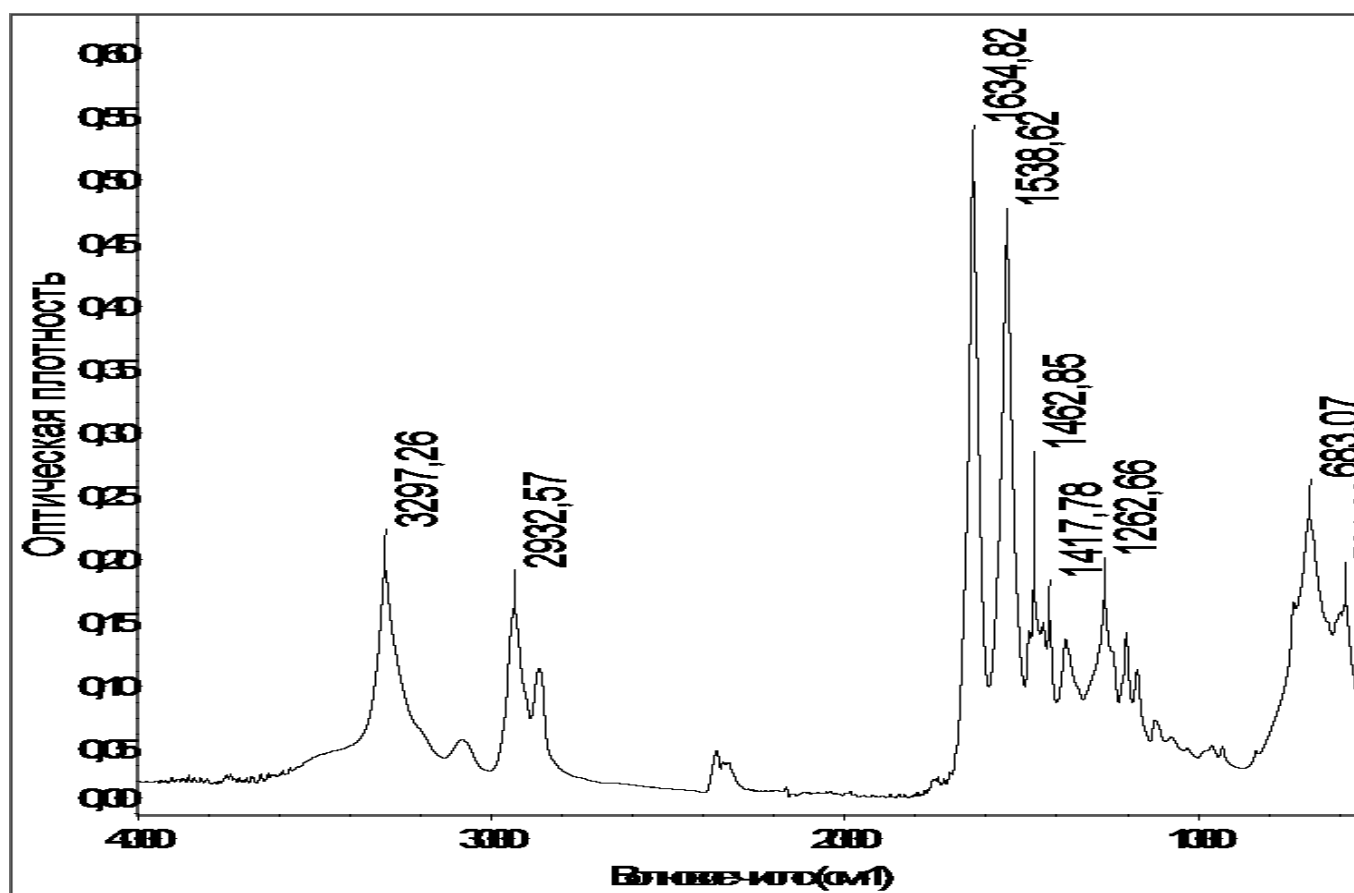


Рис.3.27 ИК-спектр. Образец № 7

В табл. 3.5 представлен обобщенный идентификационный состав образцов полимерных пленок.

Таблица 3.5 Состав полимерных пленок

Код	Морфология пленки	Полимер
№1	с частой перфорацией	ПЭНП/ПЭВП, или ЛПЭНП/ПЭВП, или смесь ПЭНП+ ЛПЭНП/ПЭВП
№2	с редкой перфорацией	ПЭНП/ПП
№3	монолитная пленка	ПЭНП
№4	монолитная пленка	ПЭНП/ПЭВП
№5	с редкой перфорацией	ПЭНП/ПЭВП
№6	с частой перфорацией	ПЭНП/ПЭВП
№7	монолитная	ПЭНП/ПА

Таким образом, на данном этапе работы проведен анализ структуры и свойств полимерных пленочных материалов. Установлено, что все образцы пленок являются многослойными, при этом все образцы, за исключением Образца № 7, обладают высокой степенью однородности, о чем свидетельствуют данные ЭСМ.

По данным АСМ все пленки имеют «симметричную» структуру, где внешние слои, по данным ДСК и ИК состоят из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП, широкий интервал плавления от 108 до 120 °С градусов). Все пленки, за исключением Образца № 7, имеют сверхгладкую поверхность, о чем свидетельствует показатель краевого угла смачивания, определенный с «изнаночной» и «лицевой» стороны Образцов.

Анализ термограмм и ИК-спектров позволил установить природу полимеров, входящих во внутренний слой трехслойных пленок. Установлено, что Образец №3 состоит только из ПЭНП, в Образцах №№ 1,4,5,6 в качестве 2 полимера – идентифицирован ПЭВП, в Образце № 2 – изотактический ПП, в Образце №7 – ПА.

3.2 Исследование влияния пленочных материалов на физико-химические показатели качества муки

Как было показано в Главе 1, создание резервных продовольственных запасов на случай непредвиденных и чрезвычайных ситуаций является одной из стратегически важных задач любого государства. В группу продуктов стратегического назначения входят такие представители бакалейной продукции, как крупа, соль, сахар и мука пшеничная хлебопекарная. Из перечисленных продуктов самым сложным объектом в условиях резервного хранения является мука.

На рис. 3.28 представлена блок – схема жизненного цикла этого продукта,

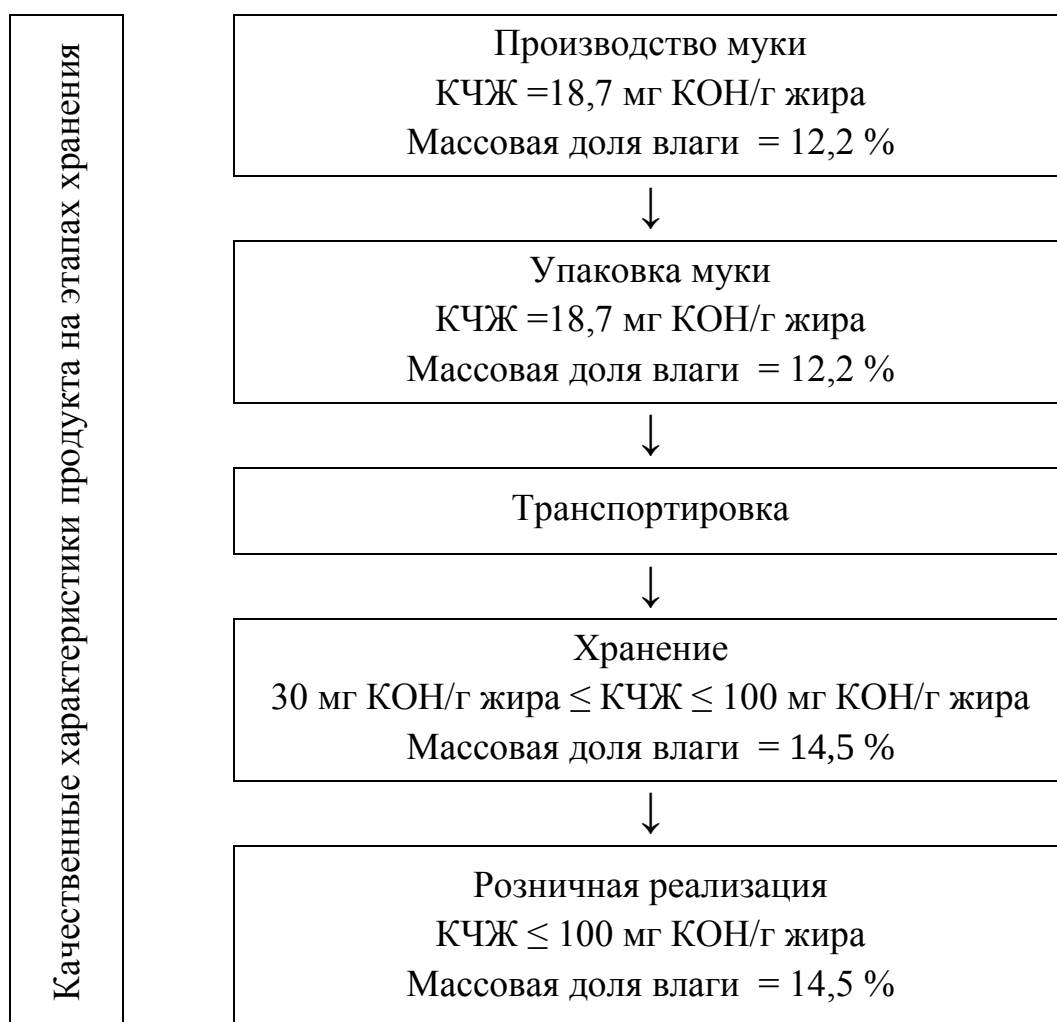


Рис. 3.28 Блок схема жизненного цикла муки пшеничной хлебопекарной

а также значения основных показателей качества — кислотного числа жира и относительной влажности на каждом этапе, начиная с момента производства и заканчивая реализацией муки через розничные торговые сети.

Принимая во внимание, что мука хлебопекарная относится к «живой» продукции, качество которой во многом определяется способностью «дышать», то есть участвовать в воздухообмене с окружающей средой, для ее хранения необходим материал, позволяющий, с одной стороны, ограничить доступ влаги к продукту и защитить его от увлажнения, а с другой, обеспечить контроль окислительных процессов, происходящих в муке под воздействием кислорода воздуха, температуры и других внешних факторов.

Поэтому первой принципиальной задачей, поставленной в работе, было определение возможности использования в качестве упаковки для хранения муки проанализированных в разделе 3.1 образцов.

Для оценки возможности и эффективности использования полимерных пленок в качестве упаковки муки хлебопекарной, в работе исследовали изменение ее основных функциональных параметров, таких как кислотное число жира (КЧЖ, мг КОН/ г жира) и массовая доля влаги (ϕ , %). Эксперимент проводили в условиях длительного и ускоренного хранения.

Основные показатели качества муки на момент производства соответствовали ГОСТ Р 52189-2003 «Мука пшеничная. Общие технические условия» и ГОСТ 31700-2012 «Зерно и продукты его переработки. Метод определения кислотного числа жира» [97, 98] и составляли: КЧЖ = 18,7 мг КОН/1г жира, ϕ = 12,2 %. При таких значениях данных показателей мука была расфасована и поступила на эксперимент.

Муку закладывали на хранение в пакеты, изготовленные из анализируемых образцов полимерных пленок. Каждый пакет имел два варианта исполнения, где одна и та же пленка контактировала с мукой условно «лицевой» и «изнаночной» стороной. Герметичность пакетов обеспечивали методом термической сварки на аппарате HANDSEALER CXP-400, предназначенном для соединения слоев

полиэтилена, полиэтилентерефталата, полипропилена, поливинилхлорида, полистирола.

Хранение образцов осуществляли в течение 3, 6, 9 и 12 месяцев при температуре $T = +10^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха $\phi = 50\%$ в холодильной камере специального назначения фирмы LIEBHERR (согласно стандартной методике хранения [121-128]) и в течение 0,5; 1,5 ; 3 и 6 месяцев при температуре $T = +37^{\circ}\text{C}$; $\phi = 50\text{--}60\%$ в климатической камере BINDER серии M (хранение в условиях ускоренного «старения»).

Согласно ГОСТ Р 52189-2003 «Мука пшеничная. Общие технические условия» и ГОСТ 31700-2012 «Зерно и продукты его переработки. Метод определения кислотного числа жира», для сохранности хлебопекарных свойств муки массовая доля влаги в ней не должна превышать 14,5 %, а КЧЖ – 100 мг КОН/1г жира [97, 98]. Однако, по мнению специалистов Всероссийского научно-исследовательского института зерна (ВНИИЗ), требования к показателю КЧЖ должны быть более жесткие и предельное значение этого показателя не должно превышать 80 мг КОН/1г жира [44].

Как следует из рис. 3.29 муке необходимо пройти процесс естественного дозревания, так как для показателя КЧЖ помимо верхней границы, существует нижний предел значения равный 30-50 мг КОН/ г жира, начиная с которого мука считается годной к употреблению (обладает положительными хлебопекарными свойствами). Исходя из этого, при выборе полимерной упаковки должна быть решена задача обеспечения «дозревания» муки, для чего необходим контролируемый доступ кислорода, без достижения допустимого верхнего предела, с учетом дальнейшей реализации в розничной торговле.

В табл. 3.6, 3.7 приведены данные по изменению показателей качества муки при хранении в условиях варьирования температурно-временных режимов, в зависимости от упаковочной полимерной пленки и варианта исполнения экспериментального пакета.

**Таблица 3.6 Изменение показателей качества муки при хранении
в стандартных условиях (Т= +10 °С, φ =50%)**

Код	Контакт с мукой	Показатель качества	Стандартное хранение, месяцы			
			3	6	9	12
Образец №1	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	11,8	12,2	12,7	12,9
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	23,4	37,2	55,9	72,5
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	11,9	12,0	12,8	13,2
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	28,6	45,7	53,2	71,9
Образец №2	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	12,5	13,1	13,4	13,8
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	27,8	40,2	65,7	67,5
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	12,7	13,1	13,0	13,8
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	27,9	41,4	59,1	79,4
Образец №3	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	12,7	12,9	12,8	13,4
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	29,5	37,8	60,3	81,5
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	12,7	12,9	13,0	13,5
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	27	34,5	60,1	80,3
Образец №4	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	11,6	12,5	13,7	13,9
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	22,3	46,2	56,8	82,3
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	11,8	12,9	13,6	13,9
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	24,4	47,5	55,1	79,3
Образец №5	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	12,8	13,1	13,5	13,7
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	29,9	38,4	62,1	73,9
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	12,5	12,9	13,2	13,5
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	27,3	37,4	60,5	77,6
Образец №6	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	12,7	13,0	13,2	13,6
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	28,8	45,2	63,8	70,8
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	12,3	12,6	12,9	13,3
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	27,5	43,2	58,2	70,9
Образец №7	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	11,6	15,7	17,8	18,5
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	22,3	46,2	56,8	60,2
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	11,5	15,8	17,3	18,8
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	22,6	44,9	56,1	62,7
Контроль	ПП тканый мешок	Массовая доля влаги, %	13,1	13,5	13,7	14,3
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	46,3	71,9	87,3	93,5
Контроль	ПП тканый мешок с ПЭ вкладышем	Массовая доля влаги, %	13,5	13,1	12,9	12,8
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	51,3	78,4	90,5	90,8

Таблица 3.7 Изменение показателей качества муки при хранении в условиях ускоренного старения ($T = +37\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\phi = 50-60\%$)

Код	Контакт с мукой	Показатель качества	Ускоренное хранение, месяцы			
			0,5	1,5	3	6
Образец №1	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	10,8	11,3	11,9	12,5
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	27,0	40,5	47,9	66,3
Образец №2	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	12,2	11,8	12,1	13,5
		КЧЖ, мг КОН/г жира	29,8	43,2	59,4	81,2
Образец №3	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,0	12,2	12,1	13,8
		КЧЖ, мг КОН/г жира	29,5	43,3	62,7	83,7
Образец №4	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	11,5	11,6	12,2	13,9
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	26,6	42,8	56,2	82,5
Образец №5	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	12,2	12,1	12,4	13,7
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	33,4	43,6	58,9	80,2
Образец №6	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	12,4	12,6	12,9	13,5
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	32,8	45,6	61,5	81,6

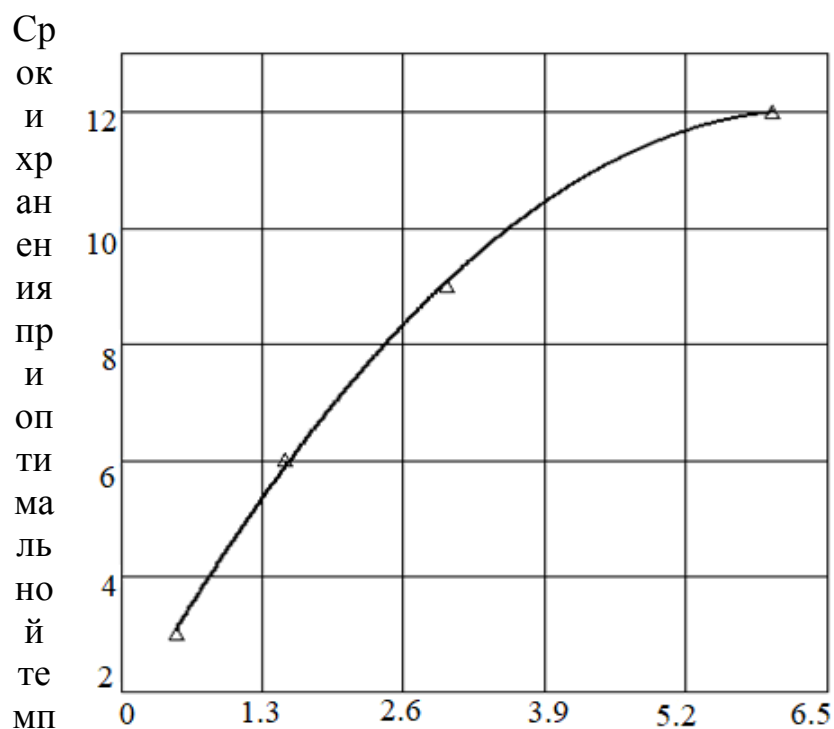
Из данных таблиц очевидно, что между показателями качества муки, определенными при хранении в стандартных условиях (табл. 3.6) и условиях ускоренного «старения» (табл. 3.7), практически для всех образцов, за исключением Образца № 7, существует линейная корреляционная связь, что делает возможным построение моделей прогноза показателей качества муки при хранении в требуемых условиях $T = +10\text{ }^{\circ}\text{C}$, по показателям качества, полученным при критической температуре $T = +37\text{ }^{\circ}\text{C}$ за существенно короткий промежуток времени.

Так как при критической температуре скорость процессов влагонасыщения и окисления увеличиваются, для построения моделей прогноза и их сравнительного анализа при различных температурах, но в одни и те же промежутки времени, необходимо было искусственно «увеличить» сроки хранения муки при критической температуре за $\tau = 0,5-6$ месяцев до $\tau = 6-12$ месяцев, принимая во внимание, что показатели качества при различных температурно-временных параметрах практически равны (табл. 3.6-3.7).

На рис. 3.29 представлен график функции «перехода» от временного интервала $\tau = 0,5-6$ месяцев к интервалу $\tau = 3-12$ месяцев, который описывается уравнением:

$$T(t) = 1.472 + 3.320 t - 0.261 t^2 \quad (3.1),$$

где t_i – сроки хранения при критической температуре ($T=37^0\text{C}$), T_i – сроки хранения при оптимальной температуре ($T = +10^0\text{C}$).



Сроки хранения при критической температуре, месяцы

Рис. 3.29 Параболическая аппроксимация

$$T(t) = 1.472 + 3.320 t - 0.261 t^2 \text{ точек } (T_i; t_i), i = \overline{1, 4}$$

(t_i – сроки хранения при критической температуре, T_i – сроки хранения при оптимальной температуре)

На рис. 3.30-3.36 представлены сравнительные линейные регрессионные зависимости показателей качества муки от сроков хранения, скорректированные с учетом уравнения (3.1), при различных температурах (Образцы №№ 1–7, вариант исполнения – «лицевая» сторона пленки к продукту).

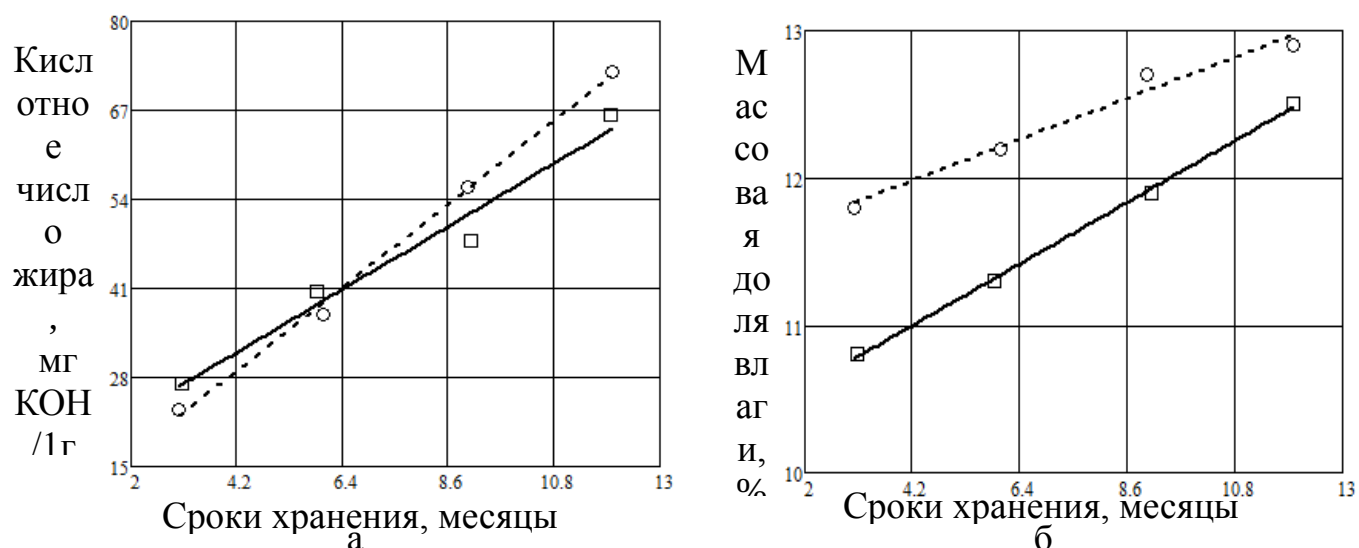


Рис. 3.30. Зависимость показателей качества муки от условий и сроков хранения Образец № 1

а - сплошная линия - линейная модель $14,1 + 4,18 \times t$ прогноза КЧЖ на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация показателя КЧЖ при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}$, $\phi = 50\%$). б - линейная модель $10,2 + 0,19 \times t$ прогноза влажности муки на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация $11,45 + 0,13 \times t$ показателя влажности муки при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}$, $\phi = 50\%$).

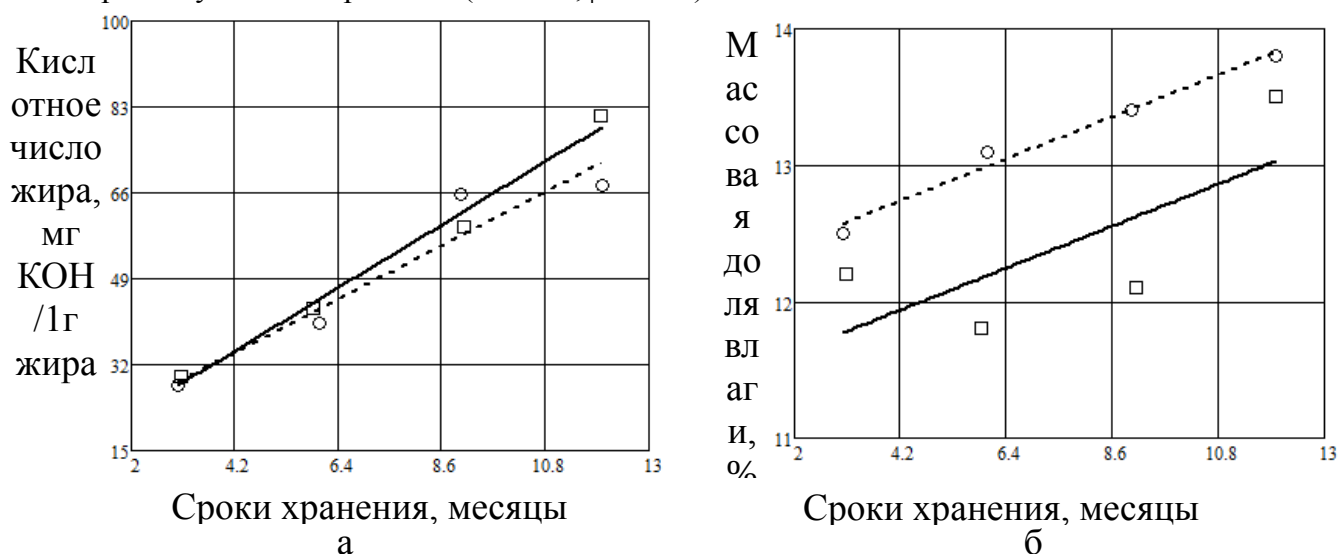


Рис. 3.31. Зависимость показателей качества муки от условий и сроков хранения Образец № 2

а - сплошная линия - линейная модель $10,8 + 5,68 \times t$ прогноза КЧЖ на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация $14,15 + 4,81 \times t$ показателя КЧЖ при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}$, $\phi = 50\%$). б - линейная модель $11,35 + 0,14 \times t$ прогноза влажности муки на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация $12,15 + 0,14 \times t$ показателя влажности муки при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}$, $\phi = 50\%$).

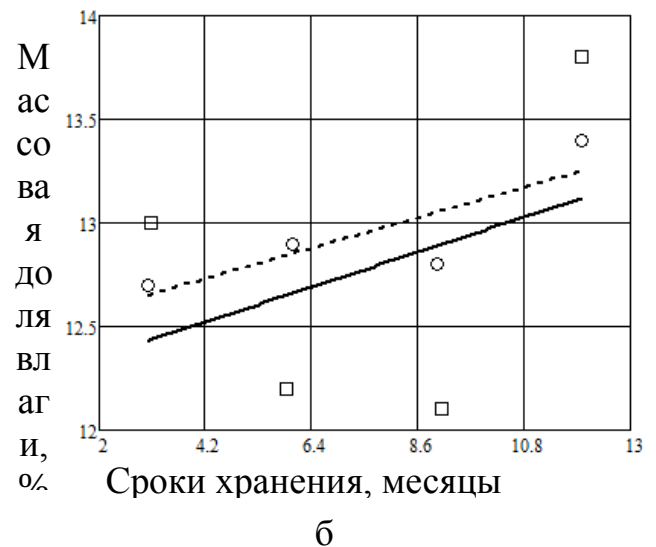
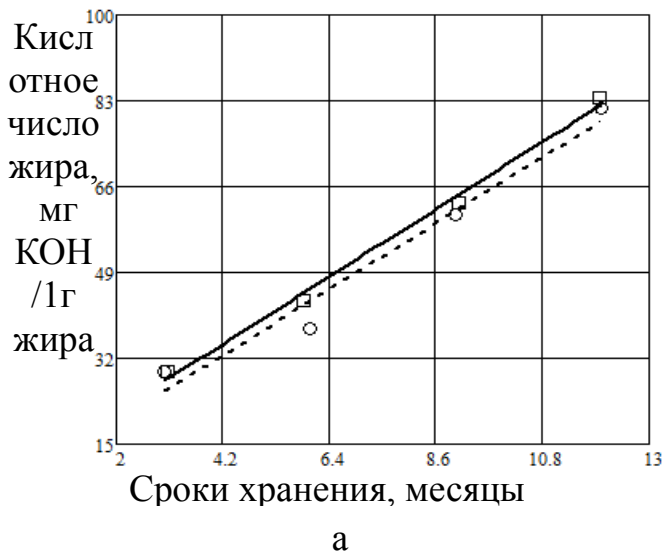


Рис. 3.32. Зависимость показателей качества муки от условий и сроков хранения Образец № 3

а - сплошная линия - линейная модель $9,3 + 6,01 \times t$ прогноза КЧЖ на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия – линейная аппроксимация $7,65 + 5,95 \times t$ показателя КЧЖ при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}$, $\phi = 50\%$). б – линейная модель $12,45 + 0,08 \times t$ прогноза влажности муки на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия – линейная аппроксимация $12,45 + 0,07 \times t$ показателя влажности муки при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}$, $\phi = 50\%$).

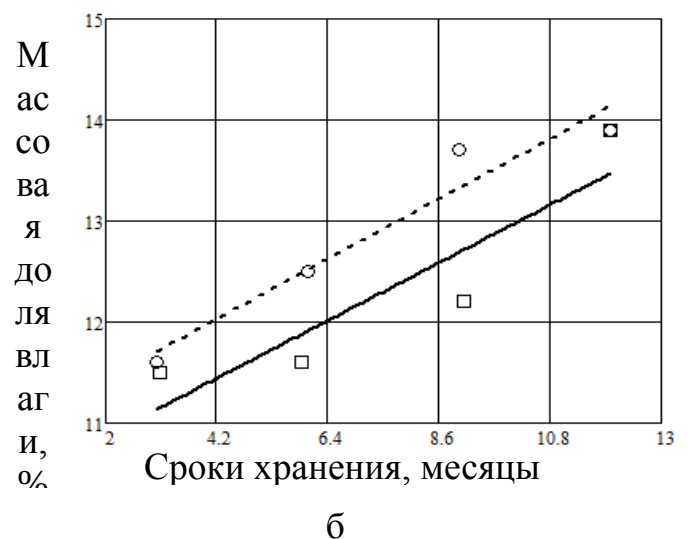
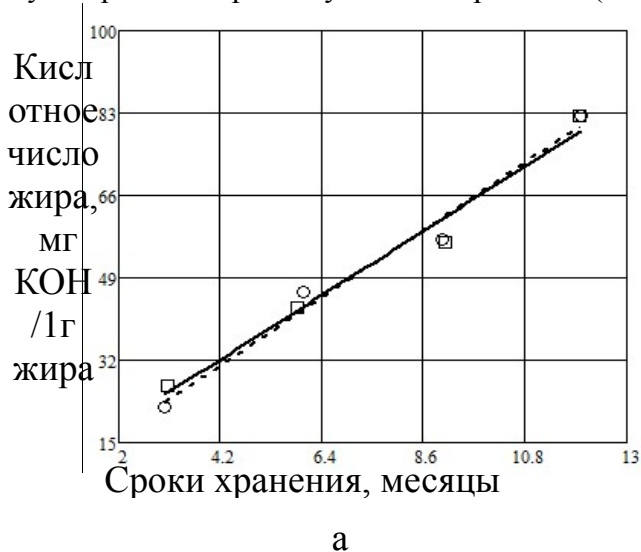


Рис. 3.33. Зависимость показателей качества муки от условий и сроков хранения Образец № 4

а - сплошная линия - линейная модель $6,75 + 6,04 \times t$ прогноза КЧЖ на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия – линейная аппроксимация $4,25 + 6,35 \times t$ показателя КЧЖ при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}$, $\phi = 50\%$). б – линейная модель $10,35 + 0,26 \times t$ прогноза влажности муки на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия – линейная аппроксимация $10,9 + 0,27 \times t$ показателя влажности муки при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}$, $\phi = 50\%$).

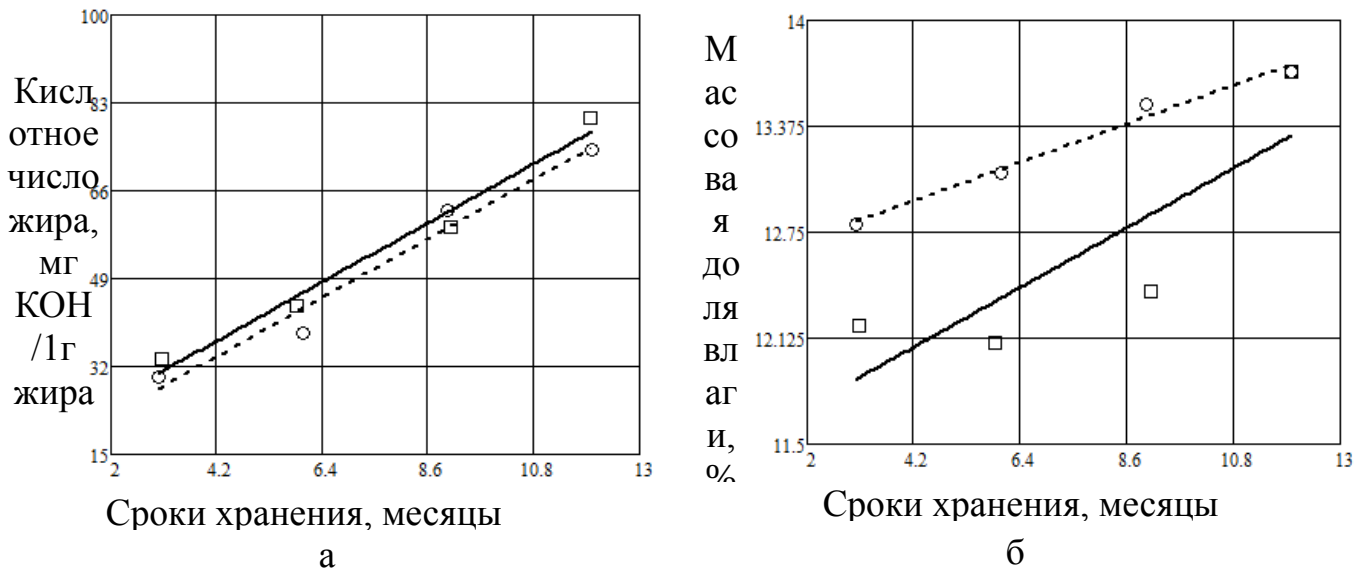


Рис. 3.34. Зависимость показателей качества муки от условий и сроков хранения Образец № 5

а - сплошная линия - линейная модель $15,1 + 5,19 \times t$ прогноза КЧЖ на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация $12,15 + 5,19 \times t$ показателя КЧЖ при стандартных условиях хранения ($T=10^{\circ}\text{C}$, $\phi = 50\%$). б - линейная модель $11,4 + 0,16 \times t$ прогноза влажности муки на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация $12,01 + 0,1 \times t$ показателя влажности муки при стандартных условиях хранения ($T=10^{\circ}\text{C}$, $\phi = 50\%$).

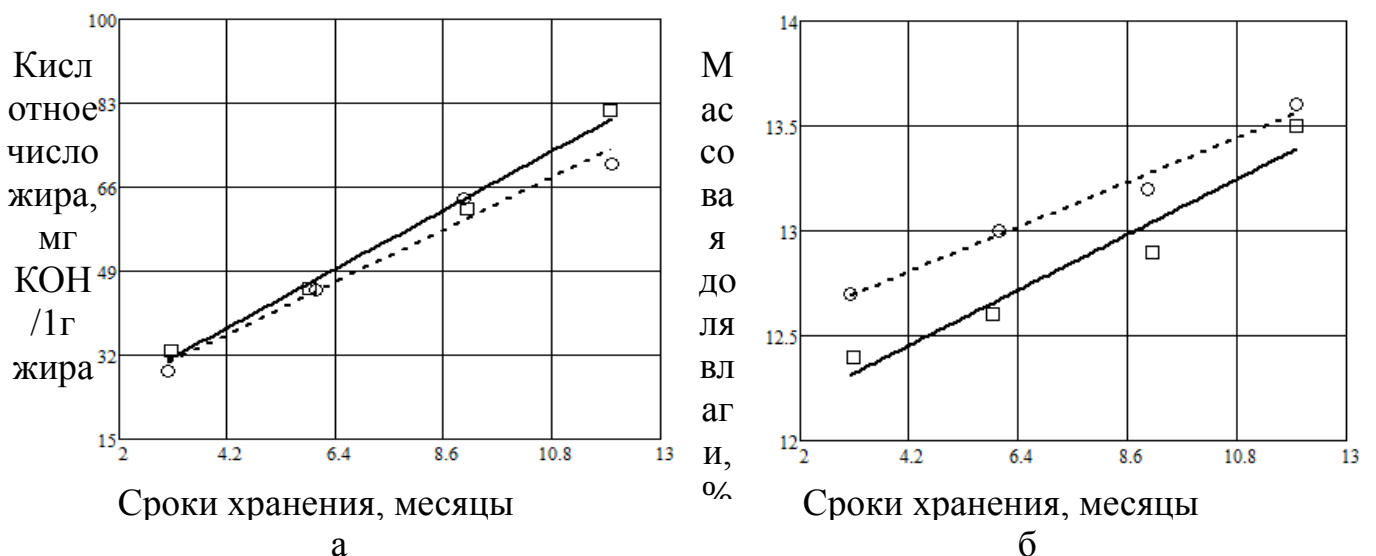


Рис. 3.35. Зависимость показателей качества муки от условий и сроков хранения Образец № 6

а - сплошная линия - линейная модель $14,8 + 5,41 \times t$ прогноза КЧЖ на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация $16 + 4,82 \times t$ показателя КЧЖ при стандартных условиях хранения ($T=10^{\circ}\text{C}$, $\phi = 50\%$). б - линейная модель $12 + 0,12 \times t$ прогноза влажности муки на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация $12,4 + 0,1 \times t$ показателя влажности муки при стандартных условиях хранения ($T=10^{\circ}\text{C}$, $\phi = 50\%$).

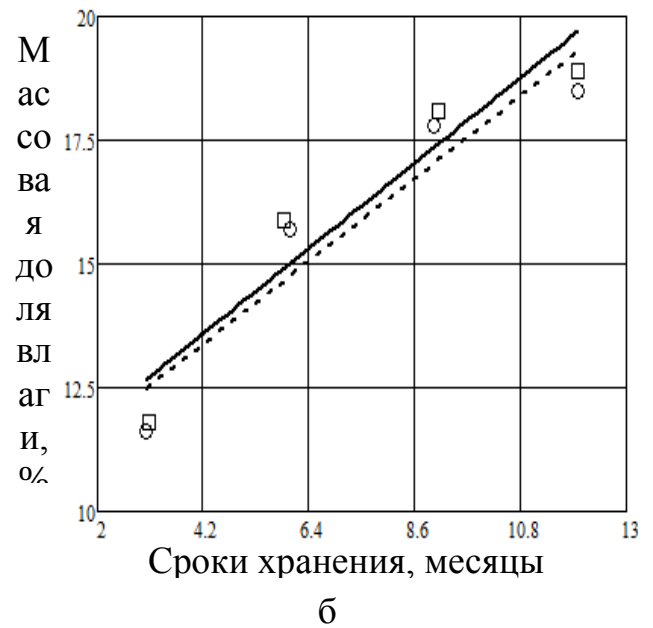
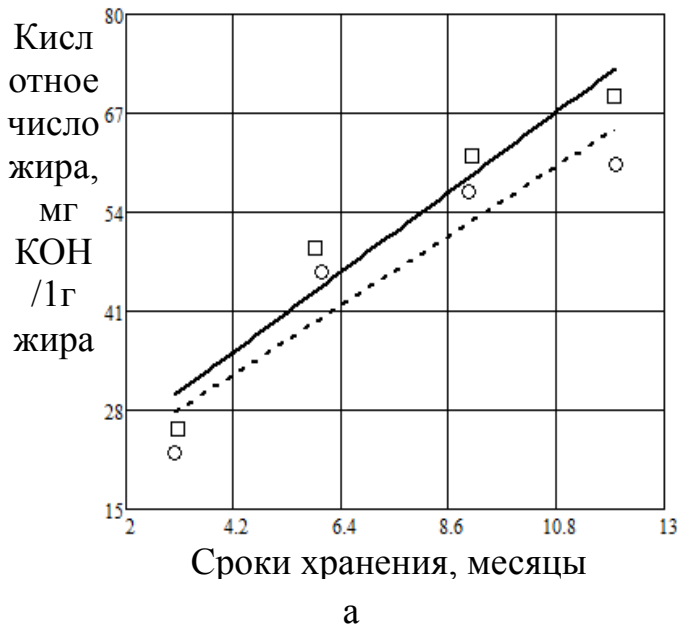


Рис. 3.36. Зависимость показателей качества муки от условий и сроков хранения Образец № 7

а - сплошная линия - линейная модель $15,6 + 4,77 \times t$ прогноза КЧЖ на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация $15,3 + 4,14 \times t$ показателя КЧЖ при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}, \varphi = 50\%$). б - линейная модель $10,3 + 0,78 \times t$ прогноза влажности муки на срок до 12 месяцев (при оптимальной температуре) по данным для критической температуры хранения; пунктирная линия - линейная аппроксимация $10,2 + 0,76 \times t$ показателя влажности муки при стандартных условиях хранения ($T=10^0\text{C}, \varphi = 50\%$)

В табл. 3.8 приведены линейные уравнения регрессии и значения коэффициентов корреляции, полученные для Образцов №№ 1–7.

Таблица 3.8. Линейные уравнения и коэффициенты корреляции

Код	Линейные уравнения регрессии					
	КЧЖ, мг КОН/ г жира		<i>K_{кор}</i>	Массовая доля влаги, %		<i>K_{кор}</i>
	Оптимальное хранение ($T=10^{\circ}\text{C}$)	Ускоренное старение ($T=37^{\circ}\text{C}$)		Оптимальное хранение ($T=10^{\circ}\text{C}$)	Ускоренное старение ($T=37^{\circ}\text{C}$)	
№1	$5,75 + 5,53 \times t$	$14,1 + 4,18 \times t$	0,983	$11,45 + 0,13 \times t$	$10,2 + 0,19 \times t$	0,984
№2	$14,2 + 4,81 \times t$	$10,8 + 5,68 \times t$	0,930	$12,15 + 0,14 \times t$	$11,4 + 0,14 \times t$	0,647
№3	$7,65 + 5,95 \times t$	$9,3 + 6,01 \times t$	0,995	$12,45 + 0,07 \times t$	$12,45 + 0,08 \times t$	0,723
№4	$4,25 + 6,35 \times t$	$6,75 + 6,04 \times t$	0,993	$10,9 + 0,27 \times t$	$10,35 + 0,26 \times t$	0,791
№5	$12,2 + 5,19 \times t$	$15,1 + 5,19 \times t$	0,978	$12,01 + 0,1 \times t$	$11,4 + 0,16 \times t$	0,778
№6	$16 + 4,82 \times t$	$14,8 + 5,41 \times t$	0,965	$12,4 + 0,1 \times t$	$12 + 0,12 \times t$	0,985
№7	$15,3 + 4,14 \times t$	$15,6 + 4,77 \times t$	0,994	$10,2 + 0,76 \times t$	$10,3 + 0,78 \times t$	0,999

Все полученные коэффициенты значимы, что подтверждает принцип соответствия сроков хранения муки при стандартной и критической температурах и может быть использовано для построения моделей прогноза, позволяющих сократить время эксперимента и экстраполировать результаты изменения показателей качества муки при повышенной температуре $T = +37^{\circ}\text{C}$, полученные за $\tau = 0,5\text{--}3$ месяца, на показатели качества муки при хранении в стандартных условиях $T = +10^{\circ}\text{C}$, в течение $\tau = 6\text{--}12$ месяцев.

В целом, анализ данных, приведенных в табл. 3.6 и 3.7, позволяет разделить все Образцы экспериментальных пленок на три группы: Образцы не пригодные для хранения муки; Образцы, удовлетворяющие только условиям кратковременного хранения; и универсальные Образцы, пригодные как для кратковременного, так и для длительного хранения муки.

В первую группу попадает Образец № 7, срок хранения муки в котором составил менее 6 месяцев при стандартном режиме хранения, о чем свидетельствует значительное превышение значения массовой доли влаги.

Ко второй группе относятся Образцы №№ 3 и 4, которые обеспечивают сохранность качества муки в течение 6 месяцев резервного хранения, после чего необходима их выемка с последующим сроком реализации не превышающим 3 месяца.

В третью группу вошли Образцы №№ 1; 2; 5; 6, которые оказались в равной степени эффективны для сохранности показателей свойств муки, во всем временном интервале проводимых исследований.

Для этой группы образцов, с учетом полученных уравнений, в работе спрогнозированы сроки розничной реализации муки, хранившейся в экспериментальных образцах в течение 12 месяцев, без критического снижения показателей ее качества. За начальные показатели качества муки были приняты показатели, достигнутые в результате резервного хранения муки, в качестве предельно допустимых показателей: КЧЖ – 100 мг КОН/1г и массовая доля влаги – 14,5 % (рис. 3.37).

Из представленной диаграммы видно, что самый большой срок реализации у муки, хранившейся в Образцах №№ 2 и 5.

Из данных табл. 3.6-3.7, очевидно также, что все предлагаемые материалы из третьей группы по способности обеспечения сохранения качества муки превосходят стандартные полипропиленовые мешки и для них не принципиален вариант исполнения пакета. Последнее позволяет сделать предположение об идентичности химического состава и структуры внешних слоев трехслойных пленок.

Данные, представленные на диаграммах, были получены без учета хранения муки в нерегулируемых условиях. Учитывая, что условия хранения в розничных сетях отличаются от стандартных, для Образцов №№ 3 и 4 были проведены дополнительные исследования. В табл. 3.9 приведены результаты влияния температуры на изменение показателя КЧЖ в течение определенного промежутка времени от 15 суток до 6 месяцев.

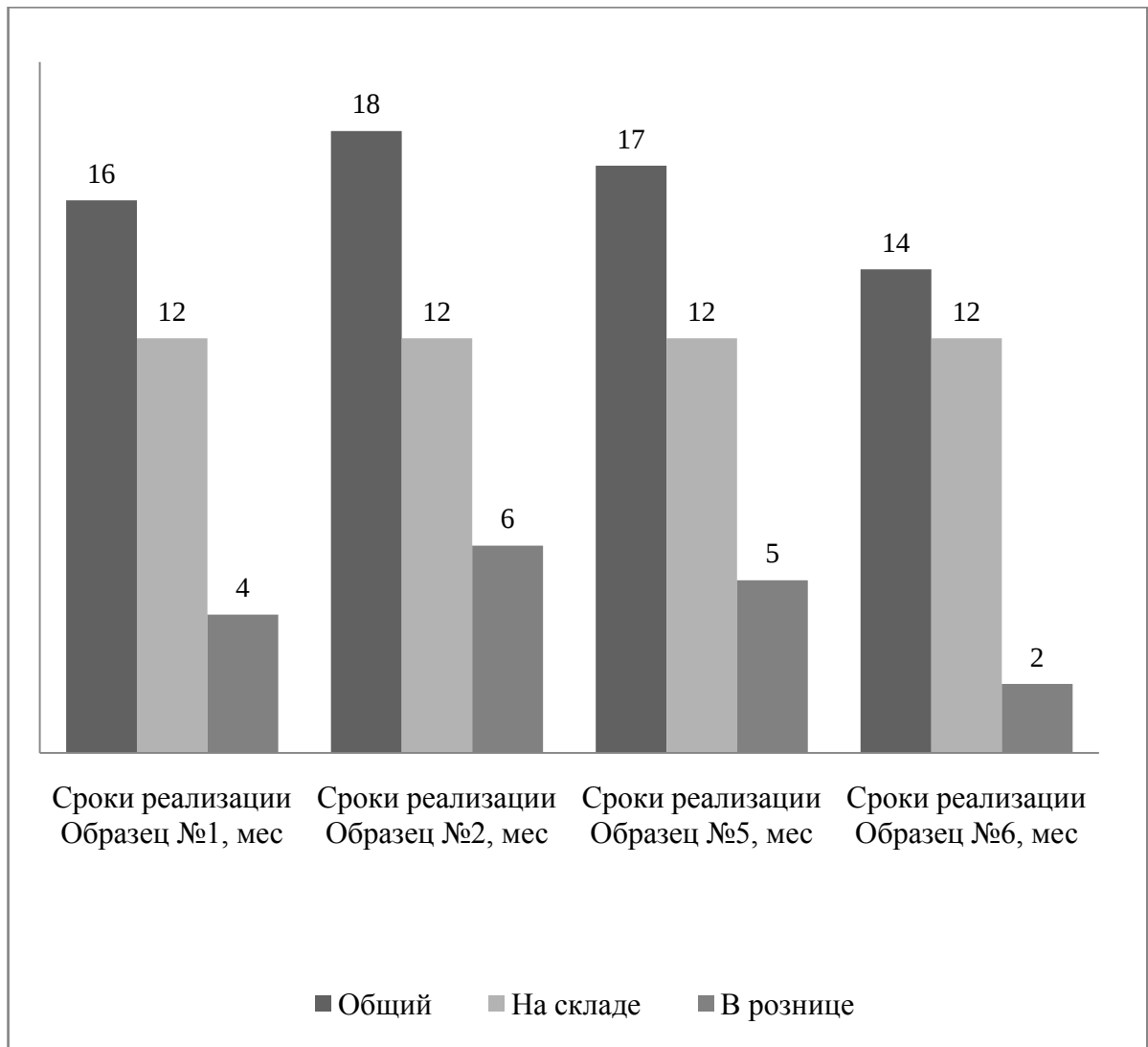


Рис. 3.37 Прогнозируемые сроки реализации муки в зависимости от применяемой полимерной упаковки

Таблица 3.9. Влияние температуры и времени хранения на кислотное число жира муки

Период хранения, сутки	Температура, °С		
	+15	+ 20	+35
Образец №3	КЧЖ, мг КОН/ г жира		
0	18,7	18,7	18,7
15	19,3	21,6	28,5
30	20,0	23,8	35,0
45	29,0	34,8	52,0
90	30,4	37,9	60,4
180	57,0	61,0	72,8
Образец №4	КЧЖ, мг КОН/ г жира		
0	18,7	18,7	18,7
15	18,8	23,0	30,3
30	19,6	23,9	31,5
45	22,5	27,5	44,9
90	24,4	29,8	48,7
180	25,7	31,3	70,9

Из данных приведённых в таблице видно, что даже в критических условиях хранения ($T = +35^{\circ} \text{C}$) (что является аномальным случаем для розничных магазинов), за рассматриваемый промежуток времени кислотное число жира не достигает критически допустимого значения – 80 мг КОН/ г жира, что еще раз подтверждает способность пленок (Образцы №№ 3 и 4) сдерживать негативные факторы воздействия на продукт хранения и возможность реализовывать муку в розницу после 6 месяцев резервного складирования.

Таким образом, в настоящем разделе работы представлены результаты многофакторных исследований изменения физико-химических показателей качества муки в зависимости от вида полимерной упаковки и условий хранения.

Проведена классификация пленок, используемых в эксперименте, по эффективности обеспечения функциональных показателей качества пакуемого продукта. Выявлены четыре образца полимерных пленок отечественного и зарубежного производства, позволяющие сохранять качество закладываемой муки, на высоком уровне в течение 12 месяцев на складе и от 2 до 6 месяцев в условиях розничной торговли.

Показано, что возможность контроля показателей качества муки позволяет научно обосновать сроки ее хранения и годности, а на основе динамики их изменения построить математическую модель прогнозирования свойств. Установлено, что для изучения динамики изменения показателей качества муки может быть использован метод ускоренного «старения» в процессе хранения. Применение этого метода позволяет на основании краткосрочных исследований прогнозировать реальные сроки хранения муки в условиях резервного складирования, а также проектировать упаковку с заданным сроком хранения продукта.

Далее представлялось необходимым установить взаимосвязь между химическим составом исследуемых пленочных образцов, их структурой и свойствами, в контексте полученных показателей качества муки.

3.3. Взаимосвязь структуры состава и свойств полимерных пленок и их влияние на показатели качества муки

Исходя из теоретических предпосылок и технологических особенностей производства многослойных пленок методом плоскощелевой соэкструзии, приведенных в Главе 1, а также экспериментальных данных предыдущих разделов, в работе были предложены следующие возможные схемы сочетания полимеров в многослойных пленках (табл. 3.10).

На примере Образца № 1 показано, что состав внешних слоев пленок во всех образцах может представлять собой один из трех вариантов, где использован либо только ПЭНП, либо только ЛПЭНП, либо смесь этих полиолефинов.

Исходя из теоретических предпосылок и маркетинговых данных, приведенных в Главе 1, наиболее предпочтительным является первый вариант. Во-первых, из всех возможных вариантов он самый экономически выгодный, с учетом низкой себестоимости ПЭНП. Во-вторых, именно эта марка полиэтилена в большом количестве синтезируется российскими производителями, и здесь нет зависимости от импорта, как в случае с ЛПЭНП. Кроме этого ПЭНП обладает лучшей

способностью к свариванию, что немаловажно для обеспечения герметичности пакетов и прочности сварного шва. Помимо всего вышесказанного, серьезным аргументом в пользу первого варианта, является легкость утилизации отходов.

В Образцах № 7 обязательно содержание праймера, поскольку полимеры, входящие в его состав отличаются низкой прочностью адгезионной связи между слоями.

В Образце № 2, где соединены ПЭНП и изотактический ПП, тоже можно было бы теоретически предусмотреть наличие праймера, но современные соэкструзионные установки, благодаря их конструкции, соотношениям длин червяков отдельных экструдеров, возможности автономного регулирования температуры и скорости соэкструдирования, позволяют при этом варианте сочетания обходиться без праймеров между слоями.

Согласно приведенной, в первом разделе экспериментальной части, классификации образцов по способности обеспечения сохранности показателей качества муки, с учетом их химической идентификации и структурного анализа, все Образцы можно разделить на несколько групп (табл. 3.11).

Общим структурным признаком первой группы – Образцы №№ 1,2,5,6, пригодные для длительного резервного хранения муки, с последующей ее реализацией в рознице в течение определенного срока, является наличие перфорации. Общими признаками идентичности по химическому составу – сочетание в материалах ПЭНП и ПЭВП, за исключением Образца № 2, в составе которого определен изотактический полипропилен.

Ко второй группе относятся монолитные трехслойные пленки, состоящие из полиолефинов (Образцы №№ 3 и 4) и пленка, содержащая полиамид 6,6 (Образец №7).

Общим для всех, без исключения, образцов является присутствие в пленках ПЭНП, в качестве основного полимера внешних слоев.

Таблица 3.10 Схемы сочетания полимеров в многослойных пленках

Код	Слои пленки
Образец № 1	ПЭНП ПЭВП ПЭНП а
	ЛПЭНП ПЭВП ЛПНП б
	Смесь ПЭНП-ЛПНП ПЭВП Смесь ПЭНП-ЛПНП в
Образец № 2	ПЭНП ПП ПЭНП
Образец № 3	ПЭНП ПЭНП ПЭНП
Образец № 4	ПЭНП ПЭВП ПЭНП
Образец № 5 Образец № 6	ПЭНП ПЭВП ПЭНП
Образец № 7	ПЭНП праймер ПА праймер ПЭНП

Таблица 3.11 Состав полимерных пленок для длительного и розничного хранения

Код	Морфология пленки	Полимер	Вид хранения
Перфорированные пленки			
Образец №1	с частой перфорацией	ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП	для длительного хранения до 12 мес. с последующей реализацией в рознице в течение 4 мес.
Образец №2	с редкой перфорацией	ПЭНП–ПП–ПЭНП	для длительного хранения до 12 мес. с последующей реализацией в рознице в течение 6 мес.
Образец №5	с редкой перфорацией	ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП	для длительного хранения до 12 мес., с последующей реализацией в рознице в течение 5 мес.
Образец №6	с частой перфорацией	ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП	для длительного хранения до 12 мес. с последующей реализацией в рознице в течение 2 мес.
Монолитные пленки			
Образец №3	монолитная	ПЭНП–ПЭНП–ПЭНП	для резервного хранения в течение 6 мес. с последующей реализацией в течение 3 мес.
Образец №4	монолитная	ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП	для резервного хранения в течение 6 мес. с последующей реализацией в течение 3 мес.
Образец №7	монолитная	ПЭНП–ПА–ПЭНП	не подходит для хранения

В пользу последнего аргумента свидетельствуют результаты анализа поверхности методом АСМ, представленные в предыдущем разделе, из которых

очевидно, что внешние слои состоят из аморфных или слабо кристаллизующихся полимеров, что подтверждает отсутствие в структуре значительных микровыступов кристаллитов, приводящих к явно выраженным шероховатостям поверхности пленок; абсолютные величины краевых углов смачивания, а также данные ДСК, где, несмотря на идентификацию в пленках полимеров, имеющих более высокую степень кристалличности и регулярную структуру, экзо и эндопики ПЭНП (степень кристалличности 30-50%) более явно выражены и их площадь существенно больше, чем для ПЭВП (степень кристалличности 70-80%) или изотактического ПП (степень кристалличности 80%).

Применение ПЭНП в поверхностных слоях обеспечивает упакованному изделию контролируемый процесс влаго- и газообмена, а в сочетании с внутренними барьерными слоями, такими как ПЭВП, ПП, полное отсутствие паро- и газообмена, что, однако, не всегда хорошо в контексте хранения муки, для обеспечения показателей качества которой требуется регулируемый обмен с окружающей средой.

Этим, по-видимому, следует объяснить не возможность использования для полноценного процесса нормированного резервного хранения муки монолитных пленок на основе ПЭНП в сочетании с ПЭВП (Образцы №№ 3 и 4). Как следует из данных табл. 3.6, при незначительном росте показателя массовой доли влаги муки после 6 месяцев хранения начинается процесс ее прогоркания.

Из всех образцов аномальное поведение в процессе эксперимента проявлял Образец № 7 монолитной структуры, внутренний слой которого состоит из ПА.

Ранее было показано, что при хранении в этом материале характер изменения функциональных показателей качества муки носит нелинейный характер. Влажность продукта за первые три месяца хранения уменьшается, а затем резко увеличивается, при этом с ростом влажности происходит незначительное увеличение показателя КЧЖ, и он только в конце срока резервного хранения выходит на уровень «зрелости» муки. По-видимому, влага, сорбируемая материалом затрудняет доступ кислорода к липидным составляющим, вследствие чего затормаживаются окислительные процессы в продукте. Так же можно

предположить, что на процессы сорбции–десорбции и окислительные процессы в продукте оказывает влияние присутствие праймера (адгезива), который необходим для усиления адгезионной прочности при переработке плохо совместимых полимеров.

В начале раздела было отмечено, что во всех вариантах модельных структур трехслойных пленок вместо ПЭНП не исключено так же применение ЛПЭНП, либо в чистом виде, либо в смеси с ПЭНП в количестве 10-25 %, где его можно рассматривать в качестве технологической добавки, обеспечивающей снижение толщины пленки, повышение ее прочности, газо-, водонепроницаемости. Но такой вариант вступает в противоречие с полученными результатами для монолитных пленок, поскольку будет усугублять изменение показателей свойств муки в сторону ухудшения. С технологической точки зрения, применение ЛПЭНП, увеличит энергозатратность производства из-за более высокой температуры плавления и термофиксации полимера.

Особого внимания и более подробного структурного анализа требуют перфорированные образцы из первой группы, эффективные для резервного хранения муки. Очевидно, что при одинаковом химическом составе (за исключением Образца № 2), равной толщине, одинаковой морфологией внешних слоев, единственным их отличием от монолитных пленок и друг от друга является наличие перфорации, которая, как было показано в табл. 3.3, обеспечивает разную площадь контакта муки с окружающей средой. Сопоставляя данные табл. 3.6 и табл. 3.3, можно предположить, что при условии идентичности полимерной матрицы, по химическому составу, толщине, структуре, для регулируемого процесса жизнедеятельности муки, необходима и достаточна открытая площадь контакта с окружающей средой приблизительно равная $120 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ на 1 м^2 пленки.

В качестве «эталонного» образца для математического расчета технологических параметров модели полимерной пленки для создания упаковочного решения с заданными структурными характеристиками был взят Образец № 2.

Как было показано в Главе 1, необходимую площадь контакта продукта с окружающей средой можно достичь, регулируя количество проколов на единицу поверхности пленки, либо применяя перфоратор с разным диаметром игл.

Так, например, для Образца № 1 для обеспечения заданной площади контакта $120 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ при том же числе перфорированных отверстий, их диаметр должен составлять 0,9 мм, при невозможности изменения диаметра перфоратора (перфорирующих игл), можно изменить количество проколов, снизив их количество до 4 на 10 мм^2 (Образца № 6).

Очевидно, что этот же расчетный подход может быть применен и в случае разных по химическому составу полимерных матриц из представителей одного класса ВМС, например, полиолефинов. Это связано с особенностями массоперноса газового потока через перфорированную (открыто пористую) полимерную матрицу.

В табл. 3.12, 3.13 приведены результаты исследования проницаемости пленок.

Паропроницаемость перфорированных Образцов №№ 1, 2, 5, за исключением Образца №6, как и следовало ожидать, на порядок выше паропроницаемости монолитных и находится в диапазоне $1,03 - 3,13 \text{ мг}/(\text{см}^2 \times \text{час})$. Значения их воздухопроницаемости $14,36 - 23,84 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{мин})$, также превосходят аналогичные значения для монолитных пленок.

Таблица 3.12 Параметры газо-, паро- и воздухопроницаемости монолитных пленок

Код	Газопроницаемость, $\text{см}^3/\text{м}^2$		Паропроницаемость, (П, $\text{мг}/(\text{см}^2 \times \text{час})$)		Воздухопроницаемость, (В, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \times \text{мин})$)	
	«лицевая» сторона пленки	«изнаночная» сторона пленки	«лицевая» сторона пленки	«изнаночная» сторона пленки	«лицевая» сторона пленки	«изнаночная» сторона пленки
№3	2046,4	2046,4	0,05	0,15	11,27	10,84
№4	3850,9	3850,9	0,04	0,04	11,05	10,42
№7	125,7	125,7	1,07	1,03	15,95	15,95

Таблица 3.13 Параметры паро- и воздухопроницаемости перфорированных пленок

Код	Паропроницаемость (П, мг/(см ² ×час))		Воздухопроницаемость (В, м ³ /(м ² ×мин))	
	«лицевая» сторона пленки	«изнаночная» сторона пленки	«лицевая» сторона пленки	«изнаночная» сторона пленки
№1	1,47	1,41	14,36	14,46
№2	3,13	3,09	23,84	23,81
№5	1,97	2,05	18,07	17,43
№6	0,03	0,02	8,72	9,44

Учитывая специфику определения показателей проницаемости, особенно в части методов определения воздухопроницаемости перфорированных пленок на установке для исследования тканей и нетканых материалов, и паропроницаемости «стаканчиковым» методом, сравнительный анализ экспериментальных данных с точки зрения вклада в них химической природы и надмолекулярной структуры полимера затруднен.

Для сравнения диффузионного потока через полимерную матрицу с ламинарным пуазейлевским течением через перфорированное отверстие использовали следующий математический расчет на примере Образца № 2, размером 1×1 м; с формой перфорированного отверстия – эллипс; с размерами осей $a=0,22 \times 10^{-3}$ м; $b=0,44 \times 10^{-3}$ м; числом перфорированных отверстий 4×10^5 на 1 м² (n_0); общей площадью отверстий 0,12 м²; площадью без отверстий 0,88 м². Газовые постоянные: динамическая вязкость $\mu=1,3 \times 15 \times 10^{-6}$, где (1,3 – ρ 1 м³ воздуха, 15×10^{-6} м/с кинематическая вязкость); $V_0=22,41 \times 10^{-3}$ м³/моль – стандартный объем моля газа; $N_A=6.02 \times 10^{23}$ – число Авогадро, Δp - перепад давления, Па; l -толщина пленки, м.

Число молекул газа, проходящих через перфорированные отверстия на 1 м² пленки за 1 секунду равен:

$$P_0 = \frac{\pi a^3 b^3}{4\mu(a^2+b^2)} \frac{n_0 N_A}{V_0} \frac{\Delta p}{l} = 3.33 * 10^{22} \frac{\Delta p}{l} \quad (3.2)$$

Число молекул газа, диффундирующих через пленку площадью 0,88 м² за 1 секунду равно:

$$P_D = \frac{D}{RT} 0.88 \frac{\Delta p}{l} = \frac{40 \cdot 10^{-12}}{8.31 \cdot 293} 0.88 \frac{\Delta p}{l} = 1.45 \cdot 10^{-14} \frac{\Delta p}{l} \quad (3.3)$$

Значения P_0 и P_D зависят от Δp , которое незначительно отличается от нуля только в первые моменты времени после загрузки перфорированного пакета мукой. Отверстия в пленке быстро обеспечивают $\Delta p \rightarrow 0$.

В целом, расчеты, как и следовало было ожидать, показали, что поток газа через перфорированное отверстие во много раз превосходит поток газа диффундирующего через полимерную матрицу $P_0 \gg P_D$ (порядок отличия 10^{21}), что подтверждает предположение об основном вкладе в процессы окисления и влагонасыщения муки потоков кислорода и паров воды через перфорированные отверстия.

Отличительной особенностью Образца № 2 является наличие в пленке отверстий в форме «эллипса», что приводит к вопросу о природе его происхождения, необходимости перфорации именно такой формы, и о вкладе этого геометрического фактора в свойства пленки и технологию ее производства.

Для ответа на этот вопрос в работе исследовали Образцы № 2 и № 5, имеющие разную форму перфорации, которая обеспечивала при этом практически одинаковую площадь контакта с окружающей средой.

В качестве показателей пленок определяли прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Плёнки полимерные. Метод испытания на растяжение» [64], с использованием разрывной машины фирмы «ZWICK».

Результаты испытаний приведены в табл.3.14

Таблица 3.14 Показатели деформационно-прочностных свойств пленок

Код	Прочность при разрыве, Мпа		Относительное удлинение, %	
	в продольном направлении	в поперечном направлении	в продольном направлении	в поперечном направлении
№2	285	190	180	130
№5	39,7	34,7	165	144

Анализ данных в совокупности с химическим составом пленок, показывает, что для Образца №5 результаты прогнозируемы, и близки по численным значениям к аналогичным пленкам, полученным из ПЭВП, который в большей степени определяет прочность многослойного материала. Для Образца №2 характерны чрезвычайно высокие прочностные показатели в продольном направлении, связанные с составом несущего слоя, состоящего из ориентированного полипропилена. Явная анизотропия свойств пленки, свидетельствует о применении приема одноосной ориентации вдоль направления движения материала, о чем свидетельствует форма отверстия в виде «эллипса». Следует отметить, что прием одноосной ориентации, скорее всего, связан с особенностью изотактического полипропилена, который не обладает достаточной прочностью расплава и требует быстрого интенсивного охлаждения на холодных валах. При этом способе невозможно осуществить растяжение в поперечном направлении без дополнительного оборудования. Это требует дополнительных затрат, а в контексте выполненной работы являлось необязательным.

Используя математический аппарат в работе на примере Образца №2 определили степень продольной вытяжки, в процессе одноосного ориентирования аморфной многослойной соэкструдированной пленки, которая необходима для превращения круглого отверстия в эллипс известного размера:

$$\pi r^2 = \pi ab, (3.3)$$

где $b=2a$ (размеры эллипсовидных отверстий в Образце № 2)

$$S_{эл} = 3,14ab = 0,301 \text{ мм}^2, (3.4)$$

где $a=0,22 \text{ мм}$, $b=0,44 \text{ мм}$, (размеры эллипсовидных отверстий в Образце № 2)

Находим радиус круга

$$r^2 = 2a^2; a = \frac{r}{\sqrt{2}}; b = \sqrt{2} r (3.5)$$

В Образце № 2 с формой перфорации

$$r = \sqrt{ab} = 0,31 \text{ мм}, (3.6),$$

Если число круглых перфорированных отверстий на единицу площади будет постоянно, то при сохранении ширины пленки после нагрева и ориентации длина пленки должна увеличиться в $\sqrt{2}$, т.е. 1,42 раза, следовательно, скорость приемных валов должна быть в 1,42 раза больше скорости направляющих.

Таким образом, в настоящем разделе работы установлена взаимосвязь структуры состава и свойств полимерных пленок в контексте их влияние на показатели качества муки. Предложены научно-обоснованные и подтвержденные экспериментально схемы послойного сочетания полимеров в трехслойных пленках.

Выявлены общие структурные признаки и признаки соответствия по химическому составу группы материалов, пригодных для длительного резервного хранения муки: наличие перфорации и сочетание в материалах представителей полиолефинов по схеме ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП и ПЭНП–ПП–ПЭНП; для кратковременного хранения муки: монолитные пленки ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП; непригодные для хранения – пленки, содержащие ПА.

Математическая оценка процессов массопереноса показала, что поток газа через отверстие в пленке во много раз превосходит поток газа диффундирующего через полимерную матрицу $P_0 \gg P_D$ (порядок отличия 10^{21}), что говорит об основном вкладе в процессы окисления и влагонасыщения муки потоков кислорода и паров воды через перфорацию.

С использованием математического аппарата в работе на примере Образца №2 определена степень продольной вытяжки, в процессе одноосного ориентирования многослойной соэкструдированной пленки, позволяющая повысить прочностные показатели материала.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПРОИЗВОДСТВА УПАКОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА С ЗАДАНЫМ КОМПЛЕКСОМ СВОЙСТВ

4.1 Технология производства одноосно ориентированных перфорированных пленок с заданными структурными характеристиками

Производство полимерных материалов для пищевой промышленности связано с рядом специфических ограничений. Некоторые из них представляются нерациональными с точки зрения производителей полимерной продукции, незнакомых с условиями использования этих материалов. В свою очередь, работники пищевых производств, как правило, недостаточно хорошо ориентируются в возможных вариантах технологии получения того или иного полимерного материала.

В связи с вышесказанным, представляется актуальным научно-обоснованное выверенное техническое задание, результатом которого будет являться материал, изготовленный по традиционной или модифицированной технологии переработки полимеров, обладающий комплексом структурных и физико-химических характеристик, обеспечивающих комплекс свойств и область его применения.

Как было показано в предыдущих Главах настоящей работы, при разработке технологии производства упаковочного материала крайне важно следить за тенденциями в области синтеза полимеров, предназначенных для использования в контакте с пищевыми продуктами, располагать сведениями о наличии собственной сырьевой и производственной базы, как для синтеза, так и для переработки полимерного сырья в готовые изделия, учитывать перспективные направления в области переработки и структурной модификации полимерных материалов и др.

Исходя из проведенных исследований и полученных результатов, в работе были сформулированы технические и технологические решения, направленные на создание новых упаковочных материалов на основе полиолефинов, с комплексом структурных, морфологических и физико-химических характеристик для упаковки и увеличения сроков хранения муки пшеничной хлебопекарной.

Учитывая специфику муки, как объекта для упаковки, требующей дозревания в условиях складирования с последующей реализацией в условиях розничной торговли, большие объемы ее производства и реализации, а так же крупнотоннажную расфасовку, в работе были предложены:

1. Для расфасовки муки, поступающей в розничную торговлю – пакеты из трехслойных полимерных пленок монолитной структуры, произведенные методом плоскощелевой соэкструзии, на основе ПЭНП (внешние слои) и ПЭВП (внутренний несущий слой) с прогнозируемым сроком хранения и реализации в них муки хлебопекарной. По желанию производителя к ПЭНП может быть добавлен ЛПЭНП, в качестве технологической добавки, в количестве от 15 до 20% для интенсификации процесса экструзии, уменьшения толщины пленки, увеличения ее прочности. Для получения пленок могут быть использованы стандартные соэкструзионные линии с встроенным агрегатом для двуслойной ориентацией в одну или две стадии.

2. Для расфасовки муки в целях создания запасов для долгосрочного резервного хранения – пакеты вкладыши в тканые полипропиленовые мешки, согласно требованиям ГОСТ 32522-2013 «Мешки тканые полипропиленовые. Общие технические условия», предусматривающий применение мешков-вкладышей из полиэтиленовой пленки ГОСТ 10354-82 «Пленка полиэтиленовая. Технические условия», соответствующие ГОСТ 19360 «Мешки-вкладыши пленочные. Общие технические условия». По согласованию с потребителем (заказчиком) мешки-вкладыши могут быть вложены или вшиты в тканый полипропиленовый мешок или входить в комплект поставки мешка.

Второе технологическое решение включает в себя: 1 – рекомендации по выбору полимерного сырья; 2 – расчет геометрических параметров перфорации пленок, обеспечивающих необходимый и достаточный контакт продукта с окружающей средой для завершения процесса «созревания» и сдерживания процессов чрезмерного окисления и увлажнения; 3 – необходимую степень продольной ориентации, обеспечивающую требуемую геометрию отверстия; 4 – технологические особенности реализации метода плоскощелевой экструзии.

1. В качестве основного сырья для производства внешних слоев пленки необходимо использование полиэтиленов низкой плотности, без специальных требований, рекомендованных производителями к переработке методом плоскощелевой или рукавной соэкструзии, например ПЭНП марки ПВД 158. Данная марка полимера наиболее распространена у Российских производителей, а также в странах СНГ для производства различных видов полиэтиленовых изделий, в том числе пленок, получаемых методом соэкструзии [53]. Такая популярность ПВД 158 связана, прежде всего, возможностью изготовления на его основе гибких и эластичных пленок с высокой степенью прозрачности и гладкости поверхности. При этом ПВД 158 устойчив к действию влаги, нейтрален по отношению к щелочам, кислотам и солевым средам и предназначен для производства пищевой упаковки.

В качестве несущего слоя, в зависимости от требований к прочности и степени ориентации пленки, возможно использование полиэтиленов высокой плотности, без особых требований, рекомендованных производителями к переработке методом плоскощелевой соэкструзии, а так же полипропиленов.

Например, полиэтилен марки ПНД 293-285Д от ОАО «Казаньоргсинтез», предназначенного для производства прозрачной, эластичной пленки, разрешенный к применению в пищевой промышленности или ПНД РЕ 6 FE 68 производства ОАО «Ставролен», представляющий собой композицию полиэтилена, с модифицирующими добавками предназначенный для изготовления полиэтиленовых пакетов для расфасовки пищевых продуктов. Полипропилен, например марки РРГ 1035-08 производства ОАО «Ставролен», или ПП-30, гомо, рафия производства ОАО «Уфимский НПЗ», характеризующийся стандартным молекулярно-массовым распределением, средней текучестью позволяющие получать материалы с высокими физико-механическими характеристиками, разрешенными к применению в пищевой промышленности.

2. При проведении горячей перфорации суммарная площадь перфорированных отверстий на единицу поверхности пленки, должна быть эквивалентна величине $120 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ на 1 м^2 пленки.

3. При проведении одноосной продольной ориентации скорость приемных валов должна быть в 1,42 раза больше скорости направляющих.

4. Производство перфорированной пленки на основе ПЭНП и ПЭВП, включает в себя следующие последовательные автономные операции технологического процесса: соэкструзия → перфорирование → двуосная ориентация на отдельно стоящем агрегате. Все технологические операции необходимо проводить при стандартных параметрах, ориентируясь на характеристики полимера несущего слоя – ПЭВП.

5. Производство перфорированной пленки на основе ПЭНП и изотактического ПП, включает в себя следующие последовательные автономные операции технологического процесса: соэкструзия → перфорирование → одноосная ориентация на отдельно стоящем агрегате с обеспечением кратности вытяжки 1.42. Технологические операции необходимо проводить при стандартных параметрах, ориентируясь на характеристики полимера несущего слоя, изотактического полипропилена ПП.

На рис. 4.1 представлена блок-схема производства трехслойной пленки на основе полиолефинов методом плоскощелевой экструзии. На рис. 4.2 технологическая схема производства трехслойной пленки на основе полиолефинов методом плоскощелевой соэкструзии.

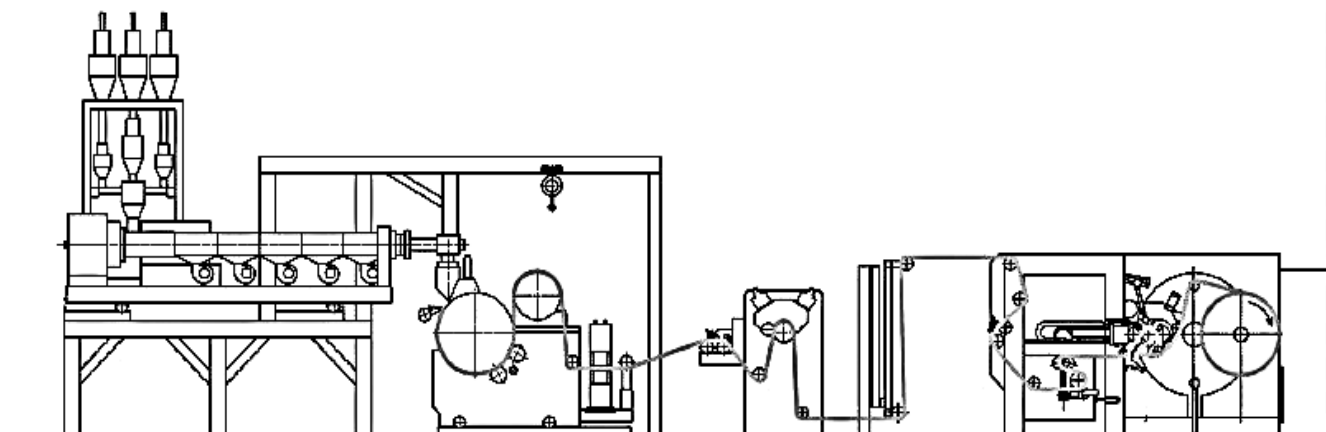
В табл. 4.1 - 4.2 приведены основные характеристики полимерных многослойных пленок, рекомендованных для хранения муки, которые по степени защиты продуктов (срок хранения в условиях резервного складирования – 12 месяцев, с последующей розничной реализацией в течение 5-6 месяцев), превосходят стандартный тканый полипропиленовый мешок с полиэтиленовым вкладышем из пленки, соответствующей ГОСТ 19360 «Мешки-вкладыши пленочные. Общие технические условия» [102].

Согласно разработанным техническим решениям в полупроизводственных условиях ООО «Инновационный научно-технический центр поиск» (ИНТЦ ПОИСК) была выпущена опытная партия полиолефиновых трехслойных пленок в количестве 5 пог. м (Приложение Б) на основе

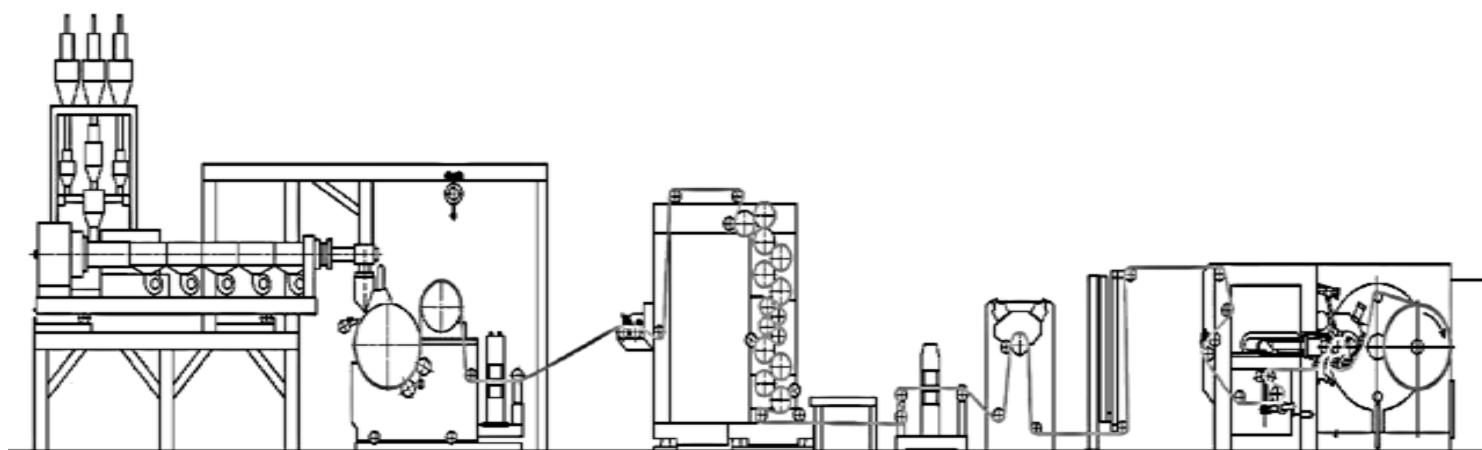
**Блок-схема производства трехслойной пленки на основе полиолефинов
методом плоскощелевой соэкструзии**



**Рис 4.1. Блок-схема производства трехслойной пленки методом
плоскощелевой соэкструзии**



а



б

Рис. 4.2. Технология производства одноосно ориентированных многослойных пленок методом плоскощелевой соэкструзии:

а – без ориентационной машины б – с установкой для одноосноориентирования пленки [100].

Таблица 4.1. Характеристики пленок для краткосрочного хранения и реализации в розничной торговле

Характеристики	Состав
	ПЭНД-ПЭВД
Толщина, мкм	120-150
Структура	монолитная
Способ получения	Плоскощелевая экструзия с последующей ориентацией при стандартных режимах
Назначение	для резервного хранения в течение 6 мес. с последующей реализацией в течение 3 мес.
Газопроницаемость по кислороду, $\text{см}^3/\text{м}^2 \times \text{д} \times \text{Па}$	$3,80 \times 10^{-2}$
Коэффициент газопроницаемости, $\text{см}^3 \times \text{см}/\text{см}^2 \times \text{с} \times \text{см. рт. ст.}$	$1,759 \times 10^{-10}$
Паропроницаемость	0,225
Предел прочности при растяжении, МПа	56,3/56,3
Относительное удлинение при разрыве, %	188/188

Таблица 4.2. Характеристики полимерных многослойных пленок для длительного резервного хранения муки

Характеристики	Состав	
	1	2
	ПЭНД-ПЭВД-ПЭНД	ПЭНП-ПП-ПЭНП
Толщина, мкм	120-150	120-150
Структура	перфорированная	перфорированная
Геометрия перфорации	круг	эллипс
Суммарная площадь отверстий на 1 м^2 площади поверхности пленки	120×10^{-6}	120×10^{-6}
Способ получения	Плоскощелевая экструзия с последующей двуслойной ориентацией при стандартных режимах	Плоскощелевая экструзия с последующей продольной ориентацией при разнице линейных скоростей до и после ориентации 1.42
Назначение	для длительного хранения до 12 мес., с последующей реализацией в рознице в течение 5 мес.	для длительного хранения до 12 мес. с последующей реализацией в рознице в течение 6 мес.
Предел прочности при растяжении, МПа	39,7/34,7	39,7/34,7
Относительное удлинение при разрыве, %	165/144	180/130

полиэтилена низкой плотности и полипропилена (ПЭНП, марки ПВД 158, пр-ва ОАО «Казаньоргсинтез», Россия, плотность 0,91-0,97 г/см³, температура плавления от 100 до 135 °С; ПП, марки ПП-30 гомо, рафия, пр-ва Уфимский НПЗ, Россия, плотность – 0,84-0,85 г/см³, степень кристалличности 73-75%. Показатель текучести расплава (при 2,16 кг/ 230 °С, г/10 мин, в пределах – 2,4-4,0 г/10 мин), температура плавления от 160 до 168 °С). Пленку выпускали на экструзионной установке по принципу 3 экструдера в 1 головку.

Перфорирование пленки проводили при помощи игольчатого перфоратора с частотой проколов – 200 000 на м², диаметр перфорированной иглы – $0,9 \times 10^{-4}$ м. Затем пленку ориентировали в одну стадию при кратности вытяжки 1,42. В указанную пленку закладывали муку в условиях резервного хранения.

Характеристики полученной пленки представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Показатели свойств полимерных многослойных пленок

Характеристики	Состав
	ПЭНП-ПП-ПЭНП
Толщина, мкм	150
Структура	перфорированная
Геометрия перфорации	эллипс
S отверстий на 1 м ² S пов. пленки	120×10^{-6}
Способ получения	Плоскощелевая экструзия с последующей продольной ориентацией при разнице линейных скоростей до и после ориентации 1,42
Предел прочности при растяжении, МПа	65/45
Относительное удлинение при разрыве, %	360/240

Из перфорированной пленки, выпущенной согласно АКТу (Приложение Б), были изготовлены экспериментальные вкладыши в полипропиленовые мешки, в которые была заложена мука. Герметичность пакетов обеспечивали методом термической сварки. Хранение образцов осуществляли по методике ускоренного «старения» в течение 0,5; 1,5 ; и 3 месяцев при температуре $T = +37^{\circ}\text{C}$; $\phi = 50\text{--}60\%$ в климатической камере BINDER серии M.

Результаты изменения показателей качества муки при хранении в полученной пленке, по сравнению с Образцом № 2 (табл. 3.2) приведены в табл. 4.4

Таблица 4.4 Изменение показателей качества муки при хранении в условиях ускоренного старения ($T = +37^{\circ}\text{C}$, $\phi = 50\text{--}60\%$)

Код	Показатель качества	Ускоренное хранение, месяцы		
		0,5	1,5	3
Разработанный материал	Массовая доля влаги, %	11,9	11,9	12,0
	КЧЖ, мг КОН/ г жира	28,9	43,5	60,1
Образец №2	Массовая доля влаги, %	12,2	11,8	12,1
	КЧЖ, мг КОН/г жира	29,8	43,2	59,4

Полученные результаты изменения показателей качества муки при использовании метода ускоренного «старения», согласно доказанной (Глава 3) возможности их экстраполяции на результаты хранения при стандартных условиях, доказывают возможность и перспективность применения выпущенных пленок в качестве вкладыша в стандартный полипропиленовый мешок для сохранения свойств и увеличения сроков хранения продукта.

Таким образом, в настоящей Главе сформулированы и предложены к реализации технические и технологические решения, направленные на создание новых упаковочных материалов на основе полиолефинов, с комплексом структурных, морфологических и физико–химических характеристик для упаковки и увеличения сроков хранения муки пшеничной хлебопекарной, заключающиеся в научно–обоснованных рекомендациях по выбору: полимерного сырья;

прогнозированию геометрических параметров перфорации пленок, обеспечивающих необходимый и достаточный контакт продукта с окружающей средой для завершения процесса «созревания» и сдерживания процессов чрезмерного окисления и увлажнения муки.

Разработаны и рекомендованы к применению новые упаковочные решения: для расфасовки муки, поступающей в розничную торговлю – пакеты из трехслойных полимерных пленок монолитной структуры, произведенных методом плоскощелевой соэкструзии, на основе ПЭНП (внешние слои) и ПЭВП (внутренний несущий слой) с прогнозируемым сроком хранения и реализации в них муки хлебопекарной; для расфасовки муки в целях создания запасов для долгосрочного резервного хранения – перфорированные пакеты вкладыши в двух вариантах исполнения ПЭНП–ПП–ПЭНП и ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП в тканые полипропиленовые мешки, отвечающие требованиям ГОСТ 32522-2013 «Мешки тканые полипропиленовые. Общие технические условия», предусматривающий применение мешков-вкладышей из полиэтиленовой пленки ГОСТ 10354-82 «Пленка полиэтиленовая. Технические условия». Эффективность использования материалов в качестве вкладыша в стандартный полипропиленовый мешок для хранения муки подтверждена актом производственных испытаний ФГБУ НИИ Проблем Хранения Росрезерва (Приложение А).

Согласно предложенной рецептуре и технологии производства пленок методом плоскощелевой соэкструзии, в полупроизводственных условиях ООО ИНТЦ ПОИСК, выпущена опытная партия перфорированного трехслойного полимерного материала на основе (Приложение Б), эффективность применения которого подтверждена экспериментальными исследованиями.

4.2 Оценка социально-экономической эффективности применения разработанных материалов на основе полиолефинов для упаковки и хранения муки пшеничной хлебопекарной

Расчет экономической эффективности производства и применения новых полимерных пленочных материалов имеет определенную специфику. В частности, проблема окупаемости здесь оценивается не по вариантам внедрения новой(ых) технологии(ий), а по сравнительному анализу использования традиционных и новых видов упаковочных пленочных материалов.

Главная задача методики определения сравнительной социальной и экономической эффективности новых пленочных полимерных материалов состоит в правильной оценке затрат и экономии на стадиях их производства и применения, а так же сопоставление возможного возрастания стоимости с увеличением сроков хранения продукции, исключаяющих ее потери на ранних стадиях.

На рис. 4.4. представлена динамика потребления хлебных продуктов, в пересчете на муку (на душу населения, кг в год).

На рис. 4.5 представлен график ценообразования муки пшеничной хлебопекарной в расчете руб/кг

Согласно данным рис. 4.4, количество муки, потребляемой среднестатистическим россиянином за 2018 составило 120 кг, что с учетом среднего веса мешка для складской расфасовки муки (50 до 60 кг), составляет 2 мешка в год на человека.

Если количество муки в год на одного человека составляет:

$$M_1 = 120 \text{ кг} = 2 \text{ мешка} \quad (4.1),$$

где M_1 - количество муки в год, на душу населения

то, количество муки в год, для всех жителей Российской Федерации:

$$M_{143 \text{ млн. чел.}} = 143 \text{ млн. чел.} \times 2 \text{ мешка} = 286 \text{ млн. мешков} \quad (4.2)$$

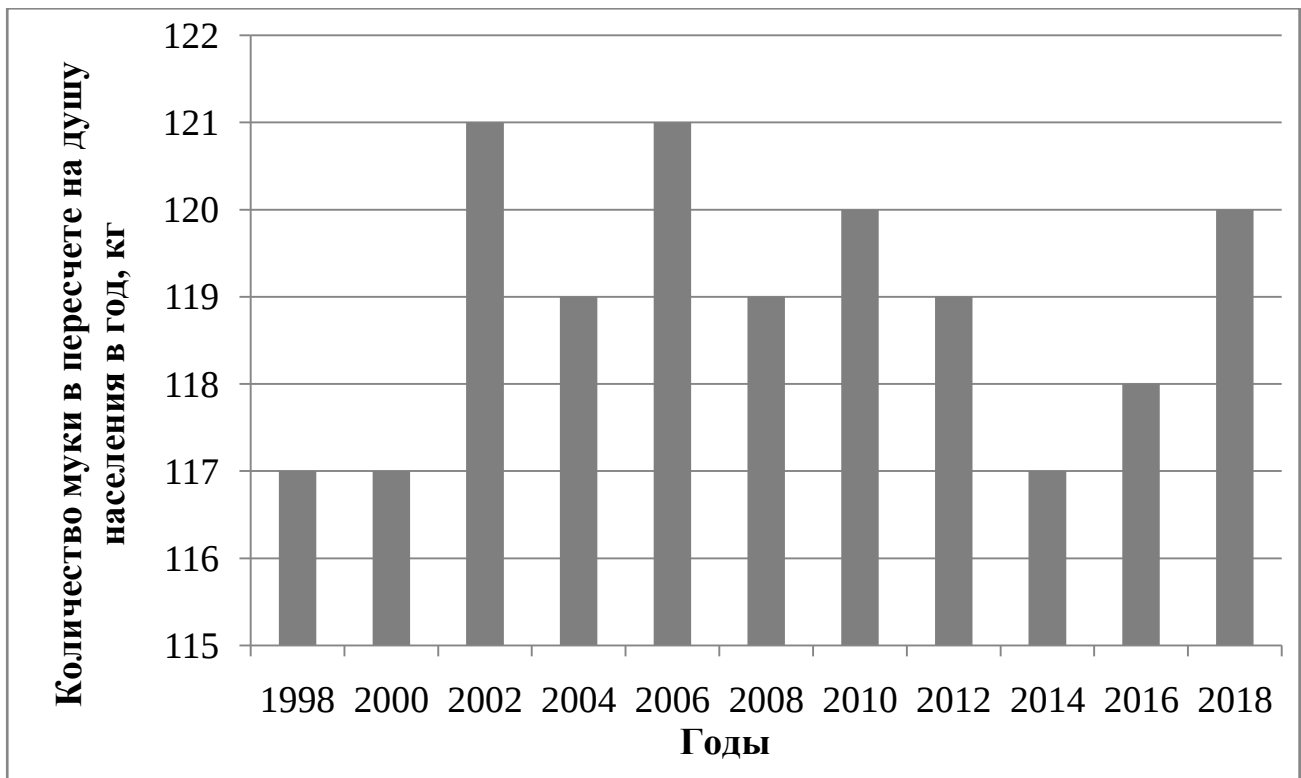


Рис. 4.4. Количество хлебных продуктов, в пересчете на муку (на душу населения в год; килограммов)

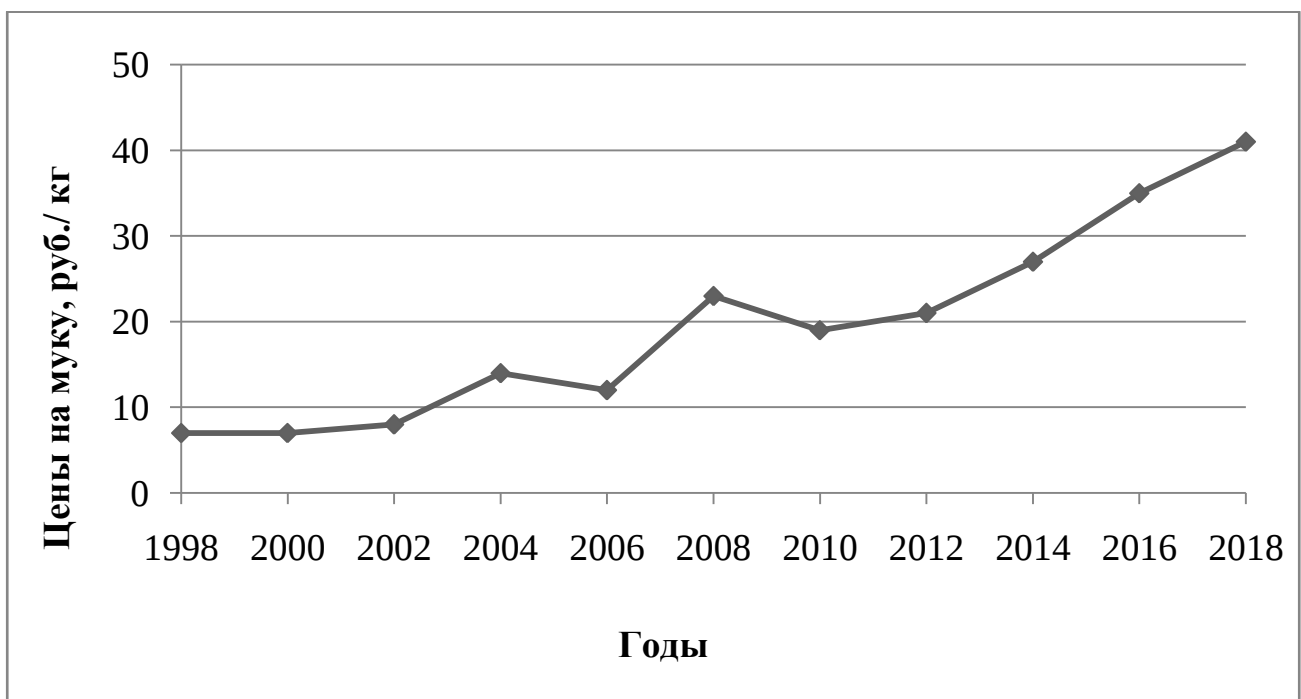


Рис 4.5 Динамика изменения цен на муку

Общая стоимость муки необходимой на 1 год для всей страны, учитывая, что 286 млн. мешков муки вмещают 1,4 млн. тонн муки, а также с учетом розничной стоимости муки: 50 кг (1 мешок) = 1000 руб. (опт), и 1 кг = 40 руб. (розница):

$$\text{Общ. стоимость}_{\text{опт}} = 1,4 \text{ млн. тонн} \times 20 \text{ руб.} = 28 \text{ млрд. руб.} \quad (4.3)$$

$$\text{Общ. стоимость}_{\text{розница}} = 1,4 \text{ млн. тонн} \times 40 \text{ руб.} = 56 \text{ млрд. руб.} \quad (4.4)$$

$$\text{Общ. стоимость}_{\text{пп-мешок}} = M_{143 \text{ млн. чел}} \times 8 \text{ руб.} \sim 2 \text{ млрд. руб.} \quad (4.5)$$

$$\text{Общ. стоимость}_{\text{пп-мешок} + \text{ПЭ вкладыш}} = M_{143 \text{ млн. чел}} \times 12 \text{ руб.} \sim 3 \text{ млрд. руб.} \quad (4.6)$$

При условии хранения в традиционной упаковке после 6 месяцев, потери (урон) могут составить 700 млн. рублей (от $\text{Общ. стоимость}_{\text{опт}}$).

В табл. 4.5 приведены данные по стоимости полимерной упаковки для хранения муки.

Таблица 4.5 Стоимостное выражение упаковки для хранения муки

Вид упаковки	Размер, мм	Стоимость, руб.
Стандартный мешок ПП	950 x 550 мм (1900 x 1100 мм при развороте)	8
Вкладыш ПЭ	950 x 550 мм	4
Стандартный мешок ПП + Вкладыш ПЭ	950 x 550 мм 950 x 550 мм	12 (увеличение стоимости на 50%)

Видно, что стоимость готового упаковочного решения в виде стандартного мешка из ПП с вкладышем из ПЭ на 50% выше обычного ПП мешка. Тем не менее, данный вид упаковки позволяет увеличить срок хранения муки с 6 до 12 месяцев хранения, снизив затраты на растаривание и транспортировку, а так же предотвратить продовольственные потери муки.

Тем самым, затраты на упаковку продукта в новый модифицированный вид мягкой тары (ПП-мешкок + перфорированный ПЭ-вкладыш) будут несоизмеримы с продовольственными потерями муки пшеничной хлебопекарной в стоимостном выражении при хранении в обычных полипропиленовых мешках.

Таким образом, проведенный расчет социально-экономической эффективности от применения разработанных материалов на основе полиолефинов для упаковки и хранения муки пшеничной хлебопекарной подтвердил целесообразность ее внедрение в технологию хранения зернопродуктов, в частности муки пшеничной хлебопекарной.

ВЫВОДЫ

1. Предложен научно–обоснованный подход и разработаны технологические решения по проектированию и производству упаковочных материалов на основе полиолефинов с комплексом структурных, морфологических и физико-химических характеристик для упаковки и увеличения сроков хранения муки пшеничной хлебопекарной.

2. Проанализирован ассортимент современных полимерных пленочных материалов для упаковки и хранения пищевой продукции и осуществлен научно-обоснованный выбор соэкструзионных трехслойных пленок как объектов для упаковки и хранения муки. Получены результаты изменения показателей качества муки (КЧЖ и массовой доли влаги) в зависимости от упаковочного решения при хранении муки в контролируемых температурно-временных интервалах.

3. Получено уравнение экстраполяции сроков хранения муки при критической температуре на сроки хранения в стандартных условиях. Предложены линейные уравнения регрессии, позволяющие со степенью достоверности 0,995 (по показателю КЧЖ) и 0,990 (по массовой доле влаги), применять на практике метод ускоренного «старения» и экстраполировать результаты изменения показателей качества муки при повышенной температуре $T = + 37^{\circ}\text{C}$, полученные за 0,5–3 месяца, на показатели качества муки при хранении в стандартных условиях при $T = 10^{\circ}\text{C}$, в течение 6–12 месяцев.

4. Установлены закономерности влияния вида полимерной упаковки на процессы влагопоглощения и окисления муки. Выявлены полимерные материалы не пригодные для хранения муки; удовлетворяющие только условиям кратковременного хранения, а также универсальные, пригодные как для кратковременного, так и для длительного резервного хранения. Показано, что все полимерные материалы из последней группы по способности обеспечения качества муки превосходят стандартные полипропиленовые мешки.

5. С целью выявления морфологических особенностей, геометрических различий, связанных с химическим составом и технологией производства многослойных пленок, проведен их структурный анализ. Методами АСМ, ЭСМ,

определением краевых углов смачивания установлена «симметричность» материалов, при которой, как минимум внешние слои трехслойных пленок выполнены из одного вида полимера.

6. Определен состав полимеров в трехслойных соэкструзионных пленках. Методами ДСК и ИК-спектроскопии доказано наличие во всех образцах ПЭНП, в ряде образцов в качестве второго полимера идентифицирован ПЭВП, в Образце № 2 – изотактический ПП, в Образце №7 – ПА.

7. Установлено влияние структуры, состава и свойств полимерных пленок на изменения показателей качества муки, предложены научно-обоснованные и подтвержденные экспериментально схемы послойного сочетания полимеров в трехслойных пленках. Выявлены общие структурные признаки и признаки соответствия по составу группы материалов. Для длительного резервного хранения муки – наличие перфорации и сочетание в материалах полиолефинов по схеме ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП и ПЭНП–ПП–ПЭНП; для кратковременного хранения муки – монолитные пленки ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП; непригодные для хранения – пленки, содержащие ПА.

8. Определены геометрические размеры перфорации и площадь открытого контакта упакованного продукта с окружающей средой. Экспериментально установлено, что необходимая и достаточная суммарная площадь открытой поверхности в перфорированной пленке, для контролируемого протекания влагообменных и окислительных процессов в продукте хранения должна составлять порядка $120 \times 10^{-6} \text{ м}^2$ на 1 м^2 пленки.

9. С использованием математического аппарата в работе на примере Образца №2 определена степень продольной вытяжки, в процессе одноосного ориентирования многослойной соэкструдированной пленки, позволяющая повысить прочностные показатели материала.

10. Разработаны и рекомендованы к применению новые упаковочные решения. Для расфасовки муки, поступающей в розничную торговлю – пакеты из трехслойных полимерных пленок монолитной структуры, произведенных методом плоскощелевой соэкструзии, на основе ПЭНП (внешние слои) и ПЭВП

(внутренний несущий слой). Для расфасовки муки в целях создания запасов для долгосрочного резервного хранения – перфорированные пакеты вкладыши в тканые полипропиленовые мешки в двух вариантах исполнения ПЭНП–ПП–ПЭНП и ПЭНП–ПЭВП–ПЭНП. Эффективность применения материалов подтверждена актом производственных испытаний ФГБУ НИИ Проблем Хранения Росрезерва, а так же оценкой социально-экономической эффективности от их внедрения.

11. Согласно предложенной рецептуре и технологии производства пленок методом плоскощелевой соэкструзии, в полупроизводственных условиях ООО ИНТЦ ПОИСК, выпущена опытная партия трехслойного полимерного материала на основе полиолефинов и показана эффективность его использования в качестве вкладыша в стандартный полипропиленовый мешок для хранения муки в условиях резервного складирования в течение 1 года без потери ее качества.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПП – полипропилен

ПЭ – полиэтилен

ПА – полиамид

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

ЛПЭНП – линейный полиэтилен низкой плотности

ПВДХ – поливинилиденхлорид

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

СЭВ – сополимер этилена и винилацетата

ЭВС – виниловый спирт

ЭВА – винилацетат

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ЭСМ – электронно-сканирующая спектроскопия

АСМ – атомно-силовая микроскопия

КЧЖ – кислотное число жира

м.д.в. – массовая доля влаги

НД – нормативная документация

НИИПХ – научно-исследовательский институт проблем хранения

ВНИИЗ – всероссийский научно-исследовательский институт зерна

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О государственном материальном резерве: Федер. закон Рос. Федерации от 24 декабря 1994 г. № 79-ФЗ: принят: Гос. Думой Собр. законодательства Рос. Федерации 2 января 1995 г.// Рос. Газ. – 1995. – 17 марта.
2. Гавриленко, А. Государев склад [Электронный ресурс] // Российская газета – Юг России № 7082 (214). Доступ из официального сайта Федерального агентства по государственным резервам: https://rosreserv.ru/Agentstvo/Podvedomstvennie_organizacii/FGBU_Nauchno_issledovatel'skij_institut_p.
3. Историческая справка [Электронный ресурс] // Доступ из официального сайта Федерального агентства по государственным резервам: https://rosreserv.ru/Agentstvo/Podvedomstvennie_organizacii/FGBU_Nauchno_issledovatel'skij_institut_p.
4. Сидоренко, Ю.И. Теоретические проблемы длительного хранения продовольственных товаров [Электронный ресурс] // Доступ из официального сайта Федерального агентства по государственным резервам: https://rosreserv.ru/Agentstvo/Podvedomstvennie_organizacii/FGBU_Nauchno_issledovatel'skij_institut_p.
5. Гуль, В.Е. Полимеры сохраняют продукты. М.: Знание, 1985. 127 с.
6. Чернов, М.Е. Упаковка сыпучих продуктов: Учебное пособие. – М.: ДеЛи, 2000. 164 с.
7. Гуль, В.Е., Беляцкая, О.Н., Пленочные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов. М.: Пищевая промышленность 1968. 278 с.
8. Гуль, В.Е. Упаковка продуктов питания: Учебное пособие. М.: МГУПБ, 1996. 84 с.
9. Рынок полимерных упаковочных материалов стремительно развивается [Текст] //Тара и упаковка № 3/2014. С. 3-4.
10. Экологичная упаковка: перспективы развития [Текст] //Тара и упаковка № 4/2014. С. 17-18.

11. Полиэтилен 2015: Время замещать импорт [Текст] //Тара и упаковка № 2/2015. С. 34-37.
12. Рынок полипропилена в России: рекордные мощности и надежды на спрос [Текст] //Тара и упаковка № 2/2015. С. 38-41.
13. Беляцкая, О.Н. Экологически безопасные материалы для пищевых продуктов/ О.Н. Беляцкая, А.Л. Пешехонова, А.Г. Снежко // Инженерная экология. 1997. №6. С. 42 - 50.
14. Генель, С.В., Беляцкая, О.Н. Полимерная тара и упаковка. М.: Химия, 1980. 272 с.
15. Campanella, G., Ghaani, M. On the origin of primary aromatic amines in food packaging materials // Trends in Food Science and Technology. 2015. V. 46. №1. P. 137-143.
16. Han, L., Qin, Y. Evaluation of biodegradable film packaging to improve the shelf-life of *Boletus edulis* wild edible mushrooms // Innovative Food Science and Emerging Technologies. 2015. V.29. № 1. P. 288-294.
17. Cerisuelo, J.P., Gavara, R. Antimicrobial-releasing films and coatings for food packaging based on carvacrol and ethylene copolymers. // Polymer International. 2015. V.64. № 12. P. 1747-1753.
18. Sun, H., Lu, L.-X. Effect of packaging films on the quality of canola oil under photooxidation conditions.// Mathematical Problems in Engineering. 2015. V.2015. Article № 764516.
19. Aparicio, J.L., Elizalde, M. Migration of photoinitiators in food packaging: A review. // Packaging Technology and Science. 2015. V.28. № 3. P. 181-203.
20. Darie-Niță, R.N., Vasile, C. Evaluation of some eco-friendly plasticizers for PLA films processing.// Journal of Applied Polymer Science.
21. Sansone, L., Aldi, A. Effects of high pressure treatments on polymeric films for flexible food packaging.// Packaging Technology and Science. 2014. V.27. № 9. P. 739-761.

22. Sánchez-Ortega, I., García-Almendárez, B.E. Antimicrobial edible films and coatings for meat and meat products preservation. //Scientific World Journal. 2014. V.2014. Article № 248935.
23. Sottile, F., Peano, C. The effect of modified atmosphere packaging on the physical and chemical quality of fresh yellow plum cultivars. // Journal of Food, Agriculture and Environment. 2013. V.11. № 3-4. P. 363-367.
24. Fierens, T.; Servaes, K. Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market. // Food And Chemical Toxicology. 2012. V.50. № 7. P. 2575-2583.
25. Romani, S.; Tappi, S. Effect of different new packaging materials on biscuit quality during accelerated storage. // Journal of the science of food and agriculture. 2015. V.95. № 8. P. 1736-1746.
26. Achilias, D. S.; Roupakias, C. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). // Journal of hazardous materials. 2006. V. 149. № 3. P. 536-542.
27. О новом межгосударственном стандарте Упаковка потребительская полимерная. [Текст] //Тара и упаковка №5/2015. С. 38-41
28. Технический регламент Таможенного союза «О безопасности упаковки ТР ТС 005/2011»: принят: комиссией Таможенного союза: утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 16 августа 2011 года N 769// Официальный сайт Комиссии таможенного союза www.tsouz.ru. – 2011 - 5 сентября .
29. Казанцева, Н.С. Товароведение продовольственных товаров: Учебник для ВУЗов. М.: Дашков и Ко, 2007. 400 с.
30. Трисвятский, Л.А., Лесик, Б.В. Хранение и технология сельскохозяйственных продуктов: Учебник для ВУЗов. М.: Агропромиздат, 1991. 415 с.
31. Рогова, А.Н., Гурьева, К.Б. Некоторые тенденции длительного хранения пищевых продуктов в полимерной упаковке // Тара и упаковка. - № 5. 2006. С. 46-47.
32. Козьмина, Н.П. Биохимия хлебопечения. М.: Пищевая промышленность, 1971. 437 с.

33. Нечаев, А. П., Сандлер Ж.Я. Липиды зерна. М.: Колос, 1975. – 158 с.
34. Сингх, Р.П., Андерсен, Б.А. Основные виды порчи пищевых продуктов // Срок годности пищевых продуктов / под ред. Р. Стеле. – Перевод с англ. – СПб.: Профессия, 2006. С. 17-40.
35. Приезжева, Л. Г. Методика определения норм свежести и годности зернопродуктов (мука, крупа) по величине кислотного числа жира //. Хлебопродукты – №1. 2012. С. 50-53.
36. Козьмина, Н.П. Einfache Methode zur Saurezahlbestimmung des Mehl-fettes fur die Beurteilung des Alters der Mehle / Козьмина Н.П., Алякринская Е.А. // Das Muhlenlab. 1935. С.5-10.
37. Козьмина, Н. П. Проблема улучшения качества муки. М.: Заготиздат, 1940. 155 с.
38. Трисвятский, Л.А. Выявление признаков устойчивости муки против прогорканий при её хранении // Опыт хранения зерна, муки и крупы. – М., 1946. – С. 111-136.
39. Трисвятский, Л.А. Хранение зерна. М.: Колос, 1975. 400 с.
40. Казаков, Е.Д., Кретович, В.Л. Биохимия зерна и продуктов его переработки (Учебник и учебные пособия для студентов высших учебных заведений) М.: Колос, 1980. 368 с.
41. Казаков, Е.Д., Карпиленко Г.П. Биохимия зерна и хлебопродуктов. СПб.: ГИОРД. 2005. 512с.
42. ГОСТ 32522-2013 «Мешки тканые полипропиленовые. Общие технические условия».
43. ГОСТ 19360-74 «Мешки-вкладыши пленочные. Общие технические условия».
44. Приезжева, Л.Г., Мелешкина, Е.П. Использование показателя кислотное число жира для установления норм безопасного хранения и годности зернопродуктов. Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд.// Издательство: Федеральное государственное бюджетное учреждение

Научно-исследовательский институт проблем хранения Федерального агентства по государственным резервам (Москва). С. 194-202.

45. Гуль, В.Е. Полимерные пленочные материалы. Москва изд. «Химия» 1976. 247 с.
46. Гуль, В.Е. Каган, Д.Ф., Самарина, Л.Д.. Многослойные и комбинированные пленочные материалы. М.: Химия. 1989. 228 с.
47. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.1324-03 "Гигиенические требования к срокам годности и условиям хранения пищевых продуктов"
48. Гуль, В.Е., Акутин, М.С. Основы переработки пластмасс. М.: Химия, 1985. 400 с.
49. Знаменский, Н.Н. Полимерные материалы в молочной промышленности. М.: Пищевая промышленность. 1967. 247 с.
50. Фридман, М.Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов.- М.: Химия, 1977. 400 с.
51. Торнер, Р.В. Основные процессы переработки полимеров. М.: Химия, 1972. 446 с.
52. Торнер, Р.В. Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1977. 464 с.
53. Многослойные пленки: классификация и способы применения, производства [Электронный ресурс] // Доступ из официального сайта <http://plastinfo.ru/information/articles/148/>.
54. Андрианова, Г.П. Химия и технология полимерных пленочных материалов и искусственной кожи часть 2. М.: Легпромбытиздат, 1990. 304 с.
55. Коулз, Р., МакДауэлл, Д., Кирван, М.Дж. Упаковка пищевых продуктов /пер.с англ. под науч. ред. Махотиной Л.Г.; под ред. СПб.: Профессия. 2008. 416 с.
56. Бокова, Е.С. Современное направление развития переработки полимеров [Текст]: учеб. пособие, М: МГУДТ, 2011. 97 с.

57. Вольфсон, С.И., Гарипов, Р.М. Пленки на основе смеси полиолефинов для изготовления многослойных пленочных материалов. // Вестник Казанского технологического университета. Том 17. 2014. С. 130-132.
58. Муравин, Л.Г., Толмачева, М.Н., Додонов, А.М. Применение полимерных и комбинированных материалов для упаковки пищевой продукции. М.:Агропромиздат, 1985. С. 53-74.
59. Ильин, С.Н. Новое в технологии пленочных материалов. М.: Легкая промышленность. 1973. 51 с.
60. Флиегер, В.Д. // Доклад фирмы «Дюпон». М.: 1986
61. Толмачева, М.Н., Райцесс, Л.М., Ким, В.П., Розенберг, А.Н. Технология производства полиэтиленцеллофановой пленки и ее переработке. М.: Химия. 1975. 189 с.
62. Власов, С.В. Основы технологии переработки пластмасс / Власов С.В., Калинин Э.Л., Кандырин Л.Б.и др. // Учебник для вузов. М.: Химия, 1995. 528 с.
63. Рогова, А.Н, Гурьева, К.Б, Магаюмова, О.Н. Функциональные свойства упаковочных материалов // Тара и упаковка. 2009. № 2-3. С 47-49.
64. Гуль, В.Е., Генель, С.В., Сергиенко, Т.Е.. Перспективы использования полимеров в отраслях, производящих продукты питания. // Пластические массы. 1982, № 6.С. 25-26.
65. Заикин, А.Е. Методы получения двухосно-ориентированных термоусаживающихся полимерных пленок с высокими барьерными свойствами // Вестник Казанского технологического университета. Том 17. 2014. С. 87-92.
66. Басин, В.Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1981. 208 с.
67. Зимон, А.Д. Адгезия плёнок и покрытий. // М.: Химия, 1977. 416 с.
68. Koros, W.J. W.E. Walles in Barrier Polymers and Structures, Ed.// ACS Symposium Series № 423, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 1990, Chapter 14.

69. Фридман, М.Л. Технология переработки кристаллических полиолефинов. М.: Химия. 1977. 400 с.
70. Кузнецова, Л.С. Традиции и инновации в упаковке пищевых продуктов / Л.С. Кузнецова, М.Н. Михеева, Е.В. Казакова, Г.Х. Кудякова // Пищевая промышленность. 2008. №6. С. 12-14.
71. Крыжановский, В.К. Технические свойства полимерных материалов. Справочное пособие / В.К. Крыжановский, В.В. Бурнов, А. Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская // СПб.: Профессия. 2005. 248 с.
72. Упаковка – вектор подготовки кадров для пищевой промышленности. // Тара и упаковка. - № 5. 2017. С. 43-49.
73. Российский рынок гибкой упаковки // Тара и упаковка. - № 1. 2017. С. 16-21.
74. Глобальный рынок упаковки: перспективы роста и развития// Тара и упаковка. № 1. 2017. С. 37-42.
75. Производство и потребление полимеров в России. Основные показатели по итогам 2017 г. [Электронный ресурс] // Доступ из официального сайта <https://article.unipack.ru/69211/>
76. Ауфдемкамп, Г. Современные тенденции рынка гибкой упаковки. // Тара и упаковка. - № 1. 2018. С. 5-9.
77. Бойко, А. Отражение изменений развития упаковочного рынка в России. Актуальное на ROSUPACK 2018. // Тара и упаковка. - № 2. 2018. С. 24-29.
78. Кирш, И. Современное состояние и перспективы развития упаковки для пищевой продукции. // Тара и упаковка. - № 3. 2018. С. 41-44.
79. Стеле, Р. Срок годности пищевых продуктов. Расчет и испытание / пер. с англ. В. Д. Широкова под общ. ред. Ю Г. Базарновой. Спб.: Профессия, 2006. 479 с.
80. Петренко, В.В. Математические модели прогнозирования сохранности хлебопекарных свойств зерна пшеницы при его долгосрочном хранении // Сельское, лесное и водное хозяйство. 2014. № 3 [Электронный ресурс]. URL: <http://agro.snauka.ru/2014/03/1343> (дата обращения: 03.10.2017).

81. Бочарова-Лескина, А.Л., Иванова, Е.Е. Математическое моделирование в технологии и оценке качества пищевых продуктов//Научный журнал КубГАУ. – 2017. – №125(01). – С. 1-16.
82. Джонсон, Н. Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Методы планирования эксперимента. – М.: Мир. 1981. 520 с.
83. ГОСТ 14236-81 «Плётки полимерные. Метод испытания на растяжение».
84. ГОСТ 8.633-2007 «Государственная система обеспечения единства измерений. Зерно и зернопродукты. Инфракрасный термогравиметрический метод определения влажности».
85. Уланов, В.Л., Ковалева, А.И. Влияние потенциала государственного материального резерва на национальную экономику// Всероссийский экономический журнал. 2017. № 10. С. 5-25.
86. ГОСТ 22900-78 «Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения паропроницаемости и влагопоглощения».
87. ГОСТ 26791-89 «Продукты переработки зерна. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение».
88. О качестве и безопасности пищевых продуктов: Федер. закон Рос. Федерации от 2 января 2000 г. № 29-ФЗ: принят: Гос. Дума: Собр. законодательства Рос. Федерации 2 января 1995 г // Российская газета, N 5, 10.01.2000 г.
89. МУК 4.2.1847-04 Санитарно-эпидемиологическая оценка обоснования сроков годности и условий хранения пищевых продуктов.
90. Кулезнев, В. Н., Шершнев, В. А.. Химия и физика полимеров 2-е издание, переработанное и дополненное. М: «КолосС», 2007. 367 с.
91. Андрианова, Г.П. Физико-химия полиолефинов - М.: Химия. 1974.234с.
92. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров. - М. : Химия. 1974. 342 с.
93. Гуль, В.Е. Исследование прочности двухслойных разнородных пленочных материалов пленок. Механика полимеров//1967, №5. С 833-839.
94. Ананьев, В.В. Проницаемость полимерной пленки и сроки хранения упакованных молочных продуктов / В.В. Ананьев, О.В. Видении, А.А. Шишимаров // Молочная промышленность. 2009. №9.-С. 30-32.

95. Полетаева, А.Н. Техническое решение по усовершенствованию упаковочных материалов для хранения муки/ Е.С. Бокова, Н.В. Евсюкова // Тезисы научная студенческая конференция «Инновационное развитие легкой и текстильной промышленности» ИНТЕКС-2018, г. Москва 17-19 апреля 2018 г. С. 134-137.
96. Голованова А.Н. Анализ показателей качества муки пшеничной хлебопекарной в процессе её производственного хранения с применением перфорированного полимерного вкладыша. / Е.Ф. Когтева, А.А. Черенков, К.Б. Гурьева, Д.С. Кузнецова // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд: междунар. сб. науч. ст. / ФГБУ НИИПХ Росрезерва; под общ. ред. С.Е. Уланина. – М.: Галлея-Принт, 2015.№2(30) – С. 64-69 - Прил. к информ. сб. «Теория и практика длительного хранения».
97. ГОСТ Р 52189-2003 «Мука пшеничная. Общие технические условия».
98. ГОСТ 31700-2012 «Зерно и продукты его переработки. Метод определения кислотного числа жира».
99. ГОСТ 30090-93 «Мешки и мешочные ткани. Общие технические условия».
100. ГОСТ 7247-2006 «Бумага и комбинированные материалы на основе бумаги для упаковывания на автоматах пищевых продуктов, промышленной продукции и непродовольственных товаров. Общие технические условия».
101. ГОСТ 17527-2003 «Упаковка. Термины и определения».
102. ГОСТ 19360-74 «Мешки-вкладыши пленочные. Общие технические условия».
103. ГОСТ 10354-82 «Пленка полиэтиленовая. Технические условия»
104. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии (Кафедра физики полимеров и кристаллов. Лабораторный практикум. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. 2014. 17 с.
105. Берштейн, В.А., Егоров, В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Ленинград: Химия, 1990. - 256 с.
106. Новолольцева, О.М., Рябухин, Ю.И., Термический анализ полимеров. Методические указания. ВГТУ.: Волгоград 1996. 30 с.

107. Малкин, А.Я., Аскадский, А.А., Коврига, В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. - 336 с.
108. Тарутина, Л.И., Позднякова, Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. 248 с.
109. Rabek, Jan F. Experimental Methods in Polymer Chemistry Physical Principles and Applications. Перевод с английского доктора хим. наук Я. С. Выгодского под редакцией академика В. В. Коршака. М.: МИР. 1983. 384 с.
110. Rabek, Jan F. Experimental Methods in Polymer Chemistry Physical Principles and Applications. Перевод с английского доктора хим. наук Я. С. Выгодского под редакцией академика В. В. Коршака. М.: МИР. 1983. 480 с.
111. Кулезнев, В. Н. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия. 2004. 600 с.
112. Тагер, А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир 2007. 576 с.
113. MDO - Machine Direction Orientation. [Электронный ресурс] // Доступ из официального сайта <http://www.polyktech.com/mdo-machine-direction-orientation>.
114. Уткин, А.О. Повышение адгезионной прочности многослойных плёнок ультразвуковой обработкой расплава полиэтилена. М.: - 2013 г. //Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. С. 110.
115. Свешникова, Е.С. Оценка взаимосвязи структуры и свойств полиэтилена низкого давления с эксплуатационными характеристиками изделий на его основе. Саратов – 2001// Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 139 с.
116. Грошев, А. Ю. Разработка технологических решений сохранности качества макаронных изделий с обогатительными добавками в упакованном виде. 05.18.01 // Диссертация на соискание ученой степени кандидат технических наук.//Москва-2007 г. 183 с.
117. Магомедов, А.Д. Разработка технологических приемов длительного хранения бисквитных изделий. 05.18.01 // Диссертация на соискание ученой степени кандидат технических наук.//М.: -2013 г. 132 г.

118. Голованова, А.Н. Применение метода дифференциально-сканирующей калориметрии для идентификации и анализа термоокислительной стабильности полимерных плёнок [Текст]/ Е.С. Бокова, Н.В. Евсюкова, Д.С. Кузнецова // Пластические массы. 2015.№ 3-4. с. 32-35.
119. Полетаева, А.Н. Прогнозирование сроков хранения муки в полимерной упаковке [Текст] / Е.С. Бокова, Ю.К. Островский, Н.В. Евсюкова //Дизайн и технологии 2018.№ 3-4. 9 с.
120. Голованова, А.Н. Возможности дифференциальной сканирующей калориметрии для лабораторных исследований полимерных упаковочных материалов. / К.Б. Гурьева, Д.С.Кузнецова // Теория и практика длительного хранения: информационный сборник; под общей редакцией С.Е. Уланина / ФГБУ НИИПХ Росрезерва. – М., 2014. - № 4(28).- С. 19-24.
121. Голованова, А.Н.. Результаты проведения научного эксперимента по ускоренному старению муки пшеничной хлебопекарной [Текст] / Е.Ф. Когтева, К.Б. Гурьева, Д.С. Кузнецова, А.А. Черенков //Теория и практика длительного хранения: информационный сборник; под общей редакцией С.Е. Уланина / ФГБУ НИИПХ Росрезерва. – М., 2016. - №6 - С. 78
122. Голованова, А.Н. Анализ показателей качества муки пшеничной хлебопекарной в процессе хранения в разных видах упаковок при разных температурных режимах. / Е.Ф. Когтева, А.А.Черенков, К.Б. Гурьева, Д.С. Кузнецова // Теория и практика длительного хранения: информационный сборник; под общей редакцией С.Е. Уланина / ФГБУ НИИПХ Росрезерва. М.:, 2015. № 1(29). С. 21-30.
123. Полетаева А.Н. Влияние барьерных свойств многослойных пленочных материалов на изменения, происходящие в продуктах во время их хранения. // Теория и практика длительного хранения: информационный сборник; под общей редакцией С.Е. Уланина / ФГБУ НИИПХ Росрезерва. М., 2017. № 1(37).С. 35-37.
124. Полетаева А.Н., Влияние барьерных свойств многослойных пленочных материалов на изменения, происходящие в продуктах во время их хранения. /

- Е.С. Бокова, Н.В.Евсюкова// Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд: междунар. сб. науч. ст. / ФГБУ НИИПХ Росрезерва; под общ. ред. С.Е. Уланина. – М.: Галлея-Принт, 2017.-№7(30) – С. 233-239.
125. Полетаева, А.Н. Современные методы идентификации пленочных материалов для пищевой промышленности. / К.Б. Гурьева // Теория и практика длительного хранения: информационный сборник; под общей редакцией С.Е. Уланина / ФГБУ НИИПХ Росрезерва. – М., 2017. - № 2(38).- С. 75-79.
126. Голованова, А.Н. Влияние температурных режимов на динамику показателей качества пшеничной муки [Текст]/ Е.Ф. Когтева, К.Б. Гурьева, А.А. Черенков, Д.С. Кузнецова, // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд: междунар. сб. науч. ст. Выпуск IV / ФГБУ НИИПХ Росрезерва; под общ. ред. С.Е. Уланина. – М.: Галлея-Принт, 2015.-С.53-59 - Прил. к информ. сб. «Теория и практика длительного хранения».
127. Полетаева, А.Н. Изучение влияния упаковки из полимерных пленочных материалов на основе полиолефинов на сохранность муки при длительном хранении./ Е.Ф. Когтева, Е.А. Полякова. // Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд: междунар. сб. науч. ст. / ФГБУ НИИПХ Росрезерва; под общ. ред. С.Е. Уланина. – М.: Галлея-Принт, 2017. №7. С. 240-248.
128. Голованова, А.Н. Применение полиолефиновых пленок для упаковки и хранения бакалейной продукции [Текст]. /К.Б. Гурьева, Е.Ф. Когтева.// Товаровед продовольственных товаров. 2015. №11/2015. С. 53-58.

Приложения

Приложение А (Обязательное)

СОГЛАСОВАНО

Проректор по научной работе

РГУ им. А.Н. Косыгина

О.В. Кащеев

«13» октября 2017 г.



УТВЕРЖДАЮ

Директор

ФГБУ НИИПП Росрезерва

С.Е. Уланин

«13» октября 2017 г.



АКТ

Лабораторных испытаний

Настоящий акт состоит в том, что в период с февраля 2015 года по март 2016 года в лаборатории технологии длительного хранения продовольственных товаров и хлебопродуктов были проведены исследования возможности использования опытных образцов полимерных пленок для упаковки и хранения пищевой продукции, в том числе муки пшеничной хлебопекарной первого сорта.

В качестве объектов исследования были выбраны пленочные материалы различной природы (морфологии) и структуры, отечественного и зарубежного производителей, предназначенные для упаковки и хранения пищевой продукции.

Согласно сопроводительной документации производителей ЗАО «АураПак» (Италия) и ООО «ПрофУпак» (Российская Федерация) все экспериментальные образцы – многослойные, термоусадочные полиолефиновые пленки для пищевой продукции и соответствуют требованиям безопасности ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки».

Образцы производства ЗАО «АураПак»: Образец №1 – пленка с мелкой перфорацией; Образец №2 – пленка с крупной перфорацией; Образец №3 – монолитная пленка; Образец №4 – монолитная пленка.

Образцы производства ООО «ПрофУпак»: Образец №5 – пленка с мелкой перфорацией; Образец №6 – с крупной перфорацией; Образец №7 – монолитная пленка.

В качестве объекта хранения была использована мука пшеничная хлебопекарная первого сорта – производства ОАО «Мелькомбинат в Сокольниках» г. Москва.

Цель эксперимента – проведение сравнительного анализа эффективности использования полимерных пленок различного состава и

строения для хранения муки пшеничной хлебопекарной первого сорта в стандартных и ускоренных условиях хранения.

Согласно программе испытаний были определены: условия и длительность проведения эксперимента, периодичность и количество выемок для каждой из температур. При выемках образцов с мукой проводились испытания по оценке качества муки: массовая доля влаги (%) и кислотное число жира (мг КОН/ г жира).

Условия проведения испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения испытаний

Показатели	Условия
Сроки испытаний, месяцы	6
	12
Периодичность выемки образцов, месяцы	0,5; 1,5; 3; 6
	3;6;9;12
Режимы хранения опытных образцов	Ускоренное хранение: - температурно-испытательная камера BINDER серии М; - температура +37 °С - ОВВ 50-60 %.
	Стандартное хранение: - холодильная камера специального назначения фирмы LIEBHERR - температура +10 °С - ОВВ 50%.
Определяемые физико-химические показатели качества муки	Определение кислотного числа жира в муке по ГОСТ 31700-2012 «Зерно и продукты его переработки. Метод определения кислотного числа жира»
	Определение массовой доли влаги в муке по ГОСТ 8.633-2007 «Метод определения массовой доли влаги»
Размеры пакетов из полимерных пленок.	15×20 см, Герметичность пакетов обеспечивалась термосваркой на аппарате HANDSEALER CXP-400.
Вес муки	500 г.

В результате испытаний в таблицах 2-3, представлена динамика изменений физико-химических показателей качества муки 1 сорта при температурных режимах хранения + 10°С (оптимальная температура) и + 37°С (критическая температура), упакованной в перспективные полимерные пленочные материалы.

Таблица 2. Показатели качества муки пшеничной 1 сорта при стандартном хранении

Код образца	Ориентация плёнки	Показатель качества	Срок хранения, месяцы				
			контроль	3	6	9	12
№1	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,7	12,9	12,8	13,4
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	29,5	37,8	60,3	<u>81,5</u>
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,7	12,9	13,0	13,5
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	27	34,5	60,1	80,3
№2	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,5	13,1	13,4	13,8
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	27,8	40,2	65,7	70,6
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,7	13,1	13,0	13,8
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	27,9	41,4	59,1	79,4
№3	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,8	12,2	12,7	12,9
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	23,4	37,2	55,9	73,1
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,9	12,0	12,8	13,2
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	28,6	45,7	53,2	71,9
№4	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,6	12,5	13,7	13,5
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	22,3	46,2	56,8	<u>82,1</u>
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,8	12,9	13,6	13,9
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	24,4	47,5	55,1	79,3
№5	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,8	13,1	13,5	13,6
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	29,9	38,4	62,1	73,1
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,5	12,9	13,2	13,5
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	27,3	37,4	60,5	77,6
№6	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,7	13,0	13,2	13,6
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	28,8	45,2	63,8	70,8
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,3	12,6	12,9	13,3
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	27,5	43,2	58,2	70,9
№7	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,5	11,9	12,3	12,7
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	21,3	32	49,9	69,4
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,5	11,8	12,3	12,8
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	22,6	30,9	50,1	68,7

Таблица 3. Показатели качества муки пшеничной 1 сорта при ускоренном хранении

Код образца	Ориентация плёнки	Показатель качества	Срок хранения, месяцы				
			контроль	0,5	1,5	3	6
№1	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	13,0	12,2	12,1	13,8
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	29,5	43,3	62,7	83,7
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,2	11,6	11,8	13,3
		КЧЖ, мг КОН/г жира	18,7	32,9	44,9	61,3	77,6
№2	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,2	11,8	12,1	13,5
		КЧЖ, мг КОН/г жира	18,7	29,8	43,2	59,4	81,2
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	10,4	11,3	12,4	13,2
		КЧЖ, мг КОН/г жира	18,7	26,3	45,4	63,2	77,6
№3	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	10,8	11,3	11,9	12,5
		КЧЖ, мг КОН/г жира	18,7	27,0	40,5	47,9	66,3
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,4	11,2	11,9	12,3
		КЧЖ, мг КОН/г жира	18,7	27,7	45,8	52,1	64,2
№4	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,5	11,6	12,2	13,9
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	26,6	42,8	56,2	82,5
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	10,9	11,2	11,4	13,6
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	30,7	44,2	52,8	79,1
№5	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,2	12,1	12,4	13,7
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	33,4	43,6	58,9	80,2
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,1	12,2	12,5	13,6
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	31,2	40,7	58,2	79,6
№6	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,4	12,6	12,9	13,5
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	32,8	45,6	61,5	81,6
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	12,2	12,4	12,8	13,4
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	33,4	38,5	61,1	78,4
№7	лицевая сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,3	11,7	11,8	12,3
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	28,9	32,6	43,7	64,1
	изнаночная сторона	Массовая доля влаги, %	13,5	11,3	11,7	11,8	12,3
		КЧЖ, мг КОН/ г жира	18,7	28,3	31,8	44,7	63,2

При испытании опытных образцов установили следующее:

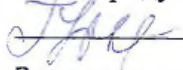
- после 12 месяцев хранения при температуре +10°C показатель массовой доли влаги во всех видах упаковки не превысил критическую норму в 14,5 %.
- Показатель КЧЖ в перфорированных образцах приближается к критической норме 82 мг КОН/ г жира, в образцах 3 и 7 данный показатель имеет «запас по качеству» около 15%;

- после 6 месяцев хранения при температуре +37°C показатель массовой доли влаги во всех видах упаковки не превысил критическую норму в 14,5 %. Хранение муки в образцах полимерных пленок №№ 3 и 7 при ускоренном хранении при температуре +37 °С приводит к сдерживанию окислительных процессов происходящих в муке.
- по сравнению с другими образцами пленок Образцы №№3 и 7 препятствуют проникновению излишней влаги из окружающей среды и окислению (прогорканию) жиров в продукте, значение КЧЖ находится на уровне 62-66 мг КОН/ г жира;
- при хранении в перфорированных образцах на значение КЧЖ оказывает влияние вариант исполнения упаковки. «Изнаночная» сторона к продукту позволяет сохранить значения КЧЖ в пределах нормы (< 82 мг КОН/ г жира) после хранения при критической температуре;
- перфорированные пленки могут быть рекомендованы в качестве вкладыша в полипропиленовый мешок. Образцы без перфорации, обладают барьерными свойствами и рекомендованы как отдельный вид упаковочного материала для муки в виде фасовочных пакетов для розничной торговли;
- данные о КЧЖ и массовой доли влаги муки при хранении в двух режимах коррелируют, что позволяет вывести математические зависимости для обоснования увеличения сроков годности муки упакованных в образцы пленок. Сроки проведения эксперимента сокращаются в 2-2,5 раза.

Таким образом, все представленные полимерные пленки являются перспективным упаковочным решением и подходят для хранения муки.

От ФГБУ НИИПХ Росрезерва

Заведующая лабораторией
технологии длительного хранения
продовольственных товаров и
хлебопродуктов

 к.т.н., К.Б. Гурьева

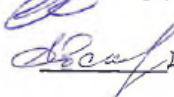
Заместитель заведующей
лабораторией технологии
длительного хранения
продовольственных товаров и
хлебопродуктов

 доц., к.т.н. С.Л. Белецкий

От РГУ им. А.Н. Косыгина

 аспирант Полетаева А.Н.

 проф., д.т.н. Бокова Е.С.

 доц., к.т.н. Евсюкова Н.В.

Приложение Б (Обязательное)

«Согласовано» Проректор по научной работе ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» <i>Евгений Кашаев</i> «<i>01</i>» <i>авг</i> 2018г. 	«Утверждаю» Генеральный директор ООО ИНТЦ «ПОИСК» <i>А.И. Рыжкин</i> «<i>01</i>» <i>авг</i> 2018г. — 
--	---

АКТ

О выпуске опытной партии полимерных пленок

Настоящий акт состоит в том, что в апреле 2018 года в полупроизводственных условиях ООО ИНТЦ «ПОИСК», согласно рецептуре и технологическим режимам, разработанным в диссертационной работе Полетаевой А.Н. «Разработка полимерных пленочные материалов на основе полиолефинов для упаковки бакалейной продукции» была выпущена опытная партия полиолефиновых пленок, в количестве 5 пог.м.

В качестве основного полимерного сырья использовали: полиэтилен низкой плотности (ПЭНП, марки ПВД 158, пр-ва ОАО «Казаньоргсинтез», Россия) плотность 0,91-0,97 г/см³, температура плавления колеблется от 100 до 135 °С; полипропилен (ПП, марки ПП-30 гомо, рафия, пр-ва Уфимский НПЗ, Россия), плотность — 0,84-0,85 г/см³, степень кристалличности 73-75%. Показатель текучести расплава (при 2,16 кг/230°С), г/10 мин, в пределах — 2,4-4,0 г/10 мин), температура плавления колеблется от 160 до 168 °С.

Пленку получали методом плоскощелевой соэкструзии с поливом расплавов на охлаждающий барабан и последующей продольной вытяжкой.

Таблица 1. Температурные режимы экструзии пленок

Вид полимера	Температура по зонам, °C					Температура плавления полимера, °C
	цилиндр			головка		
	I	II	III	IV	V	
ПЭНП	120 -130	130 -135	140 -150	140 -150	140 -150	105 -108
ПП	180 -190	190 -220	230 -240	240 -250	245 -255	165 -170

10 —15 МПа; для ПП — 20-30 и 15-20.Ч

Перфорирование пленки проводили при помощи игольчатого перфоратора с частотой проколов — 200 000 на м², диаметр перфорированной иглы — 0,9×10⁻⁴ м. Ориентацию пленки осуществляли в одну стадию, степень вытяжки составляла — 1,4.

Характеристики полученной пленки представлены в таблице 2.

Таблица 2. Показатели полимерных многослойных пленок

Состав	ПЭНП-ПП-ПЭНП
Толщина, мкм	150
Структура	перфорированная
Геометрия перфорации	эллипс
S отверстий на 1м ² S пов. пленки	120×10 ⁻⁶
Способ получения	Плоскощелевая экструзия с последующей продольной ориентацией при разнице линейных скоростей до и после ориентации 1,42
Предел прочности при растяжении, МПа	65/45
Относительное удлинение при разрыве, %	360/240

От ООО ИНТЦ «ПОИСК»

 2018 г.

От ФГБОУ ВО «РГУ им.А.Н. Косыгина»
 аспирант А.Н. Полетаева
 «04» апреля 2018 г.