

678
У89

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 678.026,3:664.8.03

УХАРЦЕВА Ирина Юрьевна

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СОСТАВОВ АКТИВНЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ УПАКОВЫВАНИЯ ПИЩЕВЫХ
ПРОДУКТОВ

05.17.06 — Технология и переработка пластических масс,
эластомеров и композитов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1996

Работа выполнена в Институте механики металлополимерных систем им. В. А. Белого АН Беларуси.

Научные руководители — доктор технических наук, старший научный сотрудник **В. А. Гольдаде,**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник **А. В. Макаревич.**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, старший научный сотрудник **С. С. Песецкий,**

кандидат технических наук, доцент **И. Н. Фурс**

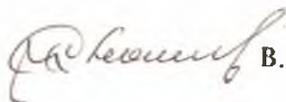
Оппонирующая организация — Новополоцкое НПП «Пласт-полимер».

Защита состоится *« 2 июля »* 1996 г. в *10⁰⁰* час. на заседании Совета по защите диссертаций Д 02.08.04 в Белорусском государственном технологическом университете, 220630, г. Минск. ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан *« 30 » мая* . 1996 г.

Ученый секретарь
Совета по защите диссертаций,
кандидат технических наук



В. Б. Снопков.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ ДИССЕРТАЦИИ. Общей мировой тенденцией развития упаковочной индустрии является снижение доли традиционных упаковочных материалов (жест, стекло, бумага) и заметное повышение роли полимерной и комбинированной тары. Исследования, проводимые в области упаковывания пищевых продуктов, направлены, в частности, на совершенствование технологий получения полимерных пленочных материалов, оптимизацию их структуры и составов с целью придания высоких защитных свойств, а также на экономическую целесообразность и совместимость упаковки с окружающей средой.

В течение многих лет при упаковывании пищевых изделий обязательным условием считалась инертность упаковочного материала по отношению к продукту. В настоящее время актуальными являются работы, направленные на создание дешевой, более простой в изготовлении и обладающей высокими защитными характеристиками активной упаковки, которая может быть выполнена в монослойном варианте. Активная упаковка способна регулировать химический и микробиологический состав среды внутри упаковочного пространства, а также оказывать положительное воздействие на метаболизм пищевого продукта при хранении. Тенденция к использованию активных упаковок, содержащих в своем составе специальные добавки, послужила основанием для разработки новых технологий получения таких материалов.

СВЯЗЬ РАБОТЫ С КРУПНЫМИ НАУЧНЫМИ ПРОГРАММАМИ, ТЕМАМИ. Настоящая работа выполнялась в рамках Республиканских НИИ в области естественных наук "Материал 2.23" (N гос. регистрации 19941937) и "Номатех" (договор N 140.95P, задание 136), а также задания 58 Республиканской программы фундаментальных исследований "Биотехнология".

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ. Разработать технологию получения модифицированных функциональными добавками природного и синтетического происхождения активных упаковочных пленочных материалов на основе полиолефинов, предназначенных для увеличения срока сохранности и улучшения качества упаковываемых пищевых продуктов.

Для достижения поставленной цели определены основные задачи исследования:

1. Изучить влияние рецептурных и технологических факторов на структуру, физико-механические и защитные характеристики активных упаковочных пленок.



2. Разработать и оптимизировать составы упаковочных пленочных материалов на основе полиэтилена и функциональных добавок бактерицидного и фунгицидного действия.

3. Исследовать механизм влияния активных добавок, содержащихся в полимерных пленках, на сохранность упаковываемого продукта.

4. Оценить микробицидные свойства и санитарно-гигиенические характеристики разработанных активных полиэтиленовых пленок для упаковывания пищевых продуктов.

5. Провести опытно-промышленную проверку упаковочных пленок на предприятиях пищевой промышленности и разработать рекомендации по их серийному производству.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ. Разработана технология получения активных упаковочных пленок, оказывающих биохимическое воздействие на упакованные в них продукты, основанная на термодиффузионном насыщении полимерной матрицы функциональными добавками бактерицидного и фунгицидного действия.

Предложены составы пленочных материалов, содержащие в качестве активных добавок производные α -пирона, консерванты и антиоксиданты природного происхождения (карбоновые кислоты, растительные масла, витамины). Установлено влияние производных α -пирона на физико-механические и защитные характеристики пластифицированных полиэтиленовых пленок. Показано, что повышение прочности и жесткости пленок (в 2 - 2,4 раза) вследствие модифицирования их производными α -пирона обусловлено формированием пространственной сетки водородных связей в структуре полиэтилена за счет образования межмолекулярных ассоциатов модификаторов, а защитная способность пленок определяется процессами синергизма, обеспечивающими доставку консервантов из объема пленки внутрь упаковки.

Экспериментально установлено, что применение в качестве модификаторов упаковочных пленок буферных кислотно-основных систем типа соль-сопряженная карбоновая кислота позволяет стабилизировать значение pH среды в течение всего срока хранения продукта.

Методами микробиологического тестирования доказано, что разработанные активные полимерные пленки обладают высокой микробицидной активностью, способностью тормозить процессы роста различных микроорганизмов.

Санитарно-химические исследования свидетельствуют о физиологической безвредности упаковочных материалов и допускают возможность их использования в контакте с пищевыми продуктами.

Новизна разработанных материалов защищена патентом Российской Федерации и 2 патентными заявками Республики Беларусь.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ. Разработана технология получения активных полимерных пленок на основе ПЭВД. Оптимизированы составы композиций и технологические режимы их переработки в пленочные материалы высокопроизводительным методом экструзии.

Разработаны технические условия на упаковочные пленки (ТУ 89 БССР 3535278-020-91 и ТУ РБ 03535279-001-94) и получено разрешение Главного санитарного управления Республики Беларусь на производство активных полимерных пленок для упаковывания мясопродуктов. На полупромышленном оборудовании СКБ с ОП ИММС АНБ по разработанной технологии изготовлена опытная партия активной упаковочной пленки по трем вариантам составов в количестве 150 кг. Созданные материалы прошли испытания на Гомельском мясокомбинате, которые показали эффективность применения таких упаковочных пленок по сравнению с традиционно используемыми пленками из обычного полиэтилена. В настоящее время осуществляются работы по организации участка для производства активных упаковочных пленок по разработанной технологии на Буда-Косшелевском предприятии "Агропромтехника".

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ. Разработанная технология получения активных полимерных пленок для упаковывания пищевых продуктов с повышенным содержанием белка и жира (мясные продукты, твердые сыры, рыба) и овощных корнеплодов позволит наладить выпуск в Республике Беларусь новых конкурентоспособных, защищенных патентами упаковочных материалов с низкой себестоимостью. Высокая эффективность новых упаковочных материалов обеспечивает увеличение в 2-3 раза сроков хранения указанных продуктов в сравнении с однослойными неактивными полиэтиленовыми пленками. Это позволит уменьшить потери продуктов питания на пути от производителя к потребителю.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ, ВНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. Концепция создания полимерных упаковочных материалов для пищевых продуктов с повышенными защитными и эксплуатационными характеристиками и оказывающих биохимическое воздействие на состав среды внутри упаковочного пространства.

2. Технология получения биохимически активных упаковочных пленок путем термодиффузионного насыщения полимерной матрицы бактерицидными и фунгицидными добавками. Эта технология позволяет сократить производственные затраты при изготовлении пленок и избежать термодеструкции модификаторов.

3. Составы упаковочных пленок, которые содержат в качестве функциональных добавок соединения природного и синтетического происхождения, обладающие способностью ингибировать процессы микробальной порчи и окисления пищевых продуктов.

4. Методики изучения микробицидных свойств пленок, основанные на использовании процесса синергизма активных добавок на полимерной матрице в питательные среды.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД СОИСКАТЕЛЯ. Автором диссертации самостоятельно выполнена экспериментальная часть работы по определению оптимальных составов активных упаковочных пленок, изучены физико-механические и защитные характеристики материалов, разработана методика изучения кинетики роста тест-микроба под влиянием функциональных добавок. Совместно с технологами опытно-промышленного производства опробована возможность выпуска таких пленок по разработанной технологии.

АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ. Основные результаты научных исследований доложены на четырех научно-технических конференциях "Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров" (Гомель, 1990 - 1993 г.г.), на Республиканской научно - технической конференции "Новые материалы и технологии" (Минск, 1994 г.), выставке в рамках программы XV Менделеевского съезда по химическим проблемам экологии (Минск, 1993 г.), Международной выставке "Упаковка-93" (Минск, 1994 г.), VI Межреспубликанской научной конференции ВУЗов СССР "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" (Казань, 1991 г.), Международных научно-технических конференциях "Полимерные композиты-95" (Солигорск, 1995г.) и "Успехи в области переработки термопластов" (Ченстохова, Польша, 1995 г.)

ОПУБЛИКОВАННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ. Основные результаты исследований изложены в 6 статьях, опубликованных в теоретических и научно-практических журналах Белорусской и Российской Академий наук, сборнике докладов Международной конференции (Ченстохова, Польша), патентах Российской Федерации (1) и Республики Беларусь (1), патентной заявке Республики Беларусь, 6 тезисах докладов на научно-технических конференциях.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, 6 глав, основных выводов, изложена на 97 страницах текста, содержит 29 иллюстраций, 18 таблиц, 10 приложений и 291 библиографическую ссылку на 92 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ПЕРВАЯ ГЛАВА содержит анализ литературных и патентных отечест-

венных и зарубежных данных о развитии современных упаковочных средств для пищевой промышленности. Приведена классификация полимерных пленочных материалов для упаковки продуктов питания, основанная на технологических особенностях получения упаковок, условиях их эксплуатации и основных потребительских характеристиках. Проанализированы экологический, экономический и другие аспекты их применения в упаковочной индустрии, обоснована необходимость продолжения работ в этой области.

Во ВТОРОЙ ГЛАВЕ описаны экспериментальные методы изучения структуры, физико - механических, санитарно - гигиенических, микробицидных и защитных характеристик упаковочных пленок.

Использовали полимерные материалы и компоненты, разрешенные Минадравом к контакту с пищевыми продуктами: полиэтилен высокого давления (ГОСТ 16337 - 77, марка 10903 - 20), полиэтилен низкого давления (ГОСТ 16338 - 77, марки 21006 - 075). В качестве пластификаторов применяли диоктилфталат (ДОФ) (ГОСТ 8729 - 88), высокоочищенное вакуумное масло ВМ - 1 (ГОСТ 23013 - 78), вазелиновое медицинское масло (ГОСТ 3164 - 78), глицерин (ГОСТ 6259 - 75), касторовое масло (ГОСТ 6557 - 73), горчичное нерафинированное (ТУ 10-04-02 - 89 - 91), подсолнечное (ГОСТ 1129 - 92) и кукурузное (ГОСТ 8808 - 73) масла. В качестве функциональных добавок использовали кориандровое масло (ОСТ 18-316-77), D-глюкозу (ГОСТ 6038-78), аскорбиновую кислоту (фармакопейная статья №422668-89), производные α -пирона- дегидратированную кислоту (ДГК) и ее натриевую соль, продукт конденсации ДГК с ϵ -аминокапроновой кислотой, а также некоторые другие традиционные консерванты, применяемые в пищевой промышленности.

Образцы пленок формировали методом горячего пресования и экстразией на рукавно-пленочном агрегате ЛРП - 45-700М.

Для исследования молекулярно-структурных характеристик и термохимической совместимости компонентов упаковочных материалов использовали методы ИК-спектроскопии (спектрофотометр ИКС-29), рентгеноструктурного анализа (ДРОН - 2.0), растровой электронной микроскопии (микроскоп JSM - 60 А) и дифференциально-термического анализа (де-риватограф Q - 1000).

Деформационно - прочностные характеристики пленок при растяжении (ГОСТ 11262 - 80, ГОСТ 14235 - 81) определяли на разрывной машине 2038 Р - 0,05; твердость и плотность модифицированных пленочных образцов - по ГОСТ 9460 - 78 и 15139 - 86 соответственно. Кинетику выделения модифицирующих добавок из пленок исследовали гравиметрическим методом.

Барьерные характеристики пленок исследовали путем измерения их влаго- и кислородопроницаемости. Первую определяли весовым, вторую электрохимическим методом.

Санитарно - гигиенические исследования упаковочных пленок проводили в соответствии с "Инструкцией по санитарно - химическим исследованиям изделий, изготовленных из полимерных и других синтетических материалов, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами". Их стойкость к грибам и другим микроорганизмам оценивали по ГОСТ 9.049 - 91 и ГОСТ 9.048 - 89.

Противоплесневую и антимикробную активность разработанных упаковочных материалов количественно определяли с помощью модифицированного метода диффузии в агар путем установления размеров зон подавления роста микроорганизмов в модельных тест-системах. Влияние содержащихся в пленках консервантов на кинетику роста тест-микроба исследовали фотоколориметрическим методом (фотоколориметр КФК-2).

Защитные характеристики пленок оценивали в процессе хранения упакованной продукции органолептическим (ГОСТ 7269 - 79, ГОСТ 7616-85, ГОСТ 11482-88, ГОСТ 26767-85, ГОСТ 26766-85, ГОСТ 7631-85), химическим и микроскопическим методами (ГОСТ 23392 - 78, ГОСТ 7636-85) и в соответствии с МСТ N 5061-89.

Обработку экспериментальных данных производили с помощью персонального компьютера "Искра 1030". Оптимизацию состава и свойств трехкомпонентных систем выполняли методом симплексных решеток. Графическое построение поверхностей для полиномов не более четвертой степени осуществляли с помощью ЭВМ по специально разработанной программе.

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ изложены технологические принципы получения активных упаковочных пленок и приведены результаты исследований характеристик разработанных материалов.

Технология изготовления пленок состоит в экструзии полимера и нанесении на внутреннюю поверхность рукава при раздуве модифицирующих добавок, которые пластифицируют ПЭ или их растворов в пластификаторе. Модифицирующую жидкость подают в емкость, образованную рукавом и дорном экструзионной головки. Выбор оптимального уровня функциональной жидкости в рукаве определяется совокупностью факторов таких, как совместимость полимера и функциональной жидкости в условиях экструзии (давление, температура и скорость экструзии), а также некоторыми характеристиками материалов (плотность полимера и добавки, прочность пленки и ее толщина, время кристаллизации полимера). Эмпирическим подбором оптимального соотношения этих параметров получено нера-

венство, характеризующее интервал значений уровней функциональной добавки над дорном(h), для которого экструдруемая пленка обладает наилучшими защитными характеристиками:

$$\frac{7,5 \cdot 10^7}{4 \cdot 15 \cdot 10^3} \frac{\delta_n}{\delta_{жс}} \cdot \frac{v^2 \cdot \rho_n \cdot T_{жс} \cdot H}{P_2 \cdot T_2} \leq h \leq \frac{\sigma \cdot d}{\delta_{жс} \cdot v^2} \cdot \left(\frac{\delta_n}{\delta_{жс}} \right)^2$$

где δ_n и $\delta_{ж}$ - параметры растворимости соответственно полимера и модифицирующего раствора (МДж /м³)^{1/2}; v - скорость экструзии, м/с; $\rho_n, \rho_{ж}$ - плотности полимера и жидкости, кг/м³; $T_2, T_{ж}$ - температура соответственно расплава полимера и жидкости внутри рукава, К; P - давление в экструзионной головке, Па; σ - разрывающее напряжение при растяжении полимерного материала, Па; d - толщина пленки, м; H - расстояние от дорна до линии кристаллизации полимерного материала в рукаве, м.

При определении технологической совместимости компонентов установлено, что эфирные и растительные масла смешиваются с используемыми пластификаторами практически в любых соотношениях. Твердые консерванты (глюкоза, аскорбиновая кислота) ограничены растворимы в пластифицирующих жидкостях (до 5 масс.%) даже при повышенных температурах.

Технологически приемлемые концентрационные пределы совместимости модифицирующих растворов с ПЭ составляют от 5 до 20 масс.%. Максимальная концентрация пластификатора не должна превышать 20 %. При более высоком ее значении существенно снижаются физико-механические характеристики материалов по сравнению с требуемыми для упаковочных пленок из ПЭВД.

Совместимость пластифицирующей жидкости с полимерной основой оценивали с помощью диаграмм полимер-пластификатор-консервант и исследуя процесс синерезиса жидкого компонента. Синерезис положительно влияет на защитные характеристики упаковки, поскольку пластифицирующая жидкость выполняет роль носителя активной добавки и транспортирует последнюю к поверхности упаковываемого продукта. Это обеспечивает эффективное действие добавки при минимальном расходе на единицу площади упаковки. Отмечено, что временная зависимость синерезиса выделения пластификаторов носит экспоненциальный характер. Прекращение синерезиса связано с достижением предельного времени протекания релаксационных процессов в ПЭ.

Дериватографическим методом была оценена термическая стабильность и термохимическая совместимость ингредиентов упаковочных пленок применительно к условиям их переработки на экструзионном оборудовании. Установлено, что температуры начала термодеструкции компонентов и их смесей превышают значения контрольных технологических темпера-

тур. Мягкий температурно-технологический режим позволяет сохранить свойства консервантов на первоначальном уровне. Значительное снижение температуры плавления ПЭ ($\Delta T_{пл} \sim 15^{\circ}$) при его пластикации вазелиновым маслом указывает на высокую пластифицирующую способность этого вещества по отношению к полиолефинам в отличие от растительных масел, где $\Delta T_{пл} \sim 4-5^{\circ}$.

Опытные образцы активных пленок толщиной 90-110 мкм, содержащие до 10% масс. функциональных жидкостей, имеют хорошие физико-механические и барьерные характеристики, незначительно уступая по этим параметрам традиционным упаковочным пленкам из ПЭВД (ГОСТ 16377-77, марка 10803) и без добавок. Кроме того, модифицированный жидкофазными добавками ПЭ сохраняет способность термосвариваться при температурах 150-210⁰ С контактным способом.

Барьерные и физико-механические характеристики активных упаковочных пленок

Состав упаковочной пленки	Плотность ρ, г/см ³	Влагопроницаемость* г/м ² .сут	Разрушающее напряжение при растяжении, б, МПа	Относит. удлинение при разрыве**, ε, %	Прочность сварного шва, б, МПа
ПЭ (ГОСТ 16337)	0,91	1,5	14,2	480	10,3
ПЭ + вазел.масло	-	-	12,0	570	-
ПЭ + горчич.масло	0,81	4,4	13,0	550	9,3
ПЭ + вазел.масло + аскорбиновая к-та	0,79	3,6	13,3	540	9,9
ПЭ + вазел.масло+ глюкоза	0,79	-	12,3	530	9,8
ПЭ + вазел.масло+ кориандровое масло	0,79	4,0	11,5	460	8,7

Примечание. * 25⁰С, относительная влажность 95%. ** В продольном направлении

Установлено, что пластифицированные растительным или ВМ-1 маслом пленочные образцы, содержащие в качестве консервантов производные α-пирона (ДГК, Na-ДГК, ДГК-εАК₃) имеют различную прочность. Прочность пленок с консервантами ДГК и ДГК-εАК₃ выше, чем у образцов с Na-ДГК. Аналогичный результат получен и для параметра жесткости пленок, при-

чем в диапазоне концентраций консерванта от 0 до 2-3 масс. % наблюдается рост модуля упругости пленок с ДГК и ДГК-εАКЭ и его снижение для пленок с Na-ДГК практически при любом содержании пластификатора (рис. 1)

При исследовании механизма влияния концентрации органического консерванта на механические характеристики пленок сопоставляли общий характер зависимости модуля упругости от содержания добавки $E-f(C)$ с динамикой изменения молекулярно-структурных параметров по данным ИК-спектров. При варьировании концентрации консерванта изменение интенсивностей колебаний связей полиметиленовой цепи ПЭ или кольца ДГК (рис. 2 кривые 1, 2) не согласуются с зависимостью $E-f(C)$ (рис. 1а, кривая 1). При сравнении характера концентрационных зависимостей жесткости пленок с ДГК и интенсивности полос поглощения гидроксильных групп консерванта (рис. 2, кривая 3) обращают на себя внимание следующие особенности. Вначале с ростом концентрации ДГК (до 2 %) наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения ОН-групп симбатно жесткости материала. Последнее может быть обусловлено упорядочением структуры ПЭ при малых концентрациях наполнителя.

При дальнейшем увеличении концентрации ДГК (от 2 до 8 %) интенсивность полос поглощения ОН-групп практически не изменяется. Вместе с тем они уширяются и сдвигаются в низкочастотную область. Это, вероятно, связано с образованием пространственной сетки водородных связей ДГК в объеме ПЭ. При дальнейшем повышении концентрации ДГК ($C > 8\%$) интенсивность полос поглощений ОН-групп в ИК-спектрах снова увеличивается, а жесткость уменьшается, что указывает на преобладание разупрочняющего эффекта при введении в композицию наполнителя в количестве, превращающем оптимальное значение.

Сравнение кривых 1 и 2-б (рис. 1а) свидетельствует о снижении жесткости материала при введении пластификатора при сохранении общего характера зависимости $E-f(C)$. Близкое расположение кривых друг к другу говорит о несущественном влиянии содержания пластификатора на прочность материала и обусловлено ранее установленными особенностями разделения фаз в системах ПЭ - пластификатор. Полученные зависимости хорошо согласуются с данными других авторов, исследовавших физико-механические характеристики пластифицированных полимерных пленок.

Снижение модуля упругости E для пленок, содержащих Na-ДГК, обусловлено нарастанием дефектности при введении дисперсного тугоплавкого наполнителя. Незначительный рост E лишь в диапазоне концентраций Na-ДГК 3 - 5 % связан со структурирующим влиянием модификатора.

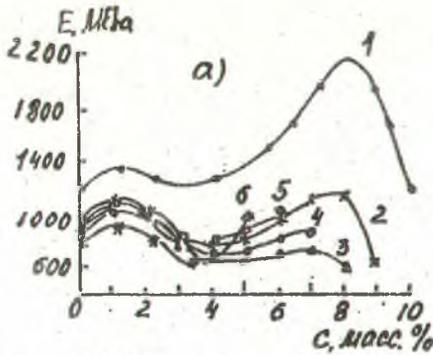


Рис.1 Зависимость модуля упругости пленок на основе ПЭВД от концентрации ДГК(а) и Na-ДГК(б) и содержания пластификатора(ВМ-1, масс.%) 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40; 6-50.

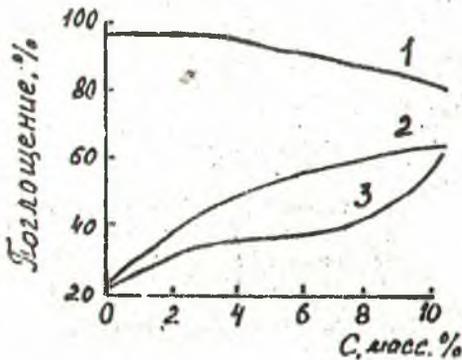
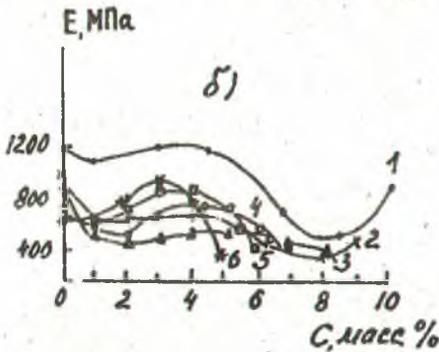


Рис.2 Концентрационная зависимость интенсивности полос поглощения функциональных групп компонентов в ИК-спектрах композиций ПЭ+ДГК: 1-углеводородная цепь ПЭ ($\delta_{\text{C-H}}$ 1475 см^{-1}) 2 - колебания кольца ДГК ($\nu \text{ C=C}$ 1670 см^{-1}) 3 - группа OH в ДГК ($\delta \text{ O-H}$ $1270-1290 \text{ см}^{-1}$)

Методом растровой электронной микроскопии установлено, что активные пленки содержат пористый полимерный слой, заполненный консервирующими добавками. Этот слой образуется в процессе формирования пленки при коагктировании застывающего расплава полимера с пластифицирующим раствором по механизму термодиффузии последнего в полимерную матрицу. Величина пористости и глубина (до 30 мкм) слоя зависят от степени совместимости полимерного связующего с пластифицирующими жидкостями и технологических режимов экструзии.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ изучено влияние различных консервантов на структуру и эксплуатационные характеристики разрабатываемых упаковочных материалов.

Опытным путем на основании требований, предъявляемых к консервирующим добавкам для пищевых продуктов, осуществлен выбор бактерицидных средств, консервантов и антиоксидантов природного и синтетического происхождения, активно тормозящих процессы микробиаальной порчи и плесневения при хранении продуктов питания.

Среди пищевых консервантов и пластификаторов ПЭ выделен ряд соединений, обладающих наилучшей совместимостью друг с другом и с полимерной основой. Такие растительные масла, как горчичное и кориандровое, могут одновременно с консервирующей функцией выполнять и роль пластификатора полимерного связующего.

Влияние типа и концентрации различных консервантов на сроки сохранности упаковываемых пищевых продуктов определяли органолептическим методом.

Установленные сроки сохранности, например, упакованного мяса согласуются с данными, полученными при исследовании динамики изменения pH на поверхности продукта. Как видно на рис. 3, начало активного развития процессов микробиаальной гнилостной порчи мясопродуктов сопровождается резким скачком pH среды в щелочную область, что создает благоприятные условия для функционирования бактерий и дальнейшей их разрушительной деятельности. Повышение pH хорошо коррелирует и с увеличением в мясе количества летучих жирных кислот. Применение буферных кислотно-основных систем типа соль-сопряженная карбоновая кислота в качестве консервирующих добавок (рис. 3, кривая Б) позволяет стабилизировать значение pH среды на первоначальном уровне в течение длительного срока хранения продукта и благоприятно влияет на его качество. Данные свидетельствуют о том, что срок хранения мяса в активных пленках возрастает в 1,5-2 раза по сравнению с упаковками из чистого ПЭ. Аналогичные результаты были получены при исследовании влияния консервантов на изменение качества рыбы холодного копчения при ее хранении в упаковке из

активных полимерных пленок.

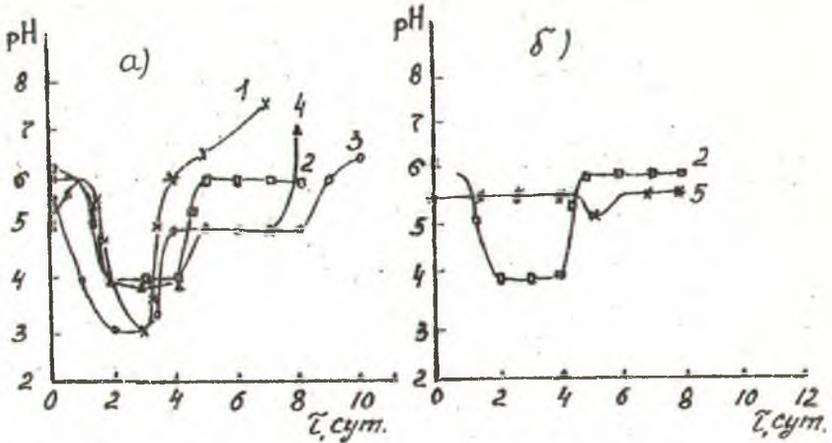


Рис.3 Зависимость pH мяса говядины от времени хранения при температуре $T=5-7^{\circ}\text{C}$ в упаковках из ПЭ пленки: а - в сравнении с исходной пленкой; б - характеристики лучших составов пленки: 1-немодифицированный ПЭ; 2-5 - ПЭ, модифицирован растворами: бензойной (2) и аскорбиновой (3) кислот, кориандровым маслом (4), смесью бензойной кислоты и бензоата аммония (5) в вазелиновом масле.

Экспериментальные исследования активных упаковок, содержащих производные α - пирона, свидетельствуют об эффективном использовании их при хранении твердых сыров и корнеплодов.

С учетом экспериментально измеренных физико-механических и защитных характеристик пленок методом симплексо-решетчатого планирования подобраны наиболее эффективные составы "консервант-пластификатор", способствующие увеличению срока сохранности упаковываемых продуктов.

Для выявления оптимального состава исследуемых композиций на треугольную диаграмму наносили изолинии предельно допустимых значений наиболее существенных для эксплуатации материала параметров. Ограниченная таким образом область соответствовала оптимальной концентрации компонентов. В качестве параметров оптимизации использовали формуемость композиций, совместимость компонентов, модуль Юнга и сохранность продукта в различных диапазонах температур. Области оптимального состава

ограничивались изолиниями допустимых значений отмеченных параметров. Использование метода симплекс-решетчатого планирования позволяет подбирать составы и конструировать материалы с заранее заданными свойствами (патент РФ 2011662).

ПЯТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию микробицидных и санитарно-гигиенических характеристик активных упаковочных пленок, содержащих пищевые консерванты.

С использованием микробных культур, обладающих протеолитической активностью (*Bacillus subtilis*, *Trichoderma viride*, *Aspergillus niger*, *Staphylococcus albus*, *Sarcina flava*) контактным методом и методом диффузии в агар выявлена значительная антимикробная активность используемых функциональных добавок, особенно модификаторов природного происхождения. Установлены сильное бактерицидное и фунгицидное действие пленок, содержащих кориандровое и горчичное масла и обнаружены антиоксидантные свойства пленок с аскорбиновой кислотой. Исследование кинетики роста микроорганизмов на поверхности пищевого продукта позволило оценить влияние активных упаковочных материалов на этот процесс. Образцы пленок приводили в контакт с суспензиями тест-микроба в питательной среде. По изменению оптической плотности суспензий во времени рассчитывали скорость роста тест-микроба в зависимости от типа консерванта, включенного в пленку. Полученные данные подтвердили способность исследуемых консервантов к ингибированию роста биокультур. Их введение в суспензию приводит к снижению скорости роста тест-микроба в 1,5 - 2 раза.

Результаты микробных тестов хорошо согласуются с натурными экспериментами. Так, путем упаковывания образцов охлажденного и дефростированного мяса свинины и говядины в полимерные пленки установлено, что сроки хранения этих продуктов при температуре 5-7°C без изменения их органолептических свойств и при соответствии микробиологических характеристик установленным требованиям увеличиваются в 1,5-2 раза при использовании активной упаковки по сравнению с инертной - из ПЭ без консервирующих добавок. Для сыров увеличение срока сохранности достигает 3-4-х кратного значения, например, от 21 до 32 суток против 8 в контрольных упаковках.

Санитарно-гигиенические исследования разрабатываемых упаковочных материалов показали отсутствие либо допустимые уровни миграции вредных веществ в модельные среды. ВелНИИСиГ выдано разрешение на использование активных упаковочных пленок в контакте с пищевыми продуктами.

В ШЕСТОЙ ГЛАВЕ приведены результаты опытно-промышленной проверки активных упаковочных материалов и рассмотрен экологический аспект их

применения. Испытания пленок с различными функциональными добавками, проведенные на Гомельском мясокомбинате, показали эффективность их использования для упаковывания мяса и мясопродуктов с целью увеличения срока их сохранности и защиты от микробной порчи и плесневения. Показана возможность утилизации разработанных материалов путем их вторичной переработки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения активных однослойных упаковочных пленок, основанная на термодиффузионном насыщении поверхностного слоя полимерной основы функциональными добавками бактерицидного и фунгицидного действия в жидкой фазе. Показано, что жидкофазный наполнитель (раствор консерванта в пластификаторе) выделяется в процессе синерезиса из пористой полимерной матрицы в упаковочное пространство, обеспечивая эффективную защиту упаковываемого продукта.

2. Разработаны активные полимерные пленки на основе ПЭ и модификаторов, обеспечивающие увеличение в 2 - 3 раза сроков хранения упакованных продуктов питания по сравнению с обычными ПЭ пленками. В качестве активных добавок предложено использовать производные α -пирона, консерванты и антиоксиданты природного происхождения (карбоновые кислоты, растительные масла, витамины). Методом симплексо-решетчатого планирования с учетом предельно допустимых значений физико-механических и требуемых защитных характеристик пленок оптимизированы составы композиций на основе ПЭ, пластификаторов и консервантов.

3. Установлено влияние производных α -пирона на структуру, физико-механические и защитные характеристики пластифицированных ПЭ пленок. Показано, что повышение прочности и жесткости пленок в 2-2,4 раза обусловлено формированием пространственной сетки водородных связей в объеме полимерной матрицы за счет образования межмолекулярных ассоциатов модификатора при его концентрации в пленке от 2 до 8 %.

4. Установлено, что активные полимерные пленки обладают микробоцидным действием, способностью тормозить процессы роста различных бактерий и плесневых грибов. С целью определения микробоцидных характеристик упаковочных пленок модифицирован метод диффузии компонентов в агар, связанный с установлением размеров зон подавления роста микроорганизмов в модельных тест-системах. Предложена методика изучения влияния содержащихся в пленках консервантов на кинетику роста тест-микроба. Эти методы основаны на использовании процесса синерезиса функциональных добавок из полимерной матрицы в питательные среды.

5. Санитарно-химическими исследованиями установлено отсутствие миграции токсичных соединений из пленок в модельные среды, что свидетельствует о физиологической безвредности упаковочных материалов и служит основанием для их использования в контакте с пищевыми продуктами. Получено разрешение БелНИСГИ и Главного санитарного управления РБ на применение активных полимерных пленок для упаковывания мяса и мясопродуктов.

6. Разработана техническая документация на изготовление полимерных упаковочных пленок, содержащих активные функциональные добавки (ТУ 88 ВССР 3535276-020-91, ТУ РБ 03535279-001-94). Осуществлена опытно-промышленная проверка разработанных пленок на Гомельском мясокомбинате

Основные результаты диссертации изложены в публикациях:

1. Ухарцева И.Ю., Неверов А.С. Фазовый анализ систем полиэтилен - маэ-лорастворимый ингибитор коррозии // Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров: Тез. докл. XIX научно-техн. конф. - Гомель, 1990. - С. 158-159.
2. Ухарцева И.Ю., Неверов А.С. Изучение свойств упаковочных пленок с добавками пищевых консервантов // Физика и механика композиционных материалов: Тез. докл. XIX научно-техн. конф. - Гомель, 1991. - С. 38.
3. Плекова Т.А., Ухарцева И.Ю. Исследование свойств упаковочных пленок с пищевыми консервантами // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Тез. докл. VI межреспубл. конф. студентов ВУЗов СССР-Казань, 1991. - С. 125.
4. Ухарцева И.Ю., Макаревич А.В., Вертячих И.М. Полимерные упаковочные материалы для защиты мясопродуктов от микробной порчи и плесневения // Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров: Тез. докл. XI научно-техн. конф. - Гомель, 1993. - С. 46.
5. Упаковочная полиэтиленовая пленка с консервирующими органическими добавками / И.Ю. Ухарцева, В.А. Гольдаде, А.С. Неверов, Л.С. Пинчук // Пищевая промышленность. - 1993: - № 10. - С. 31-32.
6. Влияние консервирующих органических добавок на свойства полимерных упаковочных пленок / В.А. Гольдаде, И.Ю. Ухарцева, А.С. Неверов, Л.С. Пинчук // Весці АН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. - 1993. - № 3. - С. 13-18.
7. Активные полимерные пленки - новые упаковочные материалы для мясоперерабатывающей промышленности / И.Ю. Ухарцева, А.В. Макаревич, В.А. Гольдаде, И.М. Вертячих // Новые материалы и технологии: Тез. докл. республ. научно-техн. конф. - Минск, 1994. - С. 102-103.

8. Антисептические свойства активных полимерных упаковочных пленок /И.Ю. Ухарцева, А.В.Макаревич, Д.А.Орехов и др.//Хранение и переработка сельхозсырья. - 1994. - № 5. - С.46-48.
9. Пат. 2011662 Российской Федерации, МКИ С08 J5/18.Пленочный материал для упаковки пищевых продуктов /В.А.Гольдаде, И.Ю.Ухарцева, А.С.Неверов, Л.С.Пинчук (РБ). - № 5034799; Заявл.30.03.92;Опубл.30.04.94; Бюл.№ 8.- 10 с.
- 10.Биохимически активные полимерные пленки для упаковывания пищевых продуктов/ И.Ю.Ухарцева, А.В.Макаревич, В.А.Гольдаде, Е.И.Паркалова// Полимерные композиты-95:Тез. докл. междунар. научно-техн. конф. - Солигорск, 1995. - С.32.
11. I. J. Ucharcewa, A. W. Makarewicz, W. A. Goldade /Materialy opakowaniowe na osnowe tworzyw termoplastycznych charakteryzujace aktywnoscia biologiczna // Postep w przetworstwie tworzyw termoplastycznych: Krajowa konferencja naukowo-techniczna, Czestochowa, 1995. - S.61-68.
12. Ухарцева И.Ю., Макаревич А.В., Гольдаде В.А. Применение полимерных упаковочных материалов в мясоперерабатывающей промышленности//Пищевая промышленность. - 1995. - № 7. - С.21-22.
13. Пат. 1105 Республики Беларусь, МКИ С08 J5/18. Пленочный материал для упаковки пищевых продуктов/В.А.Гольдаде, И.Ю.Ухарцева, А.С.Неверов, Л.С.Пинчук(РБ); Заявл. 30.03.92; Опубл. 02.03.94.
14. Решение на выдачу патента Республики Беларусь по заявке № 1846-01, МКИ С08 J 23/18, С08 J 5/18, А 23 В 4/00 от 30.03.94. Активная полимерная упаковочная пленка/А.В.Макаревич, И.Ю.Ухарцева, В.А.Гольдаде и др.
15. Самораагагающиеся полимерные упаковочные материалы/А.В.Макаревич, И.Ю.Ухарцева, В.А.Гольдаде, Л.С.Пинчук//Пластические массы. - 1995. - № 6. - С.43-45.
16. Активные полимерные пленки для упаковывания мясopодуKтов/А.В.Макаревич, И.Ю.Ухарцева, В.А.Гольдаде, Е.И.Паркалова//Пластические массы. - 1996. - № 1. - С.

Орехов

РЭЗЮМЕ

Ухарцава Ірына Юр'еўна

Распрацоўка тэхналогіі і саставаў актыўных
палімерных пленак для упакавання харчовых
прадуктаў

Поліалефіны, пленкі, тэхналогія, пластыфікатары, дабаўкі, сумяшчальнасць, перапрацоўка, саставы, актыўнасць, харчовыя прадукты, аберагальнасць.

Аб'ект даследавання - пленачныя матэрыялы на аснове поліалефінаў.

Мэта работы - распрацаваць тэхналогію атрымання і саставы актыўных упаковачных пленачных матэрыялаў на аснове поліалефінаў, мадыфікаваных функцыянальнымі дабаўкамі прыроднага і сінтэтычнага паходжання. Пленкі прызначаны для аховы харчовых прадуктаў ад мікрабіяльнага павяжэння і акіслення.

Даследавана сумяшчальнасць функцыянальных дабавак в пластыфікатарам і абодвух гэтых рэчываў в палімернай матрыцы. Ацэнена тэрмічная стабільнасць і тэрмахімічная сумяшчальнасць інгрэдыентаў пленак пры тасавальна да умоў іх перапрацоўкі на экструзійным абсталяванні. Распрацавана тэхналогія атрымання актыўных аднаслойных упаковачных пленак, заснаваная на тэрмадыфузіўным насычэнні палімернай асновы вадкафазнымі бактэрыцыднымі і фунгіцыднымі саставамі. Прапануемы спосаб забяспечвае мяккі тэмпературны рэжым мадыфікавання палімернай матрыцы, што дазваляе пазбегнуць тэрмадэструкцыі кампанентаў і забяспечвае скарачэнне матэрыяльных і вытворчых страт. Аптымізаваны саставы кампазіцый і даследаваны структура, фізіка-механічныя і ахоўныя характарыстыкі упаковачных матэрыялаў. Знойдзена, што выкарыстанне такіх пленак замест звычайных падштыленых павязлічвае тэрміны захавання харчовых прадуктаў у 2-3 разы. Выяўлена высокая мікрабцыдная актыўнасць матэрыялаў. Актыўныя палімерныя пленкі вытрымалі выпрабаванне на прадпрыемствах мясаперапрацоўчай галіны і распрацавана НТД, рэгламентуемая іх выкарыстанне.

РЕЗЮМЕ

Ухарцева Ирина Юрьевна

Разработка технологии и составов активных полимерных пленок для упаковывания пищевых продуктов.

Полиолефины, пленки, технология, пластификаторы, добавки, совместимость, переработка, составы, активность, пищевые продукты, сохранность.

Объект исследования - пленочные материалы на основе полиолефинов.

Цель работы - разработать технологию получения и составы активных пленочных материалов на основе полиолефинов, модифицированных функциональными добавками природного и синтетического происхождения. Пленки предназначены для защиты пищевых продуктов от микробной порчи и окисления.

Исследована совместимость функциональных добавок с пластификатором и обих этих веществ с полимерной матрицей. Оценена термическая стабильность и термохимическая совместимость ингредиентов пленок применительно к условиям их переработки на экструзионном оборудовании.

Разработана технология получения активных однослойных упаковочных пленок, основанная на термодиффузионном насыщении полимерной основы жидкофазными бактерицидными и фунгицидными составами. Предлагаемый способ обеспечивает мягкий температурный режим модифицирования полимерной матрицы, что позволяет избежать термодеструкцию компонентов, обеспечивает сокращение материальных и производственных затрат. Оптимизированы составы композиций и исследованы структура, физико-механические и защитные характеристики упаковочных материалов. Установлено, что использование таких пленок вместо обычных полиэтиленовых увеличивает сроки сохранности пищевых продуктов в 2-3 раза. Выявлена высокая микробицидная активность материалов.

Активные полимерные пленки прошли апробацию на предприятиях мясоперерабатывающей отрасли и разработана НТД, регламентирующая их применение.

SUMMARY

UKHARTSEVA IRENA YURIEVNA

Development technology and compositions
of active polymeric films for food packaging

Polyolefins, films, technology, plasticizer, additives, compatibility, process, compositions, activity, food products, preservation.

Investigation objects are film materials based on polyolefins.

The aim of the work is to design manufacturing technology and compositions of active packaging films. The active film materials are based on polyolefins and contain natural and synthetic food preservative additives which are introduced into polymeric matrix to prolong the packaged food products period of storage. Compatibility of additives with plasticizers and polymeric matrix was investigated. The thermal stability and thermochemical compatibility of films ingredients for extrusion technology were evaluated.

The films are produced by extrusion of polyethylene (PE) accompanied by thermodiffusion saturation of the polymeric matrix during blowing up with solution of bactericide and fungicide additives in plasticizing liquid. This method provides for mild temperature regime of polymeric matrix modification. It is also cost-saving. Compositions were optimized. The structure, physical and mechanical properties were investigated. It was revealed that the shelf life of food products packaged in active PE films increases 2 - 3 times in comparison to packaging in inactive PE films. The high antimicrobial activity of the materials was observed.

The active packaging films were tested at meat processing plants

Подписано в печать 27. 05. 96 г. Формат бумаги 60x84 ¹/₁₆;
Бумага писчая № 1. Печ. Лист. 1. Зак. 1305. Тир 100

Ротапринт типографии БелГУТа, 246022, г. Гомель, ул. Кирова, 34