

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОНАПОЛНЕННОЙ ПЛЕНКИ ДЛЯ УПАКОВКИ МОЛОЧНОЙ ПРОДУКЦИИ

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

Дмитрий Михайлович Мьяленко, канд. техн. наук, заведующий лабораторией технологий упаковки

E-mail: d_myalenko@vniimi.org

Ольга Борисовна Федотова, д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник

E-mail: o_fedotova@vniimi.org

Сергей Сергеевич Сиротин, аспирант

E-mail: sss@ecoleandubna.ru

Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности, г. Москва

Одним из перспективных направлений развития и совершенствования упаковки для молочной продукции является разработка высоконаполненных упаковочных материалов, которые позволяют обеспечить не только требуемый комплекс безопасности, качества, эксплуатационной стабильности, но и перерабатываемость на существующем фасовочно-упаковочном оборудовании. Среди многообразия наполнителей не пропадает интерес к неорганическим химическим соединениям, в частности, минералу карбонату кальция. Анализ проблемы показывает, что, несмотря на существование определенных минералонаполненных полимерных композиций, данные об особенностях формирования их структуры и свойств практически отсутствуют. Процесс получения упаковочного материала с требуемыми характеристиками определяется: свойствами и состоянием используемых сырьевых составляющих, в конкретном случае – полимерной основы (связующего) и минерального наполнителя; степени измельчения этого наполнителя; технологии совмещения в расплаве при экструзии и обеспечением требуемой дисперсности наполнителя в массе в условиях неопределенности. Изучение микроструктуры образцов полиэтиленовой пленки и ее изменения в зависимости от концентрации наполнителя позволяет оценить уровень дисперсности карбоната кальция в полимере и получить объяснение изменению физико-механических показателей образцов наполненных пленок. В серии предыдущих исследований была выбрана пленка полиэтиленовая наполненная CaCO_3 с концентрацией от 20 до 70 %. В качестве дополнительного модифицирующего компонента, обладающего антиоксидантными свойствами, использован дигидрокверцетин в концентрации 0,5 и 1,0 %. Визуально образцы пленки однородны. Исследование микроструктуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) показало относительно равномерное распределение частиц наполнителя (50 мас.%) по массе. При этом в результате рентгеновской спектроскопии образцов с 70 мас.% наполнителя выявлено довольно рыхлое и неравномерное распределение частиц в структуре материала. На микрофотографиях обнаружены кристаллические частицы дигидрокверцетина, диффундирующие на поверхность упаковочного материала.

Ключевые слова: пленка, упаковочный материал, молочные продукты, минеральный наполнитель, карбонат кальция, дигидрокверцетин, структурные изменения

Для цитирования: Мьяленко, Д. М. Исследование микроструктуры высоконаполненной пленки для упаковки молочной продукции / Д. М. Мьяленко, О. Б. Федотова, С. С. Сиротин // Молочная промышленность. 2024. № 6. С. 8–12. <https://doi.org/10.21603/1019-8946-2024-6-19>

ВВЕДЕНИЕ

К упаковочным материалам для молочной продукции предъявляются самые разнообразные требования, которые обусловлены рядом факторов, основными из которых являются природа самого продукта, потенциальные сроки его годности [1–3], а также особенности фасовочно-упаковочной техники, используемой для упаковывания, либо розлива [4].

Одним из направлений совершенствования упаковки для молочной продукции является создание высоконаполненных полимерных пленок. Этот процесс технологически непросто реализуем, поскольку на формирование качественных и безопасных упаковочных материалов оказывает влияние значительное коли-

чество факторов. Анализ проблемы показывает, что, несмотря на существование определенных минералонаполненных полимерных композиций, данные об особенностях формирования их структуры и свойств практически отсутствуют. Процесс получения упаковочного материала с требуемыми характеристиками определяется: свойствами и состоянием используемых сырьевых составляющих, в конкретном случае – полимерной основы (связующего) и минерального наполнителя; степенью измельчения этого наполнителя; технологией совмещения в расплаве при экструзии и обеспечением требуемой дисперсности наполнителя в массе в условиях неопределенности¹ [5]. На свойства конечного полимерного материала могут влиять размер и форма частиц наполнителя из карбоната кальция [6].

¹Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие / М. Л. Кербер [и др]. – СПб.: Профессия, 2008. – 557 с.

Очевидно, что стремление получить наиболее выраженный эффект от модификации упаковочных материалов, в частности, улучшение их светонепроницаемости, физико-механических характеристик и прочее, при высоком процентном содержании наполнителя, может, напротив, привести к нарушению целостности упаковки, потере ее прочности, вплоть до «выкрашивания» частиц минерала. Авторы² [4, 7] считают, что для систем на основе полиолефинов, наполненных минеральными наполнителями, основным является адсорбционное взаимодействие. Решающее значение в свойствах наполненных полимеров имеют процессы взаимодействия наполнителя с полимером на границе раздела. Они зависят от дисперсности наполнителя и его распределения в массе полимера. Исследованиями [8] установлено, что степень диспергирования минерального наполнителя в полимере не определяется ее исходной величиной, а зависит от природы композиции.

Известно, что под действием света в молоке и молочных продуктах могут проходить различные биохимические реакции, изменяющие их вкус и запах. Для светозащиты в состав упаковочных материалов целесообразно вводить минеральные наполнители. В отличие от органических веществ, они не вступают в реакции при воздействии света и не меняют свойства упаковки. Предпочтительно, чтобы наружный слой упаковочного материала имел белый цвет, так как белая поверхность максимально отражает солнечные лучи, предохраняет продукт от нагревания и обеспечивает эстетичность упаковки. Наиболее распространенным наполнителем является диоксид титана. Использование карбоната кальция известно, но не до конца изучено, особенно в составе композиций наполнителей.

Если особенности создания высоконаполненных полиолефиновых материалов, хотя бы частично, но изучены [9, 10, 5, 7, 11], то разработка упаковочных объектов с антиоксидантными модификаторами является абсолютно новым направлением. Данное исследование является одним из этапов создания «активной упаковки»³ [12]. Методология создания материалов с антимикробными и антиоксидантными свойствами базируется на совмещении базового полимера с модифицирующими добавками в расплаве при их высокотемпературной переработке [4, 12, 13, 14].

В перспективе такие материалы могут быть использованы для минимизации окислительных процессов на поверхности, например, упакованного сливочного масла и спредов, а также для других молочных продуктов, подверженных окислению при хранении.

Учитывая вышеизложенное, изучение структуры, в частности микроструктурных особенностей высоконаполненных полимерных упаковочных пленок, в том числе с антиоксидантным модификатором, является актуальной проблемой.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны образцы пленки полиэтиленовой наполненной карбонатом кальция с концентрацией 50 и 70 мас.% и 0,5–1,0 % дигидрокверцетина, являющимся антиоксидантом природного происхождения [15–17]. Образцы пленки получали на лабораторном экструдере модели SJ-28 из полиэтилена высокого давления марки 15803-20 по ГОСТ 16337-2022, высшего сорта, производства ПАО «СИБУР Холдинг». Показатель текучести расплава 0,917–0,921 г/10 мин.

Карбонат кальция, используемый в качестве наполнителя, произведен компанией «Будь-Эко» в Белгородской области, Россия.

Дигидрокверцетин представляет собой порошок бледно-желтого (кремового) цвета, горьковатый на вкус, с древесным запахом и массовой долей влаги – до 10 %. Температура его плавления – 234–236 °С.

Для лучшего смешивания применяли технологический прием предварительного изготовления суперконцентрата композиции с дальнейшим механическим смешиванием его с полиэтиленовой основой.

Оценку внешнего вида, структурных изменений и элементного состава высоконаполненных образцов полиэтиленовой пленки проводили с использованием растрового электронного микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия) и детектора для МРСА с дисперсией по энергии – X-Act (Oxford Instruments, Великобритания). Перед исследованием образцы покрывали слоем платины толщиной ~ 20 нм.

²Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы...

³Федотова, О. Б. О новых разработках в области «активной» упаковки / О. Б. Федотова, Д. М. Мяленко // Мясные технологии. 2017. №. 3. С. 43–45.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка внешнего вида образцов показала отсутствие видимых дефектов, непролагов и трещин. Цвет пленки белый, равномерный по ширине образца.

Для оценки поверхности высоконаполненных материалов были проведены микроструктурные исследования. Результаты исследований поверхности пленки полиэтиленовой с CaCO_3 в концентрации 70,0 % в виде фотографий, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), представлены на рисунке 1.

Анализ изображений, представленных на рисунке 1, показал, что образец полимера, модифицированный CaCO_3 в концентрации 50,0 %, представляет собой экструзионную пленку с достаточно равномерным распределением частиц неорганического наполнителя по всей массе. При увеличении кратности изображения на поверхности заметны микрочастицы посторонних включений и неглубокие микротрещины и углубления. Это может быть связано с выпадением частиц CaCO_3 из основной массы полимера. При увеличении кратности изображений визуально не выявлено увеличений количества трещин, проколов и углублений, однако нами обнаружены крупные зоны скопле-

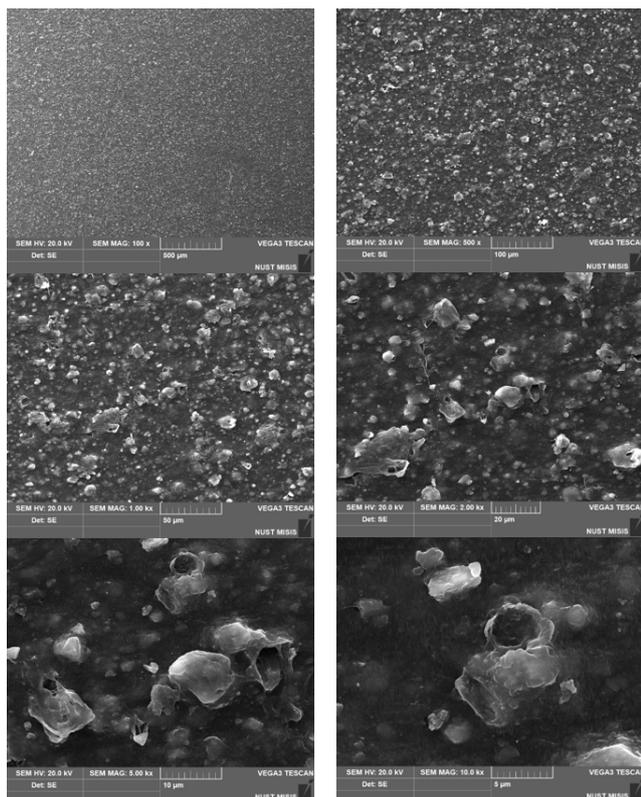


Рисунок 1. Снимки поверхности пленки из полиэтилена высокого давления, модифицированной CaCO_3 50,0 %, с различным увеличением

ния минерального наполнителя, который находится между макромолекулами полиэтилена, заполняя пустоты. Данный эффект, вероятнее всего, оказывает влияние на существенное уменьшение одного из физико-механических показателей – относительного удлинения при разрыве образцов пленки с высоким содержанием минерального наполнителя [18].

Для оценки структурных особенностей материала была использована энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX). На рисунке 2 представлены данные по исследованным образцам. Анализ показал, что в состав упаковочного материала на основе полиэтилена, модифицированного CaCO_3 в концентрации 70,0 %, входят 16–36 % углерода, 26–55 % кислорода и 14–33 % кальция в зависимости от точки снятия спектра с поверхности материала. Дисперсное распределение частиц свидетельствует о довольно рыхлом и неравномерном распределении частиц в структуре материала. Полученные данные являются основанием для отказа от использования такой высокой концентрации наполнителя при производстве материала.

На рисунках 3 и 4 приведены микроснимки поверхности образцов пленок, наполненных композицией 20 % CaCO_3 и дигидрохверцетина в различных концентрациях.

Из представленных на рисунке 3 микроснимков поверхности высоконаполненной пленки полиэтиленовой с содержанием карбоната кальция 20,0 % и антиоксидантной добавки дигидрохверцетина 0,5 и 1,0 % видно, что на поверхности отсутствуют видимые сколы надрывы и трещины, что свидетельствует о достаточно хорошей равномерности перемешивания частиц в расплаве полимерной матрицы. При сравнении полученных снимков со снимками поверхности пленки без внесения дигидрохверцетина отмечено присутствие большого количества мелких частиц кристаллической формы. Это частицы дигидрохверцетина, которые из-за своей высокой молекулярной массы диффундируют из массы полимера на его поверхность.

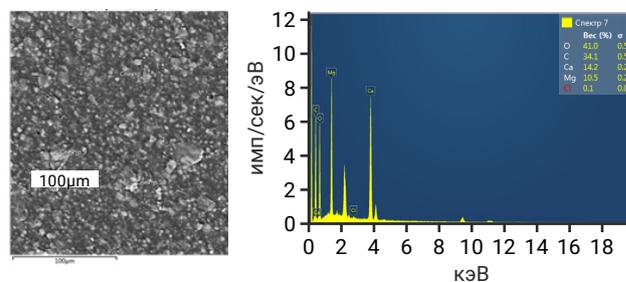


Рисунок 2. Результаты EDX исследования образцов пленки полиэтиленовой наполненной 70,0 % CaCO_3

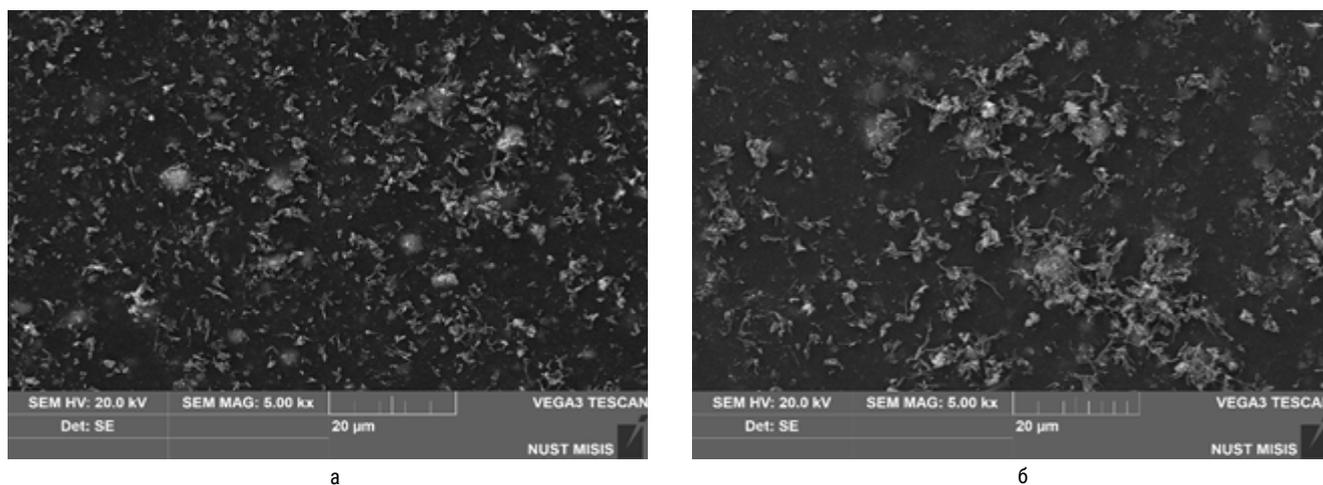


Рисунок 3. Снимки поверхности пленки из полиэтилена высокого давления, модифицированной:
а) 20 % CaCO_3 + 0,5 % дигидрохверцетина; б) 20 % CaCO_3 + 1,0 % дигидрохверцетина

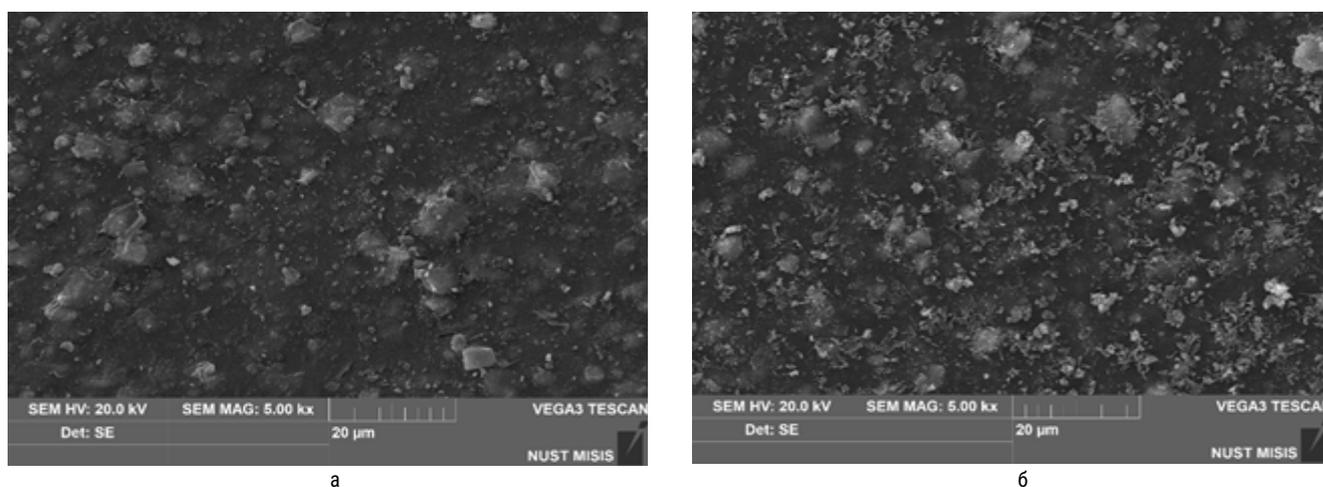


Рисунок 4. Снимки поверхности пленки из полиэтилена высокого давления, модифицированной:
а) 40 % CaCO_3 + 0,5 % дигидрохверцетина; б) 40 % CaCO_3 + 1,0 % дигидрохверцетина

Из представленных на рисунке 4 микроснимков поверхности высоконаполненной пленки полиэтиленовой с содержанием карбоната кальция 40,0 % и антиоксидантной добавки дигидрохверцетина 0,5 и 1,0 % видно, что на поверхности также отсутствуют видимые сколы, надрывы и трещины, однако, в отличие от пленки с содержанием CaCO_3 20,0 %, количество мелких частиц антиоксиданта на поверхности заметно меньше. Это может быть связано с большей глубиной наполнения полимерной основы карбонатом кальция, который может препятствовать диффузии частиц дигидрохверцетина на поверхность пленки. Это интересный эффект, требующий дальнейшего изучения.

Анализ снимков поверхности высоконаполненных пленок с антиоксидантной добавкой показал визуальное присутствие частиц дигидрохверцетина

на поверхности пленок, что, в свою очередь, может оказать высокий антиоксидантный эффект на поверхности контакта пленки с молочной продукцией.

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что изучение микроструктуры высоконаполненных пленок эффективно осуществлять альтернативными методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Увеличение концентрации наполнителя приводит к образованию довольно рыхлого и неравномерного распределения частиц в структуре материала. При сравнении снимков поверхности пленки без и с внесением дигидрохверцетина следует отме-

тительное присутствие большого количества мелких частиц кристаллической формы. Это частицы дигидрокверцетина, которые из-за своей высокой молекулярной массы диффундируют из массы полимера на его поверхность, потенциально обеспечивая ее «активность». Увеличение содержания карбоната кальция в массе материала препятствует диффузии частиц дигидрокверцетина на поверхность

упаковочной пленки. Наличие комплекса наполнителей обеспечивают как высокие защитные свойства, так и антиоксидантную направленность «активной» упаковки, которая способна «тормозить» процесс окисления жира в продукте при его хранении. Это является актуальным не только для молочной продукции, но и для других пищевых продуктов с повышенным содержанием жира. ■

MICROSTRUCTURE OF HIGH-BARRIER FILM FOR DAIRY PACKAGING

Dmitry M. Myalenko, Olga B. Fedotova, Sergey S. Sirotnin

All-Russian Dairy Research Institute, Moscow

ORIGINAL ARTICLE

High-filled, or high-barrier packaging materials are a promising direction of dairy packaging. These films provide safety, quality, and operational stability. In addition, they require no sophisticated equipment for recycling. Mineral calcium carbonate remains the most popular inorganic chemical filler. However, mineral-filled polymer compositions are understudied from the perspective of their structure and properties. These properties depend on the polymer base (binder), the mineral filler, its grinding, the technology of combining in the melt during extrusion, the dispersion of the filler in uncertain environment, etc. By studying the effect of filler concentration on the microstructure of polyethylene film samples, one can assess the dispersion of calcium carbonate in the polymer to reveal the processes behind the changes in the physical and mechanical properties of films. A series of previous studies featured a polyethylene film filled with 20–70% calcium carbonate. In this research, dihydroquercetin in concentrations of 0.5 and 1.0% served as an additional modifying component with antioxidant properties. The film samples were visually homogeneous. The method of scanning electron microscopy indicates a relatively uniform distribution of filler particles (50 wt%). The samples with 70 wt% showed a rather loose and uneven distribution of particles under the X-ray spectroscopy. The micrographs revealed crystalline particles of dihydroquercetin diffusing onto the surface of the packaging material.

Keywords: film, packaging material, dairy products, mineral filler, calcium carbonate, dihydroquercetin, structural changes

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зобкова, З. С. Пороки молока и молочных продуктов / З. С. Зобкова. – Москва : [б. и.], 2006. – 99 с.
2. Хуршудян, С. А. Качество и безопасность пищевых продуктов. Трансформация понятий / С. А. Хуршудян, Н. С. Пряничникова, А. Е. Рябова // Пищевая промышленность. 2022. № 3. С. 8–10. <https://doi.org/10.52653/PPI.2022.3.3.001>; <https://elibrary.ru/htckfl>
3. Юрова, Е. А. Оценка качества и хранимоспособности молочных продуктов функциональной направленности / Е. А. Юрова, С. А. Фильчакова // Переработка молока. 2019. № 10(240). С. 6–11. <https://doi.org/10.33465/2222-5455-2019-10-6-10>; <https://elibrary.ru/ztvzsz>
4. Хатко, З. Н. Полимерные композиции для пленок пищевого назначения (обзор) / З. Н. Хатко, А. А. Ашинова // Новые технологии. 2016. № 1. С. 30–34. <https://elibrary.ru/vvtxcn>
5. Ершова, О. В. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / О. В. Ершова, С. К. Ивановский, Л. В. Чупрова, А. Н. Бахаева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 4-1. С. 14–18. <https://elibrary.ru/tznzjd>
6. Khalaf, M. N. Mechanical properties of filled high density polyethylene / M. N. Khalaf // Journal of Saudi chemical society. 2015. Vol. 19(1). P. 88–91. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.12.024>
7. Мельниченко, М. А. Влияние состава наполнителей на свойства полимерных композиционных материалов / М. А. Мельниченко, О. В. Ершова, Л. В. Чупрова // Молодой ученый. 2015. № 16(96). С. 199–202. <https://elibrary.ru/ujlnin>
8. Колосова, А. С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / А. С. Колосова, М. К. Сокольская, И. А. Виткалова [и др.] // Фундаментальные исследования. 2017. № 10-3. С. 459–465. <https://elibrary.ru/zrramr>
9. Мяленко, Д. М. Исследования изменения физико-механических характеристик полимерных пленочных материалов на основе полиэтилена, наполненных CaCO₃, при воздействии ультрафиолетового излучения / Д. М. Мяленко, П. Г. Михайленко // Хранение и переработка сельхозсырья. 2021. № 1. С. 30–37. <https://doi.org/10.36107/spfr.2021.186>; <https://elibrary.ru/sejlmj>
10. Тимошков, П. Н. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения / П. Н. Тимошков, Д. И. Коган // Труды ВИАМ. 2013. № 4. С. 7. <https://elibrary.ru/qcderg>
11. Выдрин, Т. С. Свойства древесно-полимерных композитов на основе аграрных отходов и активатора разложения / Т. С. Выдрин, А. В. Артемов, А. Е. Шкуро [и др.] // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23, № 10. С. 25–29. <https://elibrary.ru/jijjvf>
12. Федотова, О. Б. Нетрадиционный подход к обеззараживанию пищевой упаковки / О. Б. Федотова, Д. М. Мяленко // Молочная промышленность. 2016. № 1. С. 25–27. <https://elibrary.ru/vlmai>
13. Родионов, Д. А. Умная упаковка / Д. А. Родионов, И. В. Суворина, П. В. Makeev [и др.] // Молодой ученый. 2016. № 2(106). С. 1066–1069. <https://elibrary.ru/vicaiz>
14. Мжачих, Е. И. Модификация полимеров в производстве тароупаковочных материалов: монография / Е. И. Мжачих, В. Н. Иванова, Л. А. Сухарева [и др.]. – М.: Дели принт, 2009. – 494 с.
15. Орлова, С. В. К вопросам биодоступности и безопасности дигидрокверцетина (обзор) / С. В. Орлова, В. В. Татаринев, Е. А. Никитина [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. 2021. Т. 55, № 11. С. 3–8. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-11-3-8>; <https://elibrary.ru/evxvft>
16. Селиванова, И. А. Инженерия кристаллов дигидрокверцетина / И. А. Селиванова, П. П. Терехов // Химико-фармацевтический журнал. 2019. Т. 53, № 11. С. 53–57. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2019-53-11-53-57>; <https://elibrary.ru/lqscxs>
17. Фомичев, Ю. П. Дигидрокверцетин и арабиногалактан-природные биорегуляторы в жизнедеятельности человека и животных, применение в сельском хозяйстве и пищевой промышленности / Ю. П. Фомичев, Л. А. Никанова, В. И. Дорожкин – М.: ИД «Научная библиотека», 2017. – 702 с.
18. Awan, M. O. Development of HDPE composites with improved mechanical properties using calcium carbonate and NanoClay / M. O. Awan [et al.] // Physica B: Condensed Matter. 2021. Vol. 606. 412568. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412568>