

На правах рукописи

Сиротин Сергей Сергеевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫСОКОНАПОЛНЕННОГО
УПАКОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА С АНТИОКСИДАНТНЫМИ
СВОЙСТВАМИ ДЛЯ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

4.3.3. – Пищевые системы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МОСКВА – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном научном учреждении «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» (ФГАНУ «ВНИМИ»)

**Научный
руководитель:**

Мяленко Дмитрий Михайлович
доктор технических наук

**Официальные
оппоненты:**

Кириш Ирина Анатольевна
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой «Промышленный дизайн, технология
упаковки и экспертиза», ФГБОУ ВО «Российский
биотехнологический университет (Росбиотех)»

Васильев Илья Юрьевич

кандидат технических наук, доцент кафедры
Инновационных материалов принтмедиаиндустрии,
ФГАОУ ВО «Московский политехнический
университет»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Кемеровский государственный университет»

Защита состоится «16» апреля 2026 г. в 12 часов 00 минут на заседании совета по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук 24.1.515.01 при ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» по адресу 115093, г. Москва, ул. Люсиновская, д. 35, к.7, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности». Полный текст диссертации размещен в сети Интернет на официальном сайте ФГАНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» <http://www.vnimi.org>.

Автореферат разослан «__» _____ 2026 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Т.С. Бычкова

Актуальность работы.

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

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

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

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

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

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

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

Цель и задачи.

Цель работы:

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

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Провести анализ научно-технической информации в части существующих модифицирующих компонентов и требований к ним с потенциальной возможностью применения в пищевой промышленности.
2. Разработать синтетические полимерные материалы на основе полиолефинов, модифицированных карбонатом кальция (CaCO_3) и дигидрокверцетином (ДКВ) с использованием методологии совмещения в расплаве.
3. Исследовать физико-механические характеристики, модифицированных ПЭВД и ПЭНД пленок и изучить изменение микроструктуры и спектральных характеристик разработанных образцов.
4. Провести исследования санитарно-химической безопасности разработанных модифицированных антиоксидантных пленок, в том числе в условиях моделирования.
5. Изучить особенности хранения молочной продукции в разработанных упаковочных материалах, и определить их потенциальную применимость в качестве альтернативы традиционно применяемым упаковочным материалам.
6. Разработать документы в области стандартизации и провести апробацию новых полимерных материалов.

Научная новизна.

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

Получены закономерности морфологических изменений модифицированных полиэтиленовых пленок в зависимости от уровня наполнения карбонатом кальция (CaCO_3) и дигидрокверцетином (ДКВ).

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

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

Разработан универсальный алгоритм получения упаковочных систем для молочной продукции на основе полиэтилена CaCO_3 .

Теоретическая и практическая значимость. Осуществлено развитие научно-технологических подходов в области создания и изучения полимерных материалов на основе ПЭВД, ПЭНД, CaCO_3 и ДКВ для молочной продукции.

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

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

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

Методология и методы исследования.

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

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

Положения, выносимые на защиту.

1. Научно-технологические подходы к созданию модифицированных синтетических материалов на основе ПЭНД и ПЭВД для молочной продукции.
2. Закономерности морфологических изменений модифицированных синтетических полимеров на основе ПЭНД и ПЭВД в зависимости от степени наполнения CaCO_3 и ДКВ.
3. Зависимости физико-механических изменений модифицированных синтетических полимеров на основе ПЭНД и ПЭВД в зависимости от степени наполнения CaCO_3 и ДКВ.
4. Закономерности изменения качества молочной продукции и пищевых моделей при хранении в модифицированной антиоксидантной пленке.
5. Совокупность результатов анализа по оценке качества и безопасности, разработанных материалов на основе ПЭНД и ПЭВД модифицированного CaCO_3 и ДКВ в различных концентрациях для молочной и пищевой продукции.
6. Универсальный алгоритм получения модифицированных упаковочных систем для молочной продукции на основе полиолефинов CaCO_3 и ДКВ.

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

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

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

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

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных литературных источников (162 наименований) и пяти приложений. Основной текст изложен на 130 страницах, содержит 21 таблицу, 39 рисунков и 5 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, аргументирована научная новизна, сформулирована цель и поставлены задачи, показана практическая значимость, представлены методологические основы работы, достоверность и уровень апробации, сформулированы научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе освещены классификация, свойства основных органических и неорганических модификаторов, потенциально пригодных к использованию в качестве функциональных компонентов для синтетической полимерной основы. Проведен обзор рынка наполненных упаковочных материалов и определены базовые требования к модифицированным пленкам в соответствии с требованиями нормативной и технической документации.

Рассмотрена перспективность использования высоконаполненных упаковочных материалов при создании потребительской упаковки для ряда молочных и пищевых продуктов, обладающих твердообразной текстурой. Определены перспективные направления создания пленок с антиоксидантными добавками. Проанализированы требования к качеству и безопасности наполненных полимерных пленок, так как их модификация, одновременно с приданием им дополнительных свойств, также может привести к негативному влиянию на пищевую продукцию при хранении. На основании проведенного литературного поиска в качестве перспективных

наполнителей для полиэтиленовых пленок были выбраны CaCO_3 , а в качестве функционального антиоксидантного компонента ДКВ. Проведенный анализ опубликованных работ отечественных и зарубежных исследователей позволили сформулировать цель диссертационной работы и задачи, требуемые для ее реализации.

Во второй главе представлены методология, объекты и методы исследований. Схема организации проведения экспериментальных работ представлена на Рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема проведения исследований

Объекты исследований:

ДКВ; пленка из полиэтилена низкой плотности (ПЭВД) марки 15803-020 по ГОСТ 16337-2022; Пленка ПЭВД, модифицированная CaCO_3 с концентрацией 20,0%, 40,0%, 50,0% и 70,0% и ДКВ с концентрацией 0,5 % и 1,0%; Пленка ПЭНД марки 276-73 по ГОСТ 16338-85, Пленка ПЭНД, модифицированная CaCO_3 с концентрацией 20,0%, 40,0%, 50,0% и 70,0% и ДКВ с концентрацией 0,5 % и 1,0%.

Методы исследований:

Определение прочности при разрыве (δ), относительного удлинения при разрыве (ϵ), и прочности сварных соединений проводили по ГОСТ 14236-81 и ГОСТ 12302-2013 на универсальной испытательной машине Shimadzu EZ-LX (с максимальной мощностью установленного детектора силы 2 кН, длиной хода траверсы 920 мм) с использованием профессионального программного обеспечения «TRAPEZIUM X».

Для определения краевого угла смачивания был применен метод растекающейся капли, который рассчитывается как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости и поверхности твердого тела.

Санитарно-химические исследования проводили в соответствии с ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» на трех модельных средах: раствор молочной кислоты 3,0%; раствор молочной кислоты 0,3% и дистиллированная вода, на хроматографическом оборудовании с применением программного комплекса Netchom 2.1.

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

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

Оценку структуры поверхности разработанных опытных образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе Vega 3 (Tescan, Чехия) и детекторе для МРСА с дисперсией по энергии – X-Act (Oxford Instruments, Великобритания).

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

Анализ поверхности (АСМ) проводили с использованием микроконсольной системы «NtegraPrima» (NT-MDT, Россия), в полуконтактном режиме, с заданием основных параметров в соответствии с выбранной конфигурацией (амплитуда выходного сигнала, коэффициент усиления цепи, частота пьезодрайвера, коэффициент усиления входного детектора). Используемый кантилевер "CSG01" (размер – 3,4x1,6x0,3 мм, радиус кончика иглы 10 нм, жесткость 0,03 Н/м).

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

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

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

Методы контроля показателей хранимоспособности упакованных продуктов применены в соответствии с требованиями нормативной документации (ГОСТ 32261) и ТР ТС 033/2013 «О безопасности молока и молочной продукции».

Третья глава посвящена изучению физико-механических, структурно-механических, органолептических и микробиологических свойств полимерной упаковки на основе полиэтилена и модифицирующих компонентов на основе CaCO_3 и ДКВ. Приведены результаты исследования сохранности молочной продукции, упакованной в разработанные модифицированные материалы.

На первом этапе были проведены физико-механические исследования модифицированных CaCO_3 пленок на основе ПЭНД и ПЭВД. Результаты представлены на Рисунке 2.

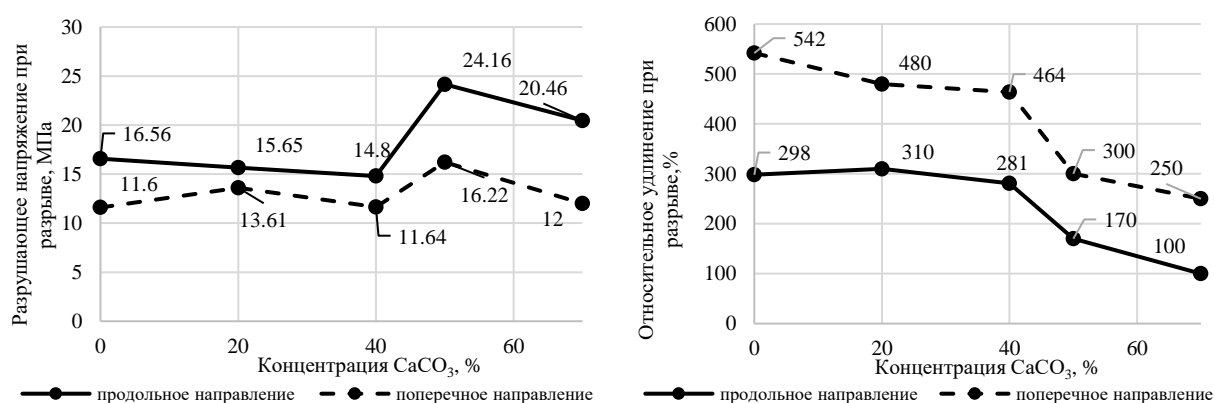


Рисунок 2 – Характер изменения σ и ϵ при разрыве в продольном и поперечном направлении ПЭВД пленки, наполненной CaCO_3

Полученные результаты свидетельствуют о незначительном изменении разрушающего напряжения при разрыве полиэтиленовой пленки, наполненной CaCO_3 с концентрацией наполнителя до 40%. У образцов с наполнением свыше 50,0% наблюдается увеличение разрушающего

напряжения при разрыве в продольном и поперечном направлении на 45,9% и 39,8% соответственно. Относительное удлинение при разрыве образцов меняется более интенсивно. При наполнении пленки 70% минеральным компонентом CaCO_3 в продольном и поперечном направлении наблюдается падение показателя на 66,4% и 53,9% соответственно. Это может объясняться тем фактом, что введение низкомолекулярного неорганического наполнителя влияет на структуру полимерной основы материала и ослабляет межмолекулярные связи полимера.

По результатам исследования было выявлено существенное уменьшение прочностных показателей после введения более 50% наполнителя. Дальнейшие исследования в работе проводили с введением минерального наполнителя не более 40,0% включительно. Полученные результаты представлены на Рисунках 3 – 4.

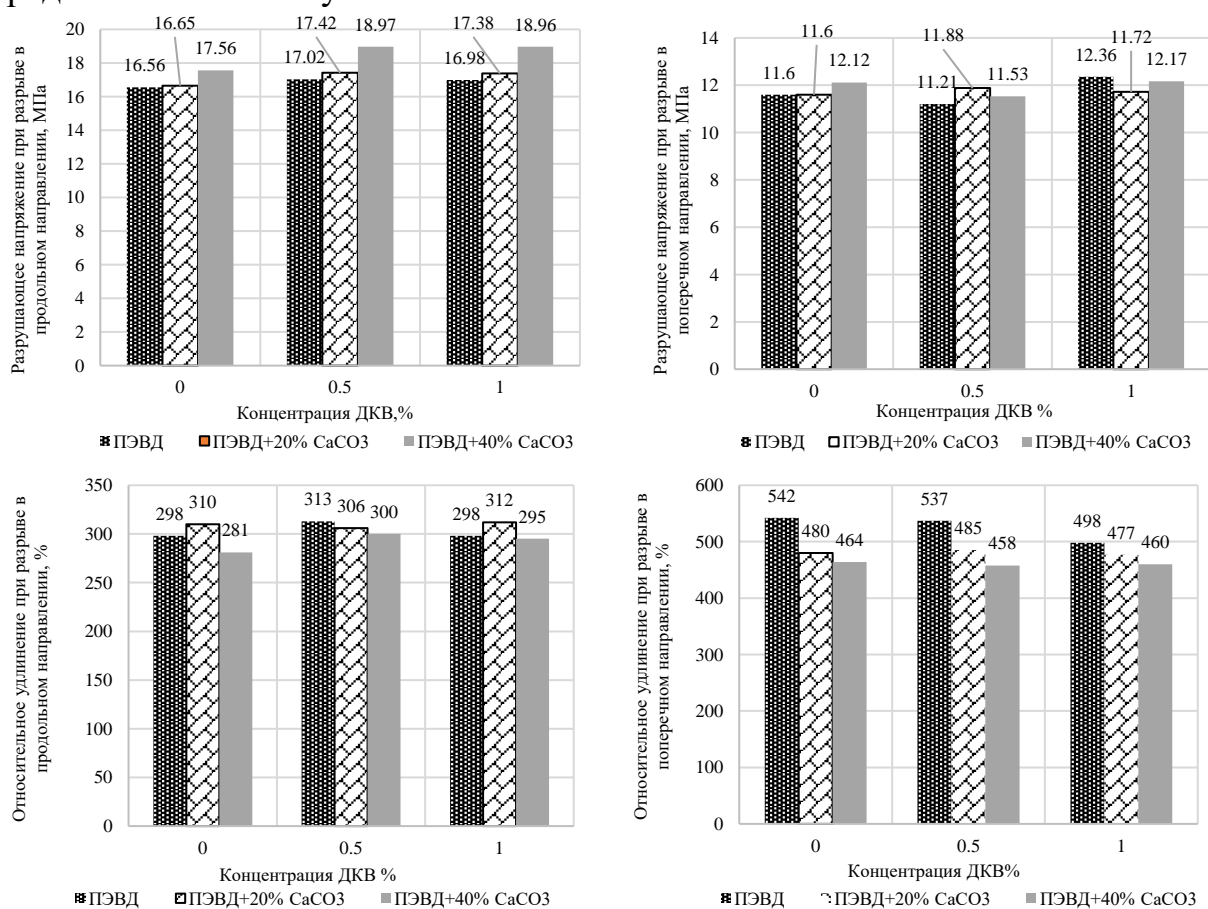


Рисунок 3 – Результаты изменения σ и ϵ модифицированной ПЭВД пленки

Также стоит отметить, что пленки с высоким содержанием CaCO_3 обладают более высокими значениями σ по сравнению с базовой, не модифицированной основой. Значения увеличиваются на 2,3% - 12,0% в продольном и 2,8% - 4,5% в поперечном направлении в зависимости от степени наполнения пленки. Относительное удлинение при разрыве (ϵ) в соответствии со степенью наполнения увеличивается на 17,8% - 20,6% в продольном и 13,1% - 21,0% в поперечном направлении. Относительное удлинение (ϵ) пленок на основе ПЭВД изменяется более существенно по

сравнению с ПЭВД. Разница значений по сравнению с ненаполненной пленкой при наполнении 40,0% CaCO_3 составляет 29,2 - 30,6% в продольном направлении и поперечном направлении соответственно, а введение антиоксидантной добавки уменьшает значения до 10,0%.

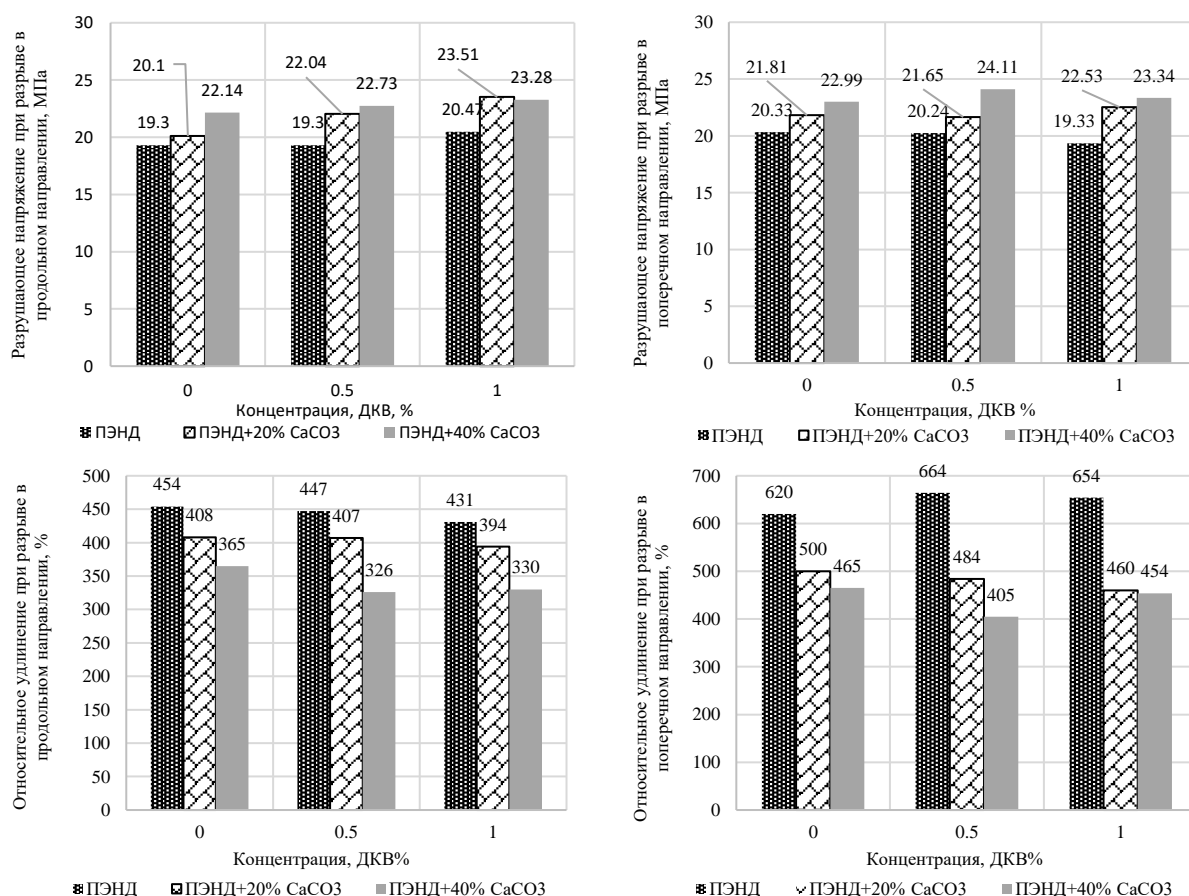


Рисунок 4 – Результаты изменения σ и ϵ модифицированной ПЭНД пленки

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

Для понимания распределения CaCO_3 и ДКВ и в массе базового полимера (ПЭНД и ПЭВД) проведены исследования микроструктуры поверхности разработанных образцов пленок.

Была проведена оценка поверхности образцов пленки на основе ПЭНД и ПЭВД с внесенным CaCO_3 в концентрации 40,0% и модифицированной антиоксидантной добавкой с содержанием ДКВ 0,5% и 1,0% с помощью СЕМ анализа. Результаты представлены на Рисунках 5 – 7.

Из представленных на Рисунке 5 микроснимков поверхности высоконаполненной ПЭВД пленки с содержанием карбоната кальция 20,0% и антиоксидантной добавки ДКВ 0,5 и 1,0% видно, что на поверхности отсутствуют видимые сколы надрывы и трещины, что свидетельствует о достаточно хорошей равномерности перемешивания частиц в расплаве полимерной матрицы. При сравнении снимков поверхности пленки без

внесения ДКВ следует отметить присутствие большого количества мелких частиц кристаллической формы, это частицы ДКВ которые из-за своей высокой молекулярной массы диффундируют из массы полимера на его поверхность.

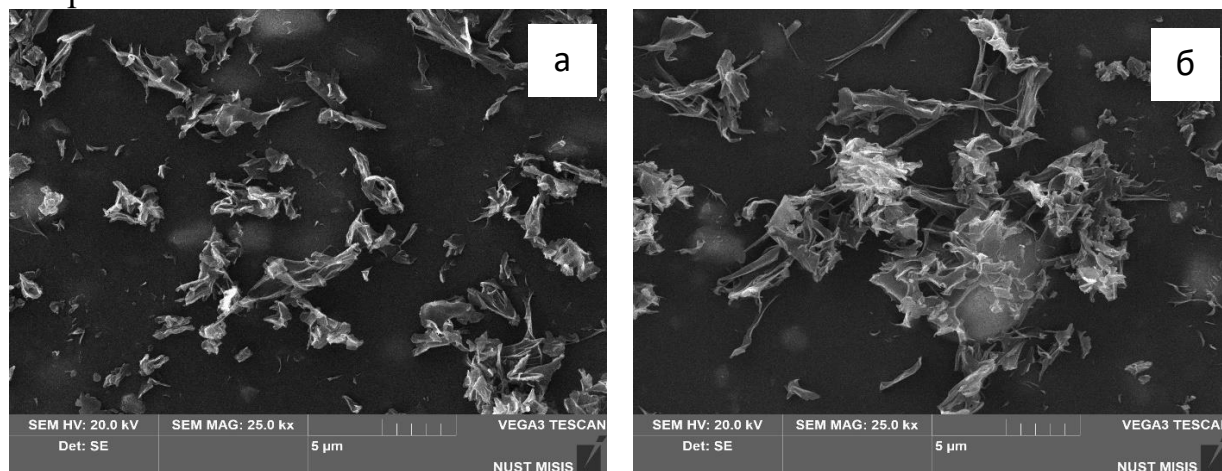


Рисунок 5 – Сравнительные микроснимки поверхности образцов пленки: ПЭВД с 20,0% CaCO_3 и ДКВ 0,5% (а); ПЭВД с 20,0% CaCO_3 и ДКВ 1,0% (б)

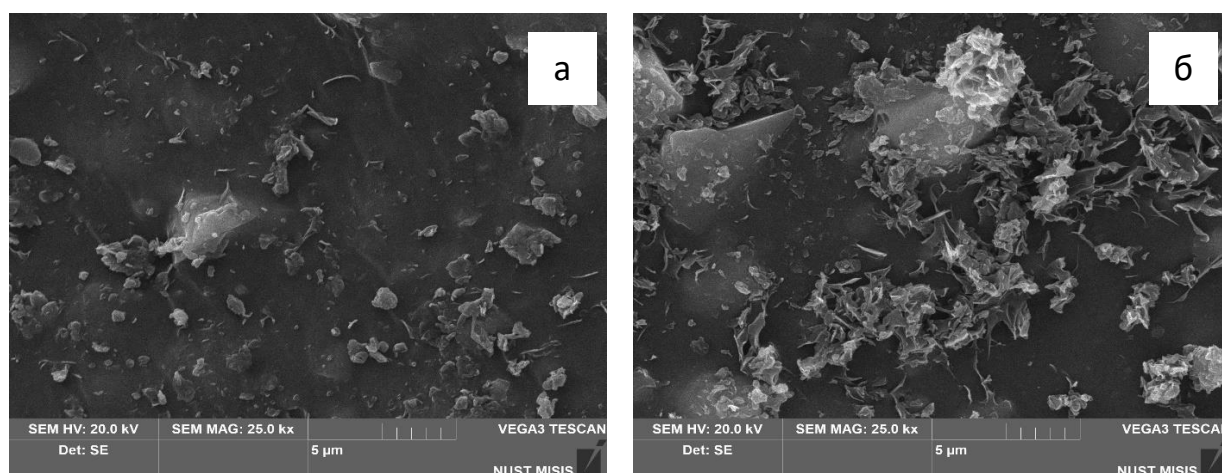


Рисунок 6 – Сравнительные микроснимки поверхности образцов пленки: ПЭВД с 40,0% CaCO_3 и ДКВ 0,5% (а); ПЭВД с 40,0% CaCO_3 и ДКВ 1,0% (б)

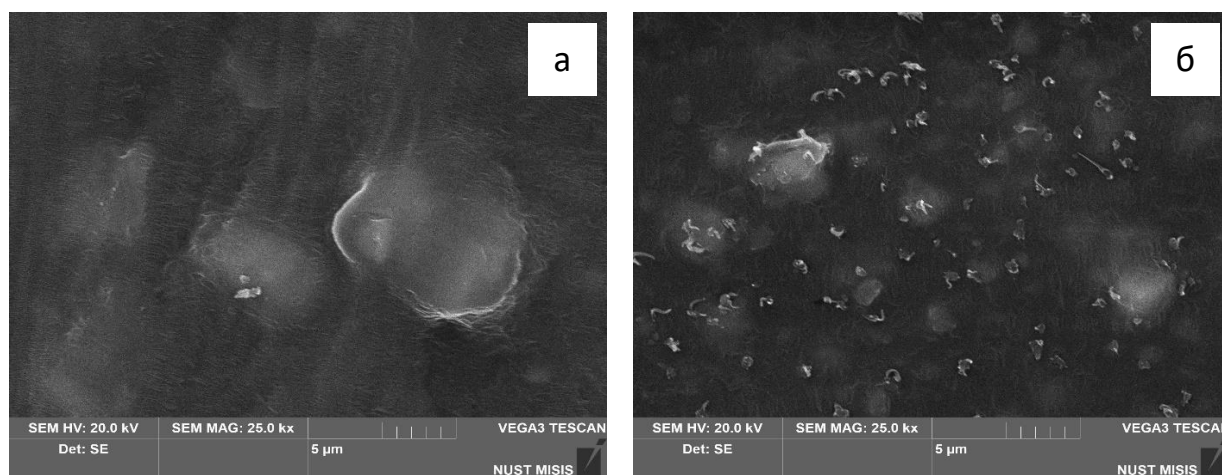


Рисунок 7 – Сравнительные микроснимки поверхности образцов пленки: ПЭНД с 40,0% CaCO_3 и ДКВ 0,5% (а); ПЭНД с 40,0% CaCO_3 и ДКВ 1,0% (б)

На Рисунке 6 при анализе поверхности пленки полиэтиленовой с содержанием CaCO_3 40,0% и антиоксидантной добавки ДКВ 0,5 и 1,0% видно, что на поверхности также отсутствуют видимые сколы надрывы и трещины, однако, в отличие от пленки с содержанием CaCO_3 20,0%, количество мелких частиц ДКВ на поверхности заметно меньше. Это может быть связано с более высокой степенью наполнения полимерной основы карбонатом кальция которые могут препятствовать диффузии частиц ДКВ на поверхность пленки.

Анализ поверхности пленки ПЭНД с содержанием CaCO_3 40,0% и ДКВ 0,5 и 1,0% показал похожую картину равномерного распределения частиц CaCO_3 во всей массе полимера, на поверхности так же заметны скопления частиц кристаллической формы, но их значительно меньше чем на поверхности пленки на основе ПЭВД. Вероятнее всего это связано с плотностью самого полимера (Рисунок 7). На снимках поверхности наполненных ПЭВД и ПЭНД пленок с антиоксидантной добавкой обнаружено визуальное присутствие частиц ДКВ на поверхности пленок, что, в свою очередь, может оказать высокий антиоксидантный эффект на поверхности контакта пленки с молочной продукцией. Кроме того, диффузия частиц ДКВ происходит как на внешнюю, так и на внутреннюю сторону полимерной пленки, тем самым потенциально может изменить ее адгезионные свойства.

Для оценки адгезионной способности поверхностей модифицированных образцов, определяли КУС.

Установлено, что форма капли имеет шарообразную форму при повышении концентрации наполнителя до 40,0% в независимости от базового полимера. При этом сами значения показателей варьируются в диапазоне: 84 - 88 градусов для не модифицированной ПЭ пленки; 90 – 100 градусов для пленки с 20,0% содержанием CaCO_3 и более 100 градусов для пленки с содержанием 40,0% минерального наполнителя.

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

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

Анализ статистических параметров рельефа поверхности наполненных пленочных образцов на основе ПЭВД и ПЭНД, с различным содержанием CaCO_3 и ДКВ проведен с использованием метода АСМ и представлен в Таблице 1 и на Рисунке 8.

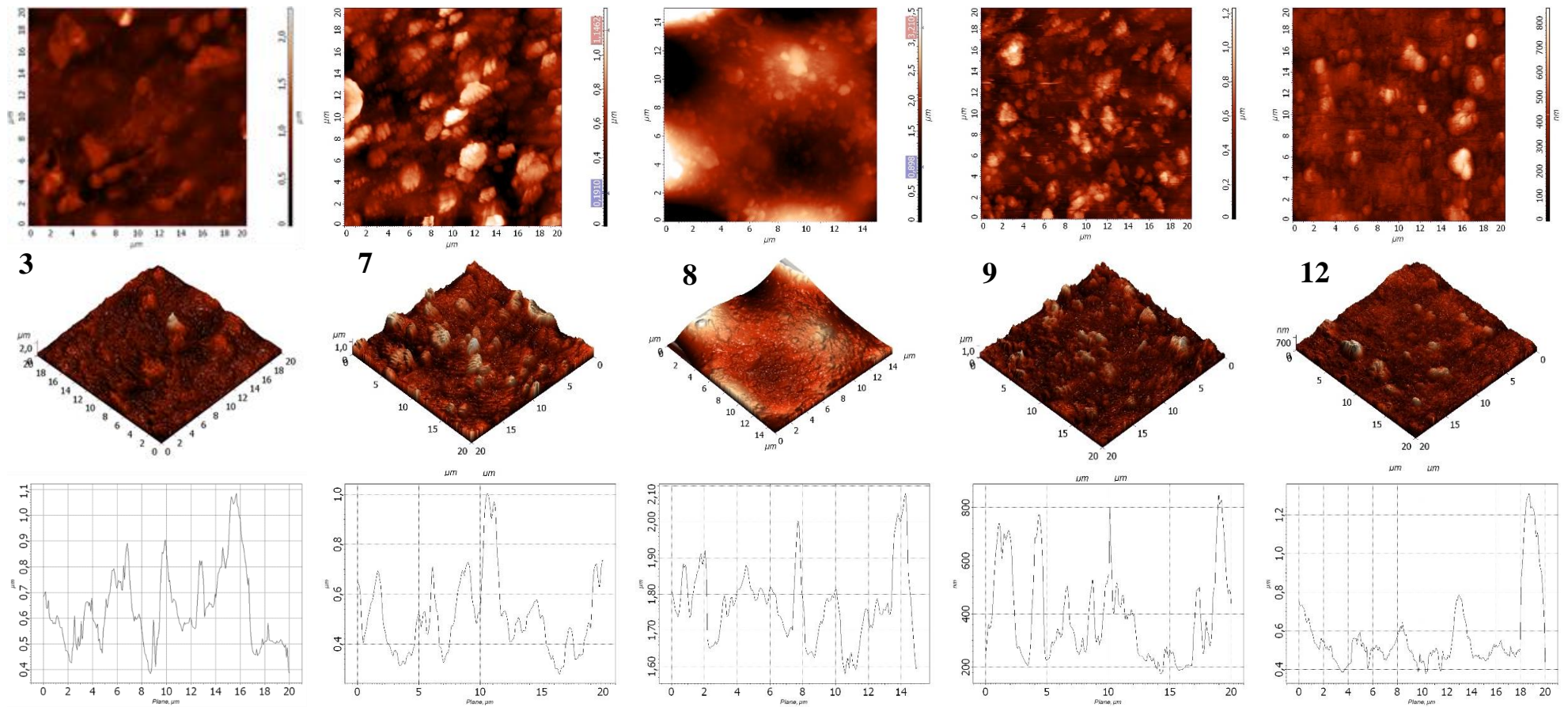


Рисунок 8 – Структурные особенности поверхности образцов, где: 3 - ПЭВД + 40% CaCO_3 ; 7 - ПЭВД + 40% CaCO_3 + ДКВ 0,5%; 8 - ПЭВД + 40% CaCO_3 + ДКВ 1%, 9 - ПЭВД + 20% CaCO_3 + ДКВ 1%; 12 - ПЭВД + 20% CaCO_3 + ДКВ 0,5%

Таблица 1– Результаты статистического анализа поверхности образцов.

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

Основываясь на данных, представленных в таблице 1, установлено, что при увеличении содержания ДКВ в формовочной композиции уменьшается шероховатость поверхности пленочного материала, однако, в целом, рельеф становится более неоднородным. Так, значение средней шероховатости (R_a) для образца ПЭВД + 40% CaCO_3 + ДКВ 1%, в 1,3 раза меньше шероховатости образца ПЭВД + 40% CaCO_3 , не содержащего данного компонента.

Установлено, что уменьшение CaCO_3 до 20 масс. % при эквиконцентрированном содержании ДКВ (0,5 и 1 масс. %) способствует значительному снижению средней шероховатости и глубины формирующихся пор. Получены, сопоставимые с Таблицей 1, результаты: увеличение ДКВ способствует снижению показателей R_a и R_{pm} . Так, значение средней шероховатости (R_a) уменьшается в 1,6 раза, при увеличении ДКВ на 0,5 масс. %. По результатам проведенного АСМ анализа можно констатировать, что введение CaCO_3 в различных концентрациях влияет на шероховатость и неоднородность поверхности разработанных материалов, при этом введение ДКВ сглаживает шероховатость, делая поверхность более однородной.

Влияние наполнителя на структуру пленочных материалов на основе ПЭВД, полученных по технологии рукавной экструзии, было изучено с использованием ИК-спектроскопии с полным отражением и преобразованием Фурье. Для пленочных образцов, содержащих до 40 масс. % CaCO_3 характерно незначительное смещение максимума полосы поглощения, соответствующего асимметричным валентным колебаниям $-\text{CH}_2-$, до 2912 см^{-1} . Данный тип наполнителя не оказывает влияния на $\text{RCH}_2\text{-CO-CH}_2\text{R}$ группу и C-C связь, однако, появляется новый пик при 873 см^{-1} , нехарактерный для ряда марок ПЭВД.

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

Водные вытяжки из полимерной наполненной ПЭВД и ПЭНД пленки при всех температурах и сроках экспозиции не содержали мути или осадка и не изменили цвета. Анализ полученных результатов показал, что полимерная основа не оказывает влияния на изменение органолептического профиля. Незначительное влияние на запах вытяжек оказывает внесенная концентрация ДКВ (Рисунок 9-10).

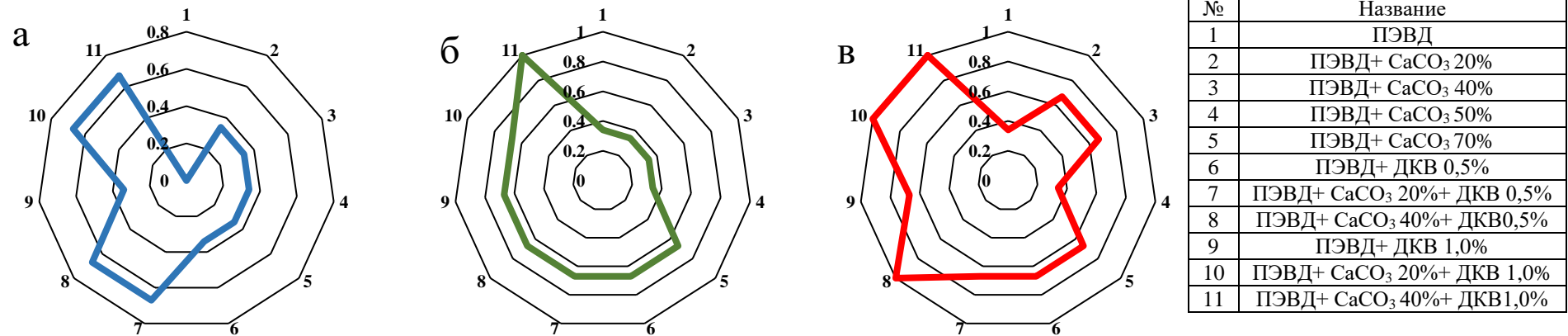


Рисунок 9 – Результаты органолептической оценки запаха водных вытяжек из модифицированных образцов ПЭВД пленки с CaCO₃ и ДКВ при 20 °C (а); 40 °C (б); 60 °C (в);

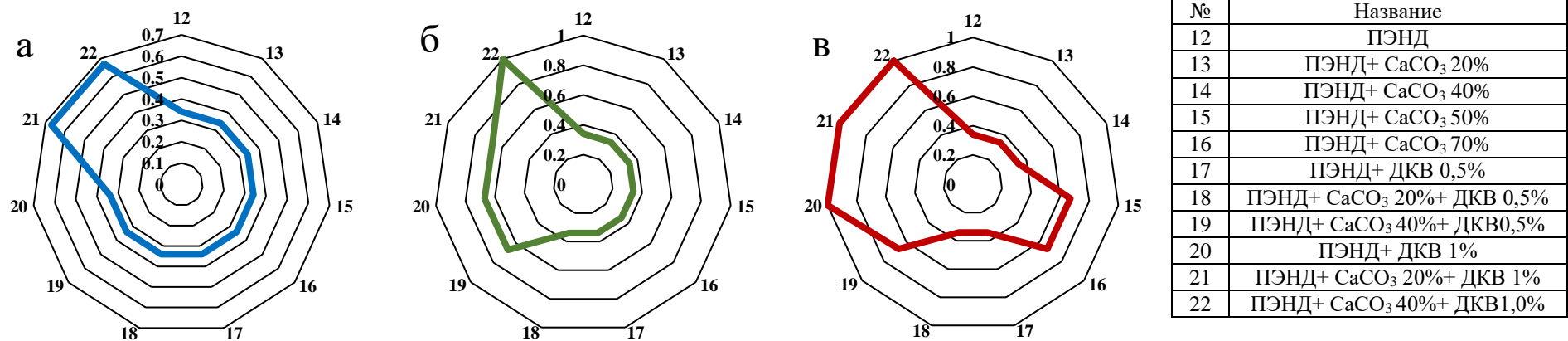


Рисунок 10 – Результаты органолептической оценки запаха водных вытяжек из модифицированных образцов ПЭНД пленки с CaCO₃ и ДКВ при 20 °C (а); 40 °C (б); 60 °C (в);

Водные вытяжки из полимерной наполненной ПЭВД и ПЭНД пленки при всех температурах и сроках экспозиции не содержали мути или осадка и не изменили цвета. Анализ полученных результатов показал, что полимерная основа не оказывает влияния на изменение органолептического профиля. Незначительное влияние на запах вытяжек оказывает внесенная концентрация ДКВ (Рисунок 9-10).

Проведенные исследования показали, что наличие CaCO_3 и ДКВ в различных концентрациях в полимерной основе ПЭНД и ПЭВД не приводит к инициированию сверхнормативной миграции вредных веществ в значениях, превышающих нормы (ДКМ, мл/дм³), что соответствует требованиям ТР ТС 005/2011. Внешний вид базовой линии хроматограмм характерен для применяемой модельной среды. Данные результаты также свидетельствует об отсутствии деструктивных процессов в материале, которые могут сказаться на качестве и безопасности исследуемых материалов. Таким образом, по совокупности проведенных санитарно-гигиенических показателей определена безопасность разработанных материалов и показана их перспективность применения в качестве упаковки для молочной и пищевой продукции.

Для оценки эффективности разработанных материалов были проведены исследования по оценке хранимоспособности масла сливочного с массовой долей жира 82,5 %, упакованного в модифицированную ПЭНД пленку с различным содержанием CaCO_3 и ДКВ, а также проведены исследования самого полимерного материала после его хранения с упакованным продуктом.

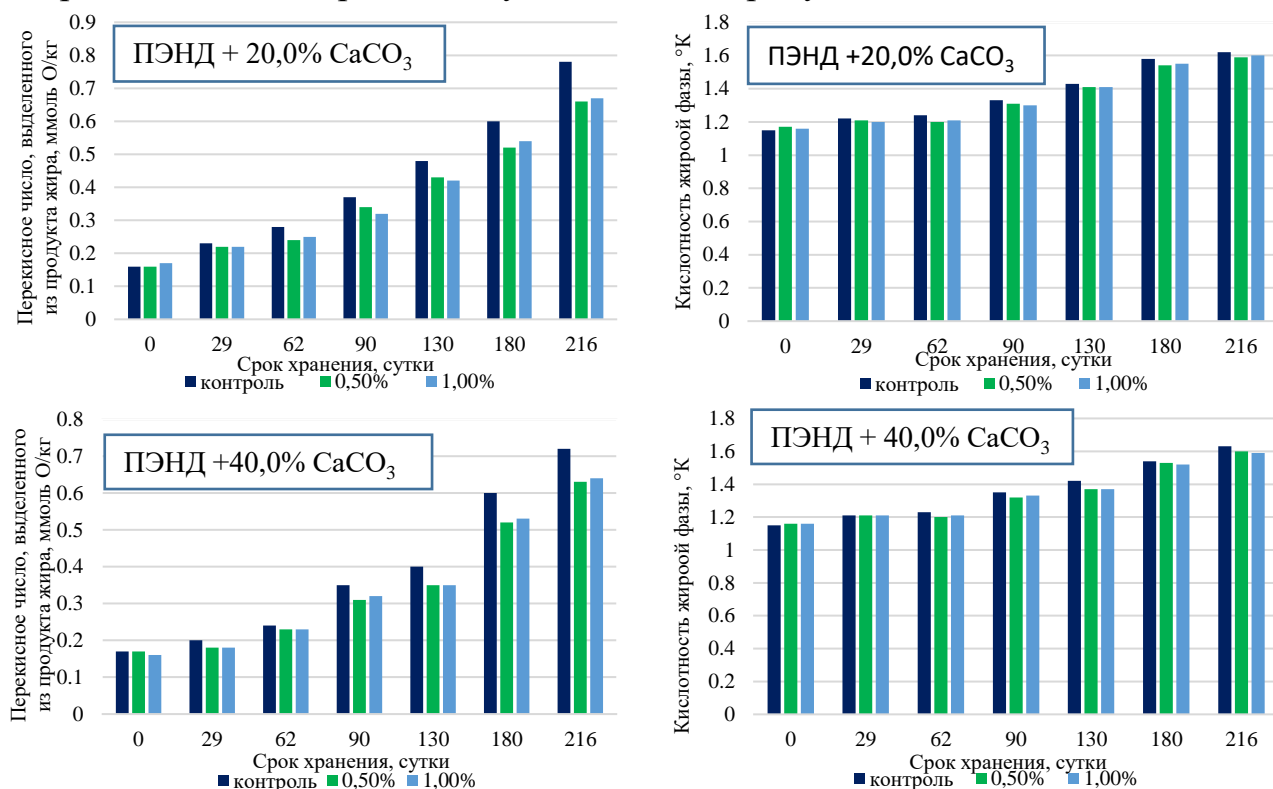


Рисунок 11 – Изучение особенностей хранения масла сливочного 82,5% жира в ПЭНД пленке с ДКВ

Оценка органолептических показателей масла сливочного с массовой долей жира 82,5% была оценена по изменению консистенции и внешнего вида, вкуса и запаха, цвета. Показано, что на протяжении всего срока хранения изменения вкуса

и запаха образцов упакованного масла в ПЭНД пленку с модификатором CaCO_3 и ДКВ в различных концентрациях не наблюдалось. После 90 суток хранения на поверхности образцов масла в упаковке без модификатора обнаружены изменения внешнего вида и цвета. На поверхности заметны незначительные очаги слегка темного «штаффа».

У образцов масла, упакованного в ПЭНД пленку с содержанием CaCO_3 и ДКВ в выбранных концентрациях визуальные изменения связанные с окислением поверхности обнаружены после 130 суток хранения для упаковки с содержанием ДКВ 0,5% и после 180 суток хранения для упаковки с содержанием ДКВ 1,0%.

Изменения физико-химических показателей масла сливочного несоленого с массовой долей жира 82,5% представлены на Рисунке 11.

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

В рамках проведения исследований отмечены изменения показателей окислительной порчи. Анализ изменения перекисного числа выделенного из продукта жира в масле, упакованном в пленку ПЭНД модифицированную CaCO_3 , показал увеличение значений в 4,2 – 4,9 раза по сравнению с фоновым к концу срока хранения в зависимости от глубины наполнения минеральным наполнителем. При введении ДКВ наблюдается увеличение показателя в 3,95 раза.

Увеличение значения кислотного числа к концу срока хранения масла, упакованного в ПЭНД пленку составляет 37,9-38,5% по сравнению с фоновым значением в независимости от процента введения CaCO_3 и ДКВ.

Полученные сравнительные данные свидетельствуют о том, что внесение ДКВ в концентрации до 1,0% сдерживает увеличение перекисного числа, выделенного из продукта жира на 11,1% к концу срока годности, в сравнении с ПЭНД пленкой с внесенным CaCO_3 без антиоксидантной добавки.

Изменения кислотного числа во всех образцах масла упакованного в ПЭНД пленку, модифицированную CaCO_3 и ДКВ не обнаружены.

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

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

упаковочных материалов в качестве антиоксидантной упаковки, сдерживающей протекание окислительных процессов.

Полученные результаты по оценке стойкости в хранении упакованного сливочного масла с массовой долей жира 82,5% в разработанной ПЭНД пленке с CaCO_3 и ДКВ свидетельствуют о возможности их использования в качестве альтернативы современной традиционной упаковке при этом показана очевидная перспектива не только стабилизации упакованного продукта, но и продления его сроков годности при хранении.

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

Анализ полученных данных показывает, что значения σ при разрыве модифицированного материала к концу срока хранения с продуктом изменяются на 4,0% в продольном направлении и на 6,0% в поперечном направлении в зависимости от степени наполнения (Рисунок 12).

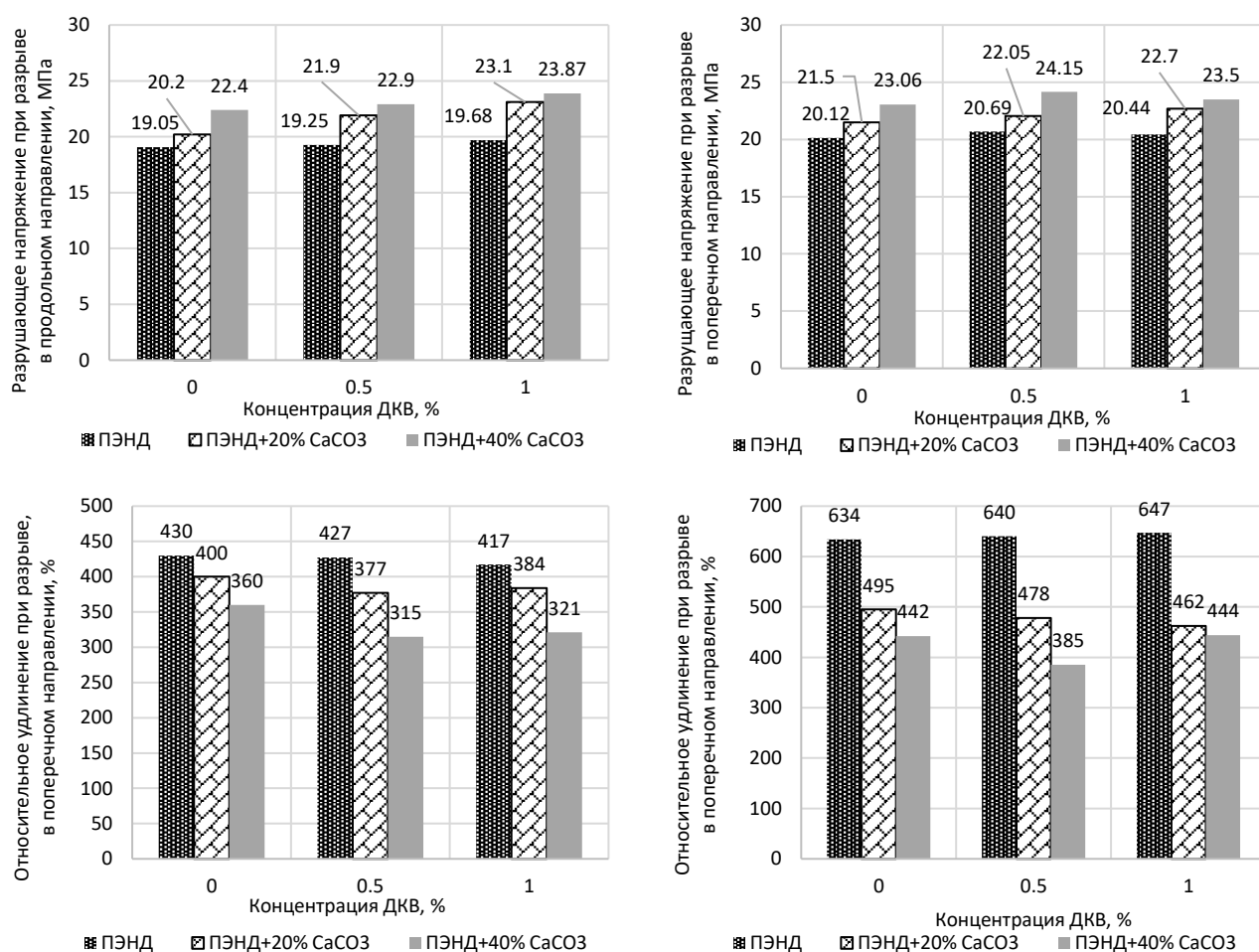


Рисунок 12 – Изменение σ и ϵ модифицированных ПЭНД и ПЭВД пленок с ДКВ и CaCO_3 в различных концентрациях после хранения в них масла сливочного 82,5% жира

Значения ε изменяются по отношению к контрольному образцу до хранения не более чем на 8,0%, что может быть связано с особенностью свойств входящих в состав компонентов: ПЭНД, CaCO_3 и ДКВ имеют различную структуру. Полученные результаты подтверждаются контрольными испытаниями упаковки без контакта с продуктом.

Технологическая часть исследований состояла из следующих основных элементов: определение принципиальной возможности создания полимерной модифицированной антиоксидантной упаковки на основе ПЭВД и ПЭНД с CaCO_3 и ДКВ; выпуск суперконцентрата на основе ДКВ; выпуск опытных образцов полимерной упаковки.

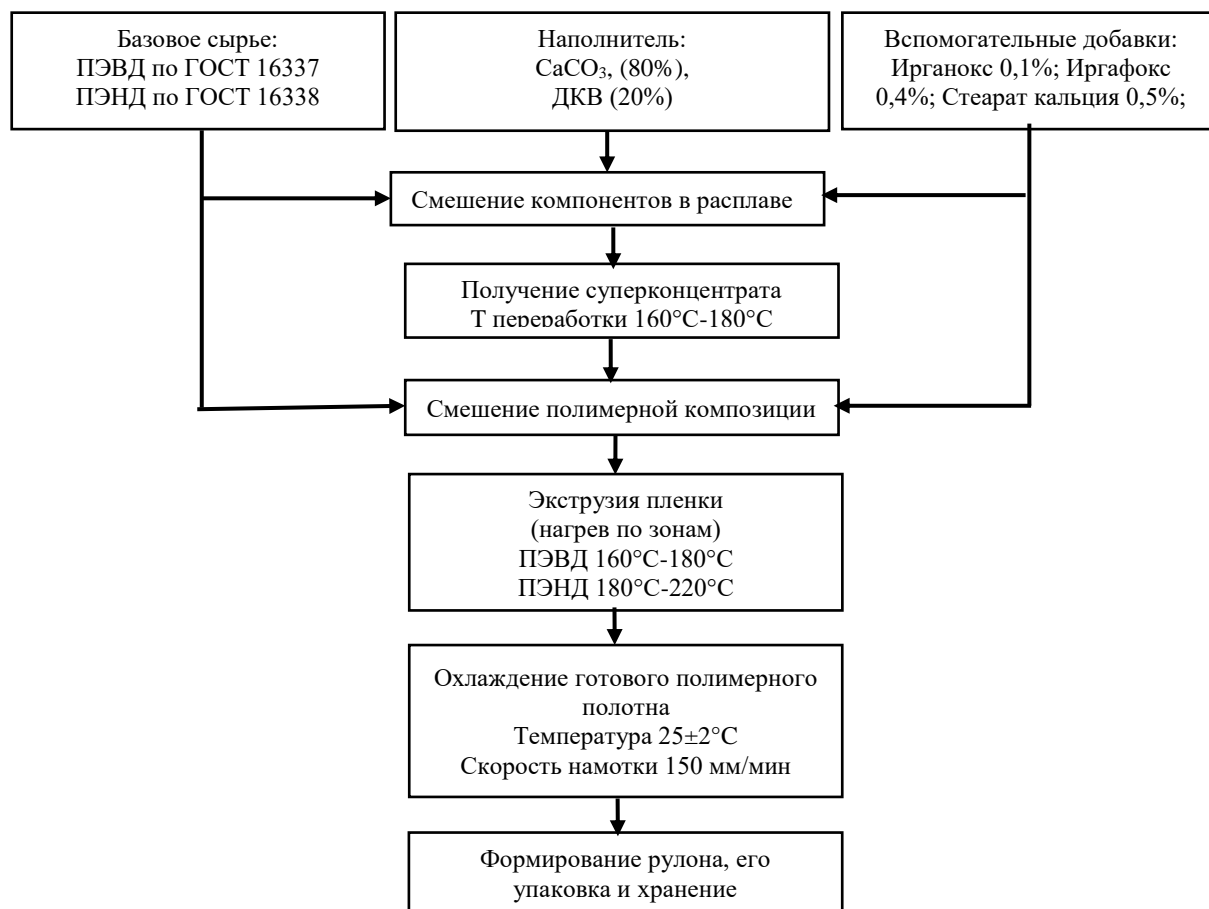


Рисунок 13 – Алгоритм получения ПЭВД и ПЭНД пленок, модифицированных CaCO_3 и ДКВ

По результатам проведенных исследований проведена разработка технологии модифицированных ПЭНД и ПЭВД пленок CaCO_3 и ДКВ в различных концентрациях. Принципиальная схема производства в виде алгоритма представлена на Рисунке 13.

Таким образом, проведено комплексное технологическое решение в области разработки модифицированных пищевых пленок для молочной продукции на основе ПЭ матрицы CaCO_3 и ДКВ.

Анализ проведенного расчета производства модифицированных антиоксидантных ПЭНД пленок свидетельствует о высокой рентабельности

производства (75%) и о коротком сроке окупаемости (1,2 года), что является хорошими предпосылками для их дальнейшей промышленной реализации.

Основные результаты и выводы

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

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

2. Разработаны синтетические полимерные материалы на основе полиолефинов, модифицированных CaCO_3 и ДКВ в различных концентрациях с применением методологии совмещения в расплаве. Получены опытные образцы полимерных пленок на базе ПЭВД и ПЭНД марок 15803-20 и 276-73 модифицированных CaCO_3 в концентрации 20,0%, 40,0% 50,0% 70,0%, органическим модификатором на основе ДКВ в концентрации 0,5% и 1,0% а также их комбинаций.

3. Проведенные исследования физико-механических показателей образцов наполненной ПЭВД пленки CaCO_3 показали, что значение σ в продольном и поперечном направлении до 40% наполнения находится на одном уровне с контролем, затем, повышается, а к 70% наполнения, снижается до исходного уровня. Динамика изменения ϵ показала, что очевидные изменения наблюдаются при достижении концентрации 40% и дальнейшем ее повышении пленка теряет эластичность. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для обеспечения наилучших прочностных показателей упаковочного материала, можно рекомендовать уровень наполнения не более 40,0%. Рассмотрение данных по прочности сварных швов показывает весьма незначительное изменение σ в изучаемом диапазоне концентраций наполнителя, что свидетельствует о способности всех исследованных образцов к термосвариванию и образованию прочных швов.

Показано, что при введении ДКВ в концентрации до 1,0% в полимерную основу ПЭВД с различным содержанием CaCO_3 значения σ увеличиваются на 8,0% в продольном направлении и до 6,5% в поперечном направлении. ϵ образцов также практически не изменяется. Разница значений по сравнению с ненаполненной пленкой составляют не более 5,0%

Проведенные физико-механические исследования образцов на основе ПЭНД также свидетельствуют об изменении σ . При введении ДКВ в концентрации до 1,0% в полимерную основу с различным содержанием CaCO_3 значения σ

увеличиваются до 6,0% в продольном направлении и до 3,3% в поперечном направлении. Следует так же отметить, что высоконаполненные пленки по сравнению с базовой не модифицированной основой ПЭНД обладают более высокими значениями σ , в зависимости от глубины наполнения значения увеличиваются на 17,8% - 20,6% в продольном и 13,1% - 21,0% в поперечном направлении. ε для пленок на основе ПЭНД изменяются более существенно по сравнению с ПЭВД. Разница значений по сравнению с ненаполненной пленкой при наполнении 40,0% CaCO_3 составляет 29,2 - 30,6% в продольном направлении и в поперечном направлении соответственно. В зависимости от введения ДКВ показатели уменьшаются не более чем на 10,0%. Прочность сварных соединений пленки на основе ПЭВД в зависимости от глубины наполнения минеральными компонентами до 40,0% уменьшается на 18,0 – 60,0%, а от введения ДКВ до 1,0% изменение составляет не более 6,0% по отношению к контрольной пленки без антиоксидантной добавки. У образцов на основе ПЭНД в зависимости от степени наполнения CaCO_3 до 40,0% уменьшается на 16,7 – 18,0%, а от введения ДКВ до 1,0% изменение составляет не более 10,0% по отношению к контрольной пленке без антиоксидантной добавки.

Исследования изменения краевого угла смачивания показали, что на существенное изменение адгезионных свойств поверхности оказывает влияние концентрация внесенного CaCO_3 . При этом сами значения показателей варьируются в диапазоне: 84 - 88 градусов для не модифицированной полиэтиленовой пленки; 90 – 100 градусов для пленки с 20,0% содержанием CaCO_3 и более 100 градусов для пленки с содержанием 40,0% минерального наполнителя.

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

По результатам проведенного АСМ анализа можно констатировать, что введение CaCO_3 в различных концентрациях влияет на шероховатость и неоднородность поверхности разработанных материалов, при этом введение ДКВ сглаживает шероховатость, делая поверхность более однородной.

Исследование ИК спектров разработанных материалов показало, что введение CaCO_3 оказывает влияние на изменение базовой линии спектра полиэтилена, высота пиков уменьшается в зависимости от введенной концентрации. Введение ДКВ в меньшей степени оказывают влияние на изменение спектра, ввиду небольшой концентрации введения, однако заметно смещение некоторых пиков в диапазоне с 2918 до 2916 cm^{-1} что может быть связано с появлением новых С-С и CH_2 .

4. Проведенная органолептическая оценка образцов показала их соответствие предъявляемым требованиям, тем не менее, при температуре 60°C наблюдаются критические значения показателя у трех образцов, содержащих ДКВ, что свидетельствует о том, что использование модифицированной упаковки с данным

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

5. Показано, что разработанная ПЭНД упаковка, модифицированная CaCO_3 и ДКВ в концентрации 0,5 и 1,0% не оказывает негативного влияния на упакованное сливочное масло с массовой долей жира 82,5%. Отмечено, что на протяжении всего срока изменения вкуса и запаха образцов упакованного масла в ПЭНД пленку с модификатором CaCO_3 и ДКВ в различных концентрациях не наблюдалось. После 90 суток хранения на поверхности образцов масла в упаковке без модификатора обнаружены изменения внешнего вида и цвета. На поверхности заметны незначительные очаги слегка темного «штаффа». У образцов масла, упакованного в ПЭНД пленку с содержанием CaCO_3 и ДКВ в выбранных концентрациях визуальные изменения связанные с окислением поверхности обнаружены после 130 суток хранения для упаковки с содержанием ДКВ 0,5% и после 180 суток хранения для упаковки с содержанием ДКВ 1,0%. Изменения кислотного числа во всех образцах масла упакованного в ПЭНД пленку, модифицированную CaCO_3 и ДКВ не обнаружены. Изменения показателей окислительной порчи в упакованных образцах изменяются характерно для сливочного масла. Таким образом можно сделать вывод, что ДКВ оказывает влияние на уменьшение перекисного числа, выделенного из продукта жира и на органолептические характеристики, в частности изменение внешнего вида и цвета расфасованного сливочного масла с массовой долей жира 82,5%, что является хорошими предпосылками для применения разработанных модифицированных упаковочных материалов в качестве антиоксидантной упаковки, сдерживающей протекание окислительных процессов.

6. В результате проведенных исследований разработана технология, предложен универсальный алгоритм технологических процессов; разработаны и утверждены стандарт организации: СТО 00419785-086-2025

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в журналах, индексируемых в WoS/Scopus

1. Myalenko, D.; Fedotova, O.; Agarkov, A.; **Sirotin, S.**; Poletaeva, P. Tensile and Structural Properties of Antioxidant- and CaCO₃-Modified Polyethylene Films. *Polymers* 2025, 17, 2182. <https://doi.org/10.3390/polym17162182>

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

2. Мяленко, Д. М. Исследование изменения физико-механических свойств полимерной пленки, модифицированной карбонатом кальция / Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, **С. С. Сиротин** // Пищевая промышленность. – 2024. – № 8. – С. 25-28. – DOI 10.52653/PPI.2024.8.8.004. – EDN LDTPII.

3. Мяленко, Д. М. Исследование микроструктуры высоконаполненной пленки для упаковки молочной продукции / Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, **С. С. Сиротин** // Молочная промышленность. – 2024. – № 6. – С. 8-12. – DOI 10.21603/1019-8946-2024-6-19. – EDN DLQRZB.

4. Мяленко, Д. М. Тенденции совершенствования упаковки для молочной продукции / Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, **С. С. Сиротин** // Молочная промышленность. – 2024. – № 2. – С. 61-64. – EDN LOBYDA.

5. Мяленко, Д. М. Исследование миграции дигидрокверцетина из высоконаполненных полиэтиленовых упаковочных пленок / Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, **С. С. Сиротин** // Пищевая промышленность. – 2024. – № 11. – С. 38-41. – DOI 10.52653/PPI.2024.11.11.007. – EDN EJKWX.

6. Мяленко, Д. М. Анализ физико-химических показателей полиэтиленовых высоконаполненных пленочных материалов с антиоксидантной добавкой / Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, **С. С. Сиротин** // Пищевая промышленность. – 2025. – № 8. – С. 95-100. – DOI 10.52653/PPI.2025.8.8.024.

Публикации в журналах, индексируемых в РИНЦ, и материалах конференций

7. **Сиротин, С. С.** Актуальность использования наполненных полиолефиновых пленок для упаковки молочной продукции / **С. С. Сиротин**, О. Б. Федотова // Производство сыра, масла и другой молочной продукции в современных условиях. Проблемы и пути решения: Сборник материалов международной научно-практической конференции, Углич, 20–22 июня 2023 года. – Углич: ВНИИМС – филиал ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, 2023. – С. 335-337. – EDN ECHRNO.

8. **Сиротин, С. С.** О минералонаполненных пленках для упаковки молока / **С. С. Сиротин**, А. А. Агарков // Пищевые инновации и биотехнологии: Сборник тезисов XI Всероссийской (национальной) научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Кемерово, 18 мая 2023 года / Под общей редакцией А.Ю. Просекова. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2023. – С. 198-199. – EDN GAMYJY.

9. Федотова, О. Б. Актуальные направления развития упаковки для молока / О. Б. Федотова, **С. С. Сиротин** // Технический оппонент. – 2023. – № 3(11). – С. 42-44. – EDN MDJFMR.

10. Мяленко, Д. М. Структурные изменения высоконаполненных полиэтиленовых пленок, модифицированных мелкодисперсным порошком яичной скорлупы / Д. М. Мяленко, О. Б. Федотова, **С. С. Сиротин** // Устойчивое технологическое развитие аграрно-пищевых систем - гарантия продовольственной безопасности: Сборник материалов Международной научно-практической конференции, Волгоград, 19–20 июня 2025 года. – Москва: ООО "Сфера", 2025. – С. 213-217. – EDN GFPAW.

11. **Сиротин, С. С.** Особенности оценки органолептического профиля модифицированных высоконаполненных пленок / **С. С. Сиротин**, О. Б. Федотова, Д. М. Мяленко // Передовые достижения науки в молочной отрасли: Сборник научных трудов по результатам работы VII Международной научно-практической конференции, посвящённой дню рождения Николая Васильевича Верещагин, Вологда, 23 октября 2025 года. – Вологда: ФГБОУ ВО Вологодская ГМХА, 2025. – С. 310-316. – EDN JOVEMO.

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПЭВД –полиэтилен высокого давления;

ПЭНД – полиэтилен низкого давления;

ЛПЭВД – линейный полиэтилен высокого давления;

ПЭСД – полиэтилен среднего давления;

ПКМ – полимерный композиционный материал;

CaCO₃ – карбонат кальция;

ТПО – термопластичные олефины;

ПА – полиамид;

ПБТ – полибутилентерефталат;

ПК – поликарбонат;

АБС – акрилонитрил-бутадиен-стирол;

TiO₂ – диоксид титана;

С – пищевая сажа;

ДКВ– Дигидрокверцетин;

ПЭ – полиэтилен;

ПП – полипропилен;

CaSiO₃ – силикат кремния;

ИК – Инфракрасное излучение;

КУС – Краевой угол смачивания;

МНПВО – Многократного нарушенное полное внутреннее отражение;

ЛОС – летучие органические соединения.