



На правах рукописи

Шмакова Наталья Сергеевна

**ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА ПОЛУЧЕНИЕ
ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК С АНТИМИКРОБНЫМИ
СВОЙСТВАМИ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре «Прикладная механика и инжиниринг технических систем» ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств».

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Прикладная механика и инжиниринг технических систем» ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств»

Кириш Ирина Анатольевна

Официальные оппоненты: **Баблюк Евгений Борисович**, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии и управление качеством в полиграфическом и упаковочном производстве» ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»

Олихова Юлия Викторовна, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Технологии переработки пластмасс» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Ведущая организация: Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» г. Москва

Защита состоится «08» апреля 2021 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал (ауд. 156).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.)» и на сайте университета <https://kosygin-rgu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2021 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.144.07
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Придание полимерным материалам бактерицидных и антимикробных свойств является одним из приоритетных направлений развития науки и техники России и направлено на пролонгацию сроков хранения сельскохозяйственного сырья и готовой пищевой продукции.

Достижение эффекта антимикробности полимерных материалов в большинстве случаев связано с введением в них антимикробных добавок различной химической природы, таких как серебро, медь, бетулин, дигидрокверцетин, а также различных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Анионные и неионогенные ПАВ, не смотря на известные антимикробные свойства, практически не применимы для полимерных систем, перерабатываемых через расплавы, что связано с температурными интервалами при экструзии и литье. Относительно использования в полимерных композициях катионных ПАВ имеется лишь незначительное количество работ, в которых, как правило, констатируется факт их антимикробного влияния на ту или иную полимерную продукцию, при этом механизм действия практически не исследован.

Степень разработанности темы. В разное время разработкой полимерных композиций с антимикробными свойствами занимались такие отечественные и зарубежные ученые, как Гуль В.Е., Снежко А.Г., Иванова Т.В., Кулезнев В.Н., Дж. Хочкис, Б. Оютара и др., многие из которых в своих работах акцентировали внимание на проблеме равномерности распределения добавок в полимерной матрице в процессе переработки, влияющей как на эффективность антимикробного воздействия, так и на показатели физико-механических свойств готовой продукции.

Одним из возможных вариантов улучшения технологической совместимости компонентов полимерных композиций является использование ультразвуковой обработки их расплавов. Несмотря на достаточно большое количество работ, доказывающих эффективность воздействия ультразвука (УЗ) на равномерность распределения ингредиентов рецепта, среди них практически нет исследований, затрагивающих вопросы введения модификаторов антимикробного действия.

Цель работы – исследование влияния антимикробных добавок и ультразвуковой обработки расплавов полиэтилена на физико-химические свойства пленочных материалов для упаковки и пролонгации сроков хранения пищевой продукции.

Для достижения поставленной цели в работе сформулированы следующие научные задачи:

- провести анализ литературных источников, ранее выполненных теоретических и экспериментальных исследований, и научно обосновать подход к разработке полимерных материалов с антимикробными свойствами;
- обосновать выбор антимикробных добавок, таких как катионные поверхностно-активные вещества, наночастицы серебра, экстракт коры березы (бетулин) для получения полимерных пленок с антимикробными свойствами на основе расплава полиэтилена;
- обосновать рецептурные составы, технологические режимы и условия ультразвуковой обработки расплавов для реализации принципа направленного структурообразования и обеспечения равномерного распределения модификаторов в экструдированных пленках;
- исследовать влияние ультразвуковой обработки на реологические свойства расплавов полимера, содержащего модифицирующие добавки, характер распределения модификаторов в полимерной пленке и их показатели физико-механических свойств;
- исследовать показатели санитарно-химических свойств полиэтиленовых пленок с различными антимикробными добавками, с учетом требований и рекомендаций для контакта с пищевыми продуктами;
- предложить составы полимерных композиций и технологию производства

полимерных пленок с высокими показателями антимикробных свойств для упаковки и увеличения сроков хранения пищевой продукции.

Научная новизна работы.

– предложен комплексный подход к разработке высокоэффективного пленочного материала, полученного методом экструзии на основе полиэтилена, заключающийся в научно–обоснованном выборе антимикробных модифицирующих добавок и применении ультразвуковой обработки расплава полимера, обеспечивающих его эффективное использование в качестве упаковочного решения для увеличения сроков хранения пищевой продукции;

– с учетом технологических особенностей переработки расплавов полиэтилена, разработаны и предложены рецептурные составы и параметры их ультразвуковой обработки в процессе экструзии, симбатно влияющие на равномерность распределения антимикробных добавок в полимерной матрице и увеличение показателей деформационно-прочностных свойств пленок;

– установлена взаимосвязь между структурными и функциональными характеристиками антимикробной добавки – бетулина, его содержанием в полиэтилене и воздействием ультразвуковой обработки расплава полимера, которые влияют на сохранение бактериостатических и фунгицидных свойств материала при значительном снижении содержания антимикробной добавки в полимерной композиции.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные результаты исследования расширяют представления о технологии создания антимикробных материалов для упаковки и хранения пищевой продукции. Теоретически подтверждает эффективность применения ультразвуковой обработки на равномерность распределения ингредиентов полимерной композиции при сохранении на высоком уровне показателей деформационно-прочностных свойств.

В результате выполнения работы разработаны технологические решения получения антимикробных пленочных материалов из расплавов полиэтилена методом экструзии, включающие дополнительное воздействие на расплав полимера ультразвуковой обработки, обеспечивающей равномерность распределения модификатора и увеличение показателей физико-механических свойств готового материала. Разработанная технология апробирована в производственных условиях ООО «Руспласт», где осуществлен выпуск опытно-промышленной партии образцов.

Работа выполнялась в рамках реализации Соглашения с Минобрнауки России от 06 августа 2019 года № 75-15-2019-1466 по федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии получения новых полимерных композиционных материалов для создания smart-упаковок, обеспечивающих пролонгацию сроков хранения и безопасность пищевой продукции и экологии», уникальным идентификатором проекта является RFMEFI57418X0191.

Методология и методы исследования. Методология данной диссертационной работы опирается на базовые закономерности в области разработки и исследований антимикробных свойств полимерных материалов, содержащих добавки различной химической природы. В работе использованы научные основы ультразвуковой обработки для формирования свойств полимерных композиций, методы исследований полимерных материалов с антимикробными свойствами, изложенные в трудах отечественных и зарубежных ученых.

Основные положения, выносимые на защиту:

– результаты исследований влияния ультразвуковых колебаний на расплавы полимерных композиций, содержащих антимикробные добавки различной химической природы, свидетельствующие о достижении высокой степени равномерности распределения

добавок в полимерных пленках и сохранении на высоком уровне показателей деформационно-прочностных свойств материалов.

– эффективность влияния ультразвуковой обработки расплавов полиэтилена, модифицированного бетулином, на обеспечение высоких показателей бактериостатических и фунгицидных свойств материала при значительном снижении содержания антимикробной добавки в полимерной композиции.

– результаты санитарно-гигиенических, микробиологических исследований полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные модификаторы и полученные с применением ультразвуковой обработки расплавов, демонстрирующие возможность их контакта с пищевыми продуктами в процессе упаковки и длительного хранения пищевой продукции.

Степень достоверности научных положений и выводов. Степень достоверности научных положений и выводов основывается на многократной воспроизводимости полученных результатов, использовании современных методов исследования и обработки полученных результатов. Полученные результаты не противоречат базовым основам в области полимерных наук и подтверждены актом о выпуске опытно-промышленной партии материала на предприятии ООО «Руспласт».

Апробация результатов работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научной сессии секции коллоидной химии и физико-химической механики Научного совета по физической химии РАН «Применение поверхностно-активных веществ в сельском хозяйстве: производство и переработка сельхозпродукции» в 2009г., г. Белгород; на научной сессии секции коллоидной химии и физико-химической механики Научного совета по физической химии РАН «Поверхностно-активные вещества в технологических процессах» в 2010г., г. Москва; на I, II и III всероссийском симпозиуме по поверхностно-активным веществам (с международным участием) «От коллоидных систем к нанохимии» в 2011г., 2013г. и 2015 г., г. Казань, г. Москва и г. Санкт-Петербург; на VIII, IX и X Международных научных конференциях студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения» в 2010, 2011 и 2012 г., г. Москва; на Московской международной научно-практической конференции «Фармацевтические и биомедицинские биотехнологии» в 2012г., г. Москва; на VI и VII Московском международном конгрессе «Биотехнология: состояние и перспективы развития» 2011 и 2013г., г. Москва; на международной научной конференции студентов и молодых ученых «Экологически безопасные ресурсосберегающие технологии и средства переработки сельскохозяйственного сырья и производства продуктов питания» в 2009г., г. Москва; на XVI международном конгрессе «Реабилитация и санаторно-курортное лечение», 2018 г., г. Москва; на Второй российской научно-практической конференции с международным участием «Универсальный дизайн – равные возможности – комфортная среда», 2018 г., г. Москва; на VII Международной конференции «Современные аспекты реабилитации в медицине». 2017 г., г. Ереван.

Личный вклад. Личный вклад автора заключался в обосновании выбора объектов исследования, методических подходах и проведении научных исследований, в обработке и анализе полученных данных, формулировании выводов по работе.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 18 печатных работ, в том числе 5 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в прочих научных журналах и 10 работ, опубликованных в материалах научных конференций различного уровня, 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 101 странице машинописного текста. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, заключения, выводов, списка используемой литературы и приложений. Диссертационная работа содержит 14 таблиц и 22 рисунка. Список литературы включает 123 наименования отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Определены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы, описывающий особенности катионных ПАВ, их действие на микроорганизмы и применение в синтезе и переработке полимеров. Отражены особенности разработки упаковочных материалов с антимикробными свойствами. Изучен спектр антимикробных добавок различной химической природы для модификации полимерной упаковки. Рассмотрены вопросы использования ультразвуковой обработки с целью направленной модификации свойств полимеров.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования и описана методика получения экспериментальных образцов.

В качестве основного пленкообразующего в работе использован полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки Казпэлен 15813-20 (ГОСТ 16337-77), термостабилизированный добавкой Ирганокс 1010 (BASF) в количестве 1 об.%.

В качестве модифицирующих добавок применены: бетулин – природный фунгицид на основе экстракта коры березы (ЭКБ) (свидетельство № 77.99.23.3.У.3440.4.08 от 29.04.2008 г.); наночастицы серебра (НЧС) (XFNANO XFJ14 Jiangsu XFNANO Materials Tech Co., Ltd.) и специально синтезированные катионные ПАВ, содержащие два гидрофобных радикала при различном расположении по отношению к атому азота.

Экспериментальные образцы получали двухстадийным методом. На первой стадии, в разработанный сотрудниками МГУПП лабораторный экструдер с диаметром шнека 16 мм, снабженный устройством для ультразвуковой обработки расплавов, загружали гранулы полиэтилена и гранулированные антимикробные добавки (рисунок 1). Температура переработки по зонам экструдера составила $T_1=160^{\circ}\text{C}$, $T_2=180^{\circ}\text{C}$, $T_3=190^{\circ}\text{C}$, $T_4=210^{\circ}\text{C}$, где T_4 – зона экструзионной головки. Частота вращения шнека - 90 об/мин. Параметры ультразвуковой обработки: частота колебаний 22,4 кГц, мощность генератора 300 Вт. Полученные стренги гранулировали в грануляторе, после чего гранулы, содержащие антимикробные добавки, подавали на лабораторный экструдер с плоскощелевой головкой для получения пленок (рисунок 2).



Рис. 1. Лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава



Рис. 2. Лабораторная экструзионная установка для получения плоских пленок

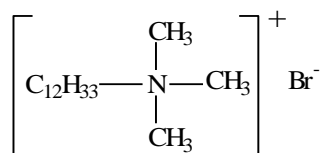
В качестве контрольных образцов использовали полимерные материалы, полученные без ультразвуковой обработки.

В качестве основных методов исследования применяли: реологические исследования с использованием прибора ИИРТ методом капиллярной вискозиметрии по ГОСТ 11645–86 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава полимеров»; метод определения физико-механических свойств пленок с использованием разрывной машины РМ-50 при скорости растяжения 100мм/мин. в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Пластмассы.

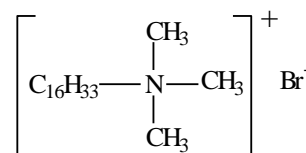
Метод испытания полимерных пленок на растяжение»; определение антимикробных свойств полимерного упаковочного материала методом дисков (МУК 4.2.1890-04 - Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам) в отношении *Escherichia coli*, *Candida albicans*, плесневых грибов рода *Penicillium spp.*, выделенных с поверхности пищевой продукции; грибоскопность полимерных материалов определяли по ГОСТ 9.048 – 89. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. В качестве тест-культуры использовали *Aspergillus niger*; анализ развития *Aspergillus niger* проводили с использованием цифрового микроскопа Bresser; органолептические исследования по условиям хранения проводили в соответствии с ГОСТ 5667-65 (с Изменениями N 1, 2, 3), ГОСТ 34323-2017 и с ТУ 2241-001- 02068634-2015; оценку микробиологической безопасности сельскохозяйственного сырья и готовой продукции проводили по ГОСТ Р 54354-2011. Отбор проб и подготовка проб для микробиологических исследований проводили в соответствии с ГОСТ 7702.2.0-2016; для определения фазовых переходов в полимерных композициях использовали метод дифференциально-сканирующей калориметрии ДСК, на приборе «МСМ-01» с нагревом образца 2°С в мин; для изучения структурно-морфологических свойств полимерных композиций использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-U3. Статистическую обработку результатов проводили с использованием программы IBM SPSS Statistics Ver. 20 (SPSS Inc. США).

В третьей главе «Результаты и их обсуждения» представлены результаты исследования влияния ультразвука на физико-химические свойства полиэтиленовых композиций, содержащих антимикробные добавки различной химической природы.

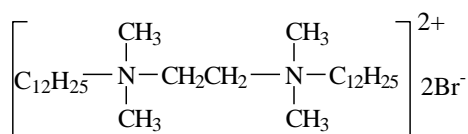
Проведен синтез катионных ПАВ, содержащих два гидрофобных радикала при различном расположении по отношению к атому азота. Исходя из температурного интервала экструзии полиэтилена от 160 до 220°С, из полученных ПАВ были выбраны моно-четвертичный ТМ-120 и бис-четвертичные ЭД-120, ЭД-160. В качестве промышленного образца использовали ЦТАБ (моно-четвертичный ПАВ):



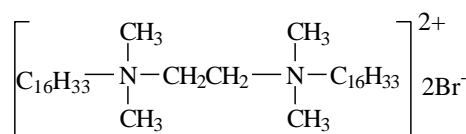
ТМ-120



ЦТАБ



ЭД-120



ЭД-160

1. Исследование влияния ПАВ различного строения на физико-механические и фунгицидные свойства полимерных материалов

На первом этапе работы получены полимерные композиции, содержащие 1 об.% ПАВ, различного строения и состава (ТМ-120, ЭД-120, ЭД-160 и ЦТАБ). Сравнение ПТР полимерных композиций, содержащих ПАВ, с расплавом немодифицированного полиэтилена показало отличие значений не более чем на 5%. Таким образом, установлено, что введение ПАВ различного строения не влияет на значения индекса расплава и композиции, содержащие ПАВ, могут быть переработаны с применением тех же технологических режимов, что и чистый полиэтилен.

В таблице 1 представлены результаты определения показателей деформационно-прочностных характеристик полимерных пленок, содержащих ПАВ.

Таблица 1 Значения разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве модифицированных полимерных пленок

Наименование ПАВ в ПЭ	Разрушающее напряжение, σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ε_p , %
Контроль (без добавок)	10,0±1,0	540±50
ЦТАБ	7,9±1,0	320±30
ТМ-120	6,0±1,0	300±20
ЭД-160	8,9±1,0	420±30
ЭД-120	6,0±1,0	300±20

Из полученных результатов очевидно, что введение как моно-(ТМ-120 и ЦТАБ) так и бис-четвертичных аммониевых солей (ЭД-120 и ЭД-160) в концентрации 1 об.% уменьшает относительное удлинение при разрыве полиэтиленовой пленки по сравнению с полиэтиленовой пленки без добавки.

Исследования фунгицидной активности полимерных пленок показали, что в течение 28 суток модифицированные образцы обладают высокой фунгицидностью по сравнению с образцом без добавок. Особенно хорошо заметно проявление фунгицидной активности для образцов, содержащих добавку ЭД-160 (рисунок 4). Наблюдается отсутствие зоны роста, что идентифицируется как отсутствие зоны ингибирования.



Рис. 4. Фотографии полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные добавки при исследовании материалов на грибостойкость в отношении грибов рода *Penicillium* spp.: А – ПЭ без добавок (контроль) Б – ПЭ -ЭД-160

На основании проведенных исследований, для последующей модификации полимерной композиции и обработки ее ультразвуком был использован ПАВ ЭД-160.

2. Влияние УЗ обработки в процессе экструзии на реологические свойства полиэтиленовых композиций, содержащих антимикробные добавки различной химической природы и физико-химические свойства полученных пленок

Оценка реологических свойств полимерных композиций, содержащих различные типы антимикробных добавок, показала, что введение бетулина, наночастиц серебра и ПАВ в количестве 1 об. % привело к увеличению эффективной вязкости примерно в пределах 10-15%, при этом максимальное увеличение данного показателя наблюдается у полиэтиленовых композиций, содержащих бетулин. Следует отметить, что ультразвуковое воздействие на расплавы полимерных композиций, независимо от применяемой добавки, приводит к снижению эффективной вязкости примерно на 20-25% по сравнению с контрольными образцами, полученными без ультразвуковой обработки.

Исследование физико-механических свойств полученных пленок показало, что введение наночастиц серебра и ПАВ (ЭД-160) практически не влияет на их деформационно-прочностные характеристики, а введение бетулина в полиэтилен уменьшает относительное удлинение при разрыве примерно на 30%. В данном случае, как и с вязкостью, существенно большее влияние на показатели физико-механических свойств полиэтиленовых пленок, оказывает ультразвуковая обработка расплавов полимеров. Если сравнивать значения деформационно-прочностных характеристик полиэтиленовой пленки без добавок, полученной с ультразвуком и без, можно заметить, что разрушающее напряжение уменьшается, а относительное удлинение при разрыве увеличивается. Введение антимикробных добавок в полиэтилен при обработке ультразвуком увеличивает и относительное удлинение при разрыве, и разрушающее напряжение пленок по сравнению с контрольными образцами, полученными без УЗ обработки (рисунок 5 и 6).

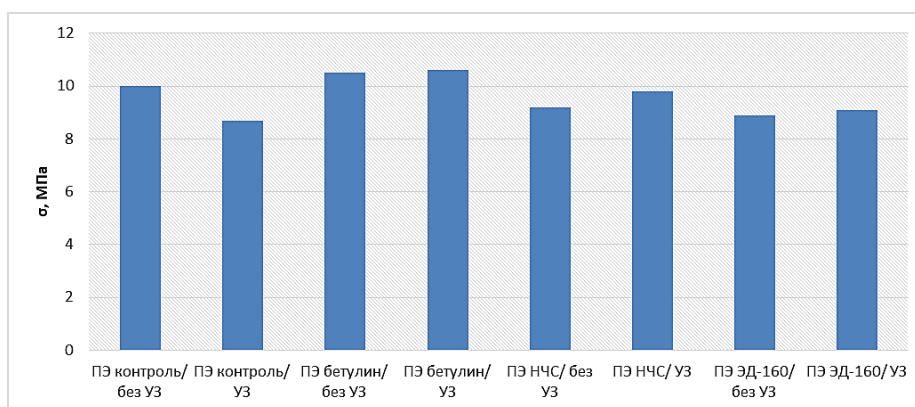


Рис. 5. Влияние ультразвука на разрушающее напряжение при разрыве полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные добавки различной химической природы

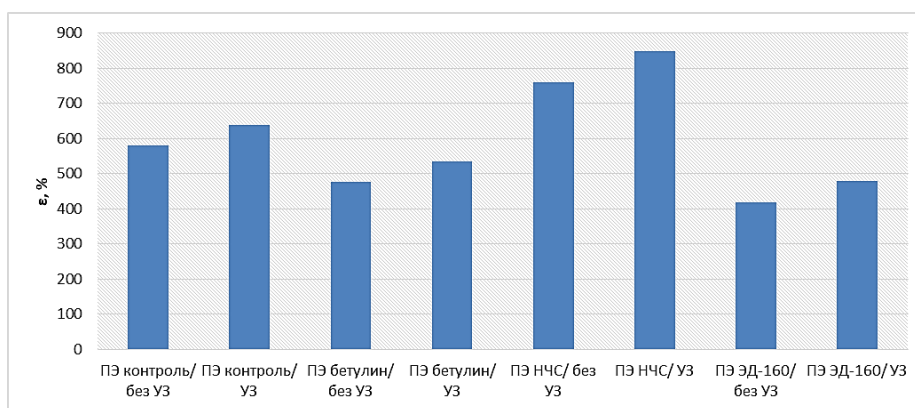


Рис.6. Влияние ультразвука на относительное удлинение при разрыве полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные добавки различной химической природы

Исследования антимикробных свойств полимерных материалов, содержащих модифицирующие добавки, проводили при использовании в качестве тест культур: *Escherichia coli*, дрожжеподобный гриб *Candida albicans*, плесневые грибы рода *Penicillium spp.* Антимикробную активность пленок оценивали визуально по степени развития тест-культур на поверхности контрольных и модифицированных образцов. Наиболее типичные результаты представлены на рисунке 7. Аналогичные результаты были получены при

исследовании всех полимерных композиций, содержащих антимикробные добавки по отношению к *Penicillium spp* и *E. coli*.

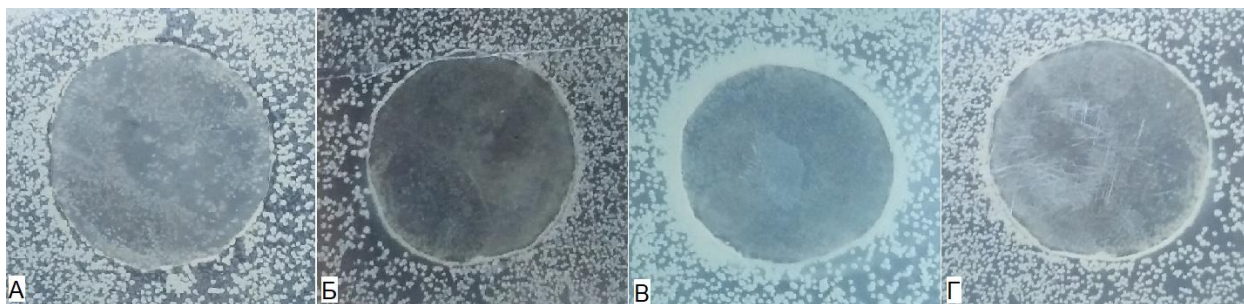


Рис. 7. Фотографии полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные добавки при исследовании материалов на антимикробную активность в отношении *C. albicans*:
А – ПЭ контроль/УЗ; Б – ПЭ бетулин/УЗ; В – ПЭ НЧС/УЗ; Г – ПЭ ЭД-160/УЗ

В результате проведенных исследований установлено, что полиэтиленовые пленки, содержащие бетулин, НЧС, ЭД-160 в количестве 1 об.% обладают антимикробными свойствами в отношении исследованных микроорганизмов. При этом все контрольные образцы, содержащие 1 об. % антимикробных добавок, полученных без применения ультразвука, обладают аналогичными антимикробными свойствами, что и материалы, полученные с ультразвуковой обработкой. Следует отметить, что чистые полиэтиленовые пленки, полученные как с ультразвуковой обработкой, так и без ультразвуковой обработки не проявляют антимикробных свойств.

На рисунке 8 приведены результаты оценки грибостойкости полученных пленок.

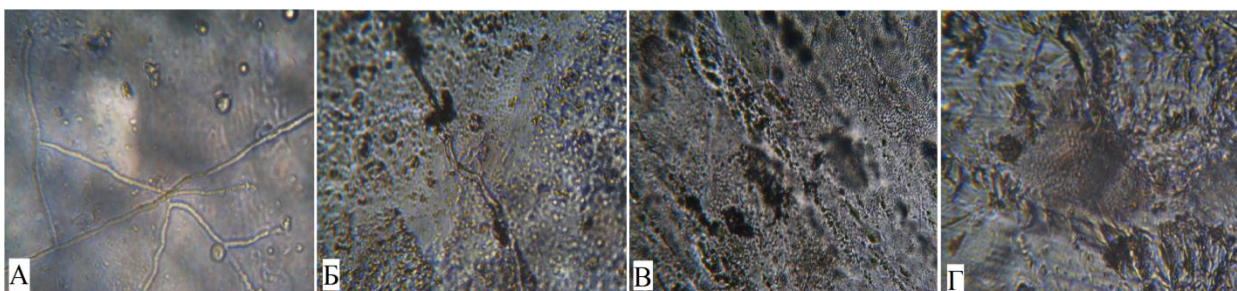


Рис. 8. Фотографии поверхности полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные добавки на 14 день экспозиции:
А – ПЭ контроль/УЗ; Б – ПЭ бетулин/УЗ; В – ПЭ НЧС/УЗ; Г – ПЭ ЭД-160/УЗ

Видно, что на 14 день экспозиции на поверхности контрольных образцов (рис. 8 А) имеются хорошо различимый мицелий, тогда как на поверхности всех исследуемых пленок, содержащих антимикробные добавки, наблюдается разрушенный мицелий, что говорит о гибели *A. niger*. По окончании экспозиции через 28 дней после начала наблюдений на поверхности контрольных образцов также наблюдали наличие мицелия под микроскопом, на поверхности образцов пленок, содержащих антимикробные добавки развитие и роста *A. niger* не наблюдалось, поэтому материалы, содержащие антимикробные добавки, можно отнести к грибостойким.

Разработанные полимерные композиции, содержащие антимикробные добавки и обработанные на стадии экструзии ультразвуком, предполагается использовать в контакте с пищевыми продуктами, в связи с чем было изучено влияние модификаторов (бетулина, НЧС, ЭД-160) на санитарно-гигиенические показатели модифицированных пленок. При определении интенсивности запаха исследуемых образцов было отмечено усиление запаха

вытяжек из пленок с бетулином по сравнению с контрольным образцом (без добавок). Запах усиливался с увеличением температуры до 60°C, а также с увеличением длительности эксперимента, общая продолжительность которого составила 28 суток. Несмотря на это, во всех случаях оценка запаха не превышала 1 балла по 5 балльной шкале. Интенсивность запаха водных вытяжек полимерных пленок на основе ПЭ и ЭД-160 при температуре 20°C составляла 2 балла, при повышении температуры данный показатель увеличился до 3 баллов, что не допустимо для применения в качестве упаковочного материала для контакта с пищевыми продуктами.

Согласно инструкции по санитарно-химическому анализу, при соответствии органолептическим показателям, полимерные материалы должны подвергаться исследованиям на предмет миграции низкомолекулярных веществ.

Проведенные исследования показали, что модификация бетулином не вызывает миграции вредных веществ из пленок в значениях, превышающих нормы предельно допустимых концентраций миграции. Данные результаты также свидетельствуют об отсутствии деструктивных процессов в полученных образцах, которые могут сказаться на качестве и безопасности пищевой упаковки.

Сравнение контрольных образцов ПЭ с образцами, содержащими НЧС, показало аналогичные значения по органолептическим показателям, однако исследование миграции наночастиц выявило наличие в водных вытяжках наносеребра, что является несоответствием требованиям для упаковки, контактирующей с пищевыми продуктами.

Таким образом, на основании проведенных физико-механических, микробиологических и санитарно-гигиенических исследований в качестве полимерной композиции, содержащей антимикробные добавки для упаковки пищевой продукции, был выбран материал на основе ПЭ, модифицированного бетулином.

3. Исследование влияния концентрации бетулина на свойства полиэтиленовых пленок, полученных при ультразвуковой обработке расплава

С учетом большого ассортимента пищевых продуктов, в том числе с ограниченным сроком порчи, определение необходимого содержания бетулина в полиэтиленовых пленках проводили для длительности хранения продуктов не менее 4 суток. Содержание бетулина в композиции варьировали от 0,5 до 5 об.%. При визуальной оценке образцов установлено, что количество бетулина в составе пленки приводит к изменению ее цвета. При низких концентрациях (до 2 об. % бетулина) пленки имеют незначительную желтизну, а при концентрации 5 об. % пленки приобретают коричневый оттенок. При этом образцы, полученные с ультразвуковой обработкой, имеют более светлый тон по сравнению с пленками, полученными без ультразвукового воздействия.

В работе проведена оценка влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства расплава и физико-механические свойства пленок, содержащих бетулин.

Установлено, что с увеличением содержания бетулина в интервале от 2 до 5 об. % происходит уменьшение ПТР полимерных композиций. При сравнении значений ПТР расплавов, полученных с ультразвуковой обработкой и без нее при одинаковом содержании бетулина, установлено, что воздействие ультразвука в процессе экструзии приводит к увеличению данного показателя примерно на 30-40%.

На рисунке 9 представлены зависимости разрушающего напряжения (рисунок 9 А) и относительного удлинения при разрыве (рисунок 9 Б) от содержания бетулина в полиэтиленовых пленках.

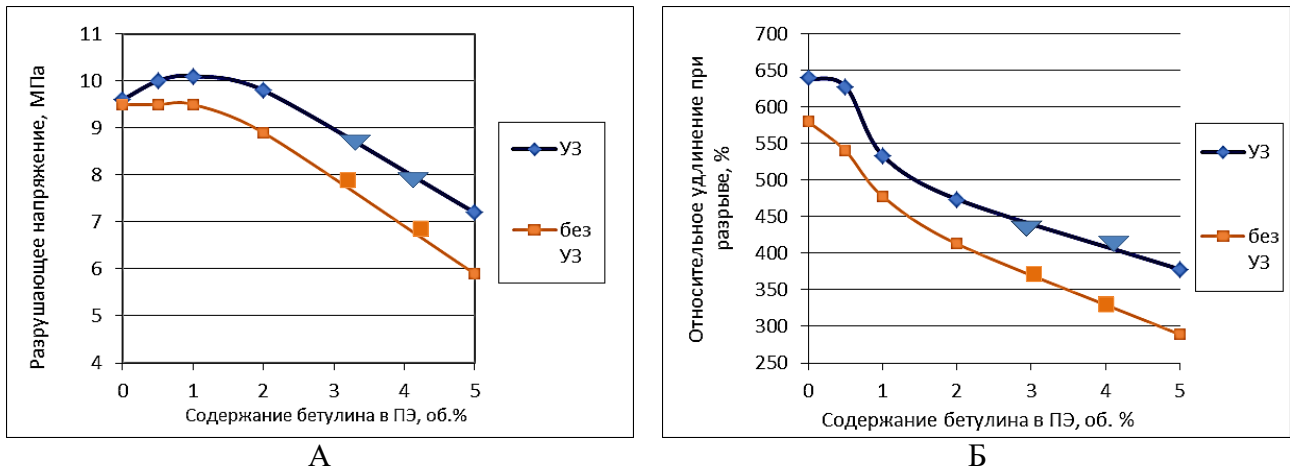


Рис. 9. Влияние ультразвука на разрушающее напряжение (А) и относительное удлинение при разрыве (Б) от содержания бетулина в полиэтилене

Видно, что с увеличением концентрации бетулина наблюдается уменьшение относительного удлинения при разрыве и разрушающего напряжения. При воздействии ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций происходит увеличение показателей деформационно-прочностных свойств примерно в 1,5 раза по сравнению с контрольными образцами. Это связано с равномерным распределением добавки в полимере, что подтверждено методом электронной микроскопии (рисунок 10).

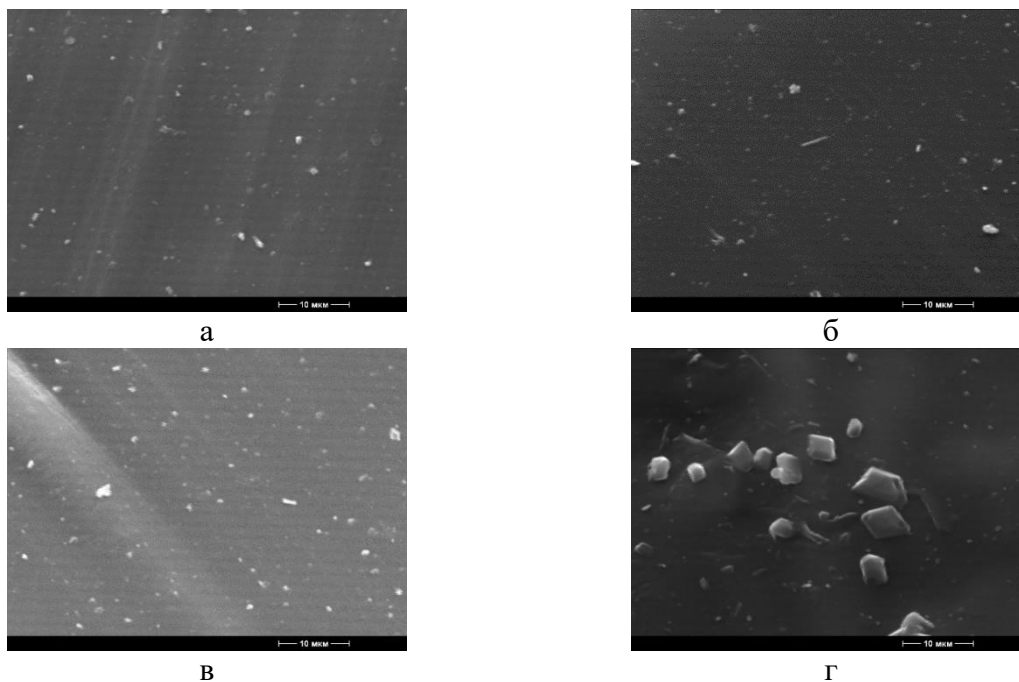


Рис. 10. Микрофотографии структуры поверхности пленок на основе полиэтилена и бетулина

- а, б – содержание бетулина 2 об.% в ПЭ,
- в, г – содержание бетулина 5 об.% в ПЭ,
- а, в – полимерные композиции, полученные при воздействии УЗ;
- б, г - полимерные композиции, полученные без обработки УЗ

Образцы пленок, полученные без обработки УЗ расплавов (рисунок 10 б, г), отличаются наличием довольно крупных частиц модификатора по сравнению с пленками,

полученными при воздействии на расплавы ультразвуком (рисунок 10 а, в). С увеличением содержания бетулина количество агломератов увеличивалось (рисунок 10 г). Это же свидетельствует о более темной цветовой гамме образцов, полученных при увеличении содержания бетулина без ультразвуковой обработки расплава.

В таблице 2 далее приведены результаты исследование антимикробных свойств полимерных пленок.

Таблица 2 Результаты визуальной оценки антимикробных свойств полимерных пленок, содержащих антимикробные добавки

Содержание бетулина в композиции, об.% /способ получения композиции с УЗ или без УЗ	Визуальная оценка			Примечание
	<i>E. coli</i>	<i>S. albicans</i>	<i>Penicillium spp.</i>	
0 /без УЗ	+	+	+	Рост на поверхности
0 /УЗ	+	+	+	Рост на поверхности
0,5 /без УЗ	+/-	+/-	+/-	Рост на поверхности
0,5 /УЗ	-	-	-	Отсутствие зоны ингибирования
1 /без УЗ	-	-	-	Отсутствие зоны ингибирования
1/УЗ	-	-	-	Отсутствие зоны ингибирования
2 /без УЗ	-	-	-	Отсутствие зоны ингибирования
2 /УЗ	-	-	-	Отсутствие зоны ингибирования
3 /без УЗ	-	-	-	Отсутствие зоны ингибирования
3 /УЗ	-	-	-	Отсутствие зоны ингибирования
4/без УЗ	-	-	-	Отсутствие зоны ингибирования
4 /УЗ	-	-	-	Отсутствие зоны ингибирования
5 /без УЗ	-	-	-	Зона ингибирования
5 /УЗ	-	-	-	Зона ингибирования

Примечание: «+» - рост микроорганизмов на поверхности полимерного материала; «+/-» - замедленный рост микроорганизмов на поверхности полимерного материала; «-» - отсутствие роста микроорганизмов на поверхности полимерного материала.

Установлено, что УЗ обработка не влияет на антимикробные свойства полиэтиленовых пленок без добавок. Выявлена зависимость антимикробной активности образцов от содержания в них бетулина. Установлено, что при содержании бетулина 0,5 об.% в пленке, полученной без ультразвуковой обработки на стадии экструдирования, в течение 24 часов не наблюдается подавления роста культуры на поверхности. При ультразвуковой обработке и содержании бетулина 0,5 об.% на пленке наблюдается характерное отсутствие роста микроорганизмов. При содержании бетулина 5 об.% отмечается появление четкой зоны ингибирования, которая сохраняется по истечении 168 ч.

Грибостойкость полимерной композиции, содержащей антимикробные добавки, оценивали визуально по степени развития тест-культур на поверхности контрольных и модифицированных образцов. Установлено, что при содержании бетулина 1 об.% и выше, пленки обладают грибостойкостью, при этом воздействие ультразвуковой обработки

позволяет выйти на аналогичный показатель грибостойкости при содержании бетулина 0,5 об.%.

Исследования водных вытяжек из образцов, модифицированных бетулином, показало полное отсутствие осадка и мути, изменение цвета модельного раствора. Также установлено, что модификация бетулином не вызывает миграции из пленок низкомолекулярных веществ в значениях, превышающих нормы предельно допустимых концентраций миграции.

Для установления сроков хранения пищевой продукции в разработанную пленку упаковали следующие виды продукции: тушки цыплят бройлеров; вареные колбасные изделия в белковой оболочке; пряничные изделия без начинки; огурцы. Выбранные пищевые продукты герметично упаковывали в полиэтиленовые пленки, модифицированные бетулином, в стерильных условиях, обеспечивая плотное прилегание упаковки к продукту с использованием вакуумного упаковщика с функцией газонаполнения. Упакованные образцы продуктов хранили согласно условиям хранения.

На рисунке 11 представлены зависимости сроков хранения пищевых продуктов в пленках, содержащих различное количество бетулина (критерием оценки срока хранения явилось количество КМАФАнМ согласно нормативной документации на продукцию).

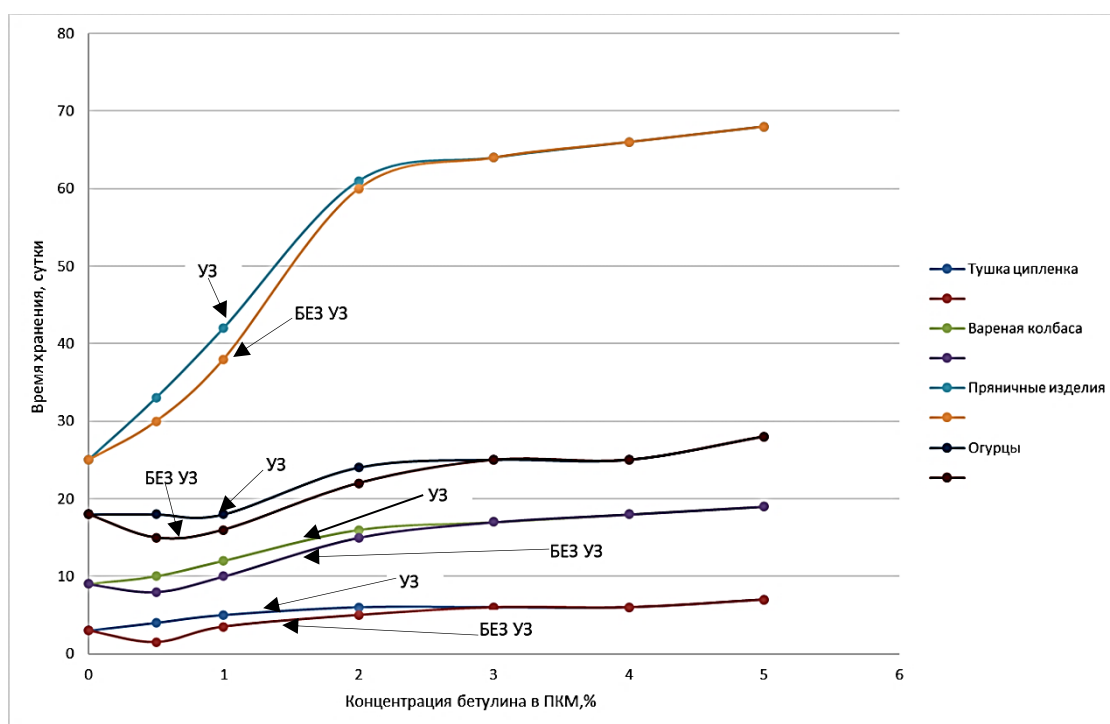


Рис. 11. Влияние ультразвука и бетулина на сроки хранения пищевых продуктов

Видно, что введение бетулина в полиэтилен увеличивает сроки годности различных видов пищевой продукции. Введение 0,5 об.% бетулина в полиэтилен при условии отсутствия воздействия УЗ, приводит к увеличению сроков годности пищевых продуктов на более чем на 1 сутки. Наиболее заметное увеличение сроков годности наблюдается для пленок с бетулином в случае хранения вареной колбасы. Так для пленки, содержащей 5 об.% бетулина, срок годности колбасы увеличивается на 10 дней, при содержании 2 об.% бетулина – на 8 дней.

Следует отметить, что ультразвуковая обработка расплавов полиэтилена, содержащего бетулин, наиболее эффективно увеличивает показатели срока хранения пищевой продукции при концентрации бетулина в полиэтилене до 2 об.%.

На основании полученных результатов осуществлен выпуск опытной партии материала на предприятии ООО «Руспласт». Для выпуска полиэтиленовых пленок

использован следующий состав композиции: ПЭ – 97%, бетулин – 2% и Ирганокс 1010 – 1% (вид гранулы).

Выводы

1. Предложен комплексный подход к разработке высокоэффективного пленочного материала, полученного методом экструзии на основе полиэтилена, заключающийся в научно обоснованном выборе антимикробных модифицирующих добавок и применении ультразвуковой обработки расплава полимера, обеспечивающих его эффективное использование в качестве упаковочного решения для увеличения сроков хранения пищевой продукции;

2. Проведены исследования влияния ультразвуковой обработки расплавов полиэтилена, содержащих антимикробные добавки различной химической природы. Установлено, что ультразвуковая обработка на стадии экструзии расплава повышает показатель его текучести на 40% и приводит к увеличению показателей деформационно-прочностных характеристик пленок в 1,5 раза по сравнению с образцами, полученными без ультразвуковой обработки;

3. Проведены структурно-морфологические исследования полимерных пленочных материалов методом электронной микроскопии. Установлено снижение степени агломерации частиц антимикробного модификатора и его более равномерное распределение в полимерной матрице при воздействии ультразвука на расплавы полимерных композиций;

4. Установлено, что из ряда исследованных добавок антимикробного действия, таких как моно- и бис-четвертичных солей аммония, наночастиц серебра, бетулина, наиболее эффективной с точки зрения влияния на бактериостатические и фунгицидные свойства материала при сохранении на высоком уровне показателей физико-механических свойств является бетулин;

5. Показано комплексное влияние бетулина и ультразвуковой обработки модифицированного им расплава полиэтилена на возможность уменьшения количества антимикробной добавки при сохранении бактериостатических и фунгицидных свойств материала. Установлено, что пленки на основе полиэтиленовых композиций, содержащих 0,5 об. % бетулина и полученные с ультразвуковой обработкой расплава, обладают требуемым показателем грибостойкости и по совокупности санитарно-гигиенических показателей могут быть рекомендованы для применения в контакте с пищевыми продуктами;

6. Определена зависимость сроков хранения различных пищевых продуктов в упаковочных полиэтиленовых пленках, содержащих разное количество бетулина, полученных из расплавов, обработанных на стадии экструзии ультразвуком. Установлено, что ультразвуковая обработка расплава полиэтилена, модифицированного бетулином, уже при 2 об.% содержании последнего эффективно увеличивает срок хранения пищевых продуктов;

7. В результате выполнения работы разработаны технологические решения получения антимикробных пленочных материалов из расплавов полиэтилена методом экструзии, включающие дополнительное воздействие на расплав полимера ультразвуковой обработкой, обеспечивающей равномерность распределения модификатора и увеличение показателей физико-механических свойств готового материала. Разработанная технология апробирована в производственных условиях ООО «Руспласт», где осуществлен выпуск опытно-промышленной партии образцов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК:

1. Шмакова Н.С., Кирш И.А., Романова В.А. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на физико-механические свойства полимерных композиций// Вестник ВГУИТ – 2020 – № 1 – С. 225-229.
2. Кирш И.А., Романова В.А., Тверникова И.С., Безнаева О.В., Банникова О.А., Шмакова Н.С. Исследование влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и модифицированного крахмала// Химическая промышленность сегодня – 2020 – №1 – С. 62-67.
3. Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С. Синтез и свойства новых поверхностно-активных четвертичных аммонийных солей // Известия вузов. Химия и химическая технология – 2013. – № 12. – С.101-105.
4. Шмакова Н.С., Сдобникова О.А., Панкратов В.А., Канарский А.В. Влияние катионных ПАВ на реологические свойства расплавов эфиров целлюлозы и физико-механические показатели пленочных материалов// Вестник Казанского технологического университета – 2013. – № 10. – С.204-207.
5. Шмакова Н.С., Сдобникова О.А., Панкратов В.А., Канарский А.В. Влияние катионных ПАВ на физико-механические свойства пленочных материалов из полиэтилена и полипропилена// Вестник Казанского технологического университета – 2014. – № 1. – С.128-131.

Статьи в других изданиях и материалах конференций:

6. Сдобникова О.А, Самойлова Л.Г., Шмакова Н.С., Панкратов В.А. и др. Биологически разрушаемая высоконаполненная термопластичная композиция с использованием крахмала и наномодификатора. Патент РФ №2490289
7. Pankratov V.A., Sdobnikova O.A., Shmakova N.S. Surface-Active Quaternary Ammonium Salts in Polymer Processing// ASPES – 2013. – № 1. – С.35-42.
8. Fedotova A.V., Panina T.V., Sdobnikova O.A., Samoylova L.G., Shmakova N.S. Biodegradable polymer composites on the basis of the mixture of polyethylene and starch//Nauka i studia. – 2013. – №10. – С.37-42.
9. Шмакова Н.С., Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Самойлова Л.Г. Исследование влияния ПАВ на процессы структурообразования в системе «полимер-нанотрубки»// Материалы Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Экологически безопасные ресурсосберегающие технологии и средства переработки сельскохозяйственного сырья и производства продуктов питания». – М.: МГУПБ, 2009. – С. 153.
10. Собянин К. А., Шмакова Н.С., Панкратов В.А. Исследование фунгицидной активности четвертичных аммониевых солей ЦТАБ и ЭД-160// Материалы VIII Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения». – М.: МГУПБ, 2010. – С.226-227.
11. Сдобникова О.А., Панкратов В.А., Шмакова Н.С. Использование катионных ПАВ для модификации полимеров// Материалы научной сессии секции коллоидной химии и физико-химической механики Научного совета по физической химии РАН «Поверхностно-активные вещества в технологических процессах». – М.: МИТХТ, 2010. – С. 63.
12. Шмакова Н.С., Собянин К. А., Панкратов В.А. Новые антимикробные материалы для упаковки пищевых продуктов// Материалы VI Московского международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» Ч.2. – М.: ЗАО «Экспо-биохим-технологии», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – С.151-152.
13. Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Кирш И.А., Шмакова Н.С. Катионные ПАВ-модификаторы полимеров// Сборник тезисов докладов I всероссийского симпозиума по

поверхностно-активным веществам (с международным участием) «От коллоидных систем к нанохимии». – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 2011. – С. 43.

14. Шмакова Н.С., Панкратов В.А., Сдобникова О.А. Новые дезинфицирующие наноматериалы из класса четвертичных аммониевых солей// Материалы международной научно-практической конференции «Фармацевтические и биомедицинские биотехнологии». – М.: ЗАО «Экспо-биохим-технологии», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – С. 260-261.

15. Шмакова Н.С., Панкратов В.А. Влияние малых добавок катионных ПАВ на реологические свойства пленочных материалов// Материалы X Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения». – М.: МГУПП, 2012 г. - С. 125-128 .

16. Шмакова Н.С., Панкратов В.А., Сдобникова О.А. Антимикробные полиэтиленовые пленки для упаковки пищевых продуктов// Материалы VII Московского международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» Ч.2. – М.: ЗАО «Экспо-биохим-технологии», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. – С.71-73

17. Шмакова Н.С., Мавлыга М.И. Синтез и исследование новых модификаторов полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов// Официальный каталог XIII Всероссийской выставки Научно-технического творчества молодежи – М.: ВВЦ, 2013. – С.127.

18. Шмакова Н.С., Панкратов В.А., Сдобникова О.А. Синтез и исследование катионных ПАВ с двумя гидрофобными радикалами // Сборник тезисов докладов III всероссийского симпозиума (с международным участием) по поверхностно-активным веществам. – Санкт-Петербург: Отделение химии и наук о материалах РАН, РХО им. Д.И. Менделеева, Институт химии СПб ГУ, 2015. – С. 187.