

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ»



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»

Д и с с е р т а ц и я  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
доцент Кирш И.А.

Москва – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 Литературный обзор.....	10
1.1 Применение ПАВ в производстве полимеров и их переработке .....	10
1.1.1 Синтез четвертичных аммониевых солей различного строения.....	11
1.1.2 Использование ПАВ в синтезе и переработке полимеров.....	15
1.1.3 Влияние ПАВ на антимикробные свойства растворов и полимерных пленок .....	20
1.2 Разработка антимикробной упаковки для пищевых продуктов .....	21
1.2.1 Особенности разработки упаковочных материалов с антимикробными добавками различной химической природы .....	28
1.2.2 Создание антимикробных упаковочных материалов на основе бетулина.....	29
1.2.3 Создание антимикробных упаковочных материалов на основе наночастиц .....	34
1.3 Модификация ультразвуком расплавов полимеров.....	36
1.3.1 Основные эффекты и явления, целенаправленно используемые при виброформовании .....	38
1.3.2 Оборудование для ультразвуковой обработки полимеров .....	39
ГЛАВА 2 Экспериментальная часть.....	44
2.1 Выбор объектов исследования.....	44
2.2 Получение экспериментальных образцов .....	48
2.3 Методы исследования .....	50
ГЛАВА 3 Результаты и их обсуждение.....	53
3.1 Исследование влияния ПАВ различного строения на физико-механические и фунгицидные свойства полимерных материалов .....	53
3.2 Влияние УЗ обработки в процессе экструзии на реологические свойства полиэтиленовых композиций, содержащих антимикробные добавки различной химической природы и физико-химические свойства полученных	

пленок.....	55
3.3 Исследование влияния концентрации бетулина на свойства полиэтиленовых пленок, полученных при ультразвуковой обработкой расплаве .....	66
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	81
Список использованных источников.....	83
Приложение А. Акт о выпуске опытных партий .....	99

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

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, дигидрокверцитин, 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.

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 полимерных пленках 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, ее содержанием в полиэтилене и воздействием ультразвуковой обработки расплава полимера, которые влияют на сохранение бактериостатических и фунгицидных свойств материала при значительном снижении содержания добавки в полимерной композиции.

### **Теоретическая значимость**

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.

### **Практическая значимость**

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 композициях 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**

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 рецензируемых научных изданиях ВАК Министерства науки и высшего образования РФ.

**Объем и структура работы:** диссертационная работа 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 146 наименований отечественных и зарубежных авторов.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Применение ПАВ в производстве полимеров и их переработке

В настоящее время во многих отраслях промышленности нашли широкое применение поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ применяются для самых разных целей: в качестве моющих средств, для стабилизации дисперсных систем - эмульсий, пен, суспензий, и так далее. Основные объекты применения связаны с использованием тех физических свойств ПАВ, которые обуславливают их адсорбционную способность. ПАВ концентрируются на поверхности раздела фаз, вызывая снижение межфазного натяжения.

Поверхностно-активные вещества — вещества с асимметричной молекулярной структурой, молекулы которых содержат одну или несколько гидрофильных групп и один или несколько гидрофобных радикалов [3]. Такая структура, называемая дифильной, обуславливает поверхностную активность ПАВ. По характеру диссоциации все ПАВ делятся на: анионоактивные, их функциональные группы которых в результате диссоциации в растворе образуют органические анионы; катионоактивные, функциональные группы которых в результате диссоциации образуют органические катионы; неионогенные ПАВ, практически не образующие в водном растворе ионов; амфолитные ПАВ, диссоциируют в зависимости от условий (рН, растворитель и т. д.), они в водном растворе образуют или анионоактивные, или катионоактивные вещества. Отдельной группой находясь высокомолекулярные (полимерные) ПАВ, они состоят из повторяющихся звеньев, каждое из которых имеет полярные и неполярные группы.

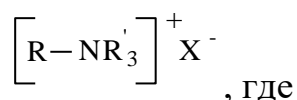
Класс ПАВ определяется наличием и составом полярной группы. Основным объединяющим признаком ПАВ является способность адсорбироваться на границах раздела фаз и понижать поверхностное натяжение [3].

Катионные ПАВ делятся на следующие группы: амины различной степени замещения и четвертичные аммониевые основания, гуанидины, гидрозины,

гетероциклические соединения, четвертичные фосфониевые и третичные сульфониевые основания. Наиболее важными катионными соединения для использования в качестве ПАВ являются четвертичные соединения азота [4, 5].

### 1.1.1 Синтез четвертичных аммониевых солей различного строения

В литературе описано множество поверхностно-активных солей четвертичных аммониевых оснований. Как правило, четвертичные соли имеют один катионный центр и один гидрофобный радикал, соответствуя общей формуле [5]:



R – гидрофобный радикал, содержащий в цепи 10 – 20 атомов углерода;

R<sub>3</sub>N – третичный алифатический амин или гетероциклическое основание;

X – неорганический или органический анион.

Были синтезированы и исследованы группы солей, содержащие два гидрофобных радикала при одном и том же, либо при разных атомах азота.

Для синтеза новых четвертичных аммониевых солей нам требовались активные длинноцепочечные галогенопроизводные и амины.

В качестве алкилирующих агентов используют высшие галогенопроизводные, а именно хлориды, бромиды и иодиды высших спиртов. Но хлориды мало реакционноспособны, а иодиды дороги. Поэтому мы использовали в работе высшие алкил бромиды.

Высшие алкилбромиды получают реакцией высшего спирта с концентрированной бромистоводородной кислотой в присутствии серной кислоты. По общепринятой методике для удаления непрореагировавшего спирта и побочно образовавшихся алкенов и простых эфиров продукт промывают концентрированной серной кислотой, водой, а затем содой. Но соли алкилсульфатов являются хорошими эмульгаторами и затрудняют выделение продукта. Можно исключить

промывку серной кислотой, растворяя полученный продукт в хлороформе и промывая смесь водой и содой. Полученный продукт перегоняют в вакууме. Дибромиды можно получать по такой же методике [6].

Также в качестве алкилирующих реагентов мы использовали хлорметилловые эфиры высших спиртов и гликолей. Хлорметилловые эфиры получают взаимодействием высших спиртов с формальдегидом и хлороводородом. Формальдегид берется в виде параформа, в качестве растворителя используется бензол. Главное неудобство этого метода – необходимость применения газообразного хлороводорода. В ряде случаев мы вместо хлороводорода используем хлористый тионил. Сам синтез упрощается, но образуется большое количество кислых газов, которые нужно поглощать. Преимуществом метода является возможность проведения реакции в четыреххлористом углероде, во время отгонки которого удаляются полностью остатки  $\text{HCl}$  и  $\text{SOCl}_2$  [7]. Это позволило получать некоторые соли без предварительной перегонки хлорметилловых эфиров в вакууме.

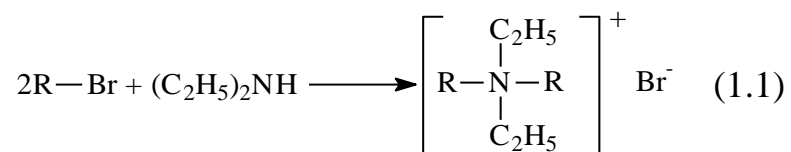
Хлорметилловые эфиры гликолей получают аналогичными способами [7].

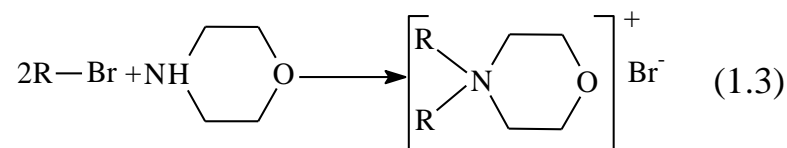
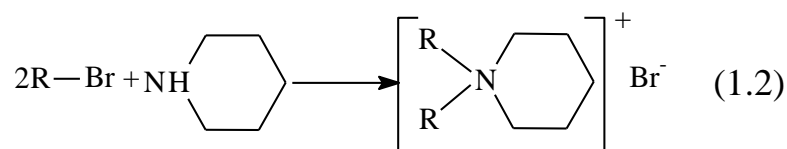
N-производные насыщенных азотистых гетероциклов для синтеза бис-четвертичных солей ранее не использовались. Мы синтезировали производные пиперидина и морфолина, а также диэтиламина алкилированием их высшими алкилбромидами. Реакция проводилась в спирте в присутствии безводного поташа, продукт очищался вакуумной перегонкой.

Третичные диамины получали по реакции метилирования первичных диаминов формальдегидом и муравьиной кислотой.

Моночетвертичные соли  $[\text{R}_2\text{NR}'_2]^+\text{Hal}^-$  получали следующим образом:

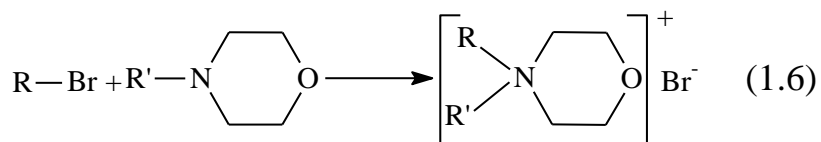
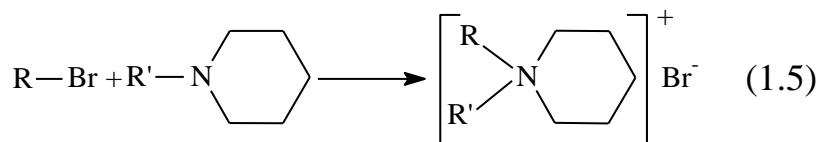
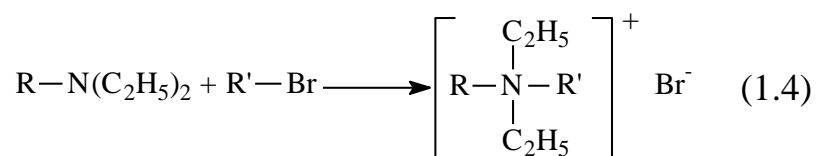
первый способ – исчерпывающее алкилирование вторичных аминов и насыщенных азотистых гетероциклов





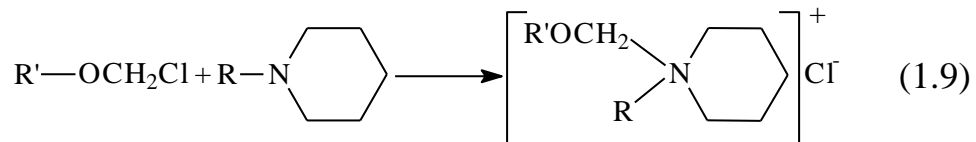
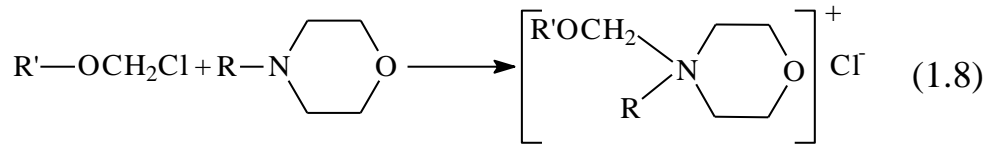
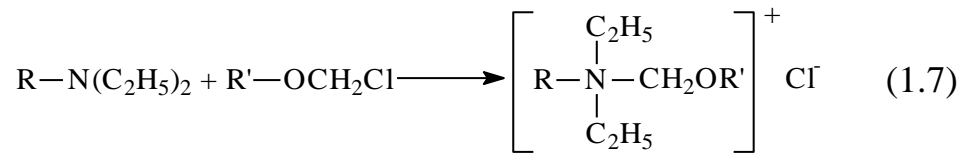
Реакция проводилась длительным кипячением реагентов в этаноле или ацетонитриле. Процесс осложняется взаимодействием выделяющегося бромистого водорода с исходным амином, что приводит к дополнительным трудностям при кристаллизации и очистке соли.

Второй способ – алкилирование предварительно синтезированных высших третичных аминов высшими же алкилбромидами:



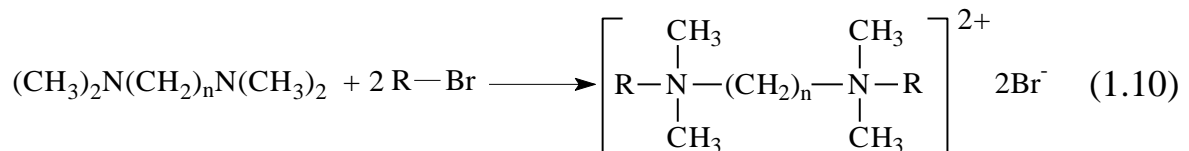
Реакцию проводят также кипячением реагентов в этаноле. Как правило, выход составляет не менее 70%. Соли довольно легко перекристаллизуются из этилацетата.

Алкилирование высших третичных аминов хлорметилловыми эфирами протекает значительно легче, не требует нагревания, реакция проходит в безводных бензоле или диэтиловом эфире.

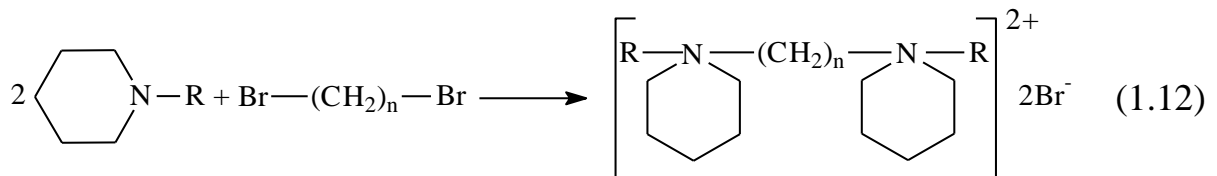
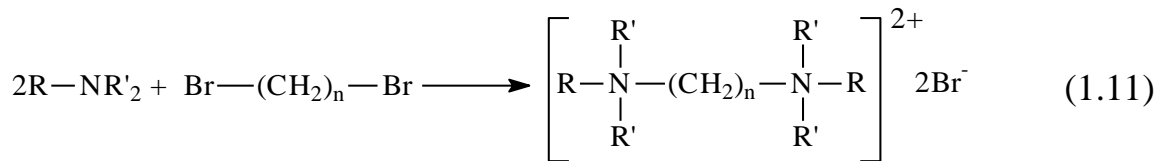


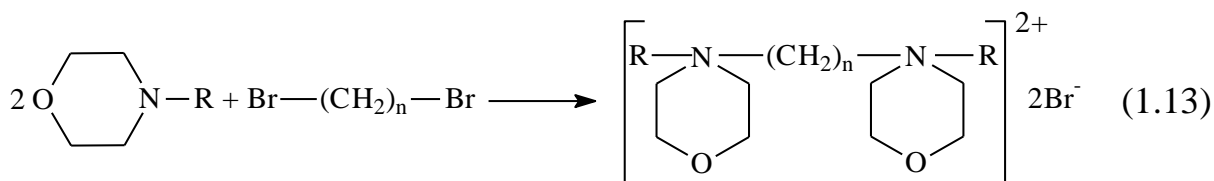
Полученные соли после фильтрации промывают серным эфиром; они получаются достаточно чистыми и, как правило, не требуют перекристаллизации [7]. Соли с двумя гидрофобными радикалами при одном атоме азота хорошо растворимы в хлороформе, обычно в воде не растворимы.

Соли, содержащие два гидрофобных радикала при различных атомах азота (бис-четвертичные соли), получали из третичных диаминов реакцией с высшими алкилбромидами:



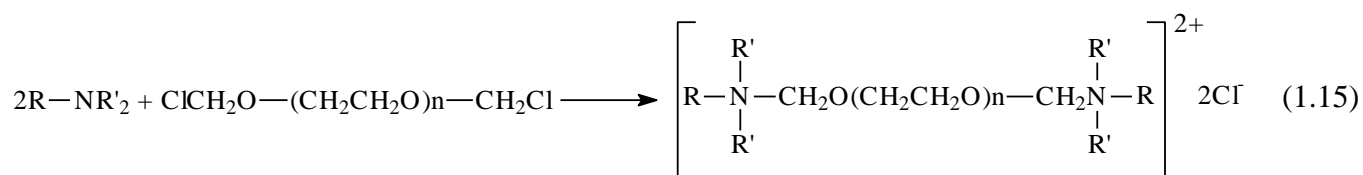
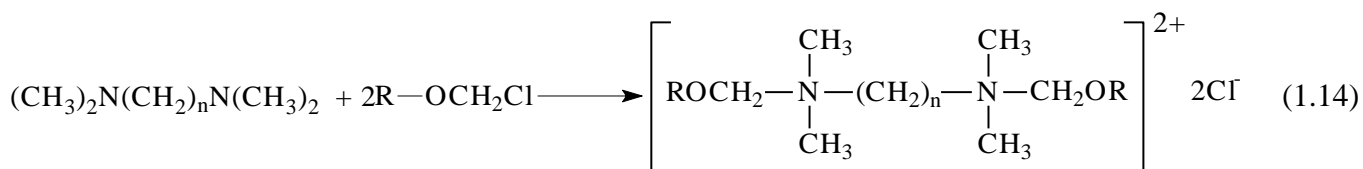
или из дигалогеналканов:





Реакцию также проводят в этиловом спирте. Для предотвращения образования значительного количества примесей монотетрацичных солей в первом случае необходимо использование некоторого избытка галогеналкана, а во втором случае – избытка третичного амина.

Для получения бис-четвертичных солей можно использовать также хлорметилловые эфиры высших спиртов и бис-хлорметилловые эфиры гликолей:



Они представляют собой твердые кристаллические вещества белого цвета. Большинство бис-четвертичных солей хорошо растворимы в воде.

### 1.1.2 Использование ПАВ в синтезе и переработке полимеров

Основные объекты применения поверхностно-активных веществ в переработке полимеров связаны с использованием их физических свойств, которые обуславливают их адсорбционную способность. В основе модифицирующего действия ПАВ лежат поверхностные явления – смачивание, растекание, адсорбция.

Адсорбируясь на границе раздела, ПАВ понижает поверхностное натяжение, облегчая перемещение надмолекулярных структур, то есть ПАВ является своего рода пластифицирующим агентом в полимере.

Модификация твердой поверхности поверхностно-активными веществами является важной стадией многих технологических процессов. Она широко применяется для регулирования поверхностных свойств наполнителей резин, полимеров и других материалов, при нанесении светочувствительного слоя на кинофотоматериалы, при изготовлении пигментов для масляных красок, при обработке поверхности полимера с целью придания ей антистатических свойств.

Для регулировки свойств полимерных композиционных материалов в более широком диапазоне с помощью минеральных наполнителей эффективно модифицирование поверхности наполнителей адсорбционным способом, что, как правило, улучшает образующуюся структуру вследствие повышения лиофильности модифицированной поверхности частиц наполнителя по отношению к полимерной среде [8].

В качестве модификаторов наполнителя применяют различные виды поверхностно-активных веществ. Так, например, введение в полипропилен модифицированного катионным ПАВ каолина позволяет стабилизировать его кристалличность, что способствует регулированию теплопроводности системы за счет теплопроводности наполнителя. Характер взаимодействия полимера с наполнителем существенно зависит от природы его поверхности. Наличие адсорбированного на поверхности частицы каолина монослоя ПАВ снижает теплопроводность материала [9].

Так же адсорбционное модифицирование используют при введении в полимер органических химических волокон.

Влияние катионных ПАВ на распределение порошкообразных ингредиентов объясняется следующим образом: во-первых, катионные ПАВ понижают поверхностное натяжение твердых частиц порошкообразных ингредиентов, что способствует лучшему их распределению в полимере, во-вторых, адсорбируясь на частицах ингредиентов, ПАВ образует адсорбционный слой, препятствующий агломерации частиц [9].

Также широко применяются ПАВ в модификации пленкообразующих покрытий. Для предотвращения образования при формировании покрытий из



растворов и расплавов полимеров неоднородной структуры, состоящей из крупных агрегированных структурных элементов, на начальной стадии их формирования осуществляется модификация пленкообразующих поверхностно-активными веществами с определенной структурой молекул. Изучение структурообразования в присутствии поверхностно-активных веществ свидетельствует о том, что они блокируют часть полярных групп пленкообразующего, изменяют конформацию молекул и препятствуют агрегации структурных элементов. Показано, что введение таких поверхностно-активных веществ в состав ненасыщенных полиэфиров позволяет создать упорядоченную структуру в покрытиях с более высокими прочностными и адгезионными свойствами и меньшим внутренними напряжениями, как на начальной стадии формирования, так и после завершения процесса полимеризации. Такая структура формируется в полиэфирных покрытиях при введении поверхностно-активных веществ - октадециламина и алкамона.

В работе [10] представлено исследование влияние ПАВ на механические свойства, структуру и скорость полимеризации полиэфирной смолы. Введение ПАВ в различной концентрации сильно влияет на надмолекулярную структуру полимера, образующуюся в процессе формирования покрытия, что существенно влияет на прочностные и адгезионные свойства, величину внутренних напряжений и долговечность покрытия.

Поверхностно-активные вещества играют достаточно весомую роль в процессе формирования покрытий из дисперсий полимеров и в регулировании структурных превращений при их формировании. В работах [11, 12] описано, что процесс формирования покрытий из дисперсий проходит через две стадии. В первой стадии происходит резкое нарастание внутренних напряжений, что связано с испарением жидкой фазы и образованием локальных связей между частицами дисперсии. После испарения жидкой фазы свойства таких покрытий изменяются во времени из-за протекания релаксационных процессов. Данный процесс очень длительный и очень сильно зависит от химического состава и строения. При введении в систему ПАВ и предварительное ее диспергирование позволяет ускорить процесс пленкообразования и получить покрытие со стабильными свойствами.

Наилучшим образом себя проявили ПАВ с ароматическими фрагментами, а также ПАВ с активными группами, взаимодействующими с полимером с образованием водородных связей.

Таким образом, при введении в состав пленкообразующих полимеров ПАВ структура молекул пленкообразующего, их конформация, а также характер образуемых ими надмолекулярных структур изменяются. При оптимальной концентрации ПАВ в пленкообразующих формируется надмолекулярная структура с регулярным распределением активных и неактивных центров, что позволяет получать ненаполненные и наполненные покрытия с упорядоченной однородной структурой. При этом возрастает прочность покрытий при разрыве, и улучшаются другие эксплуатационные свойства [11, 12].

Еще одно направление применения катионных ПАВ является использование как ускорителя серной вулканизации резин. В работе [13] описано влияние катионных ПАВ на процесс серной вулканизации. Введение алкилтриэтиламмонийбромидов и алкоксиметилпиридинийхлоридов позволяет ускорить процесс вулканизации и улучшить прочностные свойства резиновых смесей, а также повысить эффективность их сшивания. При введении алкоксиметилпиридиний хлорида можно снизить содержание ускорителей вулканизации, но при этом сохранить технологические и эксплуатационные характеристики изделий. Из таких рецептур можно получать изделия пищевого и медицинского назначения.

Исследования, проведенные в работе [14] показали перспективность применения четвертичных аммониевых солей для модификации этролов и получения пленочных материалов из них. Добавка алкоксиметилпиридинийхлорида влияет на процесс структурообразования пластифицированного диацетата целлюлозы, делает полученный материал гидрофобным и с ярковыраженными антимикробными свойствами.

В полимерах ЧАС могут использоваться как антистатические добавки [6, 15]. ЧАС создают на поверхности диэлектрика (в данном случае полимера) электропроводящую пленку, что предотвращает накопление статического

электричества, при этом пленка настолько мала, что ни механические, ни тепловые характеристики полимера не изменяются [7]. Ранее была доказана безопасность полимерного материала с добавками ЧАС. Водные вытяжки материалов, содержащих ЧАС, показали свою нетоксичность [7].

Катионно-активные ПАВ также могут использоваться как модификаторы наполнителей полимеров. В качестве модификаторов наполнителя применяют различные виды поверхностно-активных веществ. Так, например, введение в полипропилен частиц каолина, на поверхности которого имеется оболочка из катионного ПАВ, позволяет стабилизировать кристалличность полипропилена и способствует снижению теплопроводности материала.

В настоящий момент в связи с возросшим интересом к наноглинам, как к высокоэффективным модифицирующим добавкам, возросла и значимость аммониевых солей в этой области. Ранее они применялись в обработке некоторых глин, служивших наполнителями (соли участвуют в ионном обмене катионами). Когда глины набухают в воде, неорганические катионы могут обмениваться на длинноцепочечные катионы аммониевых солей, что позволяет разделить слои на очень тонкие листы, хорошо диспергируемые в полимере [16].

Главное использование КПАВ связано с их способностью адсорбироваться на отрицательно заряженных поверхностях. Помимо поверхностно-активных свойств, четвертичные аммониевые соли обладают другими ценными качествами: антимикробными (используются для поверхностной обработки ран, ожогов, применяется как противогрибковое средство, (эти соединения отличаются широким спектром бактерицидного действия даже в низких концентрациях), антистатическими свойствами; их применяют как эмульгаторы, стабилизаторы, пенообразователи, смачиватели и дезинфицирующие средства. Высокой поверхностной активностью обладают соли с содержанием атомов углерода в гидрофобном радикале от 16 до 20. В основном используемые ЧАС содержат один гидрофобный радикал [5].

### **1.1.3 Влияние ПАВ на антимикробные свойства растворов и полимерных пленок**

Наиболее высокая бактерицидная способность проявляется у катионных веществ (особенно по отношению к грибам) [17]. Катионные ПАВ активно реагируют на карбоксильные группы аминокислот и кислых полисахаридов бактерий. В обычных условиях клетки микроорганизмов обладают отрицательным зарядом, поэтому именно катионные ПАВ смертельно действуют на грамположительные и грамотрицательные бактерии, дрожжевые и мицелиальные грибы.

Исследования механизма антимикробного действия ПАВ проводятся достаточно давно. Механизм действия химических веществ на микроорганизмы можно разделить на два вида: специфический и неспецифический. Специфический – нормальное функционирование клетки нарушается при очень низких концентрациях антимикробного соединения. Неспецифический механизм действия на клетку связан с неблагоприятным для микроорганизма изменением внешней среды: поверхностного натяжения, рН, с установлением высокого осмотического давления и т.д. Такой механизм, как правило, проявляется при высоких концентрациях веществ.

Механизм изучения антимикробного действия ПАВ проводился по таким направлениям: изучение адсорбции ПАВ на поверхности клетки; изучение электрохимических свойств поверхности клетки в присутствии ПАВ; наблюдение изменения проницаемости микробных клеток под влиянием антимикробных агентов и определение их влияния на физиологические процессы и ферментативную активность клетки.

При адсорбции ПАВ на поверхности микробной клетки происходит изменение ее заряда. Катионные ПАВ уменьшают отрицательный заряд клетки и могут изменить его на положительный, а анионные ПАВ, напротив, увеличивают отрицательный заряд. В результате взаимодействия ПАВ вызывают удлинение,

утолщение и искривление бактериальных клеток. В итоге действия ПАВ на микробную клетку вызывает деструкцию клеточной оболочки клетки.

В работе [18] рассмотрены зависимости антимикробных свойств ЧАС от длины гидрофобного радикала и структурного строения. В гомологических рядах моно- и би-четвертичных аммониевых солей антимикробная активность зависит от типа заместителей у атома азота, длины углеродной цепи радикала, степени его насыщенности и разветвленности, наличия гидроксильных, эфирных групп. В соединениях с углеводородными радикалами  $C < 8$  у атома четвертичного азота, антимикробные свойства практически не проявляются. При увеличении атомов углерода в радикале появляется поверхностная активность и антимикробные свойства.

При содержании 12–16 атомов углерода в радикале у моно-четвертичных аммониевых солей наблюдается максимальная активность. У бис-четвертичных солей этилен-, пропилен-, гексаметилен-, гептаметилен-диаммония максимальный эффект наблюдается в соединениях, которые содержат 9–12 атомов углерода в радикале. При дальнейшем увеличении длины углеродной цепи происходит снижение и поверхностной и антимикробной активности. Однако для токсичности ЧАС наблюдается обратная зависимость. При увеличении количество атомов углерода в радикале наблюдается уменьшение токсичности.

## **1.2 Разработка антимикробной упаковки для пищевых продуктов**

В настоящее время проведено много работ по приданию полимерам антимикробных свойств. Перечень веществ, способных придавать полимерным материалам антимикробные свойства, достаточно широк: бензоат натрия [17]; аллил изотиоцианат [20, 21]; хитозан [22]; фенольные соединения [23]; пальмитолеиновая кислота [24]; азотная кислота, пропионовая кислота [25, 26]; лауриновая кислота [24, 25, 28, 29, 30]; карвакрол [31, 32]; лаурилтиодипропионат; низин [32]; молочная кислота [33]; эвгенол, гераниол, линалоол, терпинеол и тимол

[33, 34]; сорбат калия [35, 19, 36, 36, 38]; ангидрид бензойной кислоты [38]; сорбиновая кислота и ее соли [39, 40]; ангидрид сорбиновой кислоты [39], имазалил [42]; бензойная кислота [40, 43, 44]; полиалкиленгуанидин, дегидрацетовая кислота и её соли, ионы серебра и меди [20].

В работе [45] описано действие хитозановых пленок, полученных из разбавленного раствора уксусной кислоты, на рост *Rhodotorula rubra* и *Penicillium notatum*. Хитозановые пленки сдерживают рост микроорганизмов, пленка воздействует непосредственно на колониеобразующие организмы.

Ранее был проведен ряд исследований антимикробных свойств пленок, полученных из хитозана [25, 45, 46]. Хитозан хорошо растворим в кислых растворах, содержащих соли органических кислот (бензойную кислоту, сорбиновую кислоту), поэтому получить пленки, проявляющие антимикробную активность, достаточно просто. Их изготавливают выпариванием из разбавленных растворов. Но надо понимать, что реакция между антибактериальными агентами и полимерной основой может влиять на процесс формования, высвобождение антибактериального агента и физико-механические характеристики полученных пленочных материалов.

Пищевые пленки из хитозана с добавлением чесночного масла сравнили с консервантом сорбатом калия и бактерицидом низином в варбируя концентрации. Все эти добавки проявили антимикробную активность в отношении *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella typhimorium*, *Listeria monocytogenes* и *Bacillus cereus* [29, 30]. Пленки оценивались по внешнему виду и физико-механическим свойствам. Модификация хитозановых пленок чесночным маслом увеличила их антимикробную эффективность по сравнению с консервантами, однако применение таких пленок ограничено видом продукта, где чесночный привкус не является критичным.

Выявлено, что пленки, содержащие антимикробные средства с молекулярной массой большей, чем у уксусной кислоты, обладают пластичностью [47]. Такие композиции могут применяться как тдельно в качестве покрытия, так и в виде дополнительного слоя в многослойных системах.

При этом при контакте с обработанным мясом процесс диффузии уксусной кислоты проходит медленнее, чем у пропионовой кислоты [24, 27, 28], несмотря на то, что в модельной среде из воды уксусная кислота выходила из хитозана быстрее, чем пропионовая [23, 25, 22]. Эти результаты говорят о том, что высвобождение органических кислот из хитозановых пленок является многогранным процессом, которое включает такие факторы, как структурные изменения в полимере.

В Японии находят применение другие классы антимикробных добавок: ионы металлов (серебра, меди), четвертичные аммониевые соли и природные соединения. Данные добавки считаются безопасными противомикробными средствами.

Сереброзамещенный цеолит (Ag-цеолит) является распространенным агентом для модификации пластиков. В последнее время такие цеолиты, такие как AgION™ и Zeomic®, получили положительные отзывы для применения в упаковке, имеющей контакт с продуктами питания. Серебряные цеолиты обладают широким антимикробным спектром, тормозят ряд метаболических ферментов. Однако излишнее количество антимикробной добавки может сказаться на физических свойствах полимера, поэтому рекомендуют использовать его в содержании от 1 до 3% (масс.) [20, 23].

Многие натуральные растительные экстракты также обладают антимикробным эффектом. В последнее время был разработан широкий спектр антимикробных упаковочных материалов с добавлением натуральных антимикробных добавок [17,48]. Эти агенты отвечают всем требованиям к безопасным покрытиям [49, 50, 18].

Модификация полиэтиленовой пленки 1 % масс. экстрактом семян грейпфрута снижает рост аэробных бактерий и дрожжей, Такую пленку предлагают использовать для упаковки салата [49].

В работе [48] изучали многослойные ПЭ пленки, содержащие экстракт семян грейпфрута, введенный соэкструзией или покрытием, нужность и возможность их применения для хранения полуфабрикатов из говядины. Экспериментально было получено, что при нанесении экстракта грейпфрута на

поверхность пленки, она пленка обладает более высокими антимикробными свойствами, чем при получении модифицированной пленки методом соэкструзии. Полученная пленка толщиной 15 мкм с 1,0 % масс. экстракта семян грейпфрута обладает антимикробной активностью в отношении *M. flavius*, а пленки с нанесенным покрытием на поверхность (43 мкм ПЭНП и 3 мкм слой покрытия), при концентрации 1,0 % масс. экстракта семян грейпфрута, проявили активность в отношении *E. coli*, *S. aureus*, и *Bacillus subtilis*. И та и другая пленка активно уменьшили скорость роста микроорганизмов в полуфабрикатах из говядины, при условиях хранения 3 °С, по сравнению с не модифицированной полиэтиленовой пленкой.

В работе [28] указано, что ПЭ пленки (толщина 48÷55 мкм), пропитанные 1,0 % масс. экстракта *Rheum palmatum* или *Coptis chinensis* или неорганическим сереброзамещенным цирконием, замедлили размножение на свежей клубнике дрожжей, аэробных бактерий, молочнокислых бактерий. Однако в другой работе было показано [17], что пленки из полиэтилена, толщиной 48÷55 мкм, с содержанием 1,0 % масс. вытяжек *P.paulmatum* и *C.chinentsis* или неорганического циркония сереброзамещенного не имеют антимикробной активности против *S. aureus*, *E. coli*, *S. cerevisiae*, *A. niger*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium chrysogenum*, *Leuconostoc mesenteroides* [50, 51].

Исследования [51] ПЭ пленок, содержащих 0,05 % экстракта базилика (действующее вещество линалоол и эстраго), показали активность против *E. coli*.

Также находят применение пленки на основе молочного белка, модифицированные эфирными маслами специй. В работе [26] изучалась возможность использования пленки на основе молочного белка для хранения цельной говядины, регулирования роста патогенных микроорганизмов и пролонгации срока хранения при температуре 4 °С. В данной работе изложена информация об антибактериальном действии полимерных пленок содержащих растительные эфирные масла: орегано - 1,0 об.%, душистого перца – 1,0 об. % и 1,0 об.% орегано - душистый перец (1:1). Пленки, содержащие растительный экстракт специи орегано, проявили эффект в отношении *Escherhichia coli* O157: H7 и



*Pseudomonas spp.*, а пленка, содержащая масло душистого перца, оказалась не такой эффективной против этих же бактерий. Пленки, модифицированные экстрактом орегано, в конце хранения продукции показали уменьшение роста *Pseudoemonas spp.* по сравнению с контрольными образцами пленок без экстракта. В работе [26] было выявлено сокращение скорости роста *Eschericihia coli* O157:H7 в образцах говядины, упакованной в пленку, содержащую экстракт специи орегано.

В работах [52, 53] было изучено влияние введения сорбата калия в ПЭНП пленки на фунгицидные свойства пленки. Оказалось, что 1,0% масс. Калиевой соли сорбиновой кислоты, уменьшает темпы скорости роста дрожжевых грибков и продлевает период задержки роста плесневых грибов в полиэтиленовой пленке толщиной 0,4 мм.

Однако исследования, проведенные в работе [27] говорят о том, что пленочные материалы на основе этилвинилацетат - полиэтилен низкой плотности, обработанные 5,0 % масс. сорбата калия, не подавляют рост патогенных микроорганизмов на поверхности сыра и не способны продлить срок его годности сыра.

В материалах, описанных в публикации [38] говорится о пленках на основе полиэтилен - метакриловая кислота, обладающих антимикробной активностью за счет добавления комбинации смеси бензойной и сорбиновой кислот. В ходе эксперимента было доказано, что пленки обработанные таким образом проявляют антимикробную активность преимущественно против роста плесеней, скорее всего это связано с миграцией консервантов из полученных пленок, введенных с повышенной концентрацией.

Полиэтиленовые пленки, пропитанные бензойной кислотой, очень интенсивно сокращают рост *Rhiezopus stolonifeer*, *Penicillium* и *Asperegillus toxicarius* на питательной среде из картофельного агара с декстрозой. Также полиэтиленовые пленки, модифицированные бензойной кислотой, снижают и подавляют плесени на сыре [53].

При применении микроволнового воздействия на пленки из полиэтилена, модифицированного бензойной кислотой, проявили свою эффективность в

отношении микроорганизмов, развивавшихся в филе тилапии в процессе хранения в течение 14-ти суток при 4 °С [54].

Ангидриды также могут служить антимикробными добавками в полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов. Они обладают более низкой полярностью и более высокой молекулярной массой, чем их свободные кислоты. А значит, могут быть более совместимы с полиэтиленом.

Кроме органических кислот и ангидридов также описано применение имазазила (imazalil) в ПЭВД пленках для упаковки сыра чеддер. В работе [41] показано, что имазазил в концентрации 2000 мг на 1 кг ПЭВД пленки снижает рост *A.Toxicarius* на питательной среде из картофельного агара с декстрозой, а также ПЭВД пленки, с добавлением имазазила 1000 мг/кг, активно подавляют рост *Penicillium sp.*.

В работе [28] описано исследование эффективности сорбиновой кислоты в ПЭ пленки в отношении медленно растущих и быстрорастущих плесневых грибов. Оказалось, что ПЭ пленки толщиной 100÷120 мкм, содержащие сорбиновую кислоту в количестве 10 мг кислоты в 1 г ПЭ, проявили больший эффект в отношении медленно растущих плесневых грибов рода *Penicillium*, а в отношении быстро растущих плесневых грибов рода *Aspergillus niger* оказались не так эффективны. Такая зависимость оказалась из-за времени, которое необходимо для высвобождения сорбиновой кислоты из ПЭ пленки в ингибирующей концентрации.

В работах Siragusa и др. описаны данные о включении бактерицинов в упаковочную пленку. В них подчеркнули высокий потенциал введения бактерицина низина непосредственно в матрицу полиэтиленовой пленки для предотвращения и контроля поорчи пищевой продукции и повышения пищевой безопасности в целом [55].

Низин - бактерицин, выделяемый бактериями рода *Lactococcus lactis subsp. Lactis*, он проявляет активность в отношении широкого спектра грамположительных бактерий. Хорошо зарекомендовал себя в качестве безопасного и естественного консерванта в пищевой промышленности.

Возможность его применения в пленках из целлюлозы, изолята соевого белка, изолята сывороточного белка, яичный белок и пленках на основе кукурузного белка подробно описана в работах [56,57]. В работе приведены [59] данные, что низин проявляет активность в отношении *S.aureus* и *L.monocytogenes*, снижая их рост.

Авторы [27] предлагают использовать гексаметилентетрамин (ГМТ) в качестве противомикробного агента в упаковке вареной ветчины. При контакте пищевой пленки с кислой средой продукта из ГМТ образуется формальдегид, этим и обусловлен антимикробный эффект ГМТ [60].

Антимикробные добавки на основе триклозана (5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol) также представляют большой интерес. На рынке триклозан в основном представлен торговыми марками Microban® и Sanitized® and Ultra-Fresh®. Полиэтиленовые пленки с содержанием 0,5 и 1,0 % масс. триклозана при анализе диффузии в агаре проявили сильную антимикробную активность в отношении *S. aureus*, *L. monocytogenes*, *E. coli* O157:H7, *Salmonella enteritidis* и *Brochothrix thermosphacta*. При имитации условий вакуумного пакета Пленка с 1,0 % масс. триклозана проявила сильные антимикробные свойства в отношении психротрофного пищевого патогена *L. Monocytogenes*. Эти исследования проведены в работе [61].

Сильный интерес, в последнее время, представляет введение различных антимикробных соединений в пищевые пленки и съедобные упаковки [62, 63].

В работе [64] представлены исследования пленки на основе изолята сывороточного белка, модифицированной введением лизоцима, низина и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Съедобные пищевые пленки, обладающие антимикробной активностью, содержащие лизоцим или низин, оказались эффективными в ингибировании роста *Brochothrix thermosphacta*, но не проявили активности в отношении *L. Monocytogenes*.

Изучение и анализ литературных данных по тематике показывает, что при представленном широком спектре и большом разнообразии антимикробных добавок и широкого спектра исследований и разработок в области антимикробных

упаковочных материалов большинство этих работ проведено при введении компонентов непосредственно в растворы полимеров для (хитозан) формирования пленочных систем из растворов.

Исследований ПЭ пленок с антимикробными добавками проведено крайне мало.

### 1.2.1 Создание антимикробных упаковочных материалов на основе бетулина

В настоящее время большой интерес представляет изучение бетулина [65-68]. Бетулинол (бетулин)  $C_{36}H_{60}O_3$  (рисунок 1.1), является соединением класса три-терпенов ряда лупана, содержание которого в сырье может достигать 85-90%.

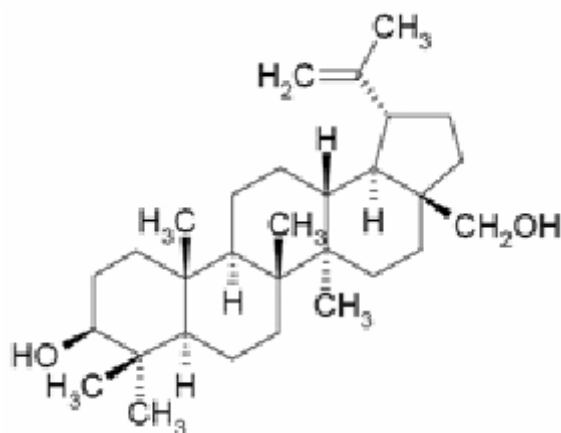


Рисунок 1.1 Структура молекулы бетулинола

Бетулин (экстракт коры березы, ЭКБ) - порошок белого цвета, без запаха, со слабым вкусом. Бетулин не токсичен, устойчив к действию кислорода и солнечного света. По международной токсикологической классификации бетулин относится к 4 классу малотоксичных веществ. Не обладает аллергенным, канцерогенным, кожнораздражающим, кумулятивным, мутагенным, сенсibiliзирующим и эмбриотоксическим действием [65].

ЭКБ представляет собой многокомпонентную сложную смесь, содержащую: бетулинол, лупеол, лупенон, увеол, ацетат бетулинола, аллобетулин, изобетуленол, олеаноловую кислоту и другие вещества. Экстракт коры березы микробиологически и гигиенически безопасен, смесь имеет нейтральный вкус и запах. ЭКБ проявляет антибактериальную, противовирусную, противовоспалительную, антимуtagenную активности [66].

Авторы работ [65, 67, 68] описывают исследования по влиянию бетулина на свойства полимерных материалов для упаковки пищевой продукции. Модификация полимерных материалов происходит с помощью получения гранул полимер-бетулин и дальнейшей экструзии пленки. Как правило, при введении в полимерные материалы модификаторов возникают технологические трудности, связанные с изменениями технологических режимов. Поэтому, очень важны температуры плавления используемых добавок, а именно они должны быть схожи с температурными режимами переработки полимера, иначе в процессе получения полимерного изделия возможна деструкция полимера. Производство упаковки методом термоформования, модифицированной антимицробной добавкой, возможно без серьезных изменений технологических режимов переработки на стандартном экструзионном оборудовании при введении суперконцентратов. Также применение суперконцентрата позволяет увеличить равномерность распределения добавки бетулина в полимерной матрице [68].

### **1.2.2 Создание антимицробных упаковочных материалов на основе наночастиц**

В последнее время нанотехнологии обширно применяются в различных областях промышленности [60, 68], в том числе и пищевой [61, 69].

С помощью использования нанотехнологий и наноматериалов в технологии производства упаковки пищевой продукции можно создавать материалы, обеспечивающие обширный комплекс положительных свойств: барьерные

свойства, защит от ультрафиолетового воздействия, пролонгацию сроков хранения [70,71].

Введение нанодобавок позволяет создавать упаковочные материалы с широким спектром полезных свойствами для пролонгации сроков хранения [61].

При разработке способов получения таких материалов необходимо учитывать высокоразвитую поверхность и малый размер вводимых наноконпонентов [72].

Композиционные материалы разделяют на следующие виды: материалы, у которых наноконпонент находится на поверхности, содержащие наноконпонент в основной массе полимера; ламинированные материалы; содержащие наноконпонент на промежуточной структуре и на поверхности материала [73,74].

Основным способом получения материалов, содержащих нанодобавку в основной массе полимера, является смешение всех компонентов системы в растворе или расплаве [72], либо пропитка пористых материалов растворами наночастиц. При этом нанодобавка будет находиться в полимерной матрице или порах, пронизывающих материал в связанном виде.

При таком методе введения в полимерную структуру нанодобавок можно получить материалы с повышенными механическими характеристиками и обладающими более низкой газо- и паропроницаемостью.

В работе [75] описаны материалы, в которых наноконпонент находится в промежуточных структурах. Такие материалы представляют собой гибридные наноструктуры, в форме «щеточки», на волосках которой закреплены нужные наноконпоненты. Самым главным недостатком материалов является очень высокая сложность их изготовления.

Наноконпонент, содержащийся в верхнем слое полимерного материала, представляют собой слоистые (многослойные) материалы. В таких материалах есть возможность контроля миграции наноконпонентов при контакте с упакованными пищевыми продуктами из полимерного материала, это является их главным достоинством.

С помощью распыления и плазменного напыления можно получать материалы с наноконпонентами на поверхности, с последующим их закреплением.

При создании инновационных материалов с принципиально новыми свойствами позволит вывести традиционные упаковочные материалы на новый уровень. В работах [77,78] введение нанодобавок в полимерную матрицу позволило получить материалы с улучшенными барьерными и механическими свойствами и с повышенной теплостойкостью.

Достаточной распространенной проблемой в пищевой промышленности является загрязнение микроорганизмами поверхности производственного оборудования, инструментов, а как следствие и готовой продукции [74].

Поэтому достаточно актуальным направлением является придание поверхности свойств, при которых уменьшается способность микроорганизмов размножаться и вести жизнедеятельность на поверхности [71].

Введение в упаковочные материалы бактерицидных и фунгицидных нанодобавок позволяет получать материалы с ярко выраженными антимикробными свойствами [79,80]. Такие модифицированные упаковочные материалы можно по свойствам разделить на два подвида: в которых нанокomпонент находится на поверхности и способен мигрировать в среду, контактирующую с упаковкой; и материалы, в которых нанокomпонент иммобилизован на поверхности упаковочного материала.

В настоящее время все большее применение в качестве антимикробного агента находят наночастицы серебра (НЧС). Они обладают уникальными физико-химическим и биологическим свойствам. Достаточно широко и давно применяются в медицине, парфюмерии, текстильной, химической и пищевой промышленности [81,82].

Серебро, как бактерицидный и фунгицидный агент применяется с давних пор. Достаточно широко издавна находят практическое применение серебро в металлической и ионной форме. Самая широко применяемая форма ионного серебра – нитрат серебра [83]. Большой научный интерес и перспективное практическое направление представляет применение наночастиц в процессе регулирования жизнедеятельности микроорганизмов. Достаточно интенсивно ведутся работы по исследованию ультрадисперсных частиц серебра в размерном

диапазоне от 1 до 50 нм. Наночастицы серебра делятся на два вида: частицы с упорядоченным строением (кластеры), размером частиц от 1 до 10 нм, и с нерегулярным строением с размером частиц от 10 до 50 нм.

Поэтому возникает потребность в подробном изучении влияния наночастиц на микроорганизмы, развивающиеся на поверхности пищевых продуктов и изучении внешних факторов на параметры наночастиц.

В работах [83, 84, 85] описаны исследования бактерицидных свойств наночастиц серебра. В них описаны выраженные их антибактериальные свойства, а также отмечено, что активность серебряных наночастиц по отношению грамотрицательных бактерий выше, чем к грамположительным бактериям [86, 87]. Многие ученые придерживаются мнения, что форма и распределение по размерам напрямую влияет на активность наночастиц [88, 89]. Чем меньше размер наночастицы, тем больше выражена ее антимикробная активность. Такая тенденция прослеживается как в работах отечественных, так и зарубежных исследователей [90, 91]. При этом фунгицидная активность показывает отсутствие таких закономерностей [91].

Для более полной и глубокой оценки свойств наночастиц серебра, в том числе их антимикробной активности, важно знать механизм их действия на клетки живых организмов. Достаточно долго ученые дискутировали на эту тему, и механизм действия наночастиц металлов на микроорганизмы всегда был спорным. Так, в работе [58] ученые из университета Райтса провели эксперимент по влиянию наночастиц серебра на микроорганизмы в различных условиях (аэробных и анаэробных). Было установлено, что наночастицы, которые лишены кислорода и возможности окисления, а как следствие образуют ионы, оказались не эффективными против бактерий. Проведенный эксперимент показал, что наночастицы серебра сами по себе в 8 тысяч раз менее токсичны, чем ионы. И в малых концентрациях ионы серебра могут стимулировать рост и развитие микроорганизмов. Процесс гибели микроорганизмов от наночастиц серебра связан с проникновением ионов серебра, образованных в результате окисления наночастиц, в клетки бактерий [58].



При модификации упаковочных материалов любыми добавками (модификаторы, красители, наполнители и т.д.) всегда возникает вопрос безопасности данных добавок. Это также касается и наночастиц серебра, они должны быть оценены с точки зрения безопасности [92, 93]. В ряде работ [94,95] было доказано, что миграция наночастиц с поверхности упаковочного материала очень сильно зависит от многих факторов: модельной среды, в которой проводились испытания (вода, спирт, кислота, жир), времени контакта упаковки с продуктом, температуры и т.д.

Значительное влияние на антимикробные свойства наномодифицированного упаковки и миграционную способность модификаторов оказывает способ получения упаковочного материала. Учеными S. Sanches-Valdeys и др. описаны исследования наномодифицированного многослойного материала на основе полиэтилена, один из слоев которого содержал наночастицы серебра. При проведении эксперимента нанокompозитные пленки получали тремя разными способами: распыление наночастиц серебра на поверхность полиэтиленовой пленки, ламинирование и литье. Далее проводиле исследование антимикробных свойств полученных пленок. Оказалось, что наиболее эффективной способ нанесения наночастиц серебра – это нанесение на поверхность полиэтилена распылением, такие пленки обладали наилучшими антимикробными свойствами. Худшим оказался материал, полученный ламинированием [96].

Модификация полимерных материалов не ограничивается применение наночастиц серебра. Достаточно широко в качестве модификаторов в упаковочном производстве применяют различные оксиды: титана, цинка [97], магния [98], меди [99], кремния [100], а также их комбинации. В работе [101] отмечен синергетический эффект от применения наночастиц серебра в комбинации с диоксидом титана. При их совместном применении возрастает антимикробная активность в отношении *E. coli* и *Bacillus cereus*.

### 1.2.3 Особенности разработки упаковочных материалов с антимикробными добавками различной химической природы

При разработке и создании новых полимерных упаковочных материалов с антимикробными свойствами, необходимо иметь в виду множество параметров и факторов.

Необходимо принимать во внимание теплостойкость вводимой добавки, ее устойчивость при экструзии к давлению и усилиям сдвига [102]. Для уменьшения этих проблем в работе [33] дана рекомендация при получении полимерной упаковки с антимикробными свойствами использовать полимерный суперконцентрат антибактериальной добавки. В этой работе, как пример, изучалась полиэтиленовая пленка, модифицированная сорбатом калия в количестве 1об.%. Полимерный суперконцентрат получали технологией прессования полиэтилена и порошка сорбата калия, с последующим гранулированием. Введение такого концентрата в полиэтилен в процессе экструзии позволяло предотвратить деструкцию добавки при производстве упаковки [103].

Важным условием получения упаковочных материалов, модифицированных антимикробными добавками, является сохранение эксплуатационных характеристик, а также оценка влияния антимикробных добавок на физические и технологические свойства упаковочного материала[33].

В работах [103, 51, 19, 28] приводятся данные о незначительном влиянии прозрачность и прочность пленок из ПЭНП, модифицированных бензойной кислотой (от 0,5 до 1,0 %), прополисом (5,0%), гвоздикой (5,0%) , *P.palmatum* (1,0%) и *Capsicum chinensis* (1,0%).

Важно учитывать молекулярный вес и полярность добавки, которую будут вводить в полимер. Например, полиэтилен низкой плотности является неполярным полимером, соответственно, неполярные добавки, имеющие высокую массу, будут совмещаться с ним намного лучше [51]. Так же большое значение имеет уровень диффузии добавки в полимере, на который на прямую влияют молекулярная масса и

ионный заряд, и растворимость добавки [57]. В работе [42] учеными Wong и др. было проведено сравнение скорости диффузии различных добавок в полимерной пленке на основе альгината кальция при различных температурах (8, 15 и 23 °C). В качестве модификаторов выступали аскорбиновая кислота, сорбат калия и аскорбат натрия. По результатам эксперимента оказалось, что самой высокой скоростью диффузии при всех температурных режимах обладает аскорбиновая кислота, а аскорбат натрия - самую низкую. Данные выводы применимы и к добавкам другого ионного строения.

Очень большое влияние на эффективность антимикробной добавки и скорость их высвобождения из упаковочного материала оказывает состав упаковываемого продукта. Так, например, среда pH самого продукта оказывает влияние на скорость размножения микроорганизмов, на степень диссоциации/ассоциации антимикробного агента, и как следствие, изменять антимикробную активность [49].

В работах [51, 104] описано влияние pH среды на эффективность подавления роста плесеней в продуктах, упакованных в пленки из полиэтилена низкой плотности, модифицированных бензойной и сорбиновой кислотами. Оказалось, что пленки с бензойной кислотой более эффективны при низких значениях pH, а с сорбиновой кислотой наоборот.

Режимы хранения пищевого продукта тоже оказывают значительное влияние на антимикробную активность добавки, введенной в упаковку. Повышенная температура хранения ускоряет миграцию добавки из упаковки, и может снизить время защитного действия антимикробной упаковки [51]. Важным условием правильного хранения продукта, является грамотный расчет скорости высвобождения антибактериального агента и поддержание стабильной концентрации в пленке в течение всего срока хранения продукта [57].

Проанализированные литературные данные говорят о принципиальной возможности производства упаковочных материалов с различными полезными добавками. На данный, в связи с развитием повышенных требований к упаковочным материалам для пищевой промышленности в части пролонгации сроков хранения

продуктов питания разработка материалов с антимикробными добавками является актуальной.

### **1.3 Модификация ультразвуком расплавов полимеров**

Ультразвуковая модификация расплавов полимера является разновидностью виброформования полимеров. Во время виброформования происходит процесс сообщения перерабатываемому материалу вибрационных импульсов инфразвуковой, звуковой или ультразвуковой частоты на разных стадиях переработки. Виброформование – это следующий виток в традиционной технологии получения изделий из полимеров такими методами, как литье под давлением, экструзия, прессование, каландрование и др. [105, 106, 107, 108, 109, 110].

Использование ультразвуковых генераторов позволяет при достаточно невысокой мощности привода сообщать вибрирующим частям оборудования и контактирующим с ними перерабатываемым материалом значительные знакопеременные скорости и ускорения. В результате таких воздействий в перерабатываемых полимерах протекает целый ряд физических и химических явлений, приводящих к снижению энергоемкости полимерного оборудования, интенсификации процесса переработки, и как следствие, повышению качества готовых изделий [105, 106, 110].

Для внедрения вибрационного метода переработки полимеров на производственных предприятиях, изготавливающих изделия из пластмасс, можно обойтись без использования специальных виброформирующих единиц оборудования. Если оснастить стандартные перерабатывающие машины вибрационными приспособлениями, то они смогут вполне выполнять эту функцию. При этом конструкция формирующего инструмента не требует существенных технологических изменений.

Схемы распространения колебаний в полимерах при виброформовании представлены на рисунке 1.2.

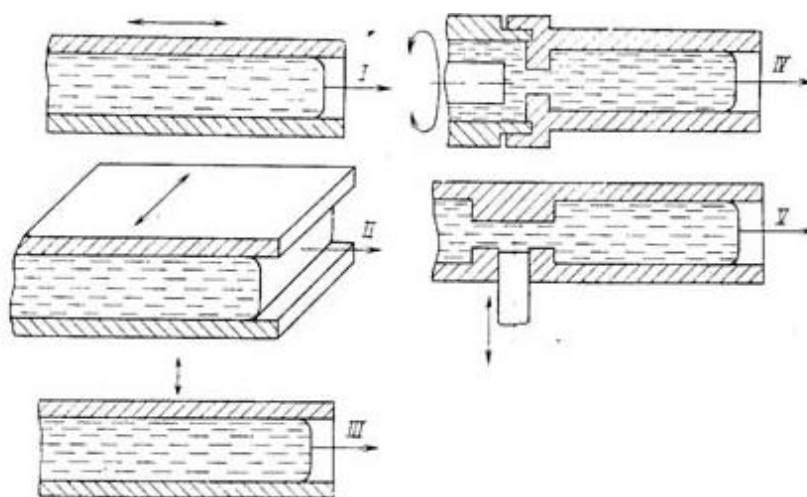


Рисунок 1.2 Схемы виброформования

При вибровоздействии полимерный материал контактирует с осциллирующим органом, который вызывает в полимерной среде в зависимости от характера вибровоздействия либо продольные (III и V рисунок 1.2), либо сдвиговые (I, II, IV рисунок 1.2) волны. При распространении волны в полимерной матрице наблюдается ее затухание, которое связано, во-первых, с диссипативными процессами, связанными со сдвиговой и объемной вязкостью (в случае продольных волн) или только сдвиговой (для поперечных волн), и, во-вторых, различными структурными, химическими и внутримолекулярными процессами, которые в силу своей необратимости сопровождаются рассеянием энергии.

В зависимости от соотношения высоты волны  $L$  и длины волны  $\lambda$  возможны три принципиально различных случая распределения амплитуд смещения (или амплитуд деформаций  $\xi$  по длине  $L$ ).

1. Если  $\lambda \gg L$ , то поле деформаций будет практически однородным и распределение смещений по длине будет независимо от свойств среды либо линейным, либо близким к линейному.

2. Если  $\lambda$  и  $L$  сопоставимы, то распределение амплитуд смещения и амплитуд деформаций определяется как размерами  $L$ , так и свойствами среды.

3. Если  $\lambda \ll L$ , то затухание колебаний по длине происходит по экспоненциальному закону, при этом практическое затухание колебаний происходит в слое материала, толщина которого меньше расстояния  $L$ .

Распределение амплитуд смещений и амплитуд деформаций в этом случае зависит только от свойств среды.

Реологическая нелинейность расплавов полимеров оказывает двойное воздействие на процесс распространения колебаний: во-первых, увеличивает амплитуду деформации вблизи осциллятора, и, во-вторых, увеличивает степень затухания колебаний.

Для ультразвукового вибровоздействия, когда  $\lambda$  весьма малы, коэффициенты затухания значительны. Высота полимерного слоя, в котором происходит практически полное затухание, будет очень малой, а амплитуда скорости деформации в пределах этого слоя будет достигать очень больших значений. При этом все последствия интенсивного периодического деформирования (переход в вынужденное высокоэластическое состояние, разрушение структуры, разогрев и др.) сосредоточатся в данном слое, вследствие чего сильно изменяются его адгезионные свойства. В результате наблюдается пристенное скольжение полимера по поверхностям, излучающим колебания, что способствует интенсификации процесса течения полимера. Данные выводы характерны для сдвигового ультразвукового вибровоздействия. В случае продольных волн степень затухания колебаний значительно меньше [107].

### **1.3.1 Основные эффекты и явления, целенаправленно используемые при виброформовании**

Возможен переход полимера в стеклообразное состояние или вынужденное ВЭС и потеря текучести в результате интенсивного периодического сдвигового или стационарного деформирования. Это приводит к нарушению адгезионного взаимодействия полимера с твердой стенкой и сопровождается резким увеличением объемного расхода (эффект срыва) [106] при напорном течении в каналах, в следствии изменения характера течения от сдвигового к пробковому. Из-за этих

эффектов становится невозможным высокоскоростная экструзия, так как это может привести искажению формы выдавливаемого полимера.

При использовании вибровоздействия можно в течение короткого времени добиться повышения температуры полимера [106, 107].

Подобный деформационный процесс реализуется, в частности, при литье под давлением тонкостенных изделий на стадии нарастания и выравнивания давления в форме, когда уплотнение (объемная деформация) полимера в оформляющей полости сопровождается его вязким течением, вызванным перепадом давлений в форме. В ряде работ исследовано влияние УЗ на расплавы полимеров в процессе переработки [110,112]. Известно, что это приводит к образованию в них кавитационных полостей. Таким образом есть основания полагать, что при переработке полимер-полимерных композиций в расплавах можно наблюдать ряд явлений, связанных с кавитацией, которые могут приводить к образованию блок-сополимеров, привитых сополимеров, к сшивке, либо же, наоборот, к снижению степени полимеризации.

Ко всем перечисленным выше эффектам можно применить полный спектр явлений, вызванных вибрационным воздействием. При различной вариации реологических свойств, параметров виброформования и схем рабочего процесса можно создавать нужные условия для переработки материалов.

### **1.3.2 Оборудование для ультразвуковой обработки полимеров**

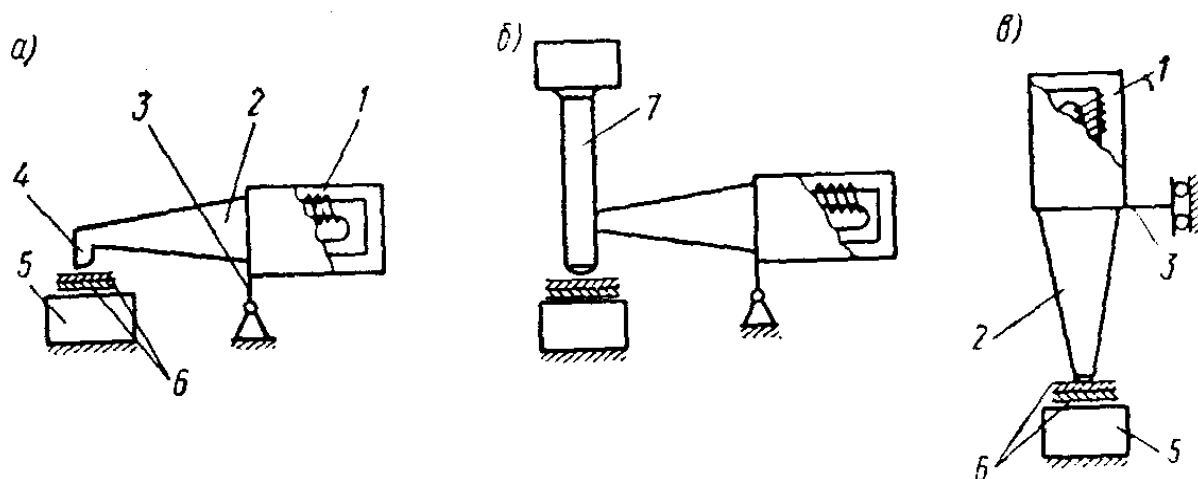
Технологическое оборудование для УЗ обработки хорошо продемонстрировано на процессах ультразвуковой сварки полимерных материалов.

Данное оборудование независимо от физико-механических свойств свариваемых материалов имеет одну структуру и состоит из следующих узлов: источника питания, аппаратуры управления сварочным циклом, механической колебательной системы и привода давления (при необходимости).

Важнейшим узлом, составляющим основу и специфику оборудования и технологии ультразвуковой сварки металлов и пластмасс, является механическая колебательная система. Эта система служит для преобразования электрической энергии в механическую, передачи этой энергии в зону сварки, согласования сопротивления нагрузки с внутренним сопротивлением системы и геометрических размеров зоны ввода энергии с размерами излучателя, концентрирования энергии и получения необходимой величины колебательной скорости излучателя. Система должна работать с максимальным КПД на резонансной частоте независимо от изменения сопротивления нагрузки [107, 108, 109].

Типовая колебательная система [107, 108, 109] (рисунок 1.3) состоит из электромеханического преобразователя 1, волноводного звена — трансформатора или концентратора колебательной скорости 2, акустической развязки системы от корпуса машины 3, излучателя ультразвука — сварочного наконечника 4 и опоры 5, на которой располагаются свариваемые детали 6.

Широко известны колебательные системы с использованием резонирующих стержней 7 (рисунок 1.3, б), работающих в режиме изгибных колебаний.



а — продольная; б — продольно-поперечная; в — продольная для сварки пластмасс

Рисунок 1.3 Типовые колебательные системы

Электромеханические преобразователи 1 изготавливаются из магнестрикционных или электрострикционных (пьезоэлектрических) материалов (никель, пермендюр, титанат бария и др.). Под воздействием переменного



электромагнитного поля в преобразователе возникают механические напряжения, которые вызывают упругие деформации материала. Таким образом, преобразователь является источником механических колебаний.

Волноводное звено 2 служит для передачи энергии к сварочному наконечнику. Это звено должно обеспечить необходимое увеличение амплитуды колебаний сварочного наконечника по сравнению с амплитудой исходных волн преобразователя, трансформировать сопротивление нагрузки и сконцентрировать энергию.

Сварочный наконечник 4 является элементом, посредством которого осуществляется отбор мощности, поглощаемой в зоне сварки. По существу — это звено, определяющее площадь и объем непосредственного источника ультразвука. Так как в процессе сварки наконечник внедряется в свариваемую деталь, то он является также и согласующим волноводным звеном между нагрузкой и колебательной системой.

Для уменьшения потерь энергии за счет перехода колебаний в станину применяют настроенный отражатель. Его выполняют из стального стержня, закрепленного на резиновой подложке. Высоту отражателя определяют экспериментально. Она составляет четверть длины волны колебаний, а длина вибратора – полволны.

В сварочном аппарате электрические колебания УЗ частоты, вырабатываемые генератором, излучателем преобразуются в механические продольные колебания. Эти колебания передаются к свариваемым деталям волноводом. Волновод представляет собой металлический стержень переменного сечения, уменьшающегося в направлении свариваемых деталей. Волновод иначе называют концентратором.

Для создания узла обработки ультразвуком расплавов полимерных композиций, модифицированных антимикробными добавками целесообразно использовать оборудование, состоящее из источника питания, волновода, преобразователя, а также узла совмещения, позволяющего соединить экструдер с узлом ультразвуковой обработки.

В работах [115-117] описываются исследования влияния ультразвука на полимерные системы. Действие ультразвука зависит от следующих факторов: частота, интенсивность и свойства объекта УЗ колебания. На границе твердых тел в результате УЗ колебаний происходит выделение большого количества тепла, поэтому УЗ часто применяют для сварки полимерных материалов. На стыке можно наблюдать такие процессы, как сополимеризация, деструкция, структурирование и т. д. [118, 119]. Известно, что действием кавитационных пузырьков обусловлено большинство химических и физико-химических эффектов, вызываемых УЗ волнами. В одних случаях активными являются захлопывающиеся и устойчивые пузырьки, в других – лишь неустойчивые, пульсирующие и захлопывающиеся. Зачастую в процессе схлопывания пузырька, он теряет устойчивость и распадается на части, что приводит к появлению новых зародышей кавитации в фазе растяжения. Также следует учесть, что в схлопывание пузырька сопровождается высвобождением тепловой энергии [120]. На сегодняшний день имеются следующие представления о воздействии УЗ на полимеры. Если среда, в которой происходит распространение ультразвука, обладает вязкостью и теплопроводностью или в ней имеются другие процессы внутреннего трения, то при распространении УЗ волны происходит поглощение звука. По мере удаления от источника, амплитуда ультразвуковых колебаний становится меньше, так же как и энергия, которую они несут [121,122]. Среда, в которой распространяется ультразвук, вступает во взаимодействие с проходящей через него энергией и часть её поглощает. Преобладающая часть поглощенной энергии преобразуется в тепло, а меньшая часть вызывает в передающем веществе необратимые структурные изменения. Поглощение является результатом трения макромолекул друг об друга, в различных средах оно различно. Поглощение зависит также от частоты ультразвуковых колебаний. Теоретически, поглощение пропорционально квадрату частоты. Величину поглощения можно характеризовать коэффициентом поглощения, который показывает, как изменяется интенсивность ультразвука в облучаемой среде. С ростом частоты коэффициент увеличивается. Интенсивность ультразвуковых колебаний в среде уменьшается по

экспоненциальному закону. Этот процесс обусловлен внутренним трением, теплопроводностью поглощающей среды и её структурой [123].

Таким образом, на основании проведенного литературного обзора можно отметить следующее:

— создание полимерных материалов с антимикробными свойствами позволит увеличить сроки хранения пищевой продукции, что снизит процент потери продукта на этапе от производства до стола потребителя;

— для создания полимерных материалов с антимикробными свойствами целесообразно использовать добавки различной химической природы: наночастицы серебра, ионы серебра, а также добавки на основе природных компонентов (бетулин), а также исследовать влияние катионных ПАВ на свойства полимерных пленок;

— для разработки технологии создания полимерных материалов с антимикробными добавками целесообразным является использование УЗ обработки, поскольку в процессе УЗ обработки наблюдается увеличение процессов диспергирования за счет уменьшения сил адгезионного взаимодействия межфазных слоев полимерных систем [110, 112].

## 2 Экспериментальная часть

### 2.1 Выбор объектов исследования

Разнообразие реакций получения катионных ПАВ позволяет расширить ассортимент и сферы их применения для переработки полимеров. Были синтезированы группы солей, содержащие два гидрофобных радикала при одном и том же, либо при разных атомах азота [126]. На первом этапе работы проведены синтезы по реакциям 1.10 – 1.15, приведенным в диссертации в главе 1. Было синтезировано более двадцати соединений различного строения.

Формулы, строение и температуры плавления солей приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Моночетвертичные соли строения  $[RR'NR''_2]^+ Hal^-$

№ п/п	Условные обозначения	R	R'	R'' <sub>2</sub> N	Hal	T <sub>пл</sub> , °C
1.	ДЭ-100 <sup>2</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	Br	88
2.	ДЭ-120 <sup>2</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	Br	59
3.	ДЭ-150 <sup>2</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	Br	144
4.	ДЭ-160 <sup>2</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	Br	72
5.	ППН-120/12	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub>	пиперидин	Cl	126
6.	ППН-120 <sup>2</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	пиперидин	Br	150
7.	МФ-120 <sup>2</sup>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	морфолин	Br	150
8.	МФ-150 <sup>2</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	морфолин	Br	165
9.	МФ-120/11	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> OCH <sub>2</sub>	морфолин	Cl	140
10.	МФ-120/12	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub>	морфолин	Cl	176

Таблица 2.2 – Бис-четвертичные соли строения  $[R-NR'_2-X-NR'_2-R]^{2+} 2Hal^-$ 

№ п/п	Условные обозначения	R	R' <sub>2</sub> N	X	Hal	T <sub>пл</sub> , °C
1	ЭД-110	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Br	165
2	ЭД-12	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	
3	ЭД-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Br	167
4	ЭД-140	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Br	143
5	ЭД-160	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Br	140
6	ЭДЭ-12	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> OCH <sub>2</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Cl	
7	ЭДЭ-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Br	182
8	ЭДЭ-160	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Br	125
9	МД-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub>	Br	162
10	ЭДП-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Пиперидин	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	Br	126
11	ТМП-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Пиперидин	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Br	150
12	МДЭ-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	CH <sub>2</sub>	Br	
13	ПТЭ-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	196
14	ПТП-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Пиперидин	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	168
15	ПТМ-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Морфолин	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Br	189
16	ГМ-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Br	185
17	ГМП-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Пиперидин	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Br	204
18	ГММ-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Морфолин	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Br	230
19	ОМЭ-120	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	Br	119

Синтезированные соли очищались перекристаллизацией, в качестве растворителей использовали этилацетат и ацетон. Хлориды, содержащие оксиметиленовые группы в гидрофобных радикалах или в спейсере (углеродном мостике между томами азота), очищались промывкой в абсолютном эфире.

В работе проводили комплексное исследование синтезированных соединений, установление зависимости биологической активности от строения соли. Определение антимикробных свойств водных растворов ЧАС проводилось с помощью диско-диффузионного метода и методом последовательных разведений. Для проведения исследования противомикробной активности были использованы штаммы грамположительных и грамотрицательных бактерий и мицелиальных и дрожжевых грибов: *Staphylococcus aureus*, *Esherichia coli*, *Candida albicansi* F – 4497 *Penicillium polonicum* ВХМF 4497. Результаты испытания представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Бактерицидные разведения для четвертичных аммониевых солей различного строения

№ п/п	Условные обозначения	R	R'₂N	X	Hal	Бактерицидные разведения водных растворов при экспозиции 20 мин. при 20°C	
						Золотистый стафилококк	Кишечная палочка
1.	ХМ-100	C₁₀H₂₁	(CH₃)₂N	CH₂OCH₂	Cl	1:2000	1:2000
2.	ХМ-10	C₁₀H₂₁OCH₂	(CH₃)₂N	CH₂OCH₂	Cl	1:10000	1:2000
3.	ХМЭ-10	C₁₀H₂₁OCH₂	(C₂H₅)₂N	CH₂OCH₂	Cl	1:1000	1:1000
4.	ХЛ-100	C₁₀H₂₁	(CH₃)₂N	CH₂CH₂OCH₂CH₂	Cl	1:1000	1:2000
5.	ХЛ-160	C₁₆H₃₃	(CH₃)₂N	CH₂CH₂OCH₂CH₂	Cl	1:2000	1:2000
6.	МД-120	C₁₂H₂₅	(CH₃)₂N	CH₂	Br		1:3000
7.	ЭГ-100	C₁₀H₂₁	(CH₃)₂N	CH₂OCH₂CH₂OCH₂	Cl	1:2000	1:1000
8.	ЭГ-160	C₁₆H₃₃	(CH₃)₂N	CH₂OCH₂CH₂OCH₂	Cl	1:2000	1:1000
9.	ДГ-10	C₁₀H₂₁OCH₂	(CH₃)₂N	CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₂	Cl	1:2000	1:10000
10.	ДГ-100	C₁₀H₂₁	(CH₃)₂N	CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₂	Cl	1:10000	1:20000
11.	ДГЭ-100	C₁₀H₂₁	(C₂H₅)₂N	CH₂(OCH₂CH₂)₂OCH₂	Cl	1:1000	1:2000
12.	МДЭ-120	C₁₂H₂₅	(C₂H₅)₂N	CH₂	Br		1:3000
13.	ПТМ-120	C₁₂H₂₅	морфолин	(CH₂)₄	Br		1:10000
15.	ГМП-120	C₁₂H₂₅	пиперидин	(CH₂)₆	Br		1:3000
16.	ГММ-120	C₁₂H₂₅	морфолин	(CH₂)₆	Br		1:3000
17.	ОМЭ-120	C₁₂H₂₅	(C₂H₅)₂N	(CH₂)₆	Br		1:3000

Все синтезированные соли подтвердили свою высокую антимикробную активность как в отношении грамположительных, так и в отношении грамотрицательных микроорганизмов

Исходя из температурного интервала экструзии полиэтилена от 160 до 220°C, 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), химические формулы представлены на рисунке 2.1.

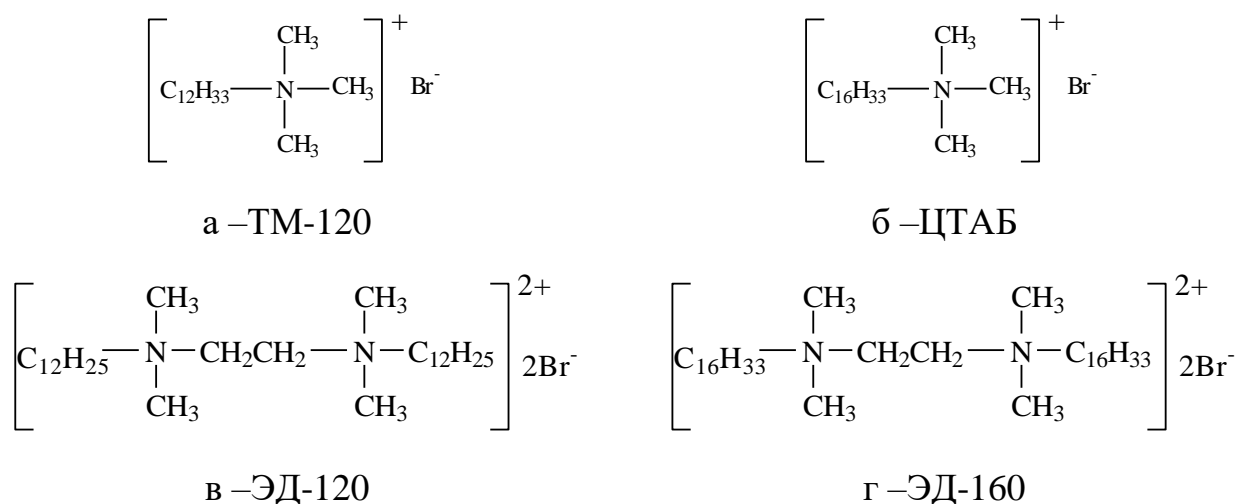


Рисунок 2.1 –Катионные ПАВ

На основании проведенного анализа литературы определено несколько видов перспективных добавок для получения полимерных материалов, обладающих антимикробными свойствами – бетулин на основе экстракта коры березы (ЭКБ), наночастицы серебра (НЧС). Поэтому в качестве антимикробных добавок испытывали:

1. ЭКБ – сложная многокомпонентная смесь, из бетулинола, лупеола, лупенона, увеола и других веществ. Зарегистрирована как биологически активная добавка в государственном реестре под № 77.99.23.3.У.3440.4.08 от 29.04.2008 г. ЭКБ представляет собой порошок с размером частиц 3÷8 мкм.

Основное действующее вещество ЭКБ – бетулинол (бетулин)  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_3$  - соединение класса тритерпенов ряда лупана, содержание которого может достигать 85-90%, кристаллическое вещество, в воде нерастворимо, сравнительно хорошо растворяется в кипящем спирте, эфире, хлороформе и бензоле; температура плавления (240 – 260°C); не имеет запаха.

2. НЧС - серебряный порошок в виде пасты марки XFNANO XFJ14 Jiangsu XFNANO Materials Tech Co., Ltd. (чистота 99,9 %, размер 60-80 нм, диаметр 80-90 нм), воск полиэтиленовый марки ПВ-300 ЗАО «НПК Ермакхим».

За полимерную основу для получения композиции были выбраны полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки Казпэлен 15813-20 (ГОСТ 16337-77). При создании полиэтиленовых композиций с антимикробными добавками вводили термостабилизатор в количестве 1% Ирганокс 1010 (BASF).

Основные характеристики исходного полимера представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные свойства ПЭВД

Параметр, ед. изм.	ПЭВД
Средняя молекулярная масса	78600
Температура плавления, $T_{пл}$ , °С	105÷108
Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0,919÷0,925
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2÷2,5
Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon_r$ , %	600÷800
Разрушающее напряжение при растяжении, $\sigma_r$ , МПа	11÷15

При получении полиэтиленовых пленок с антимикробными добавками целесообразно использовать термостабилизатор в количестве до 1 об.%. Поэтому в исследуемые образцы вводили термостабилизатор Ирганокс 1010 (BASF) в количестве 1 об.%.

## 2.2 Получение экспериментальных образцов

Получение экспериментальных образцов проводили в две стадии:

1. Получение полимерных композиций с антимикробными добавками в виде гранул;
2. Получение пленочного материала из гранул полимерных композиций с антимикробными добавками.

Для получения полимерных композиций с антимикробными добавками в виде гранул использовали разработанный лабораторный экструдер с ультразвуковой



обработкой расплава с диаметром шнека 16 (рисунок 2.2). Частота ультразвука состояла 22,4 кГц, мощность генератора – 300 Вт.

Полученные гранулы загружались в лабораторный экструдер с плоскощелевой головкой в качестве формующего инструмента для получения плоских пленок (рисунок 2.3).



Рисунок 2.2 – Лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава



Рисунок 2.3 – Лабораторная экструзионная установка для получения плоских пленок

Температурные режимы получения полимерных композиций в виде гранул и пленок по зонам экструдера составили  $T_1=120^{\circ}\text{C}$ ,  $T_2=180^{\circ}\text{C}$ ,  $T_3=190^{\circ}\text{C}$ ,  $T_4=200^{\circ}\text{C}$ , где  $T_4$  – экструзионная головка. Частота оборотов шнека в экструдерах – 90 об/мин.

Гранулы полимерного материала с различными видами антимикробной

добавки оценены по размерам: диаметр гранул 2-3мм, длина 5-6мм.

Средние значения толщины полученных пленок составила  $45 \pm 3$  мкм. Стоит отметить, образцы, полученные с бетулином, отличаются от материалов, содержащих НЧС и ПАВ небольшой желтизной. В качестве контрольных образцов исследовали ПЭ без антимикробных добавок. Кроме этого для выявления эффективности от использования УЗ обработки расплавов проводили сравнение образцов полиэтиленовых материалов с антимикробными добавками и без добавок, полученных с УЗ обработкой расплава и без нее.

### 2.3 Методы исследования

1. Оценка реологических свойств образцов полимерных материалов проводилась с использованием метода капиллярной вискозиметрии по ГОСТ 11645–86 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава полимеров». Прибор – ИИРТ

2. Определение физико-механических свойств полимерных композиций проводилось в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Пластмассы. Метод испытания полимерных пленок на растяжение». Прибор - разрывная машина РМ-50 и на разрывной машине Instron в рамках договора с ЦКП ИФХЭ РАН договор 24-19 от 21.10.2019г. при скорости растяжения 100мм/мин.;

3. Определение антимикробных свойств полимерного упаковочного материала проводили 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.

4. Грибоскойкость полимерных материалов определяли по ГОСТ 9.048 – 89. Единая система защит от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов и ГОСТ 9.049 - 91 Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные

и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.

5. 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.

6. Методы входного контроля упаковки и упаковочных материалов, внесенные в отраслевой реестр: МУК 4.1.3-3166-14, РД 52.54.492-2006, И 880-71, ГОСТ 33756-2016

Исследования органолептических характеристик проводились в два этапа:

1. Визуальный осмотр образцов с определением таких характеристик материала: цветное покрытие внешнего и внутреннего слоя; характер рельефа поверхности; наличие механических дефектов;

2. Оценка запаха проводилась с использованием водных вытяжек. В качестве модельного раствора использовалась дистиллированная вода;

Для оценки использовали балльную шкалу, представленную в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Интенсивность запаха водных вытяжек

Характеристика запаха	Интенсивность запаха, балл	Проявление запаха
Нет запаха	0	Ощутимый запах отсутствует
Очень слабый	1	Запах, обычно не замечаемый, но обнаруживаемый опытным дегустатором
Слабый	2	Запах, обнаруживаемый неопытным исследователем в том случае, если привлечь его внимание подсказкой
Заметный	3	Запах, легко обнаруживаемый и способный вызвать негативный отзыв
Отчетливый	4	Запах, легко обращающий на себя внимание и вызывающий негативное ощущение
Очень сильный	5	Запах, очевидно сильный, вызывающий стойкое негативное ощущение

Санитарно-гигиенические исследования вытяжек из разработанных образцов проводились на различных модельных средах с использованием высокоэффективного

модульного жидкостного хроматографа Agilent 1200 в рамках договора с ЦКП ФИЦ РАН договор 1466-1/3/414 от 28.10.2019г.

При определении количественной миграции формальдегида в вытяжки из разработанных образцов использовали расчет его концентрации по формуле:

$$X = \frac{100 \times q_0 \times b \times 1000}{V_a \times V_v}$$

Где:  $q_0$  – содержание формальдегида, найденное по градуировочной зависимости, мг;

$b$  – коэффициент, учитывающий степень конверсии формальдегида;

$V_a$  – объем конверсии, см<sup>3</sup> (равный 25)

$V_v$  – объем пробы воды, см<sup>3</sup> (равный 200)

7. Оценка микробиологической безопасности сельскохозяйственного сырья и готовой продукции проводилась по ГОСТ Р 54354-2011. Отбор проб и подготовка проб для микробиологических исследований проводили в соответствии с ГОСТ 7702.2.0-2016.

8. Метод дифференциально-сканирующей калориметрии ДСК для определения фазовых переходов в полимерных материалах на приборе «МСМ-01» с нагревом образца 2°С в мин.

9. Для изучения структурно-морфологических свойств полиэтиленовых пленок использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-U3 в рамках договора с ЦКП ИФХЭ РАН договор 24 от 21.10.2019г.

10. Метод статистической обработки. Статистическую обработку результатов проводили с использованием программы IBM SPSS Statistics Ver. 20 (SPSS Inc. США).

### 3 Результаты и их обсуждение

#### 3.1 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).

Реологические свойства полученных композиций представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Реологические показатели для полиэтилена, модифицированного ПАВ

Состав композиций на основе ПЭ	Вязкость, Пз·10 <sup>5</sup>	ПТР, г/10 мин
Контроль (без добавок)	1,3	1,8
ЦТАБ	1,9	1,0
ТМ-120	-	0,7
ЭД-120	-	0,5
ЭД-160	1,2	2

Сравнение ПТР полимерных композиций, содержащих ПАВ, с расплавом не модифицированного полиэтилена показало отличие значений не более чем на 5%. Таким образом, установлено, что введение ПАВ различного строения не влияют на значения индекса расплава и композиции, содержащие ПАВ, могут быть переработаны с применением тех же технологических режимов, что и чистый полиэтилен. Далее проводили оценку физико-механических свойств полимерных материалов (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Значения разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве модифицированных полимерных пленок

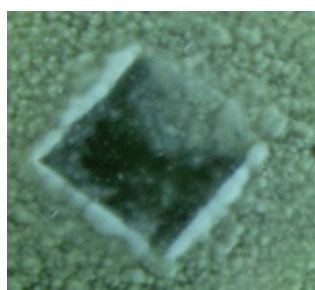
Наименование ПАВ в ПЭ	Разрушающее напряжение, $\sigma_p$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве, $\varepsilon_p$ , %
Контроль (без добавок)	10±1	540±50
ЦТАБ	7,9±1	320±30
ТМ-120	6±1	300±20
ЭД-160	8,9±1	420±30
ЭД-120	6±1	300±20

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. % повышает относительное удлинение при разрыве полиэтиленовой пленки по сравнению с полиэтиленовой пленки без добавки. Особенно это характерно для добавки ЭД-160, при введении которой относительное удлинение при разрыве увеличивается в два раза по сравнению с контрольным образцом.

Исследования фунгицидной активности полимерных пленок показали (таблица 3.3), что в течение 28 суток модифицированные образцы обладают высокой фунгицидностью по сравнению с образцом без добавок, что подтверждено структурными исследованиями образцов, содержащих ЭД-160, на микрофотографиях которых (рис. 3.1) отсутствует зона роста, что идентифицируется как отсутствие зоны ингибирования.

Таблица 3.3 – Фунгицидная активность (в течение 28 суток) полимерных пленок, модифицированных четвертичными аммониевыми солями

Композиция	Рост на поверхности	Баллы
Контроль (без добавок)	поражение 35%	4
ЦТАБ	рост по краям образца	1
ТМ-120	рост по краям образца	1
ЭД-160	рост по краям образца	1
ЭД-120	рост по краям образца	1



А



Б

Рисунок 3.1 – 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

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

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

Первым этапом работы была проведена оценка реологических свойств полимерных композиций, содержащих различные типы антимикробных добавок.

Результаты исследования представлены на рисунке 3.2.

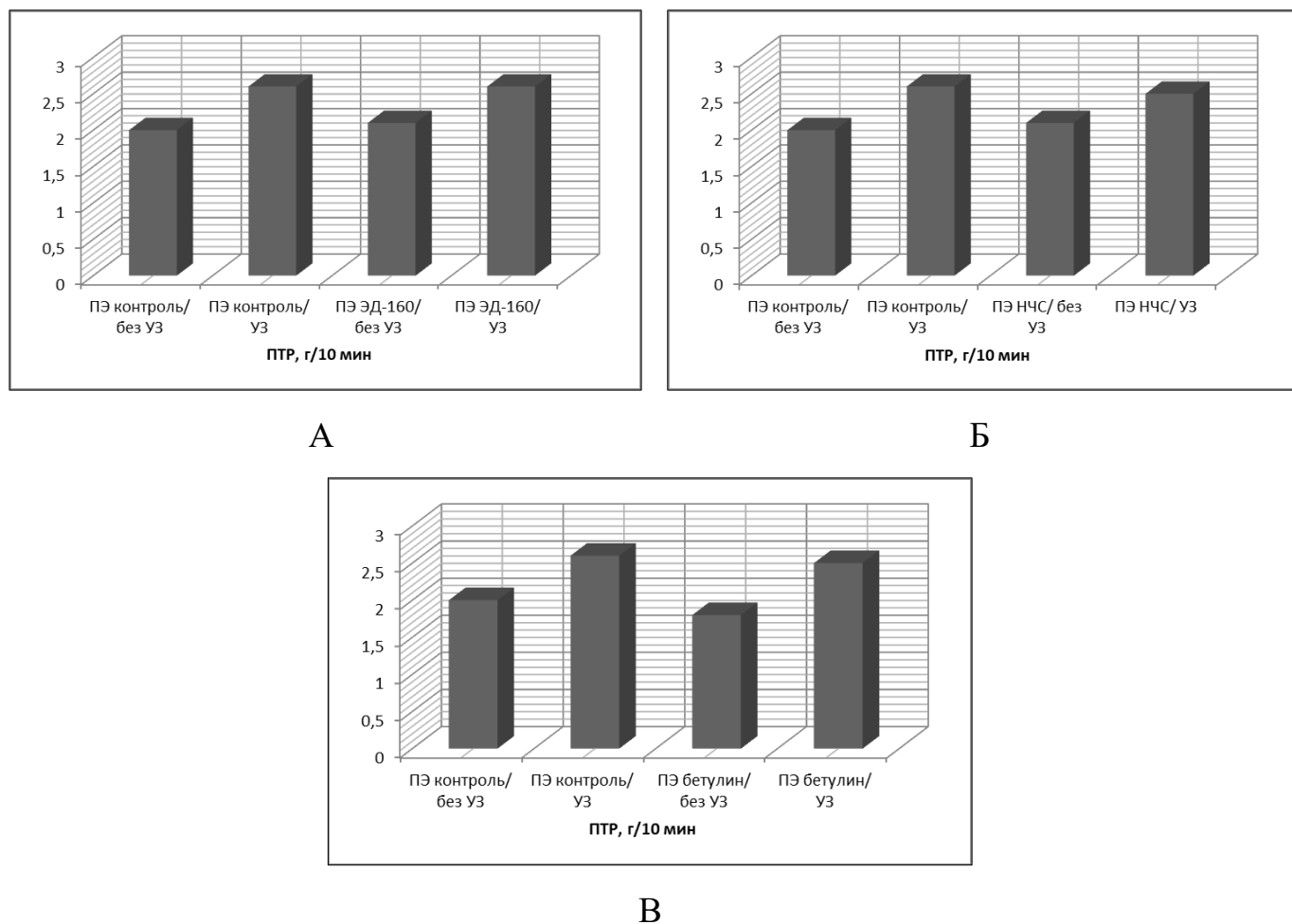


Рисунок 3.2 – Гистограмма значений ПТР полиэтиленовых композиций, содержащих антимикробные добавки различной химической природы:

А – ПАВ ЭД-160; Б – НЧС; В – бетулин

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.



Далее проводили исследование физико-механических свойств полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные добавки с применением ультразвукового воздействия или без него. Результаты представлены на рисунках 3.3 – 3.4.

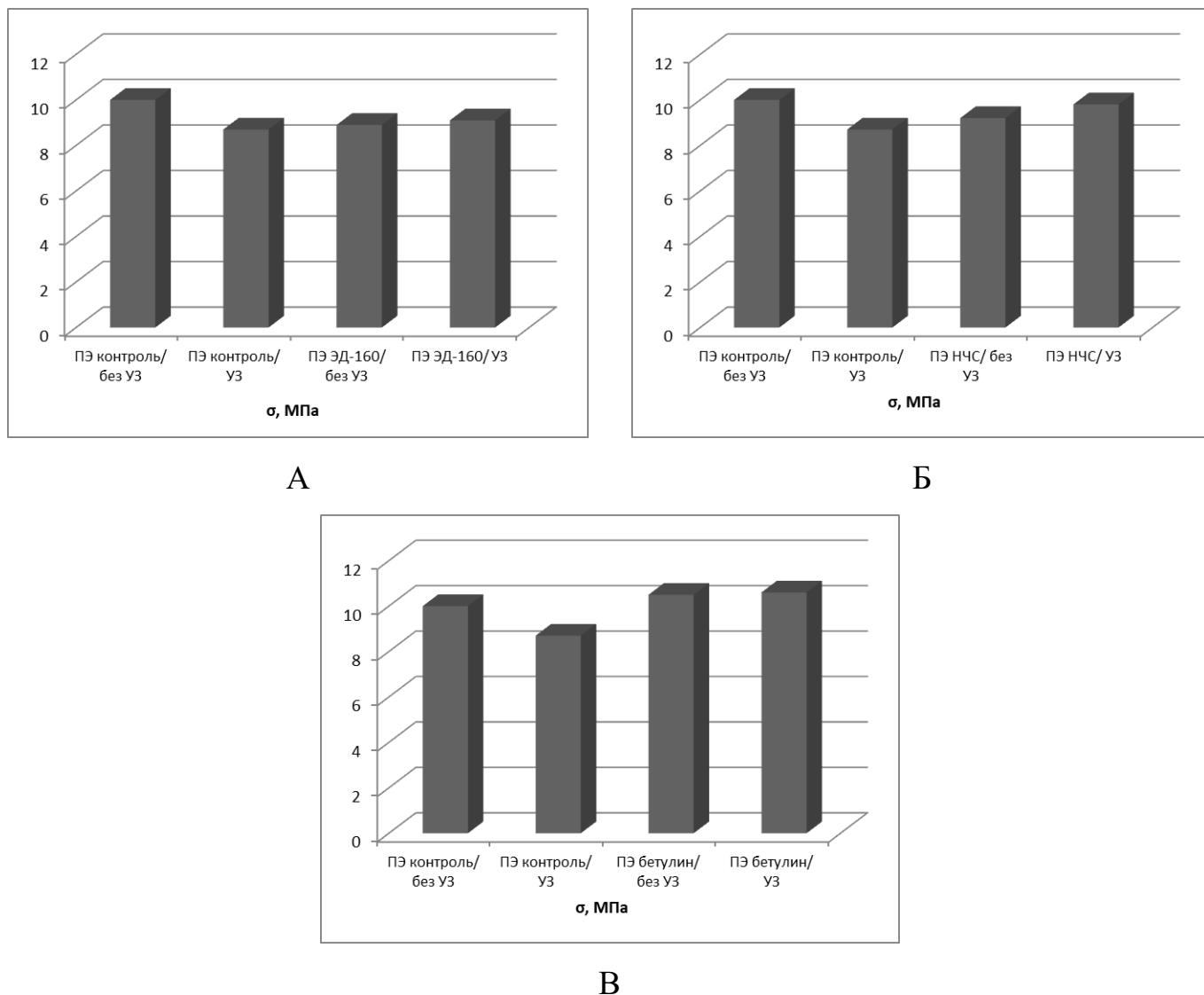


Рисунок 3.3 – Влияние ультразвука на разрушающее напряжение при разрыве полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные добавки различной химической природы:

А – ПАВ ЭД-160; Б – НЧС; В – бетулин

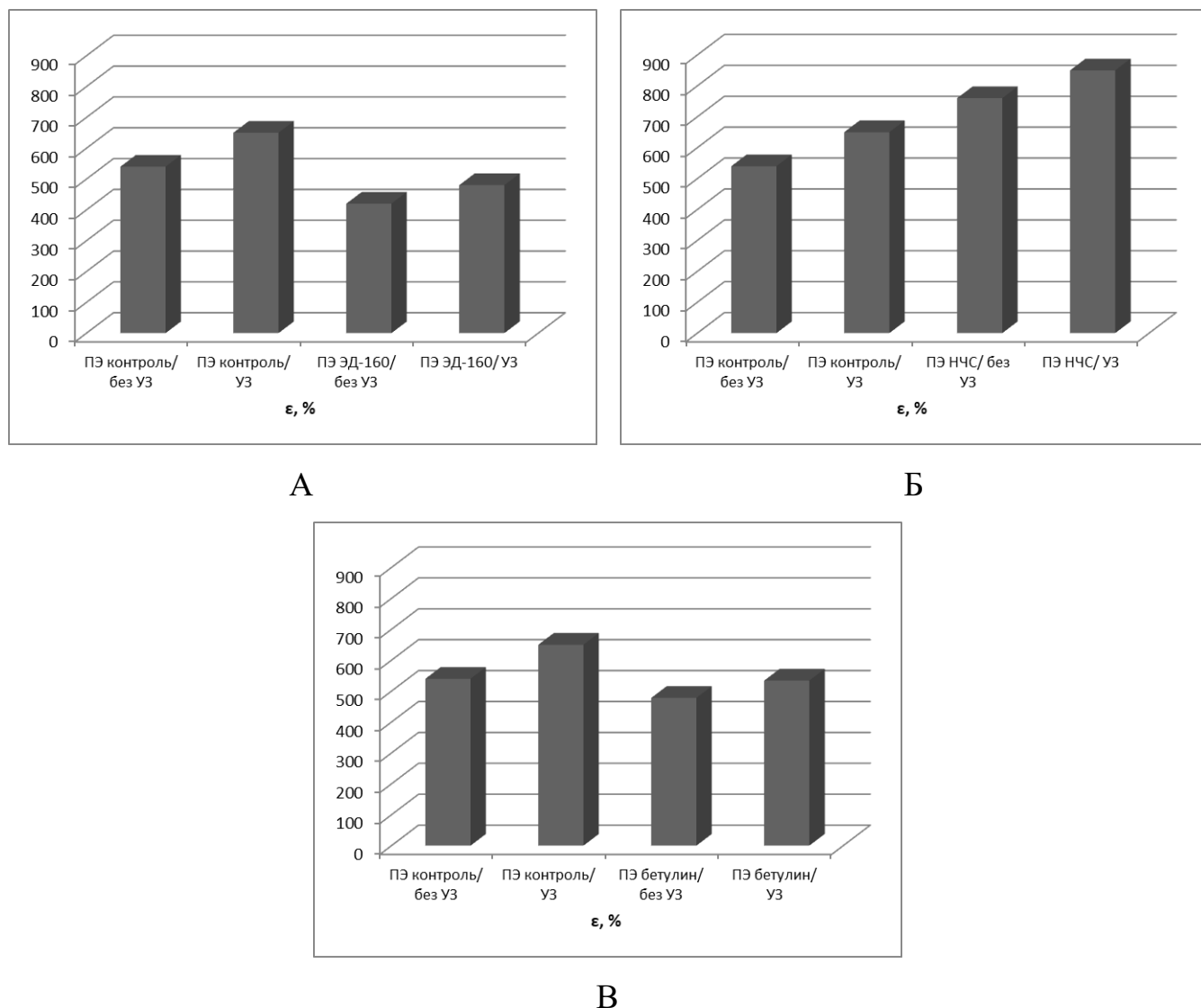


Рисунок 3.4 – Влияние ультразвука на относительное удлинение при разрыве полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные добавки различной химической природы:

А – ПАВ ЭД-160; Б – НЧС; В – бетулин.

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. При сравнении значений 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.

Так, например, введение бетулина в полиэтилен с одновременной ультразвуковой обработкой расплава увеличивает показатель относительного удлинения при разрыве до 300% по сравнению с контрольным образцом, полученным с УЗ воздействием [124,125].

Разрабатываемые полимерные пленки должны обладать фунгицидными свойствами (грибостойкость). На данном этапе работы были проведены комплексные исследования антимикробных свойств разработанных полимерных материалов, содержащих антимикробные добавки.

Исследование антимикробных свойств проводили диско-диффузионным методом. В качестве тест культур были выбраны микроорганизмы, поражающие поверхность пищевой продукции: *Escherichia coli*, дрожжеподобный гриб *Candida albicans*, плесневые грибы рода *Penicillium spp.*

Антимикробную активность оценивали визуально по степени развития тест-культур на поверхности контрольных и модифицированных образцов. Пример полученных результатов исследования представлен на рисунках 3.5 – 3.6.

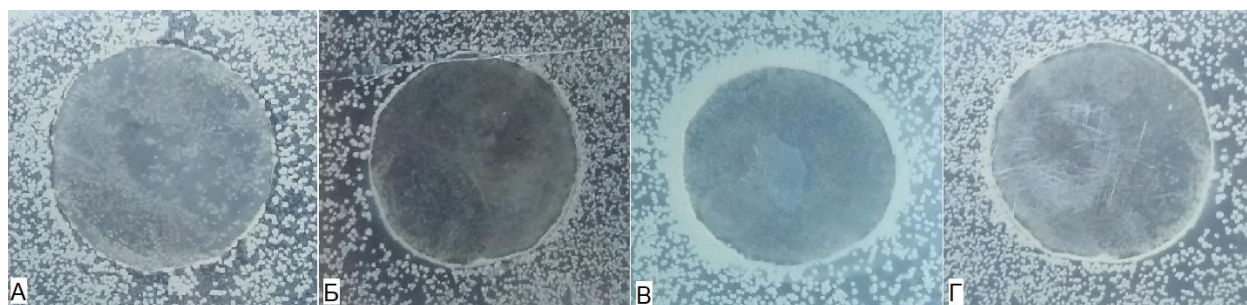


Рисунок 3.5 – Фотографии полимерных пленок, содержащих антимикробные добавки при исследовании материалов на антимикробную активность в отношении *C. albicans*:

А – ПЭ контроль/УЗ; Б – ПЭ бетулин/УЗ; В – ПЭ НЧС/УЗ; Г – ПЭ ЭД-160/УЗ

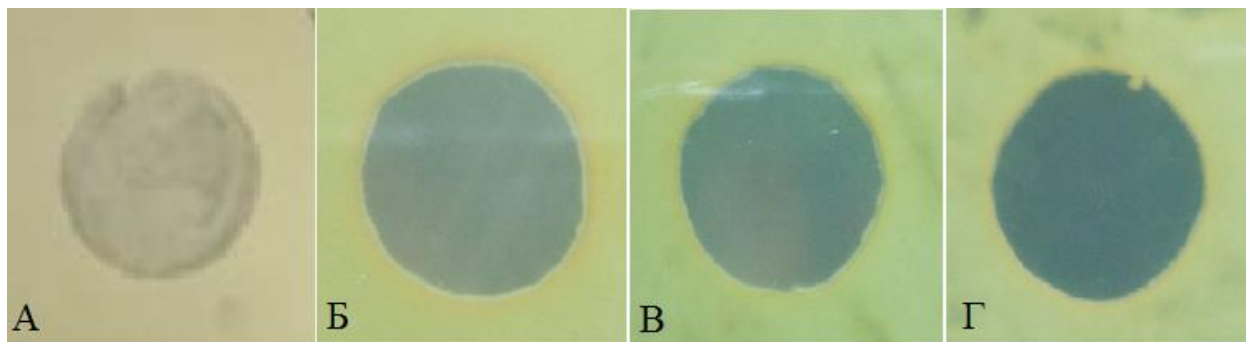


Рисунок 3.6 – Фотографии полимерных пленок, содержащих антимикробные добавки при исследовании материалов на фунгицидную активность в отношении

*Penicillium spp*:

А – ПЭ контроль/УЗ; Б – ПЭ бетулин/УЗ; В – ПЭ НЧС/УЗ; Г – ПЭ ЭД-160/УЗ

Аналогичные результаты были получены при исследовании всех полимерных пленок, содержащих антимикробные добавки по отношению к *E. coli*.

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.

Далее оценивали грибостойкость разработанных полимерных композиций.

Особенностью данного метода является испытание материалов в условиях отсутствия минеральных и органических загрязнителей, и в выдерживании образцов материалов, зараженных спорами грибов в условиях их оптимальных развития. В качестве тест-культуры был выбран *Aspergillus niger* в соответствии с ГОСТ 9.049.

Анализ развития *A. niger* на поверхности образцов проводили с использованием цифрового микроскопа Bresser. Результаты микроскопии поверхности образцов представлены на рисунке 3.7.

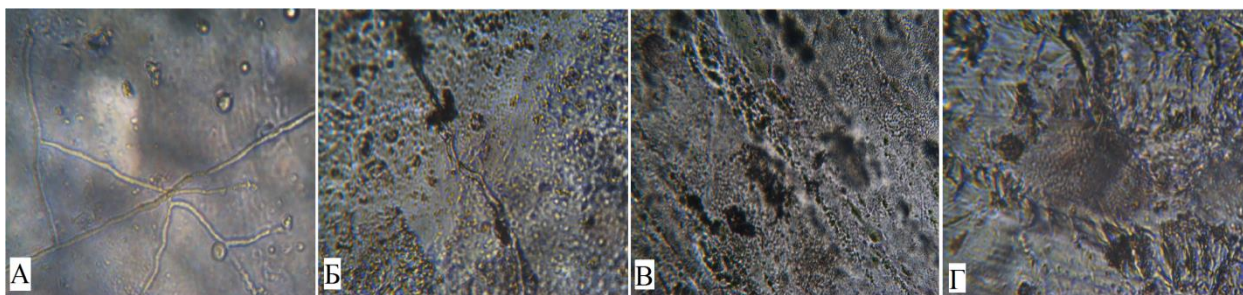


Рисунок 3.7 – Фотографии поверхности полимерных пленок, содержащих антимикробные добавки на 14 день экспозиции.

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.

Первоначальным этапом санитарно-гигиенических исследований полимерных материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, проведено определение органолептических свойств модельных растворов, имитирующие пищевые продукты.

Водные вытяжки получали выдержкой исследуемых полимерных материалов при температурах 20°C, 40°C и 60°C в течение 7 суток, 14 суток, 21 сутки и 28

суток. Установлено, отсутствие осадка, мути и изменения цвета водных вытяжек всех исследуемых полимерных материалов.

При определении интенсивности запаха исследуемых образцов было отмечено усиление запаха вытяжек из композиции с бетулином по сравнению с контрольным образцом (без добавок) с увеличением температуры до 60°C, а также с увеличением продолжительности выдержки до 28 суток. Во всех случаях оценка запаха не превышает 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.

Исследования полимерных композиций с бетулином и полимерных композиций с НЧС на предмет миграции низкомолекулярных веществ показали, что модификация полимерных композиций бетулином не приводит к миграции вредных компонентов в значениях, превышающих нормы ПДК. Данные результаты также свидетельствует об отсутствии деструктивных процессов в полученных образцах, которые могут сказаться на качестве и безопасности получаемой упаковки (рисунок 3.8).

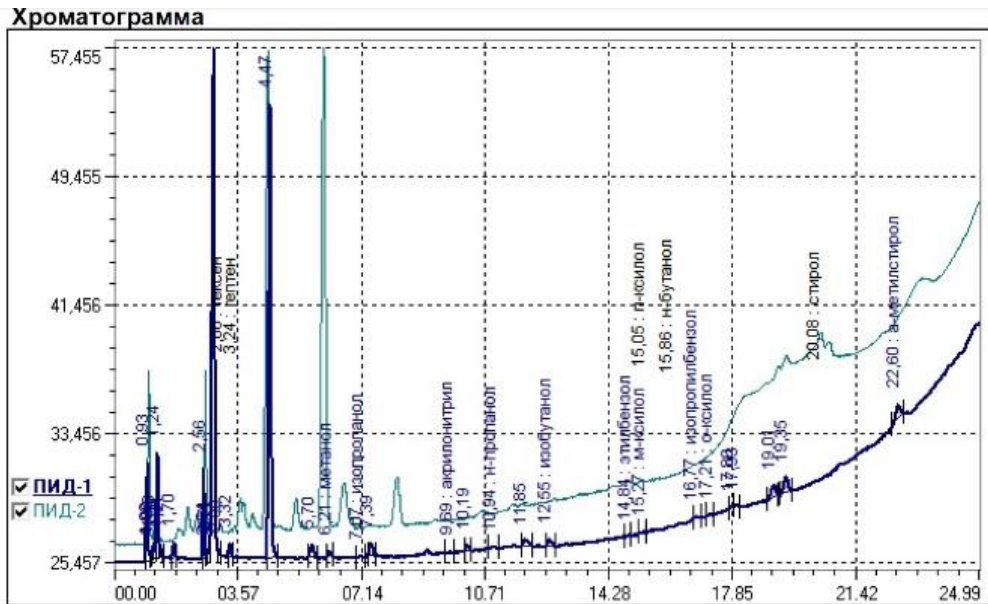


Рисунок 3.8 – Хроматограмма водных вытяжек из полимерных композиций, содержащих антимикробные добавки с длительностью экспозиции 10 суток (ПЭ НС – ПИД 1, ПЭ бетулин – ПИД 2)

Однако следует отметить, что наблюдается увеличение миграции метилового спирта при использовании модельной среды из 3,0 % раствора молочной кислоты, хотя его значение не превышает допустимых норм (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Результаты санитарно-гигиенических исследований вытяжек из образца полиэтиленовой композиции, содержащей бетулин в различные модельные среды

Наименование показателя	Норма по ТР ТС 005/2011	Фактические значения			НД на методы анализа
		Время экспозиции 10 суток			
		Лимонная кислота 2,0%	Молочная кислота 3,0%	Солевой раствор NaCl 0,3%	
Ацетальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,2	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14

Этилацетат, мг/ дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Гексан, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005	МУК 4.1.3166-14
Гептан, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005	МУК 4.1.3166-14
Ацетон, мг/ дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Формальдегид, мг/ дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,025	Менее 0,025	Менее 0,025	РД 52.54.492- 2006
Метиловый спирт, мг/ дм <sup>3</sup>	Не более 0,2	0,08	0,12	0,17	МУК 4.1.3166-14
Бутиловый спирт, мг/ дм <sup>3</sup>	Не более 0,5	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Изобутиловый спирт, мг/ дм <sup>3</sup>	Не более 0,5	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Пропиловый спирт, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14

Далее проводили определение количественной миграции формальдегида в вытяжках на различных модельных средах из полимерных композиций, содержащих НЧС. В ходе работы было выявлено, концентрация формальдегида в вытяжках с 3,0% раствором молочной кислоты выше, чем в модельной среде на основе дистиллированной воды. Однако все полученные значения существенно ниже нормы.



Результаты санитарно-гигиенических исследований вытяжек в различные модельные среды из полиэтиленовой композиции, содержащей НЧС, представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты санитарно-гигиенических исследований вытяжек из полиэтиленовой композиции, содержащей НЧС в различные модельные среды

Наименование показателя	Норма по ТР ТС 005/2011	Фактические значения			НД на методы анализа
		Время экспозиции 10 суток			
		Лимонная кислота 2,0%	Молочная кислота 3,0%	Солевой раствор NaCl 0,3%	
Ацетальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,2	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Этилацетат, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Гексан, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005	МУК 4.1.3166-14
Гептан, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,005	Менее 0,005	Менее 0,005	МУК 4.1.3166-14
Ацетон, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Формальдегид, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,025	Менее 0,025	Менее 0,025	РД 52.54.492-2006
Метиловый спирт, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,2	0,08	0,12	0,17	МУК 4.1.3166-14
Бутиловый спирт, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,5	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14

Изобутиловый спирт, мг/ дм <sup>3</sup>	Не более 0,5	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Пропиловый спирт, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14
Изопропиловый спирт, мг/дм <sup>3</sup>	Не более 0,1	Менее 0,05	Менее 0,05	Менее 0,05	МУК 4.1.3166-14

Сравнение контрольных образцов ПЭ без добавок с полученными результатами для ПЭ с НЧС показали такие же значения по всем показателям. Однако исследование миграции наночастиц показало наличие в водных вытяжках НЧС, что является несоответствием. На основании этого полимерные композиции с НЧС не могут быть рекомендованы для контакта 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.

### **3.3 Исследование влияния концентрации бетулина на свойства полиэтиленовых пленок, полученных при ультразвуковой обработке расплава**

С учетом высокого ассортимента пищевых продуктов на данном этапе работы проводили исследования выявления оптимальных концентраций бетулина в полиэтиленовых пленках при условии увеличения сроков хранения продуктов не менее 4 суток. Содержание бетулина в полиэтилене варьировали от 0,5 до 5 об. %.

Для корректировки режимов переработки полимерных композиций на основе ПЭ с бетулином проведены исследования по изучению температуры плавления композиций с разным содержанием бетулина методом ДСК.

Проведенные исследования показали, что введение бетулина в концентрации до 2 об. % не влияет на температуру плавления полимерных композиций. В данном составе температура плавления композиций соответствует температуре ПЭ и составляет 106-107°С. Теплота плавления полимерной композиции с содержанием бетулина до 2 об. % соответствует значениям для ПЭ без добавок и составляет 68-69мДж. При концентрации бетулина в количестве 5 об. % температура плавления композиции увеличивается на 3-4° С и составляет 109-111° С. Теплота плавления данных полимерных композиций увеличилась примерно на 25-30% по сравнению с композициями на основе ПЭ и бетулина 2 об. % и составила 85-88 мДж. Поскольку температура плавления полимерной композиции с 5 об. % бетулином не превысила значения температуры плавления ПЭ более чем на 3-4 °С, композиции получали без изменения режимов переработки.

Далее проводили визуальную оценку пленочных материалов. Визуальная оценка пленок была проведена с целью определения цвета наружной и внутренней поверхностей; оценка поверхности образца для выявления трещин, наплывов, неровностей, шероховатости. Микрофотографии поверхности получали с помощью светового цифрового микроскопа Bresser (Германия) при увеличении в 200 раз.

Внешний вид полученных полимерных пленок представлен на рисунке 3.9.

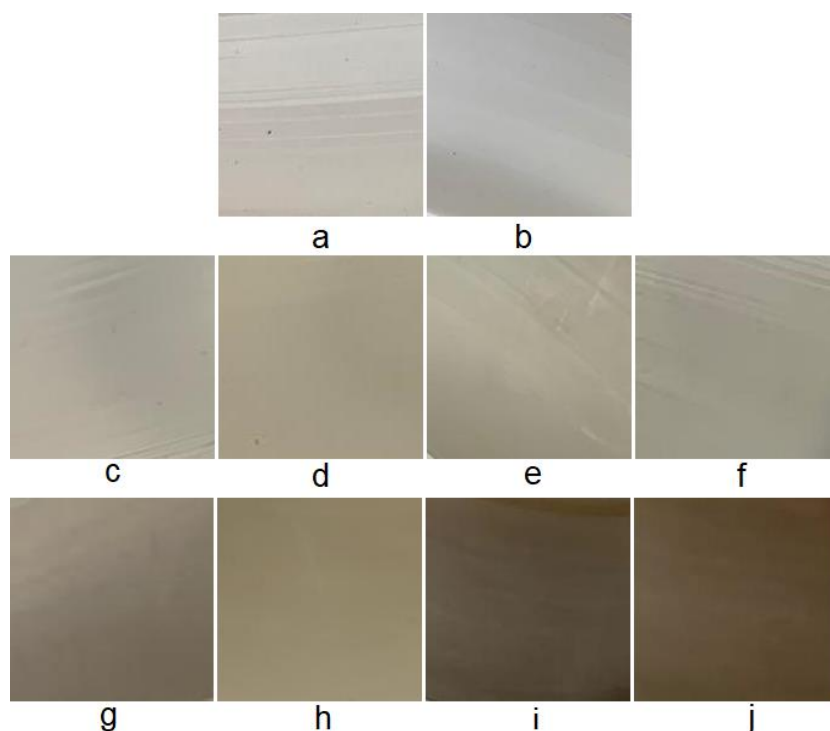


Рисунок 3.9 - Внешний вид полученных полимерных материалов, содержащих разную концентрацию бетулина и полученных с УЗ и без УЗ

(a) 0% ЭКБ без УЗ; (b) 0% ЭКБ УЗ; (c) 0,5 об. % ЭКБ без УЗ; (d) 0,5 об.% ЭКБ УЗ; (e) 1 об. % ЭКБ без УЗ; (f) 1 об. % ЭКБ УЗ; (g) 2 об. % ЭКБ без УЗ; (h) 2 об. % ЭКБ УЗ; (i) 5 об. % ЭКБ без УЗ; (j) 5 об. % ЭКБ УЗ

При визуальной оценке образцов установлено, что количество бетулина в составе полимерной матрицы полиэтилена приводит к изменению цвета получаемых материалов. При низких концентрациях (до 2 об. % бетулина) пленки обладали небольшой желтизной, а при концентрации 5 об. % бетулина в композиции – цвет пленок приобретал коричневый оттенок. При этом образцы, полученные с ультразвуковой обработкой, имеют более светлый тон по сравнению с материалами, полученными без ультразвукового воздействия.

В работе использовали прибор для определения шероховатости пленочных материалов. В качестве критерия оценки шероховатости пленок использовали шкалу по 5-ти балльной системе, где 1 – гладкая поверхность, 5 – высокий уровень шероховатости.

Пленки, содержащие бетулин более 2 об. %, отличались шероховатой поверхностью (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Средние значения коэффициента шероховатости полиэтиленовых пленок, содержащих антимикробные добавки

Содержание бетулина в полиэтиленовой композиции, об. %	Коэффициент шероховатости пленок, баллы	
	УЗ	Без УЗ
0	1	1
0,5	1	2
1	2	2
2	2	3
3	2	3
4	2	3
5	2	4

Далее в работе проведена оценка влияния ультразвуковой обработки на физико-механические и реологические свойства полиэтиленовых композиций, содержащих бетулин (рисунок 3.10).

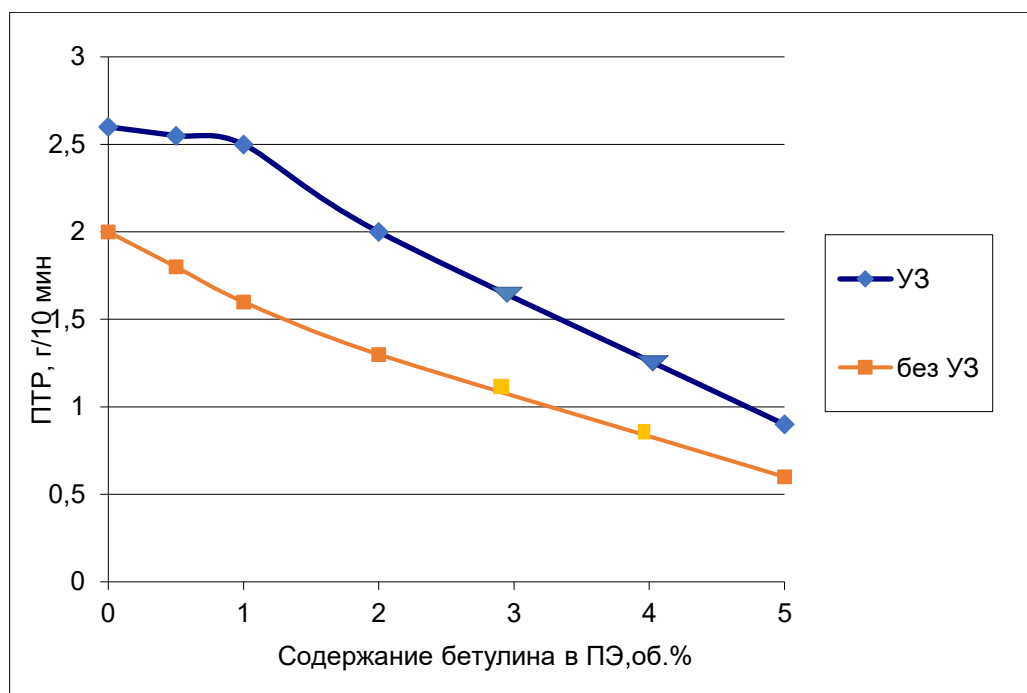
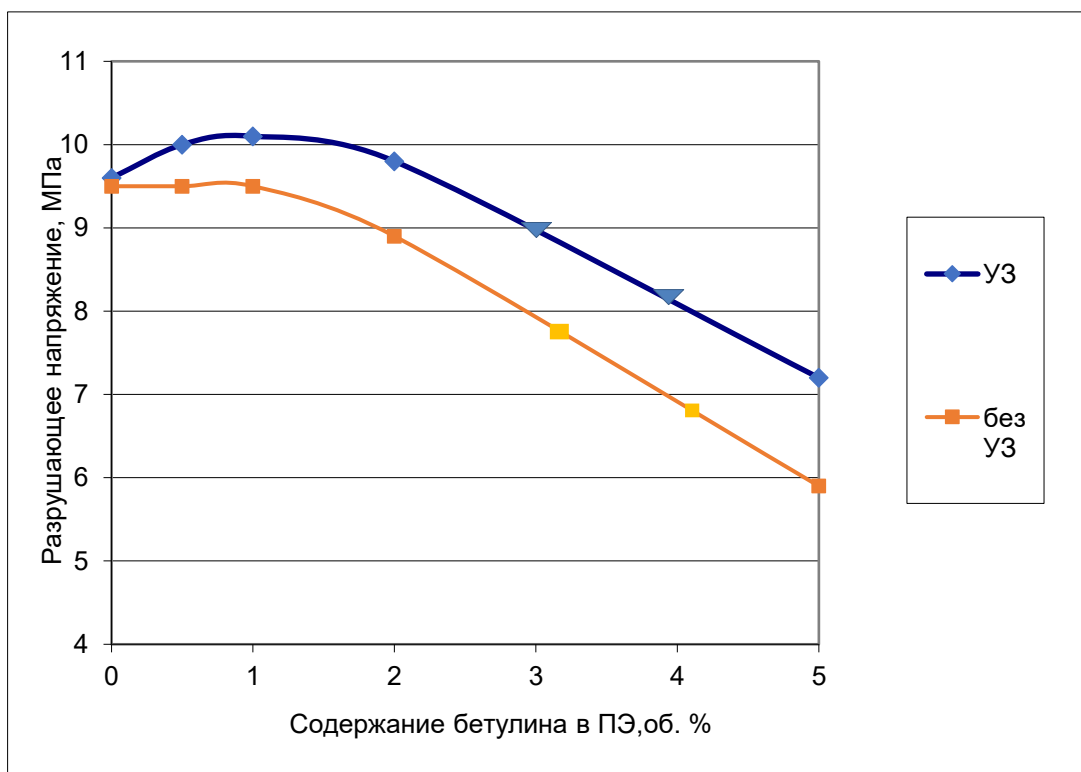


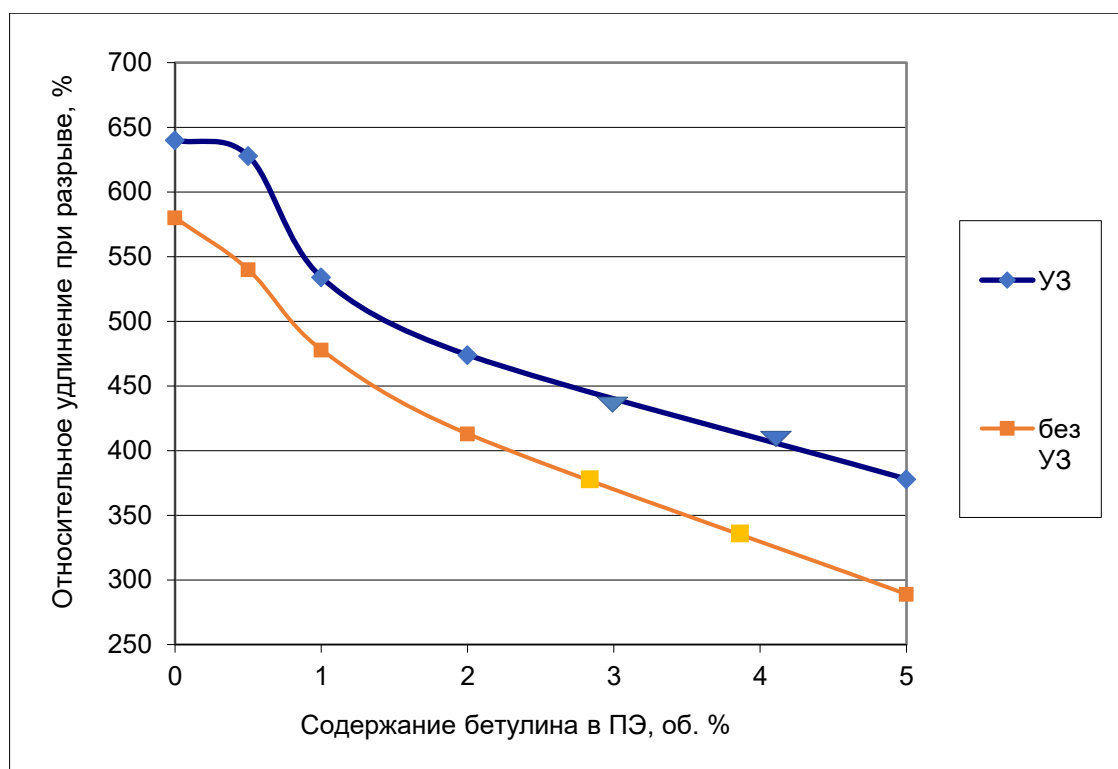
Рисунок 3.10 – Влияние ультразвука на показатель текучести расплава от содержания бетулина в полиэтилене

В результате получения зависимости ПТР от содержания бетулина в полиэтилене установлено, что с увеличением концентрации бетулина происходит уменьшение ПТР полимерных композиций в интервале концентраций 2-5 об. %. При сравнении значений ПТР образцов, полученных с ультразвуковой обработкой и без нее и при одной концентрации бетулина, можно отметить, что воздействие ультразвука в процессе экструзии приводит к увеличению данного показателя примерно на 30-40%.

Следующим этапом работы была проведена оценка физико-механических свойств полимерных материалов. На рисунке 3.11 представлены зависимости разрушающего напряжения (рисунок 3.11 А) и относительного удлинения при разрыве (рисунок 3.11 Б) от содержания бетулина в полиэтиленовой пленке.



А



Б

Рисунок 3.11 – 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.

На зависимости разрушающее напряжение от концентрации бетулина в ПЭ можно отметить участок до 1% содержания бетулина в ПЭ, на протяжении которого не происходит изменение физико-механических свойств. Аналогичный участок отмечается на зависимости относительное удлинение при разрыве от концентрации бетулина в композиции при обработке их расплавов ультразвуком. Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение бетулина до 1 об. % в ПЭ практически не влияет на физико-механические свойства полимерных композиций. При концентрации 2 об. % бетулина в ПЭ при получении композиций при обработке расплавов УЗ, определено уменьшение деформационно-прочностных показателей

всего на 10%. Из полученных результатов видно, что введение бетулина в полимерные композиции практически не влияет на разрушающее напряжение, но относительное удлинение и показатель текучести расплава уменьшается. Ультразвуковая обработка полиэтиленовых композиций с бетулином приводит к увеличению данных показателей, что положительным образом отражается на технологических и эксплуатационных свойствах композиций.

Данный эффект связан с равномерным распределением добавки в полимере, что доказано методом электронной микроскопии. На рисунках 3.12 – 3.15 представлены микрофотографии поверхности полиэтиленовых композиций с бетулином, полученных с ультразвуковой обработкой и без обработки.

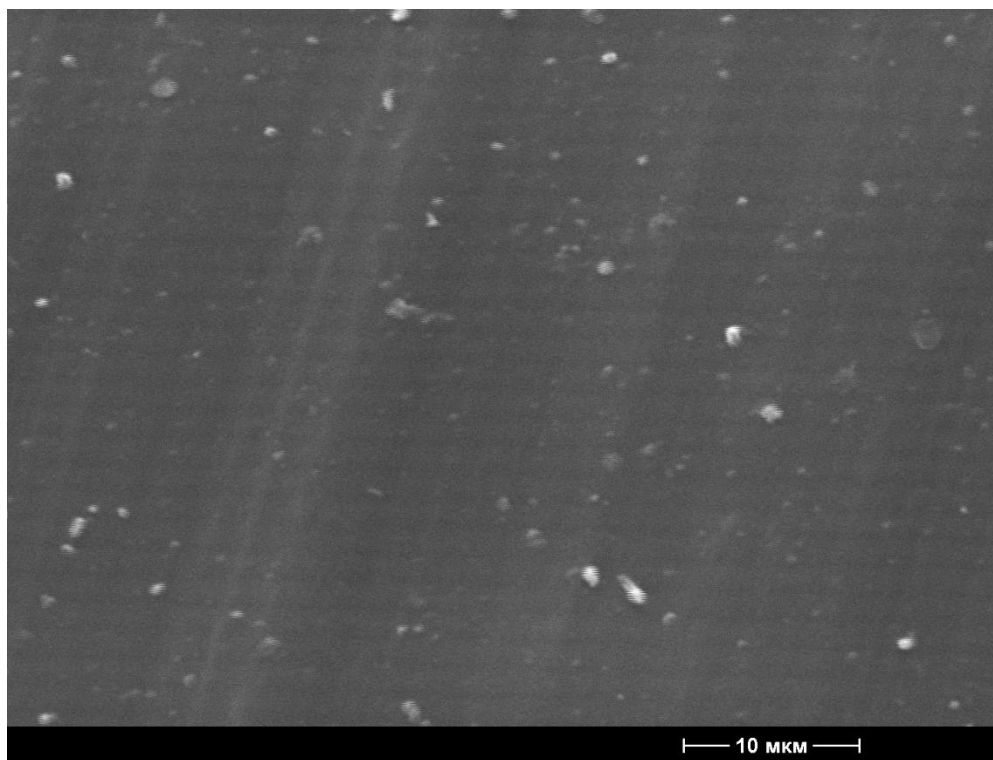


Рисунок 3.12 – Микрофотография структуры поверхности пленки на основе ПЭ и бетулина в количестве 2 об. %, полученной при воздействии УЗ



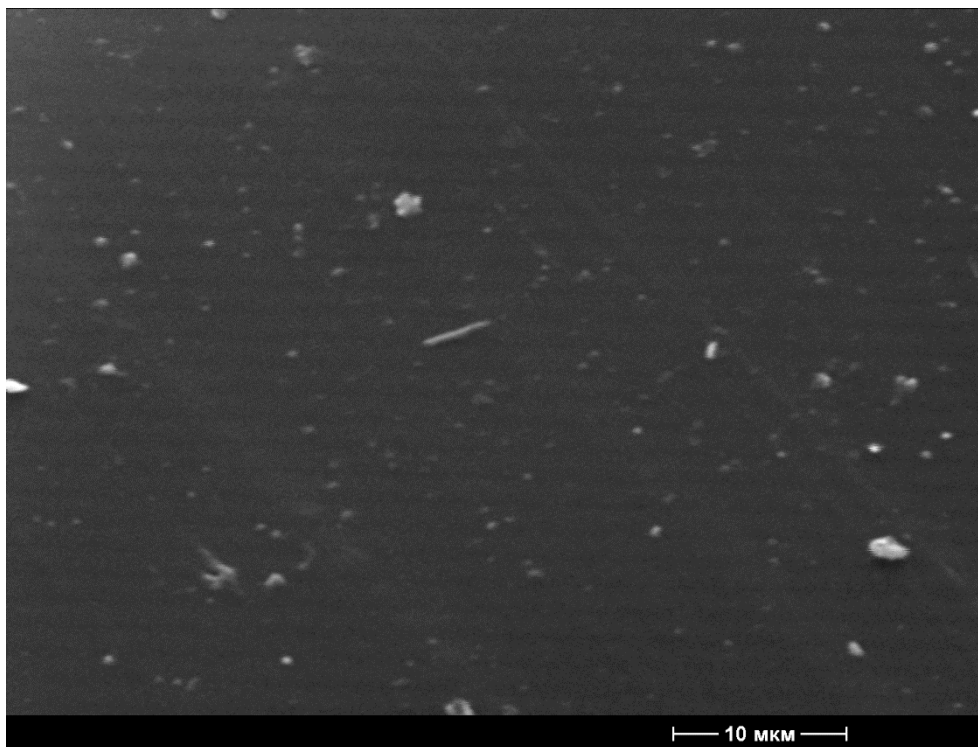


Рисунок 3.13 – Микрофотография структуры поверхности пленки на основе ПЭ и бетулина в количестве 2 об. %, полученной без воздействия УЗ



Рисунок 3.14 – Микрофотография структуры поверхности пленки на основе ПЭ и бетулина в количестве 5 об. %, полученной при воздействии УЗ

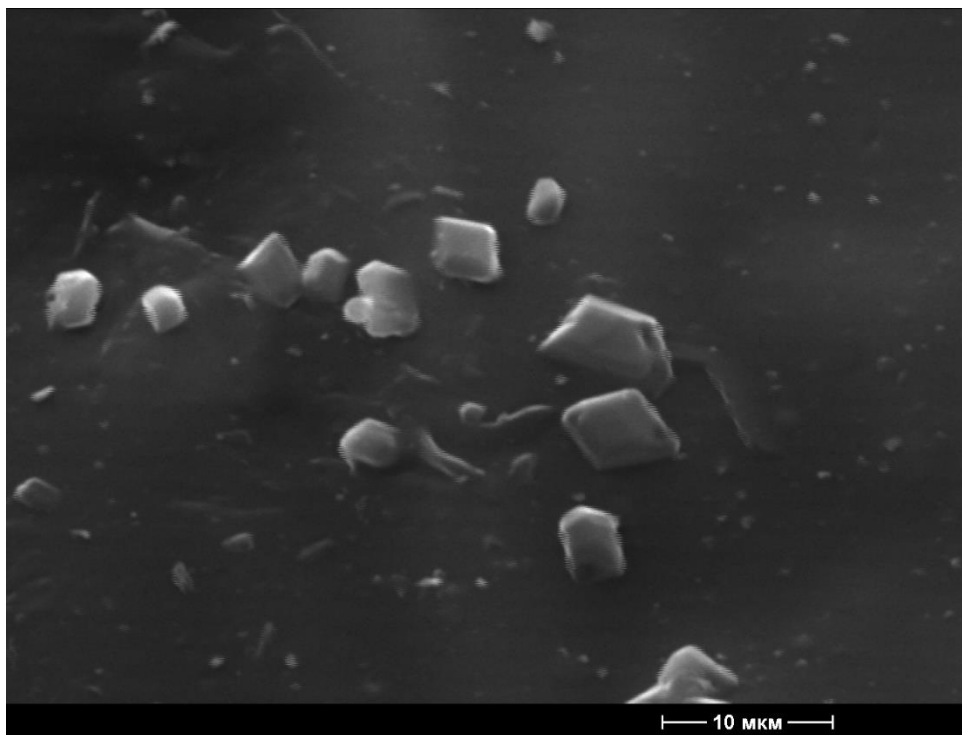


Рисунок 3.15 – Микрофотография структуры поверхности пленки на основе ПЭ и бетулина в количестве 5 об. %, полученной без воздействия УЗ

Образцы пленок, полученных без ультразвуковой обработки расплава (рисунки 3.13, 3.15), отличались наличием довольно крупных частиц наполнителя по сравнению с композициями, полученными при воздействии ультразвука на их расплавы (рисунки 3.12, 3.14). С увеличением содержания бетулина количество агломератов увеличивалось (рисунок 3.15). Это же свидетельствует о более темной цветовой гамме образцов, полученных без ультразвуковой обработки. Используя метод электронной сканирующей микроскопии установлено, что использование ультразвуковой обработки расплава полиэтиленовых композиций, содержащих бетулин, позволили получать более прозрачные пленки с более равномерным распределением добавки в материале.

Далее проводили комплексные исследования антимикробных свойств полимерных материалов.

Исследование антимикробных свойств полиэтиленовых пленок, содержащих бетулин проводили диско-диффузионным методом. В качестве тест культур были выбраны микроорганизмы, поражающие поверхность пищевой продукции:

*Escherichia coli*, дрожжеподобный гриб *Candida albicans*, плесневые грибы рода *Penicillium spp.* Антимикробные свойства оценивали визуально по развитию грибов на поверхности материалов и наличия зоны ингибирования роста (таблица 3.7).

Таблица 3.7 Результаты визуальной оценки антимикробных свойств полимерных композиций, содержащих антимикробные добавки

Содержание бетулина в композиции, об. % /способ получения композиции с УЗ или без УЗ	Визуальная оценка			Примечание
	<i>E. coli</i>	<i>C. 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.

На основании полученных данных установлено, что ультразвуковая обработка не влияет на антимикробные свойства полиэтиленовых пленок без добавок. Выявлена зависимость антимикробной активности композиций от концентрации бетулина. Оценка результатов проводилась по истечению 24 ч, 48 ч, 72 ч и 168 ч. Полученные данные свидетельствуют, что в отношении *E. coli* и *C. albicans* уже после 24 ч экспозиции наблюдали рост культур на поверхности контрольных образцов, не содержащих антимикробную добавку. При концентрации бетулина 0,5 % в течение 24 ч не наблюдали подавления роста культур на поверхности материалов. Развитие *Penicillium spp.* происходило с некоторой задержкой, по сравнению с *E. coli* и *C. albicans*, что связано с особенностями скорости роста микроорганизмов, в связи с этим развитие плесневых грибов оценивали после 48 ч. В результате проведенной оценки, установлено идентичное развитие на поверхности контрольных образцов пленки и образцов пленки с концентрацией бетулина 0,5 об. %. Однако, что при содержании бетулина в составе материала в концентрации 5 об. % отмечается появление четкой зоны ингибирования, которая сохраняется по истечении 168 ч.

Грибостойкость полимерных композиций, содержащих антимикробные добавки, оценивали визуально по степени развития тест-культур на поверхности

контрольных и модифицированных композиций. В качестве тест-культуры был выбран *Aspergillus niger* в соответствии с ГОСТ 9.049. В качестве критерия использовали балльную систему степени развития гриба на поверхности полимерных пленок. Результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Грибостойкость полимерных композиций, содержащих антимикробные добавки в отношении *A. niger*

Содержание бетулина в композиции, об. %	Грибостойкость, балл	Примечание
0 УЗ/БЕЗ	2	Развитый мицелий на поверхности
0,5 УЗ/БЕЗ	0/1	Роста не обнаружено /Незначительно развитый мицелий на поверхности
1 УЗ/БЕЗ	0/0	Роста не обнаружено
2 УЗ/БЕЗ	0/0	Роста не обнаружено
3 УЗ/БЕЗ	0/0	Роста не обнаружено
4 УЗ/БЕЗ	0/0	Роста не обнаружено
5 УЗ/БЕЗ	0/0	Роста не обнаружено

Установлено, что при концентрации 1 об. % бетулина и выше образцы полиэтиленовой пленки обладают грибостойкостью, при этом при воздействии ультразвуковой обработки грибостойкостью обладают материалы при содержании бетулина в полиэтилене в количестве 0,5 об. %.

Материалы, используемые для контакта с продуктами питания, должны соответствовать санитарно-химическим нормам. При проведении исследования водных вытяжек из полученных образцов, было выявлено отсутствие осадка и мути и отмечено отсутствие изменений цвета модельного раствора.. Эксперимент проводился при температуре 20°C, 40°C и 60°C и сроках выдержки 7 суток, 14 суток, 21 сутки и 28 суток.

С увеличением температуры до 60°C было отмечено усиление запаха вытяжек из полимерных пленок с содержанием бетулина 5 об. % по сравнению с контрольным образцом. Такой же эффект был отмечен при увеличении продолжительности выдержки до 28 суток. Но во всех случаях оценка запаха не превышала 1,0 балла по 5 балльной шкале, что соответствует требованиям к полимерным материалам, контактирующим с пищевыми продуктами.

Также были проведены исследования полимерных композиций с бетулином на миграцию низкомолекулярных веществ. Проведенные исследования показали, что модификация полимерных композиций бетулином не вызывает миграции вредных веществ в значениях, превышающих нормы предельно допустимых концентраций миграции. Однако следует отметить, что при проведении испытаний в среде из 3,0% раствора молочной кислоты, наблюдается увеличение миграции метилового спирта из полимерной композиции с содержанием бетулина 1 об. %, хотя его значение не превышает допустимых норм.

Для установления сроков хранения пищевой продукции упаковали в исследуемые полимерные пленки следующие виды продукции: тушки цыплят бройлеров; вареные колбасные изделия в белковой оболочке; пряничные изделия без начинки; огурцы.

Выбранные пищевые продукты герметично упаковывали в полимерные материалы на основе ПЭ с бетулином в стерильных условиях, обеспечивая плотное прилегание упаковки к продукту с использованием упаковщика вакуумного с функцией газонаполнения. Контрольными образцами служили те же продукты той же партии, упакованные в тех же условиях, но в ПЭ без бетулина. Упакованные образцы продуктов хранили согласно условиям хранения вышеперечисленных продуктов. На рисунке 3.16 представлены зависимости сроков хранения пищевых продуктов в упаковках от содержания бетулина в полиэтилене. Критерием оценки срока хранения явилось количество КМАФАнМ согласно нормативной документации на продукцию (таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Нормы содержания КМАФАнМ в исследуемых продуктах

Наименование продукта, производитель	КМАФАнМ, КОЕ/г	Нормативная документация
тушки цыплят бройлеров «Черкизово»	$1,0 \times 10^3$	ТР ТС 021/2011; ТР ТС 034/2013
вареные колбасные изделия в белковой оболочке, «Черкизово»	$2,5 \times 10^3$	ТР ТС 021/2011; ТР ТС 034/2013
пряничное изделие без начинки, «Владимирский хлебокомбинат»	$1,0 \times 10^3$	ТР ТС 021/2011
Огурцы, «Белая Дача»	Не нормируется	ГОСТ 33932-2016

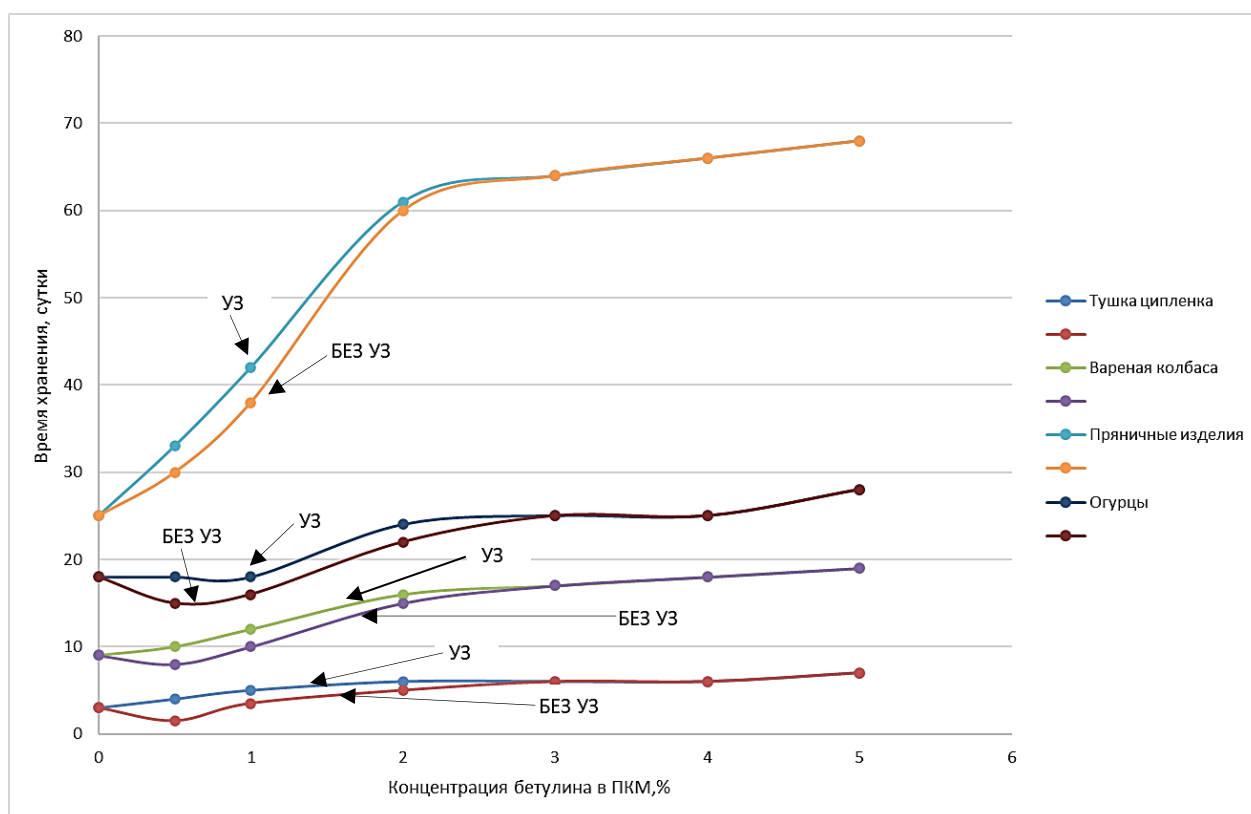


Рисунок 3.16 – Влияние ультразвука и бетулина на сроки хранения пищевых продуктов

Из полученных результатов хорошо заметно, что введение бетулина в полиэтилен увеличивает сроки годности различных видов пищевой продукции. Определено, что введение 0,5 об. % бетулина в полиэтилен, полученного без

воздействия УЗ, приводит к увеличению сроков годности пищевых продуктов на более 1 суток. Однако, наиболее заметное увеличение сроков годности наблюдается при концентрации 2 об. % бетулина в ПЭ, при хранении вареной колбасы в полиэтиленовой пленке с содержанием бетулина 5 об. % увеличивается ее срок годности на 10 дней, а при концентрации бетулина 2 об. % в полиэтилене - 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 даны рекомендации по выпуску композиций для предприятия ООО «Руспласт». Для выпуска полиэтиленовых композиций рекомендуется следующий состав композиции: ПЭ – 97 об. %, бетулин – 2 об. % и Ирганокс 1010 – 1 об. % (вид гранулы).



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненная диссертационная научно-исследовательская работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Предложен комплексный подход к разработке высокоэффективного пленочного материала, полученного методом экструзии на основе полиэтилена, заключающийся в научно–обоснованном выборе antimicrobных 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 antimicrobные 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 antimicrobного модификатора и его более равномерное распределение в полимерной матрице при воздействии ультразвука на расплавы полимерных композиций;

4. Установлено, что из ряда исследованных добавок antimicrobного 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 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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кириш, И.А. Установление закономерностей влияния ультразвукового поля на физико–химические свойства и структуру расплавов полимеров при их вторичной переработке/ И.А. Кириш// Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – Иваново: ИГХТУ, 2016 – С.305
2. Помогова, Д. А. Влияние ультразвукового воздействия на структуру и свойства полиолефиновых смесей/ Д. А. Помогова//Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М.: РГУ им. Косыгина, 2019 – С. 111.
3. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Справочник / А.А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1979. – 200 с.
4. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/ Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 528с.
5. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение/ ЛангеК.Р. – СПб.: Профессия, 2007 – 240 с.
6. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. – Л.: Химия, 1988, 200 с.
7. Панкратов, В.А. Синтез и свойства новых поверхностно-активных четвертичных аммониевых солей ЧАС/ Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С., // Химия и химическая технология. – 2013. – том 56, №12. – С. 101–105.
8. Ширяева, Е.А Роль поверхностно-активных веществ в получении композиционного материала / Ширяева Е.А., Веролайнен Н.В., Кареева В.М., Ворончихина Л.И. //Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 4. – С.
9. Кочнев, А.М. Модификация полимеров. Конспект лекций./ А.М. Кочнев, С.С. Галибеев. – Казань.: 2002, 300 с.
10. Сухарева, Л.А. Долговечность полимерных покрытий / Л.А. Сухарева – М.: Химия.: 1984, 600 с.

11. Ширяева, Е.А Роль поверхностно-активных веществ в получении композиционного материала / Ширяева Е.А., Веролайнен Н.В., Кареева В.М., Ворончихина Л.И. //Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 4. – С.
12. Панкратов, В.А. Влияние триэтилалкиламмонийбромидов на серную вулканизацию диеновых каучуков/ Панкратов В.А., Романова Т.В., Фомин А.Г., Фонский Д.Ю.// Каучук и резина. – 1995. – №3. – С.
13. Пешехонова А.Л., Сдобникова О.А. и др. Отчет о НИР «Новое поколение материалов с высокими барьерными и специфическими поверхностными свойствами для эффективного использования в современных пищевых технологиях».- М.: МГУПБ, 1994
14. Волков В.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства, Элек. учебник, 2005
15. Ксантос М., Функциональные наполнители для пластмасс / Ксантос М., Пер. с англ. под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010, с 462
16. Кочнев А.М., Модификация полимеров: Монография / Кочнев А.М., Галибеев С.С. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2008, 533 с.
17. Лиманов М.О. Синтез и бактерицидная активность катионных поверхностно-активных веществ, содержащих асимметричный атом азота/ Лиманов М.О., Иванов С.Б., Крученок Т.Б.// Химико-фармакологический журнал, № 6, 1984. – С. 703–706.
18. Писько Г.Т. Зависимость между строением катиона и биологической активностью катионных поверхностно-активных веществ/Фармакология и токсикология, 1980. – № 5. – С. 210–215.
19. Chen, M.C. Antimicrobial and physicochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservative / M.C. Chen, G.H.C. Yeh, B.H. Chiang // J. Food. Proc. Preserv. - 1996. - 20(5). – P. 379 - 390.
20. Brody, A.L. Active packaging for food applications / A.L. Brody, E.R. Strupinsky, L.R. Kline // Lancaster: Technomic Publishing Co., Inc. - 2001. - 218 p.

21. Lim, L.T. Vapor pressure of allyl isothiocyanate and its transport in PVDC/PVC copolymer packaging film/ L.T. Lim, M.A. Tung // *J. Food Science.* - 1997. - 62(5). - P. 1061 - 1066.
22. Hong, S.I. Antimicrobial and physical properties of food packaging films incorporated with some natural compounds / S.I. Hong, J.D. Park, D.M. Kim // *Food Sci. Biotechnol.* - 2000. - 9(1). – P. 38 - 42.
23. Hotchkiss, J.H. Food-packaging interactions influencing quality and safety / J.H. Hotchkiss // *Food Add. Contamin.* - 1997. - 14(6). – P. 601 - 607.
24. Ouattara, B. Antibacterial activity of selected fatty acids and essential oils against 6 meat spoilage organisms / B. Ouattara, R.E. Simard, R.A. Holley, G.J.P. Piette, A. Begin // *Int. J. Food Microbiol.* - 1997. - 37(2-3). – pp. 155 - 162.
25. Ouattara, B. Diffusion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films./ B. Ouattara, R.E. Simard, G. Piette, A. Begin, R.A. Holley // *J. Food Science.* - 2000. - 65(5). - P.768 - 773.
26. Ouattara, B. Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan./ B. Ouattara, R.E. Simard, G. Piette, A. Begin, R.A. Holley // *Int. J. Food Microbiol.* - 2000. - 62(1-2). - P. 139 - 148.
27. Dawson, P.L. Effect of lauric acid and nisin impregnated soy-based films on the growth of *Listeria monocytogenes* on turkey bologna / P.L. Dawson, G.D. Carl, J. C. Acton, I.Y. Han // *Poult. Sci.* - 2002. - 81(5). – P. 721 – 726.
28. Hoffman, K. L. Antimicrobial effects of corn zein films impregnated with nisin, lauric acid and EDTA / K. L. Hoffman, I. Y. Han, P. L. Dawson // *J. Food Prot.* - 2001. - 64(6). – P. 885 – 889.
29. Padgett, T. Effect of lauric acid addition on the antimicrobial efficacy and water permeability of corn zein films containing nisin/ T. Padgett, I.Y. Han, P.L. Dawson// *J. Food Proc. Preserv.* - 2000. – 24 – P. 423 – 432.
30. Chiasson, F. Radiosensitization of *Escherichia coli* and *Salmonella typhi* in ground beef / F. Chiasson, J. Borsa, B. Ouattara, M. Lacroix // *J. Food Prot.* - 2004. - 67. - P. 1157 - 1162.

31. Rodrigues, E.T. Antimicrobial whey protein films against spoilage and pathogenic bacteria / E.T. Rodrigues, J.H. Han // Proceedings of the IFT Annual Meeting; Dallas, Tex.; June 10-14. Chicago.: Institute of Food Technologists. – 2000. – P. 191.
32. Scannell, A.G.M. Development of bioactive food packaging materials using immobilized bacteriocins Lacticin 3147 and Nisaplin / A.G.M. Scannell, C. Hill, R.P. Ross, S. Marx, W. Hartmeier, E.K. Arendt // Int . Food Microbiol. - 2000. - 60(2-3). – P. 241 - 249.
33. Siragusa, G.R. Incorporation of bacteriocin in plastic retains activity and inhibits surface growth of bacteria on meat / G.R. Siragusa, C.N. Cutter, J.L. Willett // Food Microbiol. - 1999. - 16(3). – P. 229 - 235.
34. Luck, E. Antimicrobial food additives: characteristic, uses, effects. 2nd ed. / E. Luck, M. Jager // Berlin: Springer. - 1997. - 260 p.
35. Han, J.H. Modeling antimicrobial activity loss of potassium sorbate against Baker's yeast after heat process to develop antimicrobial food packaging materials / J.H. Han, J.D. Floros // Food Sci. Biotechnol. - 1999. - 8(1). – P. 11-14.
36. Han, J.H. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity / J.H. Han, J.D. Floros // J. Plastic Film Sheeting. - 1997. - 13(4). – P. 287 - 298.
37. Rico-Pena, D.C. Sorbic acid and potassium sorbate permeability of an edible methylcellulose- palmitic acid film: water activity and pH effects / D.C. Rico-Pena, J.A. Torres // J. Food Sci. - 1991. - 56(2). – P. 497 - 499.
38. Weng, Y.M. Anhydrides as antimycotic agents added to polyethylene films for food packaging/ Y.M. Weng, J.H. Hotchkiss // Packag. Technol. Sci. 1993. - 6(3). - P. 123 - 128.
39. Cagri, A. Antimicrobial, mechanical and moisture barrier properties of low pH whey protein based edible films containing paminobenzoic or sorbic acids / A. Cagri, Z. Ustunol, E.T. Ryser // J. Food Sci. - 2001. – 66. – P. 865 – 870.

40. Weng, Y.M. Antimicrobial food packaging materials from poly(ethylene-comethacrylic acid) / Y.M. Weng, M.J. Chen, W. Chen // *Lebensm. Wiss. Technol.* - 1999. - 32(4). – P. 191 - 195.
41. Weng, Y.M. Benzoyl chloride modified ionomer films as antimicrobial food packaging materials / Y.M. Weng, M.J. Chen, W. Chen // *Int. J. Food Sci. Technol.* - 1997. - 32(3). – P. 229 - 234.
42. Weng, Y.M. Inhibition of surface molds on cheese by polyethylene film containing the antimycotic imazalil / Y.M. Weng, J.H. Hotchkiss // *J. Food Prot.* - 1992. - 55(5). – P. 367 - 369.
43. Chen, M.J. Edible coating as preservative carriers to inhibit yeast on Taiwanese - style fruit preserves./ M.J. Chen, Y.M. Weng, W. Chen // *J. Food Safety.* - 1999. - 19(2). - P. 89 - 96.
44. Weng, Y.M. Sorbic anhydride as antimycotic additive in polyethylene food packaging films / Y.M. Weng, M.J. Chen // *Lebensm. Wiss. Technol.* - 1997. - 30(5). – P. 485 -487.
45. Castle, A. Chemical migration into food: an overview. In *Chemical migration and food contact materials* / K.A. Barnes, C.R. Sinclair, D.H. Watson (Eds.) // Cambridge, U.K.: Woodhead Publishing Ltd. - 2007. - p 1–14.
46. Chung SK, Cho SH, Lee DS. Modified atmosphere packaging of fresh strawberries by antimicrobial plastic films / S.K. Chung, S.H. Cho, D.S. Lee // *Korean J. Food Sci. Technol.* - 1998. - 30(5). – P. 1140-1145.
47. Brody, A.L. *Innovative Food Packaging Solutions* / A.L. Brody, B. Bugusu, J.H. Han, C.K. Sand, T.H. McHug // *Journal of Food Science.* – 2008. - Vol. 73. - № 8. - P. R107- R116.
48. Gemili, S. Development of antioxidant food packaging materials with controlled release properties / S. Gemili, A. Yemenicioglu, S.A. Altinkaya // *J. Food Eng.* – 2010. – № 3. – P. 325-332.
49. Lanssen, J.P.H. Absorbtion of flavor compounds by packaging material: drink yoghurts in polyethylene bottles / J.P.H. Lanssen, A. Verheul, J.P. Roozen // *International dairy journal.* – 1992. – V. 2. - №1. – P. 3-40.

50. Cooksey, K. Effectiveness of antimicrobial food packaging materials / K. Cooksey // *Food Addit. Contam.* - 2005. - 22(10). – P. 980 – 987.
51. Suppakul, P. Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications / P. Suppakul, J. Miltz, K. Sonneveld, S.W. Bigger. // *Journal of Food Science.* – 2003. - V. 68. - №2. - P. 408 - 420.
52. Arora, A. Nanocomposites in food packaging / A. Arora, G.W. Padua // *Journal of Food science.* – 2010. – V. 75. – №. 1. – P. 43-49.
53. Vodjani, F. Potassium sorbate permeability of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose coatings. Effect of fatty acid / F. Vodjani, J.A. Torres // *J. Food Sci.* - 1990. – 55 – P. 841 – 846.
54. Hotchkiss, J.H. Safety considerations in active packaging. In *Active food packaging* / M.L. Rooney (Ed.)// Glasgow: Blackie Academic and Professional. - 1995. – P. 238 – 253.
55. Scora, K.M. Effect of volatiles on mycelium growth of *Penicillium digitatum*, *P.italicum* and *P.ulaiense* / K.M. Scora, R.W. Scora // *J. Basic Microbiol.* - 1998. - 38(5-6). - P. 405 -413.
56. Coma, V. Edible antimicrobial film based on chitosan matrix / V. Coma, A. Martial-Gros, S. Garreau, A. Copinet, A. Deschamps // *J. Food Sci.* - 2002. - 67(3). – P. 1162-1169.
57. Huang, L.J. Using antimicrobial polyethylene films and minimal microwave heating to control the microbial growth of tilapia fillets during cold storage / L.J. Huang, C.H. Huang, Y.M. Weng // *Food Sci. Taiwan.* - 1997. - 24(2). – P. 263 - 268.
58. Karel, M. Packaging protection for oxygen-sensitive products/ M. Karel// *Food Res.*-1974. - №14. - P. 340.
59. Coma, V. H. Antimicrobial edible packaging based on cellulosic ethers, fatty acids and nisin incorporation to inhibit *Listeria innocua* and *Staphylococcus aureus* / V. Coma, I. Sebti, P. Pardon, A. Deschamps, F. Pichavant // *J. Food Prot.* - 2001. - 64(4). – P. 470 - 475.



60. Xiu, Z. M. Negligible particle-specific antibacterial activity of silver nanoparticles / Z. M. Xiu, Q. B. Zhang, H. L. Puppala, V. L. Col7n, P. J. Alvarez, // Nano letters. – 2012. – V. 12. – №. 8. – P. 4271 - 4275.
61. Suppakul, P. Preliminary study of antimicrobial films containing the principal constituents of basil / P. Suppakul, J. Miltz, K. Sonneveld, S.W.Bigger // World Conference on Packaging: Proceedings of the 13th Intl. Assoc. of Packaging Res. Inst., Michigan State Univ., East Lansing, Mich., June 23-28. Fla.: CRC Press LLC. – 2002 – P. 834 -839.
62. Бенда А.Ф. Материалы нанотехнологий в полиграфии. Ч. 2 Наноматериалы. Проблемы безопасности, экологии и этики применения наноматериалов: учебное пособие / А.Ф. Бенда. – М.: МГУП имени Ивана Федорова, 2014. – 130 с.
63. Akhilesh, K. Verma Application of nanotechnology as a tool in animal products processing and marketing: an over7ew / K. Verma Akhilesh, V.P. Singh, Pathakvikas // American Journal of Food Technology. – 2012. – №7(8). – P. 445-451.
64. Robertson, G. Food packaging principles and practices. 2nd ed. Boca Raton, Fla.:Taylor & Francis, 2006. P 545/
65. Фролова, Ю.В. Упаковочные материалы для пищевой продукции с антимикробным компонентом природного происхождения / Ю.В. Фролова, И.А. Кирш // Пищевая промышленность, 2017. № 1. – с. 84-85.
66. Шалаева А.М. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук.
67. Brown, H., Williams J. Packaged product quality and shelf life. In Food packaging technology / R. Coles, D. McDowell, Kirwan M.J., (Eds.)// Oxford, U.K.: Blackwell Publishing Ltd. - 2003. – P. 65–94.
68. Buonocore, G.C. Controlled release of antimicrobial compounds from highly swellable polymers / G.C. Buonocore, M. Sinigaglia, M.R. Corbo, A.M. Be7lacqua, La Notte E., M.A. Del. // J. Food Prot. - 2004. - 67(6). – P. 1190- 1194.

69. Meetoo, D.D. Nanotechnology and the food sector: From the farm to the table / D.D. Meetoo // *Emirates Journal of Food and Agriculture*. – 2011. – V. 23. – №. 5. – P. 387-403.
70. Han, Wei Application and safety assessment for nano-composite materials in food packaging / Han Wei, Yu YanJun, Li NingTao [et al]. // *Chinese Science Bulletin*. – 2011. – V. 56. – № 12. – P. 1216-1225.
71. Алешков, А.В. Нанотехнологии в пищевой промышленности: возможности и риски / А.В. Алешков // *Вестник Хабаровской государственной академии экономики и права*. – 2011. - № 3. С. 135-148.
72. Bouwmeester, H. State of the safety assessment and current use of nanomaterials in food and food production / H. Bouwmeester, P. Brandhoff, H.J. Mar7n, S. Weigel, R.J. Peters // *Trends in food science & technology*. – 2014. – V. 40. – №. 2. – С. 200-210.
73. Goyal, S. Nanotechnology in food packaging a critical review / S. Goyal, G.K. Goyal // *Russian Journal of Agricultural and Socio-Economic Sciences*. – 2012. – V. 10. – №. 10. – P. 14-24.
74. Галыгин, В.Е. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов: учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО ТГТУ, 2012. – 180 с.
75. Alexandre, M Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials / M. Alexandre, P. Dubois // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2000. – V. 28. – №. 1. – P. 1-63.
76. Piozzi, A. Editorial of the special issue antimicrobial polymers / A. Piozzi, I. Francolini // *Int. J. Mol. Sci*. – 2013. - №14. – P. 18002 – 18008
77. Jung, J.H. Preparation of airborne Ag/CNT hybrid nanoparticles using an aerosol process and their application to antimicrobial air filtration / Jung J.H, Hwang G.B, Lee J.E, Bae G.N. // *Langmuir*. – 2011. – № 27(16). – P. 10256-10264.
78. Попов, К.И. Пищевые нанотехнологии: перспективы и проблемы / К.И. Попов, А.Н. Филиппов // *Переработка молока*. – 2010. – №. 3. – С. 6-10.

79. Silvestre, C. Food packaging based on polymer nanomaterials / C. Silvestre, Donatella Duraccio, Sossio Cimmino // *Progress in Polymer Science*. – 2011. – V. 36. – № 12. – P. 1766-1782.
80. Timothy, V. Duncan Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors / Timothy V. Duncan // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 363. – № 1. – P. 1-24.
81. Appendinia, P. Review of antimicrobial food packaging / Paola Appendinia, Joseph H. Hotchkiss // *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. – 2002. V 3. - № 2. – P 113-126.
82. Henriette, M.C. de Azeredo Antimicrobial nanostructures in food packaging / Henriette M.C. de Azeredo // *Trends in Food Science & Technology*. – 2013. V. 30. - № 1. – P. 56-69.
83. Guod, Liya. Polymer nanosilver composite coatings for antibacterial applications / Liya Guod, Weiyong Yuanc, Zhisong Lua, Chang Ming Lia // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2013. – V. 439. – P. 69-83.
84. Rai, M. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials / M. Rai, A. Yadav, A. Gade // *Biotechnology advances*. – 2009. – V. 27. – №. 1. – P. 76-83.
85. Jung, W. K. Antibacterial activity and mechanism of action of the silver ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* / W. K. Jung, H. C. Koo, K. W. Kim, S. Shin, S. H. Kim, Y. H. Park // *Applied and environmental microbiology*. – 2008. – V. 74. – №. 7. – P. 2171-2178.
86. Meyer, J.N. Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in *Caenorhabditis elegans* / J. N. Meyer, Christopher A. Lorda, Xinyu Y. Yanga, Elena A. Tumera [et al] // *Aquatic Toxicology*. – 2010. – V 100. – №2. – P. 140-150.
87. Miao, A.J. Intracellular uptake: A possible mechanism for silver engineered nanoparticle toxicity to a freshwater alga *Ochromonas danica* / A.J. Miao, Zhiping Luo, Chi-Shuo Chen [et al] // *J. Plose ONE*. – 2010. – V 5. – №12. – P. 1-8. DOI: 10.1371/journal.pone.0015196.

88. Morones, J. R. The bactericidal effect of silver nanoparticles / J.R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho et al. // *Nanotechnology*. – 2005. – № 16(10). – P. 2346–2353.
89. Tiwari, D. K. Biocidal nature of combined treatment of Ag nanoparticle and ultrasonic irradiation in *Escherichia coli* dh5 / D. K. Tiwari, J. Behari // *Advances in Biological Research*. – 2009. – № 3. – P. 89–95.
90. Гарасько Е.В. Бицидные свойства наноразмерных частиц серебра / Е.В. Гарасько, С.А. Чуловская, В.И. Парфенюк // *Вестник Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова*. – 2011. – Т. 17. – №3. – С. 22-25.
91. Montes-Burgos, I. Characterisation of nanoparticle size and state prior to nanotoxicological studies / I. Montes-Burgos, D. Walczyk, P. Hole et al. // *J. Nanopart. Res.* – 2010. – № 12. – P. 47–53.
92. Balandin, G.V. The study of the antimicrobial activity of colloidal solutions of silver nanoparticles prepared using food stabilizers / G.V. Balandin, O.A.Suvorov, L.N. Shaburova, D.O. Podkopaev, Y.V. Frolova, G.A. Ermolaeva // *J. Food Sci Technol.* – 2015. – V. 52. – № 6. – P. 3881-3886. DOI: 10.1007/s13197-014-1455-y.
93. Pucek, R. The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles / R. Pucek, J. Tuček, M. Kilianová et al. // *Biomaterials*. – 2011. – V. 32. – P. 4704–4713.
94. Fedotova, A.V. Nano-modified packaging materials for food products safety / A.V. Fedotova, O.A. Sdobnikova, A.A. Re7na, E.B. Haylova, L.G. Samoylova, Y.V. Frolova // *Nauka i studia*. – 2012. - № 7 (52). – P. 74-80.
95. Huang, Yanmin. Nanosilver migrated into Food – Simulating solutions from commercially available food fresh containers / Huang Yanmin, Chen Shuxiang, Bing Xin [et al] // *Packaging Technology & Science*. – 2011. - № 24(5). – P. 291 – 297.
96. Song, H. Migration of silver from nanosilver-polyethylene composite packaging into food simulahts / Song H., Li B., Q.-B., Wu H. – J., Chen Y. // *J. Food Additives*

& Contaminants, Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment. – 2011. - № 28(12). – P. 1758 – 1762.

97. Wong Dominic, W.S. Calcium alginate films: thermal properties and permeability to sorbate and ascorbate / W.S. Wong Dominic, S. Gregorski Kay, S. Hudson Joyce, E. Pavlath Attila // J. Food Sci. – 1996. – V. 61. – №2. – P. 337-341.
98. Sánchez – Valdes, S. Mechanical and Antimicrobial properties of Multilayer Films with a Polyethylene/Silver Nanocomposite Layer / S. Sánchez – Valdes, H. Ortega – Ortiz, L.F. Ramos – de Valle [et al] // J. of Applied Polymer Science. – 2009. – V.111. – P. 953 – 962.
99. Emamifar, A. Effect of nanocomposite packaging containing Ag and ZnO on inactivation of *Lactobacillus plantarum* in orange juice / A. Emamifar, M. Kadivar, M. Shahedi, S. Soleimanian-Zad // Food Control. – 2011. – V. 22. – №. 3. – P. 408-413.
100. Stoimenov, P.K. Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents / P. K. Stoimenov, R.L. Klinger, G.L. Marchin, K.J. Klabunde // Langmuir. – 2002. – V. 18. – №. 17. – P. 6679-6686.
101. Yoon, K.Y. Susceptibility constants of *Escherichia coli* and *Bacillus subtilis* to silver and copper nanoparticles / K. Y. Yoon, J.H. Byeon, J.H. Park, J. Hwang // Science of the Total Environment. – 2007. – V. 373. – №. 2. – P. 572-575.
102. Sekhon, B.S. Food nanotechnology–an overview / B.S. Sekhon // Nanotechnology science and applications. – 2010. – V. 3. – P. 1 – 15.
103. Krishna, V. Photocatalytic disinfection with titanium dioxide coated multi-wall carbon nanotubes / V. Krishna, S. Pumprueg, S.H. Lee, J. Zhao, W. Sigmund, B. Koopman, B.M. Moudgil // Process Safety and Environmental Protection. – 2005. – T. 83. – №. 4. – P. 393-397.
104. Lagaron, J. M. Improving packaged food quality and safety. Part 2: Nanocomposites / J.M. Lagaron, L. Cabedo, D. Cava [et al.] // Food Additives and Contaminants. – 2005. – V. 22. – №. 10. – P. 994-998.

105. Ha, J.U. Multilayered antimicrobial polyethylene films applied to the packaging of ground beef / J.U. Ha, Y.M. Kim, D.S. Lee // *Packag. Technol. Sci.* - 2001. - 14(2). – P. 55-62.
106. Raymond, C. R. An outgoing quality probability limit (OQPL) sampling plan / C. R. Raymond // *Indust. Quality Control.* - 1964. - P. 122-131.
107. Барамбойм Н.К. Механохимия полимеров. - М.: Химия, 1978.- 364 с.
108. Басов Н.И. Техника переработки пластмасс/ Под. ред. Басова Н.И., В. Броя М.: Химия, 1985. – 527с.
109. Басов Н.И., Любартович С.А., Любартович В. А. Виброформование полимеров. - Л.: Химия, 1979. – 174с.
110. Волков С.В, Черняк Б.Я. Сварка пластмасс ультразвуком. – М.: Химия, 1986.- 282с.
111. Гладких П.А. Борьба с вибрациями и шумом в машиностроении. М., 1976 г.
112. Ефремов Н. Тара и её производство. М.: Издательство МГУП, 2001.- 311с.
113. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений. - Л.: Химия, 1968. – 317с.
114. Кирш, И.А. Ультразвуковая обработка расплавов полимеров различной химической природы / И.А. Кирш, Т.И. Чалых // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* – 2015. - №3. - С.65-69
115. Peshkovsky, S.L. Acoustic cavitation and its Effect on flow in polymers and filled systems / S.L. Peshkovsky, M.L. Friedman, A.I. Tukachinsky, G.V. Vinogradov, N.S. Enikolopian // *Polymer Composites.*– 1983. – V.4. – iss.2. – P.126–134
116. Берлин, А.А. Механохимические превращения и синтез полимеров / А.А. Берлин // *Успехи химии.* – 1958. – т.27. – №1. – С.94–106
117. Фридман, М.Л. Регулирование реологических свойств термопластов и композиций на их основе с целью интенсификации процессов формования / автореф. дис. ... док–ра техн.наук: 05.17.06 / Михаил Лазаревич Фридман. – М., 1981. – 31с.

118. Барамбойм, Н.К. Механохимия полимеров / Н.К. Барамбойм – М.: Химия, 1978. – 387 с.
119. Кочнев, А.М. Модификация полимеров: конспект лекций / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2002. – 180с.
120. Маргулис, М.А. О кинетике изменения числа кавитационных пузырьков в ультразвуковом поле / М.А. Маргулис // Акустический журнал. – 1976. – вып.2. – т.22. – С. 261–265
121. Мейсон, Т. Химия и ультразвук/ Т. Мейсон, Дж.Линдли, Р. Дэвидсон; перевод с англ. Л.И. Кирковского. – М.: Мир, 1993. – 190 с.
122. Техника переработки пластмасс / под ред. Н.И. Басова, В. Броя. – М.:Химия, 1985.–527с.
123. Новицкий, Б.Г. Применение акустических колебаний в химико – технологических процессах / Б.Г. Новицкий. – М.: Химия, 1983. – 191с.
124. 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.
125. 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.
126. 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.
127. 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.
128. 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.
129. 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
130. Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С. Surface-Active Quaternary Ammonium Salts in Polymer Processing// ASPES – 2013. – № 1. – С.35-42.
131. Федотова А.В., Панина Т.В., Сдобникова О.А., Самойлова Л.Г., Шмакова Н.С. Biodegradable polymer composites on the basis of the mixture of polyethylene and starch//Nauka i studia. – 2013. – №10. – С.37-42.
132. Кирсанова Н.В., Панкратов В. А., Шмакова Н.С., Васильева А.В. Некоторые особенности катионных ПАВ с двумя гидрофобными радикалами// Материалы 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». – Белгород, 7-9 сентября 2009 г. - С. 46-47.
133. 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.
134. 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.



135. 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.
136. 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.
137. Шмакова Н.С., Панкратов В.А., Сдобникова О.А. Исследование влияния катионных ПАВ на процессы структурообразования в системе «эфир целлюлозы – пластификатор»// Сборник материалов IX Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения». – М.: МГУПП, 2011. – С.142.
138. 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 вещества (с международным участием) «От коллоидных систем к нанохимии». – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, 2011. – С. 43.
139. 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.
140. 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 .

141. 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
142. Шмакова Н.С., Сдобникова О.А., Панкратов В.А. Модификация катионными ПАВ тароупаковочного материала на основе диацетат целлюлозы// Сборник материалов конференции студентов, аспирантов и молодых ученых международного научного форума «Пищевые инновации и биотехнологии». – Кемерово: ФГБОУ «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности», 2013. – С. 1593-1596.
143. Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С. Особенности катионных ПАВ с двумя гидрофобными радикалами// Тезисы докладов II Всероссийского симпозиума по ПАВ. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2013. – С.13-14.
144. Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С. Specific features of cationic surfactants with two hydrophobic radicals// Сборник тезисов IV Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2013. – С.385-386
145. 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.
146. 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.

## Приложение А

### Акт о выпуске опытных партий

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Руспласт»

А.А. Стокрин

«18» марта 2020 г.



#### АКТ

об изготовлении опытно-промышленных образцов ПКМ АД

На предприятии ООО «Руспласт» в период с 1 марта по 6 марта 2020г. изготовлены опытно-промышленные образцы полимерных композиций с антимикробной добавкой (гранулы ПКМ АД).

1. Гранулы полимерных композиционных материалов с антимикробной добавкой (далее - Объекты испытаний). Объект испытания – гранулы ПКМ АД на основе полиэтилена и бетулина (состав: ПЭ – 97 % (масс.), бетулин – 2 % (масс.), темостабилизатор Ирганокс 1010 – 1 % (масс.)) в количестве 5 партий, полученные в соответствии с ТР № 1 от 03.03.2020 г.

2. Состав объектов испытаний с учетом количества партий:

№ партии	Состав ПКМ АД, %			Количество образцов, кг
	Полиэтилен высокого давления	Бетулин	темостабилизатор Ирганокс 1010	
1	97	2	1	25
2	97	2	1	25
3	97	2	1	25
4	97	2	1	25
5	97	2	1	25

#### Вывод

Объекты испытаний пригодны для проведения испытаний по разработанной Программе и методикам испытаний опытно-промышленных образцов ПКМ АД.

Руководитель направления товарной группы «Биопластик»  
ООО «Руспласт»

Лунев В.В.

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Руспласт»

А.А. Сюкрин

«8» сентября 2020 г.



**ПРОТОКОЛ**  
испытаний опытно-промышленных образцов ПКМ АД

№ П-1

«8» сентября 2020г.

**1. Объект испытания:** опытно-промышленные образцы гранул ПКМ АД, полученные по ТР №1 от 03.03.2020 г. Партия № 1 на ООО «Руспласт» и образцы пленки из гранул ПКМ АД, полученные по ТР №2 от 03.03.2020 г. Партия № 1 ООО «Метаклей».

**2. Цель испытания:** проверка соответствия объекта испытания Техническим требованиям к опытно-промышленным образцам ТЗ проекта. Испытания проводятся в соответствии с Программой и методиками испытаний опытно-промышленных образцов ПКМ АД № 01-ПМ от 03.03.2020 г.

**3. Дата начала испытания:** «18» марта 2020 г.

**4. Дата окончания испытания:** «8» сентября 2020 г.

**5. Место проведения испытания:** ФГБОУ ВО «МГУПП» ЦКП «Перспективные упаковочные решения и технологии рециклинга» Лаборатория композитных материалов.

**6. Результаты испытания**

Объект испытания – гранулы и пленки ПКМ АД на основе полиэтилена и бетулина, полученные по ТР № 1 и 2 от 03.03.2020г. Состав гранул и пленок ПКМ АД: ПЭ – 97 % (масс.), бетулин – 2 % (масс.), темостабилизатор Ирганокс 1010 – 1 % (масс.).

Наименование параметра	Ед. изм.	Номера пунктов			Требования к параметру		Измеренное значение
		Технического задания	Программы и испытаний	Методик испытаний	Номинальное значение	Предельное отклонение	
Проверка комплектности и качества технологической документации «Лабораторный регламент получения полимерных композиционных материалов с диэтилгексилтартратом и добавками на основе полиэтилена высокого		2.5	4.1	4.1	соответствует		соответствует

давления и бетулина (экстракта коры березы) о. ЛР №1 от 03.06.2019 г.							
Проверка подготовки объекта испытаний		2,3	4,2	4,2	соответствует		соответствует
Размер гранул	мм	4,3,8	4,3,1	4,3,1	Не более 10		3 соответствует
Показатель текучести расплава	г/10 мин	4,3,1	4,3,2	4,3,2	0,01 – 9,00		1,8 соответствует
Толщина пленки	мм	4,3,8	4,3,1,1	4,3,1,1	не более 100 мкм	42	45 соответствует
Разрушающее напряжение при растяжении	МПа	4,3,1	4,3,3	4,3,3	Не менее 3		10,5 соответствует
Относительное удлинение при разрыве	%	4,3,1	4,3,4	4,3,4	Не менее 5		410 соответствует
Грибостойкость антимикробных ПКМ	сутки	4,3,1	4,3,5	4,3,5	Не менее 2		28 соответствует
Увеличение срока хранения пищевых продуктов	сутки	4,3,1	4,3,6	4,3,6	Не менее 1		3 соответствует

7. Замечания и рекомендации: замечаний нет.

#### 8. Выводы

8.1. Испытания проведены в соответствии Программой и методиками испытаний (опытно-промышленных образцов АД) № 01-ПМ от 03.03.2020 г. Объект испытания гранулы ПКМ АД на основе полиэтлена и бетулина (состав ПЭ – 97 % (масс.), бетулин – 2 % (масс.), темостабилизатор Ирганокс 1010 – 1 % (масс.)) (партия № 1) соответствует требованиям п. 4.3.1 Технических требований к опытно-промышленным образцам ТЗ проекта. Объект испытаний выдержал испытание.

#### Испытание проводили

Старший научный сотрудник  
лаборатории композитных материалов

О.А. Банникова

Ассистент кафедры «Прикладная механика и  
инженеринг-технических систем»

Н.С. Тверитникова

Младший научный сотрудник  
лаборатории композитных материалов

Н.С. Шмакова