МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ПИЩЕВЫХ ПРОИЗВОДСТВ»

УДК: 001 (063)+641/.642
№ госрегистрации: 118121490025
Инв. №:

УТВЕРЖДАЮ
И.о ректора
ФГБОУ ВО «МГУПП»
_____ М.Г. Балыхин

ОТЧЕТ
О ВЫПОЛНЕННЫХ РАБОТАХ

по теме

«Разработка технологии получения новых полимерных композиционных материалов для создания smart-упаковок, обеспечивающих пролонгацию сроков хранения и безопасность пищевой продукции и экологии»

шифр темы 2018-14-000-0001

Государственный контракт от «26» ноября 2018 г. № 14.574.21.0191
в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2014-2020 годы»

(промежуточный)

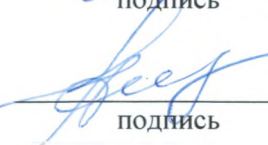
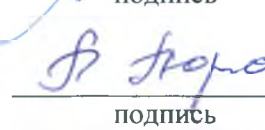
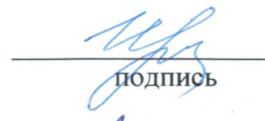
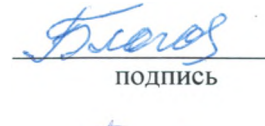
Этап № 1: «Выбор технологической концепции. Проведение технологических и лабораторных исследований»

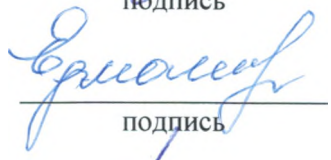
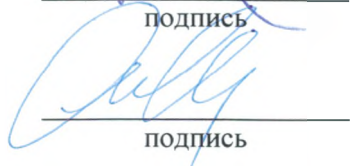
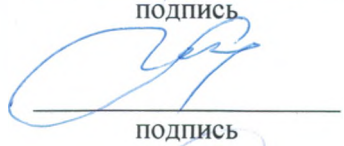
Руководитель работ
д.х.н., доц.

_____ И.А. Кирш
подпись, дата

Москва
2018 г.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта, д.х.н., проф.	 подпись	И.А. Кирш (введение, заключение, раздел 4, 7-9)
Исполнители:		
ассистент кафедры	 подпись	А.И. Акопян (раздел 1)
ведущий инженер	 подпись	А.Л. Алюхин (раздел 3)
старший научный сотрудник, к.т.н.	 подпись	В.В. Ананьев (раздел 3, 4, 7)
профессор кафедры, к.э.н., доц.	 подпись	Г.А. Афанасьева (раздел 3)
И.о. проректора по научной работе, Д.х.н., проф.	 подпись	Ю.В. Бабин (заключение, раздел 7)
старший научный сотрудник, к.т.н.	 подпись	О.А. Банникова (раздел 2)
младший научный сотрудник	 подпись	И.В. Баруля (раздел 2)
старший научный сотрудник, к.т.н.	 подпись	О.В. Безнаева (раздел 3, раздел 7)
заведующий кафедрой, д.т.н., проф.	 подпись	М.М. Благовещенская (раздел 3)
доцент, к.т.н.	 подпись	И.Г. Благовещенский (раздел 3)
ассистент кафедры	 подпись	А.В. Быков (раздел 1)
доцент, к.н.	 подпись	Д.И. Быстров (раздел 7)
младший научный сотрудник	 Подпись	И.Ю. Васильев (раздел 4, 7)

профессор кафедры, д.в.н., проф.	 подпись	И.Г. Гламаздин (раздел 1)
директор института, д.т.н.	 подпись	Т.Н. Данильчук (раздел 1)
доцент, к.культ.н., доц.	 подпись	М.А. Джичоная (раздел 1)
заведующая кафедрой, д.т.н., проф.	 подпись	Г.А. Ермолаева (раздел 1)
старший преподаватель	 подпись	К.А. Загородников (раздел 1)
специалист	 подпись	Д.М. Загребина (раздел 8)
лаборант	 подпись	Т.А. Кондратова (раздел 8)
младший научный сотрудник	 подпись	И.А. Коровикова (раздел 8)
профессор кафедры, к.т.н., проф.	 подпись	Ю.И. Коровин (раздел 8)
ассистент кафедры	 подпись	К.А. Косачев (раздел 4, 5)
начальник контрактной службы	 подпись	А.П. Крамских (раздел 1)
старший научный сотрудник, к.т.н.	 подпись	И.С. Краснова (раздел 3)
лаборант	 подпись	А.И. Кубышкин (раздел 4)
заведующая кафедрой, к.т.н., доц.	 подпись	Е.В. Ломакина (раздел 1)
начальник отдела	 подпись	О.В. Макарова (раздел 1)

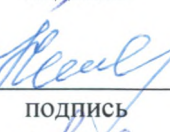
заведующий кафедрой,
к.т.н., проф. подпись — А.С. Максимов (раздел 2)

старший преподаватель подпись — С.С. Маргосьян (раздел 1)

начальник отдела подпись — В.В. Масленников (раздел 7)

профессор кафедры,
к.т.н., доц. подпись — М.Б. Мойсеяк (раздел 1)

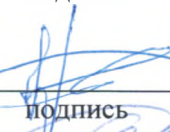
старший научный сотрудник подпись — Д.М. Мяленко (раздел 1, 7)

преподаватель  подпись — И.К. Нагорных (раздел 1)

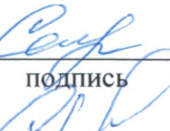
доцент,
к.культ.н. подпись — М.В. Новикова (раздел 1)

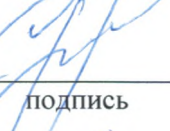
доцент,
к.б.н., доц. подпись — В.Ш. Пашаев (раздел 1)

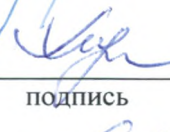
младший научный сотрудник подпись — В.А. Романова (раздел 3, 8, 9)

доцент,
д.н.  подпись — П.Г. Рудась (раздел 1)

старший преподаватель подпись — А.А. Рындин (раздел 1)

доцент,
к.э.н., доц.  подпись — О.И. Стебунова (раздел 1)

ассистент кафедры  подпись — И.Н. Суляева (раздел 7)

доцент,
к.т.н., доц.  подпись — Г.М. Суслянок (раздел 1)

доцент,
к.т.н., доц. подпись — В.В. Тарасова (раздел 1)

лаборант	подпись	И.С. Тверитникова (раздел 5)
научный сотрудник	подпись	Ю.В. Фролова (раздел 3,8)
Нормоконтролер Заместитель начальника управления научных исследований	подпись	Н.И. Кухтенкова

Индустриальный партнёр:
ООО «Руспласт»

Руководитель работ, директор	подпись	А.А. Сюкрин (раздел 8)
Менеджер по управлению товарной группой	подпись	В.В. Лунев (раздел 8)

Соисполнители:

Директор ООО «МАС Проджект»	подпись	Н.Р. Кадатов
Руководитель отдела внедрения ООО «МАС Проджект»	подпись	Е.Л. Позанова
Зав. лаборатории Структурно-морфологических исследований	подпись	А.Е. Шапагин

РЕФЕРАТ

Отчет 195 с., 51 рисунок 51, 30 таблиц.

Ключевые слова: упаковка, полимерные композиты, ультразвуковая обработка расплава, ультразвуковая технология, антимикробные полимерные материалы, биоразлагаемые полимерные материалы, крахмал, отходы агропромышленного комплекса, полимеры, оксидобавки, пролонгация сроков хранения пищевых продуктов, патогенность, безопасность, качество продукции.

Работа выполнена в рамках Соглашения от 26.11.2018г. № 075-02-2018-201 о предоставлении субсидии в целях реализации федеральной целевой программы «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».

Цель работы: Разработка технологии получения полимерных композитов с использованием ультразвуковой обработки их расплавов для увеличения технологических и эксплуатационных характеристик сырья и готовой продукции. Это обеспечит прикладную значимость научных исследований, широкое практическое использование результатов в индустрии питания и АПК, приведет к созданию нового производства полимерных композитов, что позволит обеспечить население новыми рабочими местами.

В результате выполнения работы получены следующие основные результаты:

- Проведены исследования и получены результаты аналитического обзора информационных источников по теме проекта.

- Проведены исследования по изучению влияния ультразвука на физико-химические свойства и структуру полимеров. Полученные результаты создали научную основу применения комплексной модификации полимеров в расплавах с целью создания оптимальной структуры, размера и распределения частиц дисперсных фаз, образования сополимерных продуктов, позволяющих получать материалы с улучшенным комплексом свойств.

- На основании проведенных исследований были выявлены варианты возможных технических (технологических) решений для технологии получения ПКМ для увеличения технологических и эксплуатационных характеристик сырья и готовой продукции, выбор оптимального варианта.

- По теме проекта были проведены исследования влияния ультразвука на расплавы ПКМ различной химической природы. Проведенные исследования композиций методом оптической микроскопии позволили установить, что в результате ультразвуковой обработки расплавов композиций происходит более равномерное распределение наполнителя в полиэтилене, что и приводит к существенному увеличению деформационно–прочностных свойств композиций. Использование в экструзионной линии ультразвуковой обработки расплава приводит не только к равномерному диспергированию наполнителя типа нанотрубок, но и приводит к увеличению деформационно-прочностных показателей ПКМ.

- По теме проекта были установлены зависимости влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологические характеристики. Проведены исследования по изучению способности к биоразложению ПКМ. Изучены пленки, содержащие наночастицы серебра полученные при воздействии УЗ. Установлено увеличение сроков хранения продукции на 2 суток.

- По теме проекта сформированы концепции построения ПКМ и их функционально-технологические характеристики.

Область применения:

Получение новых полимерных композитов для упаковочных материалов, обладающих способностью к биоразложению.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 14
1 Аналитический обзор информационных источников по теме проекта 17
1.1 Разработка антимикробной упаковки для пищевых продуктов 17
1.1.1 Особенности разработки упаковочных материалов с функциональными добавками 24
1.1 Создание антимикробных упаковочных материалов на основе наночастиц 27
1.2.1 Применение наночастиц в упаковке пищевой продукции 29
1.3 Биоразлагаемые полимерные композиции 32
1.3.1 Добавки для ускорения деструкции полимера 43
1.3.2 Модификаторы для создания биоразлагаемых полимерных материалов 46
1.4 Модификация ультразвуком расплавов полимеров 51
1.4.1 Основные эффекты и явления, целенаправленно используемые при виброформовании 54
1.4.2 Влияние УЗ на свойства полимеров 59
1.4.3 Оборудование для ультразвуковой обработки полимеров 61
Выводы к разделу 1 66
2 Патентные исследованиях по ГОСТ Р 15.011-96 68
Выводы к разделу 2 71
3 Разработка и исследование вариантов возможных технических (технологических) решений для технологии получения пкм для увеличения технологических и эксплуатационных характеристик сырья и готовой продукции, выбор оптимального варианта 72
3.1 Технология обработки поверхности полимерного материала коронным разрядом без введения наполнителей 73
3.2 Физическая модификация путем введения в полимер специальных добавок 77

3.2.1 Технология получения упаковочных материалов при обработке поверхности пленок наночастицами серебра 77
3.2.2 Технология формирования на продуктах питания покрытий из латексных композиций с наночастицами серебра 80
3.2.3 Технология получения ПКМ с ускоренным сроком разложения 84
3.3 Технология акустической обработки расплавов и растворов полимеров для получения ПКМ 86
3.3.1 Технология акустичесокй обработки растворов ПКМ 86
3.2.2 Технология получения ПКМ при ультразвуковой обработке их расплавов 90
Выводы к разделу 3 92
4 Разработка программы и методик испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава, проведение испытаний 94
Выводы к разделу 4 96
5 Разработка программы и методик испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава, проведение испытаний 97
Выводы к разделу 5 99
6 Приобретение сырья, материалов, оборудования, прочих услуг 100
7 Исследование влияния ультразвука на расплавы ПКМ различной химической природы 102
7.1 Объекты исследования и их характеристики 102
7.2 Технология получения образцов ПКМ 104
7.3 Методы исследования образцов ПКМ 109
7.3.1 Изучение реологических характеристик ПКМ 109
7.3.2 Определение физико-механических свойств ПКМ 110
7.3.3 Методика исследования фунгицидной активности антимикробных препаратов 112

7.3.4 Методика определения сохранности пищевых продуктов, упакованных в исследуемые образцы 113
7.3.5 Методика определения изменения массы при контакте с дистиллированной водой 115
7.3.6 Метод компостирования полученных полимерных композиционных материалов 116
7.3.7. Определение плотности полимеров 116
7.3.8. Изучение фазовых переходов в полимерах 116
7.3.9. Метод изучения структурных и химических превращений в полимерах 117
7.3.10 Метод оценки структурных изменений в полимерах 117
7.3.11. Метод оценки распределения наполнителя в полимере и полимер-полимер 117
7.3.12. Ускоренный метод биоразложения полимерных материалов 118
7.3.13 Метод статистической обработки результатов 121
7.4 Результаты и их обсуждение 122
7.4.1 Влияние ультразвука на расплавы полимеров различной химической природы 122
7.4.2 Влияние ультразвука на свойства полимерных композиций, содержащих биоразлагаемые наполнители 139
7.4.3 Влияние ультразвука на расплавы ПКМ на основе углеродных нанотрубок 141
7.4.4 Исследование влияния ультразвука на свойства полимерных материалов, содержащих наночастицы серебра 149
Выводы к разделу 7 155
8 Установление зависимости влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологические характеристики 156
Выводы к разделу 8 162

9 Формирование концепции построения пкм и их функционально-технологические характеристики 163
Выводы к разделу 9 171
10 Приобретение сырья, материалов, оборудования, прочих услуг 172
11 Приобретение сырья, материалов, оборудования, прочих услуг 173
12 Подготовка технологической площадки 174
Заключение 175
Список использованных источников 179

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПБЛ – полибутиролактон

ПГА - полигидроксиалканоаты

ПЛА – полилактид

ПЛК – поликапролактон

ПЭ – полиэтилен

ПЭВД – полиэтилен высокого давления

ПЭВС - сополимер этилена с полиэтиленом высокой плотности

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПЭТ – полиэтилентерефталат

УЗ – ультразвук, ультразвуковая

ЭКБ - экстракт коры березы, бетулин

ПКМ – полимерный композиционный материал

ПКМ с АД - полимерный композиционный материал с антимикробными добавками

ПКМ с УБ - полимерный композиционный материал с добавками, ускоряющими биоразложение

ВВЕДЕНИЕ

Понятие «smart-упаковки» появилось несколько лет назад, оно предполагало то, что упаковка должна обеспечивать пролонгацию сроков хранения пищевого продукта и демонстрировать потребителю «свежесть» товаров. Придание упаковке бактерицидных и антимикробных свойств материалами сегодня является одной из приоритетных программ развития науки и техники России для сохранения сельскохозяйственного сырья и готовой пищевой продукции.

Согласно [1] антимикробные материалы можно разделить на 2 вида:

1 группа материалов - содержащая антимикробный агент, который мигрирует в продукт. Такие агенты, скорее всего, ограничены ферментами и другими антимикробными белками.

2 группа материалов - содержащая антимикробный агент, который является эффективным против поверхностного роста микроорганизмов без миграции. Некоторые такие агенты существуют в растениях или сброженных продуктах, однако, в основном, являются химически синтезированными.

Материалы первой группы, компоненты которых способны направленно влиять на упакованный продукт, называются активными. Пищевую пленку можно сделать антимикробно активной введением и иммобилизацией противомикробных средств, модификацией поверхности или нанесением покрытий.

Антимикробные агенты вводятся в упаковочные материалы, мигрируют и затем диффундируют в продукт [2-3]. Несомненно, что упаковочные материалы, содержащие противомикробные агенты должны быть более эффективны при медленной миграции агентов из материала упаковки в продукт, поскольку при их высвобождении в течение длительного периода времени, антимикробная активность может сохраняться в течение периодов транспортирования и хранения.

Однако такое использование упаковочных материалов не предназначено для замены приемов санации, но должно повысить

безопасность продуктов питания как дополнительный барьер для роста патогенных микроорганизмов.

Сегодня проводятся исследования по разработке антимикробных упаковочных материалов, полученных с применением наночастиц серебра, а также введением ионов серебра. При этом основные разработки направлены на получение наночастиц серебра с последующей обработкой ими поверхности уже готовых упаковочных материалов. Однако, работы, рассматривающие модификацию полимерных покрытий наночастицами серебра за счет иммобилизации, носят скорее единичный характер. При введении наночастиц непосредственно в структуру полимерных материалов происходит «закрытие» - ингибирование - активного компонента в объеме, вследствие чего материал теряет антимикробные свойства.

В последнее время понятие «smart-упаковки» приобретает более широкое направление как с точки зрения сохранности пищевого продукта, так и экологичности после использования упаковки потребителем.

В настоящее время большинство работ посвящено разработке биоразлагаемых полимерных композиций на основе крахмала с синтетическими полимерами. Наиболее часто модифицируют полиэтилен крахмалом. Это связано, прежде всего, с тем, что композиция на основе полиэтилена и крахмала используется для кратковременного применения (упаковка пищевых продуктов, пленок для сельского хозяйства и т.п.). Кроме этого, полиэтилен имеет достаточно низкую температурную область переработки, что для крахмала является положительным. В ряде работ изучено влияние различных типов пластификаторов для получения крахмалосодержащих композиций. Среди самых распространенных пластификаторов можно отметить растительное масло, глицерин и воду. Используя пластификаторы, можно достичь введения крахмала в полиэтилен до 30%. При замене полиэтиленовой матрицы на сополимеры этилена, например, СЭВА или этилена с виниловым спиртом, можно увеличить концентрацию крахмала в полимере до 60–70%. Большая часть получаемых

биоразлагаемых полимерных композиций создается не в России. Поставщики в России биоразлагаемых материалов – это европейские компании, которые имеют филиалы в России. Имеются предприятия, которые производят пленочные материалы на основе зарубежных биоразлагаемых полимерных композиций, поэтому разработка и внедрение российской технологии получения биоразлагаемых полимерных композиций будет не только актуальной, но и приведет к импортозамещению сырьевой базы и продукции.

В настоящее время в России скопилось достаточно много отходов АПК. Примерно 70% отходов АПК перерабатываются в корма и удобрения, а 30% уничтожаются способом захоронения на свалках или термическими методами. Большинство отходов АПК содержат в себе клетчатку, белки и углеводы, которые, являясь природными компонентами, служат питательной средой для микроорганизмов. Поэтому для создания биоразлагаемых полимерных композиций целесообразно использовать отходы АПК в качестве наполнителя с целью замены крахмала, как ценного продукта в пищевой промышленности.

При создании полимерных композиционных материалов большая проблема возникает на стадии самого производства композитов, что связано в первую очередь, с агрегацией частиц наполнителя, что приводит к неудовлетворительному диспергированию компонентов и, тем самым, к ухудшению свойств полимерных материалов. Для этого целесообразно использовать физические и химические методы модификации полимерных материалов.

Тем не менее, на сегодняшний день целенаправленных исследований в области физической модификации полимерных упаковочных материалов недостаточно, а практическое использование этой технологии не реализовано. В связи с этим, целью данной работы является разработка физических методов обработки расплава полимеров для получения полимерных композиционных материалов с антимикробными свойствами и способностью к биоразложению.

1 Аналитический обзор информационных источников по теме проекта

1.1 Разработка антимикробной упаковки для пищевых продуктов

В настоящее время проведено большое количество работ по исследованию веществ, при введении которых полимерам придаются антимикробные свойства: бензоат натрия [11]; аллил изотиоцианат [4, 39]; хитозан [30]; фенольные соединения [31]; пальмитолеиновая кислота [45]; азотная кислота, пропионовая кислота [46, 47]; лауриновая кислота [20, 29, 45, 46, 49]; карвакрол [13, 54]; лаурилтиодипропианат; низин [55]; молочная кислота [58]; эвгенол, гераниол, линалоол, терпинеол и тимол [41, 58]; сорбат калия [2, 11, 26, 52, 61]; ангидирид бензойной кислоты [62]; сорбиновая кислота и ее соли [9, 63]; ангидрид сорбиновой кислоты [64], имазалил [65]; бензойная кислота [12, 63, 66]; полиалкиленгуанидин, дегидрацетовая кислота и её соли, ионы серебра и меди [4].

В Японии ионы серебра и меди, четвертичные аммониевые соли и природные соединения, как правило, считаются безопасными противомикробными средствами. Сереброзамещенный цеолит (Ag-цеолит) является наиболее распространенным агентом для пропитывания пластиков. В Европе возможность использования Ag-цеолита в качестве приемлемой пищевой добавки пока не выяснена. Однако, в последнее время Ag-цеолиты, такие как AgIONTM и Zeomic®, получили одобрение FDA (Управление по контролю за продуктами и лекарствами (США)) для использования в материалах, контактирующих с пищевыми продуктами. Ag-цеолиты тормозят ряд метаболических ферментов и обладают уникально широким микробным спектром. Избыточное количество агента может повлиять на физические свойства, поэтому обычно используется от 1 до 3% (масс.) [4].

Авторы [10] обнаружили, что хитозановые пленки, полученные из разбавленного раствора уксусной кислоты, сдерживают рост *Rhodotorula*

rubra и *Penicillium notatum* в том случае, когда пленка воздействует непосредственно на колониеобразующие организмы.

Так как хитозан растворяется только в нескольких кислых растворах, то получить пленки, содержащие соли органических кислот (например, бензойную кислоту, сорбиновую кислоту), которые являются антибактериальными агентами, достаточно просто выпариванием из разбавленных растворов. Однако взаимодействие между противомикробными и пленкообразующими материалами может влиять на процесс литья, высвобождение антибактериального агента и физико-механические свойства пленки. Ранее был проведен ряд исследований по антимикробным свойствам пленок, сделанных из хитозана [10, 14, 46].

Хитозановые пищевые пленки, содержащие масло чеснока, сравнили с обычным пищевым консервантом сорбатом калия и бактерицином низином в различных концентрациях, проявляющими антимикробное действие в отношении *Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Salmonella typhimorium, Listeria monocytogenes* и *Bacillus cereus* [49]. Введение чесночного масла в хитозановые пленки привело к увеличению их антимикробной эффективности. Пленки оценивались как приемлемые с точки зрения внешнего вида и физико-механических свойств, однако их применение ограничено типом пищи, где чесночный привкус не будет являться проблемой.

Авторы [5] показали, что пленки, содержащие противомикробные средства с молекулярной массой большей, чем у уксусной кислоты, пластичны, и могут быть использованы в многослойных системах или в качестве покрытия.

Тем не менее, когда хитозансодержащие пленки были использованы в контакте с обработанным мясом, диффузия уксусной кислоты не была столь высокой, как у пропионовой кислоты [46], несмотря на то, что в водной среде уксусная кислота диффундировала из хитозана быстрее, чем пропионовая [45]. Эти результаты свидетельствуют о том, что выпуск органических

кислот из хитозана является сложным явлением, которое включает многие факторы, такие как электростатические взаимодействия, ионный осмос, и структурные изменения в полимере, индуцированные присутствием кислот.

Cooksey [17] сфокусировался на использовании хитозана в качестве ингибитора *Listeria monocytogenes.*

В работе [47] приведены данные об антимикробном и антиоксидантном действии пленок на основе молочного белка, содержащих эфирные масла: орегано - 1,0% (в отношении веса к объёму), душистого перца – 1,0% (в отношении веса к объёму) или 1,0% орегано - душистый перец (1:1). Изучалась возможность использования пленки для сохранения говядины, управления ростом патогенных бактерий и увеличения срока годности при хранении при температуре 4 °C. Пленки, содержащие орегано, более эффективны против *Escherichia coli* O157: H7 и *Pseudomonas spp.*, в то время как пленка, содержащая масло душистого перца, менее эффективна против этих бактерий. Пленки с экстрактом орегано в конце хранения показали сокращение уровня *Pseudomonas spp.* по сравнению с образцами без пленки. Также было установлено сокращение уровня *Escherichia coli* O157:H7 у образцов, упакованных в пленку, содержащую орегано.

Было изучено введение 1,0% мас. сорбата калия, снижающего темпы роста дрожжей и увеличивающего период задержки роста плесени, в ПЭНП пленки (толщина 0,4 мм) [84].

В работе [61] использованы ПЭНП пленки (толщина 0,05 мкм) с 1,0% масс. сорбиновой кислоты, однако материал не смог подавить рост плесени при контакте с привитой средой.

Исследования Devlieghere и др. показали, что пленки состава этилвинилацетат - линейный полиэтилен низкой плотности (толщина 70 мкм), пропитанные 5,0 % масс. сорбата калия, не в состоянии подавить рост микроорганизмов на поверхности сыра и продлить срок его годности [20].

В статье [62] рассматриваются пленки состава полиэтилен - метакриловая кислота (толщина 8÷10 мкм), обладающие антимикробными

свойствами за счет включения бензойной и сорбиновой кислот. Экспериментальные результаты показали, что обработанные гидроксидом натрия и антисептиком пленки показывают антимикробные свойства преимущественно против роста плесневого гриба, предположительно в связи с повышением количества консервантов, мигрировавших из пленки (75 мг бензойной кислоты или 55 мг сорбиновой кислоты в 1 г пленки).

Ангидриды более совместимы с ПЭ, чем соответствующие им свободные кислоты или соли, видимо, за счет более низкой полярности и более высокого молекулярного веса ангидридов по сравнению с последними. Следовательно, ангидриды, могут служить соответствующими добавками к материалам для упаковки продуктов питания. Пленки из ПЭНП, пропитанные бензойной кислотой, полностью подавляли рост *Rhizopus stolonifer*, *Penicillium* и *Aspergillus toxicarius* на картофельном агаре с декстрозой. Также ПЭ пленки, содержащие бензойную кислоту, задерживают рост плесени на сыре [61].

ПЭ пленки (толщина 10÷15 мкм) с бензойной кислотой (20 мг бензойной кислоты на 1 г ПЭ) в сочетании или без минимального микроволнового нагрева эффективны в борьбе с ростом микроорганизмов в филе тилапии в течение 14-дневного хранения при 4 °C [32].

Кроме органических кислот и ангидридов, также пробовали использовать имазалил (imazalil) в ПЭВД пленках. В работе [64] показано, что имазалил в концентрации 2000 мг/ на 1 кг ПЭВД пленки (толщина 5,1 мкм) задерживает рост *A.Toxicarius* на картофельном агаре с декстрозой, в то время как ПЭВД пленки, содержащие 1000 мг/кг имазалила, существенно тормозят рост *Penicillium sp.*, а также рост обеих этих форм на сыре чеддер.

В работе [65] исследовали диапазон ангидридов, пригодных для использования в пищевой упаковке. Известно, что эффективность сорбиновой кислоты (10 мг сорбиновая кислота в 1 г ПЭ начальной концентрации), введенной в ПЭ пленки (толщина 100÷120 мкм), гораздо

выше в отношении медленно растущих (*Penicillium*), чем в отношении быстро растущих плесневых грибов (*Aspergillus niger*). Это связано со временем, необходимым для высвобождения сорбиновой кислоты в ингибирующей концентрации из ПЭ пленки.

Существуют данные о включении бактерицинов в упаковочную пленку. Siragusa и др. подчеркнули потенциал включения низина непосредственно в ПЭВД пленки для контроля пищевой порчи и повышения безопасности продукта [57].

Низин - бактерицин, производимый *Lactococcus lactis subsp. Lactis*, активен в отношении широкого спектра грамположительных бактерий, широко используется в пищевой промышленности в качестве безопасного и естественного консерванта. Хорошо изучена его пригодность к включению в целлюлозу, изолят сывороточного белка, изолят соевого белка, яичный белок и пленки на основе кукурузного белка [15, 33, 35]. Согласно [16], низин эффективен в сдерживании роста *S.aureus* и *L.monocytogenes*.

Автора [20] впервые использовали гексаметилентетрамин (ГМТ) в качестве противомикробного агента в упаковке. Считается, что антимикробная активность последнего обусловлена образованием формальдегида при контакте пленки с кислой средой [101]. ПЭВД пленки, содержащие 0,5 % масс. гексаметилентетрамина, показывают антимикробную активность в отношении нежелательных микроорганизмов упакованной вареной ветчины.

Интересный вариант коммерческого развития - антимикробные агенты на основе триклозана (5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol), такие как Microban®, Sanitized® and Ultra-Fresh®. В [59] сообщается, что ПЭ пленки, содержащие 0,5 и 1,0 % масс. триклозана, показали антимикробную активность в отношении S. aureus, *L. monocytogenes*, *E. coli* O157:H7, *Salmonella enteritidis* и *Brocothrix thermosphacta* при анализе диффузии в агаре. Пленка с 1,0 % мас. триклозана обладает сильным антимикробным эффектом в отношении психротрофного пищевого патогена *L.*

monocytogenes в исследованиях *in 7tro,* имитирующих условия вакуумных пакетов.

Натуральные растительные экстракты также часто обладают антимикробным эффектом. В последнее время, исследователи разработали некоторые антимикробные пленки, содержащие натуральные антимикробные агенты [13, 24]. Эти соединения считаются безопасными [37].

Включение 1 % масс. экстракта семян грейпфрута в ПЭНП пленку (толщина 30 мкм), используемую для упаковки салата, сокращает рост аэробных бактерий и дрожжей. В то же время, 0,1% экстракт семян грейпфрута не оказал существенного влияния на темпы роста микроорганизмов в упакованных овощах, исключая молочнокислые бактерии на соевых ростках [37].

На и др. [24] изучали экстракт семян грейпфрута, введенный (соэкструзией или нанесением покрытия) в многослойные ПЭ пленки и оценили целесообразность их применения для говядины. Установлено, что при нанесении экстракта в качестве покрытия (с использованием полиамида) пленка обладает более высоким уровнем антимикробной активности, чем при введении соэкструзией. Соэкструдированая пленка (толщина 15 мкм) с 1,0 % масс. экстракта семян грейпфрута показала антимикробную активность только в отношении *M. flavus,* в то время как пленки с покрытием (43 мкм ПЭНП и 3 мкм слой покрытия), содержащие 1,0 % масс. экстракта семян грейпфрута, показали активность против *E. coli, S. aureus,* и *Bacillus subtilis*. Оба типа пленок снизили темпы роста бактерий в говядине, хранящейся при 3 °C, по сравнению с обычной полиэтиленовой пленкой. Исследовавшиеся концентрации экстракта семян грейпфрута (0,5 и 1,0 % масс.) незначительно отличались по эффективности в отношении сохранения качества говядины.

ПЭ пленки, содержащие пищевые консерванты – кориандровое, горчичное масла и аскорбиновую кислоту, полностью ингибируют развитие

Bacillus subtilis и частично – *Trichoderma 7ride*. Пленочный материал предназначался для защиты мяса и мясопродуктов от микробиальной порчи и плесневения в условиях хранения и транспортировки.

В работе [13] указано, что ПЭ пленки (толщина 48÷55 мкм), пропитанные 1,0 % масс. экстракта *Rheum palmatum* или *Coptis chinensis* или неорганическим сереброзамещенным цирконием, замедлили суммарный рост аэробных бактерий, молочнокислых бактерий и дрожжей на свежей клубнике.

В то же время, исследование [13] показало, что ПЭ пленки (толщина 48÷55 мкм) с 1,0 % масс. экстрактов *P.palmatum* и *C.chinensis* или сереброзамещенного неорганического циркония, не проявляют антимикробной активности против *E. coli*, *S. aureus*, *Leuconostoc mesenteroides*, *S. cere7siae*, *A. niger*, *Aspergillus oryzae*, *Penicillium chrysogenum* [18].

В целом, ПЭ пленки с введенными природными соединениями показывают положительный антимикробный эффект в отношении *L. plantarum* и *F. subtilis*.

Исследования [1] ПЭ пленок (толщина от 45 до 50 мкм), содержащих 0,05 % масс. линалоола или эстрагола (составляющие экстракта базилика) показали определенную активность против *E. coli*.

В последнее время также были исследованы пищевые пленки и различные антимикробные соединения, введенные в съедобные упаковки пищевых продуктов [71, 74].

В работе [53] исследовали съедобные антимикробные материалы, получаемые путем введения лизоцима, низина и этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) в пленку на основе изолята сывороточного белка. Такие пленки, содержащие лизоцим или низин, являются эффективными в ингибировании *Brochothrix thermosphacta*, но не действуют на *L. Monocytogenes*.

Анализ приведенных выше литературных данных показывает, что при наличии значительного количества разработок в области антимикробных упаковочных материалов, большинство из них проведено при введении компонентов непосредственно в растворы полимеров для (хитозан) формирования пленочных систем из растворов.

Исследований ПЭ пленок, полученных из полимерных композитов, состоящих из полимерной матрицы с антимикробными добавками, проведено крайне мало.

1.1.1 Особенности разработки упаковочных материалов с функциональными добавками

При разработке полимерных материалов, модифицированных функциональными добавками, необходимо учитывать ряд факторов.

Выбор антимикробных агентов зачастую ограничен теплостойкостью компонента во время экструзии, а также усилием сдвига и давлением при переработке[85]. Для сведения к минимуму этой проблемы, Han [2] рекомендовал использовать суперконцентрат антибактериального агента в полимере для приготовления упаковки с антимикробными свойствами. В качестве примера рассматривалась пленка на основе ПЭ и 1% сорбата калия. Концентраты получали путем смешения ПЭ и порошка сорбата калия, прессования и гранулирования. Для предотвращения тепловой деструкции полученные суперконцентраты добавляли в полиэтилен [25].

Необходимо учитывать возможность влияния антимикробных агентов на физические свойства, технологичность или обрабатываемость упаковочного материала. Эксплуатационные характеристики упаковочных материалов должны быть сохранены после введения активных агентов [2].

В работе [25] говорится об отсутствии значительных различий в прочности до и после введения сорбата калия в ПЭ пленки и об уменьшении прозрачности пленки с введением добавки. В работе [61] показали отсутствие различий в прозрачности и прочности ПЭНП пленки при увеличении

концентрации бензойной кислоты от 0,5 до 1,0 %. Аналогичные результаты были получены для веществ: прополиса (5,0%), гвоздики (5,0%) [39], *P.palmatum* (1,0%) и *Capsicum chinensis* (1,0%) [13].

При введении добавки в полимер также должны учитываться полярность и молекулярный вес добавки. Так, ПЭНП - неполярный полимер, поэтому добавки с высоким молекулярным весом и низкой полярностью лучше совместимы с этим полимером [61]. Кроме того, молекулярный вес, ионный заряд и растворимость различных добавок влияет на их уровень диффузии в полимере [16]. Wong и др. сравнили диффузию аскорбиновой кислоты, сорбата калия и аскорбата натрия в пленках на основе альгината кальция при 8, 15 и 23 °C [66]. Аскорбиновая кислота имела самую высокую, а аскорбат натрия - самую низкую скорость диффузии при всех исследованных температурах. Эти выводы были также отнесены к добавкам различного ионного строения.

Существенно отражается на эффективности антимикробных веществ и их высвобождении и состав пищевого продукта. Физико-химические характеристики продуктов могут влиять на активность антибактериальных веществ, pH продукта влияет на темпы роста целевых микроорганизмов и изменение степени ионизации (диссоциация/ассоциация) наиболее активных химических веществ и может изменить антимикробную активность органических кислот и их солей [1].

ПЭНП пленки, содержащие бензойную кислоту более эффективны в ингибировании плесеней при низких значениях pH [61]. В работе [51] показано, что диффузия сорбиновой кислоты уменьшается с увеличением pH.

Антимикробная активность и химическая устойчивость введенных активных соединений могут зависеть от активности воды (a_w) продукта. Диффузия сорбата калия через полисахаридные пленки увеличивается с a_w.

Температура хранения также может повлиять на антимикробную активность. Как правило, повышенная температура хранения может ускорить миграцию активных агентов из пленки и этим ухудшить защитное действие

антимикробных пленок [66]. Скорость диффузии антибактериального агента и его концентрация в пленке должна быть достаточной для действия в течение всего срока хранения продукта [16].

Приведенные данные свидетельствуют о принципиальной возможности создания материалов с функциональными добавками. В то же время существует необходимость разработки подобных материалов для пищевой продукции, в связи с общей тенденцией увеличения сроков ее годности. Целесообразно использовать принцип создания ПКМ.

В работе [6, 8, 69] были проведены исследования по влиянию битулина на свойства упакованного материала.

Бетулинол (бетулин) $C_{36}H_{60}O_3$ (рисунок 1.1), соединение класса тритерпенов ряда лупана, содержание которого может достигать 85-90%.

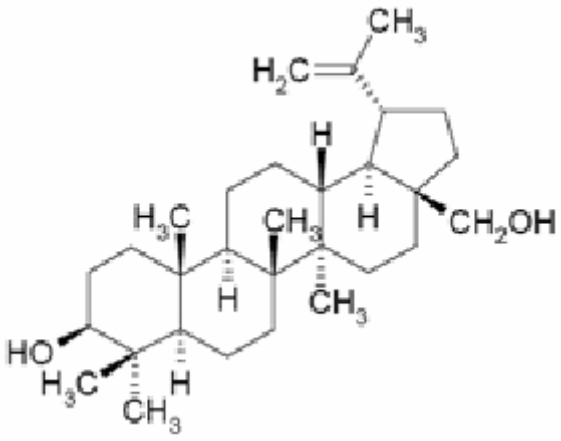


Рисунок 1.1 - Структура молекулы бетулинола

Модифицирование полимерных материалов происходит благодаря получению композиционных гранул полимер-модификатор и дальнейшей экструзии материала. Обычно при внесении в полимерные материалы различных добавок наблюдаются технологические трудности, ухудшение технологических режимов. В связи с этим, очень важны температуры плавления используемых компонентов, а именно они должны быть достаточно близки температуре плавления полимера, иначе в процессе переработки возможна их деструкция. Производство термоформованной

полимерной тары, модифицированной антимикробной добавкой, возможно без существенных изменений технологических режимов производства и на стандартном экструзионном оборудовании при использовании суперконцентратов. Также использование суперконцентрата увеличивает равномерность распределения ЭКБ (экстракт коры березы, бетулин) в полимерной матрице [68].

Бетулин представляет собой порошок белого цвета, без запаха, со слабым вяжущим вкусом. Он устойчив к действию кислорода и солнечного цвета, не токсичен. В составе бересты бетулин необходим для защиты древесины березы от повреждающих факторов окружающей среды: солнечной радиации, бактерий, грибков, вирусов и насекомых.

По международной токсикологической классификации бетулин относится к 4 классу малотоксичных веществ.

Не обладает аллергенным, канцерогенным, кожнораздражающим, кумулятивным, мутагенным, сенсибилизирующим и эмбриотоксическим действием [69].

ЭКБ представляет собой многокомпонентную смесь, содержащую: бетулинол, лупеол, лупенон, увеол, ацетат бетулинола, аллобетулин, изобетуленол, олеаноловую кислоту и другие вещества. Имеет нейтральный вкус и запах, микробиологически и гигиенически безопасен. Известны его антибактериальная, противовирусная, противовоспалительная, антимутагенная и другие активности [68].

1.2 Создание антимикробных упаковочных материалов на основе наночастиц

Применение нанотехнологий в различных производственных процессах является неотъемлемым шагом на пути к повышению эффективности производства [70]. В настоящее время нанотехнологии широко применяются в различных отраслях промышленности [71, 72], в том числе и в сфере пищевой продукции [73, 74].

Применение наноматериалов в упаковке пищевой продукции позволяет создавать материалы, обеспечивающие защиту продукции от окисления (барьерные материалы), защиту от ультрафиолетового воздействия, защиту от микробиологической порчи и информирующие о состоянии продукции (биочипы, наночипы, наносенсоры) [75, 76].

Получение упаковочных материалов с улучшенными свойствами для увеличения сроков годности пищевой продукции может достигаться за счет содержания в упаковке нанодобавок [74]. Материалы, содержащие в своем составе нанодобавки, называют нанокомпозиционными.

При разработке способов получения нанокомпозиционных материалов необходимо учитывать высокую поверхностную энергию и малый размер вносимых нанокомпонентов [77].

Композиционные материалы делятся на: материалы, содержащие нанокомпонент в основной массе; слоистые (ламинированные) материалы; материалы, содержащие нанокомпонент на промежуточных структурах; материалы, содержащие нанокомпонент на поверхности [78, 79].

Материалы, содержащие нанокомпонент в основной массе, можно получить смешением исходных компонентов в растворе (или) расплаве [77], методом крейзинга и пропитыванием пористых материалов растворами наночастиц серебра. Нанокомпонент при этом находится в иммобилизованном виде в объеме полимерной матрицы или порах, пронизывающих материал.

Введение накомпонентов в полимерную структуру таким методом позволяет получить материалы со сниженными газо- и паропроницаемостью, а также улучшенными механическими характеристиками.

Материалы, содержащие нанокомпонент на промежуточных структурах, представляют собой гибридные наностурктуры, в форме «щетки», на волосках которой закреплены целевые нанокомпоненты [80]. Существенным недостатком получения таких материалов является высокая сложность изготовления.

Слоистые (многослойные) материалы представляют собой материалы, верхний слой которых содержит нанокомпонент. Достоинством таких материалов, является возможность контролировать миграцию нанокомпонента из полимерного материала при контакте с пищевой продукцией.

Материалы, содержащие нанокомпонент на поверхности, получают методом нанесения нанокомпонента на поверхность полимерного материала (распыление, плазменное напыление) с последующим их закреплением.

1.2.1 Применение наночастиц в упаковке пищевой продукции

Одним из основных направлений развития пищевой наноиндустрии является совершенствование упаковки пищевой продукции [81].

Преобразование традиционных упаковочных материалов за счет нанокомпонентов позволяет создавать инновационные материалы с принципиально новыми свойствами. Введение нанокомпонентов в полимерную матрицу позволяет получать материалы с повышенной теплостойкостью, улучшенными барьерными и механическими свойствами [82, 83].

Применение в качестве нанонаполнителей наноглины, углеродных нанотрубок приводит к снижению паро- и ароматопроницаемости упаковки [84]. Упаковка на основе сополимера этилена и винилового спирта, содержащая наноглину, обладает улучшенными газобарьерными свойствами и увеличивает срок годности упакованной пищевой продукции [85].

Одной из главных проблем отраслей пищевой промышленности является контаминация поверхности, как производственного оборудования, инструментов, так и готовой продукции [79].

В связи с этим актуальным направлением является модификация поверхности, в результате которой ограничивается способность микроорганизмов прикрепляться к поверхности, колонизироваться и формировать биопленки [76].

Модификация поверхности упаковки бактерицидными и фунгицидными нанодобавками позволяет получать материалы с антимикробными свойствами [87, 88].

Такие упаковочные материалы по свойствам разделяются на материалы, имеющие на поверхности нанокомпонент, способный мигрировать в контактирующую с упаковкой среду, и материалы с иммобилизованным нанокомпонентом на поверхности упаковки. В последнее время значительно расширилась область применения наночастиц серебра (НЧС) в различных отраслях промышленности в качестве антимикробного агента. Благодаря уникальным физико-химическим и биологическим свойствам они широко применяются в медицине, парфюмерии, текстильной, химической и пищевой промышленности [89, 90].

Способность серебра и его соединений проявлять бактерицидные и фингицидные свойства, известны с давних пор. На практике применяют как металлическое серебро, так и в ионном виде. Наиболее известная форма применения ионного серебра – нитрат серебра [91]. В настоящее время ведутся исследования свойств наноразмерных (или ультрадисперсных) частиц серебра, размер которых варьируется от 1 до 50 нм. Выделяют два вида наноразмерных частиц: кластеры, то есть частицы упорядоченного строения с размером частиц от 1 до 10 нм, и наночастицы (ультрадисперсные) частицы, имеющие неупорядоченное строение с размером частиц от 10 до 50 нм. Возможность регулирования жизнедеятельности микроорганизмов с применением наночастиц представляет перспективное научное направление.

В связи с этим возникает необходимость подробного изучения действия наночастиц на микроорганизмы пищевых продуктов и оценки внешних факторов на характеристики наночастиц.

Многочисленные исследования бактерицидных свойств НЧС показывают резко выраженный их антибактериальных эффект [92-94], при этом отмечается, что активность НЧС в отношении грамотрицательных

бактерий выше, чем к грамположительным бактериям [95, 96]. По мнению многих исследователей, активность НЧС зависит от формы и их дисперсности [97, 98]. Закономерность чем меньше частицы, тем более выражена антибактериальная активность НЧС прослеживается в работах как отечественных, так и зарубежных исследователей [99, 100]. При этом большинство работ посвящено исследованиям бактерицидных свойств НЧС, в меньшей мере рассматриваются фунгицидные свойства. Полученные результаты фунгицидной активности НЧС в ряде статей, показывают отсутствие достоверной закономерности [100].

Для оценки свойств НЧС, в том числе антимикробной активности, необходимо знать механизм их антимикробного действия на живой организм. Продолжительное время велись дискуссии по вопросу механизма действия НЧС на микроорганизмы. Исследователи из университета Райса провели исследования влияния НЧС на микроорганизмы в аэробных и анаэробных условиях и установили, что НЧС, лишенные возможности образовывать ионы, образующиеся в результате окисления НЧС, являются безвредными для бактерий. На основании полученных данных было показано, что сами НЧС в 7,5 тысяч раз менее токсичны для бактерий, чем ионы серебра, при этом в небольших концентрациях ионы серебра могут оказывать обратный эффект на бактерии, стимулировать их развитие.

Таким образом, ионы серебра, образующиеся при окислении НЧС, проникают в клетки бактерий и приводят к их гибели [101]. Наночастицы серебра, как и любые содержащиеся в упаковке добавки, модификаторы, красители, наполнители и т.д. должны быть оценены с точки зрения безопасности [102, 103]. В результате исследований проведенных многими учеными миграция НЧС, например, с поверхности полиэтиленовых контейнеров и пленок в среды, имитирующие пищевую продукцию, зависит от модельной среды (вода, спирт, кислота, жир), продолжительности контакта и температуры [104, 105].

Также на антимикробные свойства упаковочных материалов и миграционную способность составных компонентов влияет способ получения нанокомпозитного материала. S. Sanches-Valdes и др. (2008) исследовали нанокомпозитные многослойные материалы на основе полиэтилена, содержащие слой НЧС. Для получения нанокомпозитных материалов использовали ламинирование, литье и распыление НЧС на поверхность полиэтилена, с последующей оценкой антимикробных свойств полученных пленок. Наилучшими антимикробными свойствами обладали материалы, с нанесенными НЧС на поверхность полиэтилена распылением, худшими – материалы, полученные методом ламинирования [106]. Помимо НЧС в качестве антимикробных агентов в упаковке применяют диоксид титана, оксид цинка [107], оксид магния [108], оксид меди [109], двуокись кремния [110] и их сочетание. Например, антимикробные свойства НЧС в отношении *E. coli* и *Bacillus cereus* значительно возрастают в сочетании с диоксидом титана [111]. Нанокомпозитные полимерные пленки на основе полиэтилена низкой плотности, содержащие слой нанооксида цинка, характеризуются снижением деформационно-прочностных характеристик с увеличением содержания нанокомпонента, при этом антимикробная активность материала возрастает [112].

1.3 Биоразлагаемые полимерные композиции

Одним из лучших способов решения проблемы утилизации полимерных отходов является использование биоразлагаемых материалов. Иные способы утилизации полимерных отходов обладают рядом недостатков. К этим способам можно отнести следующие: переработка, сжигание, захоронение на свалках, рециклизация, пиролиз.

Биоразлагаемые полимеры (биодеградируемые) - это полимеры, обладающие способностью разрушаться в природных условиях, с последующей ассимиляцией в окружающей среде [113, 114].

В первой половине прошлого века активно проходили исследования создания полимерных материалов на основе сои. Планировалось использовать данные полимерные соединения в машинах и различных аппаратах. И тем не менее, нормальное развитие и результат эти исследования получили лишь во второй половине прошлого века. В 70-80-х годах двадцатого века были синтезированы синтетические полимерные материалы с наполнителем в виде крахмала. Применение им было найдено в отрасли упаковочных материалов. Главным свойством этих материалов стала биоразлагаемость с сохранением хороших механических свойств синтетических полимеров. На данный момент количество биодеградируемых полимеров в сравнении с обычными крайне мало (около 0,1 % от всех производимых полимеров). И тем не менее, объем производства биоразлагаемых полимеров активно растет (в 2010 - 700 тыс. т, в 2011 - 1 млн. т., в 2015 – 1,7 млн. т.). Также стоит отметить, что именно рынок биодеградируемых биополимеров является одним из самых быстро развивающимся среди иных сегментов мировой экономики [115-117].

На рынке биополимеров одним из основных потребителей биодеградируемых пленок считается сельское хозяйство и упаковочное производство, т.к. в них важны биоразлагаемость и компостирование.

Идея создания биодеградируемых полимерных композиций синтетических полимеров с крахмалом появилась в 70-х годах прошлого века. В 1973 г. сотрудник Брунельского университета Гриффин создал пластмассовую композицию с крахмалом. Эта композиция не подвергалась воздействию солнечному и водяному воздействию, однако с легкостью разрушалась под действием микроорганизмов содержащихся в почве.

Работы Гриффина финансировались компанией Coloroll Ltd., которая также обладает правами на созданную им технологию производства биоразлагаемых пластмасс. По его методу можно создать пленку из ПЭВД, содержащую до 40% крахмала. При сравнении ненаполненного материала с этими пленками можно заметить такие изменения, как меньшую

прозрачность, более низкую прочность на разрыве, большую жесткость. Также одним из главных преимуществ такой пленки является серьезное удешевление ее производства. Это является следствием того, что крахмал в несколько раз дешевле, нежели ПЭВД. В конечном счете, экономия может составлять до 10% [118].

Крахмал является основой класса биополимеров. Он обладает крайне низкой ценой, доступен, производится из продуктов агропромышленного комплекса, таких как зерновые культуры, бобовые культуры, картофель, маис, а также имеется огромное множество иных биоразлагаемых источников.

Одним из ведущих производителей биополимеров на основе крахмала является компания Novamont. Именно она производит большую часть (60%) биополимеров, находящихся в Европе. Объемы производства биополимера Mater-Bi составляют примерно 20 тыс. т в год. Также по лицензии Novamont в США производятся 15 тыс. т в год биополимера Ecofoam [119].

Первые созданные марки Mater-Bi являлись композициями, частично проникавших друг в друга на молекулярном уровне, крахмала и сополимера этилена с полиэтиленом высокой плотности (ПЭВС). Их получали, смешивая в обогреваемом экструдере ПЭВС с подготовленным деструктированным крахмалом. Такие полимеры имели крайне хорошие механические характеристики, дающие создать пленку из полимера, однако у них есть и недостатки. Одним из таких является ухудшение механических свойств при повышении влажности и при низких температурах, что уменьшает механическую прочность. Также было необходимо ускорить процесс биодеградации полимера, работающий по следующему механизму: крахмал разлагался за счет гидролиза с помощью клеточных ферментов, а деструкция ПЭВС была обусловлена поверхностной абсорбцией микроорганизмов. Другие марки Mater-Bi включают три основных компонента: крахмал, ПЭВС, и алифатический биоразлагаемый полиэфир - поликапролактон. Он обладает гидрофобными свойствами. Его производство приводит к почти полной

деструкции кристаллической структуры амилозы и амилопектина. Амилоза и ПКЛ образуют кристаллический комплекс. Амилопектин никак не реагирует на ПКЛ и остается в аморфном состоянии при их контакте в отличии от амилозы. Изменяя соотношение амилозы/амилопектина, можно изменить технологические параметры производства полимера [120].

Кукурзный крахмал, один из самых часто применяемых компонентов, используемых в Mater-Bi, - это субстанция, широко используемая десятками лет, как добавка для создания огромного количества продуктов, например, газет. Используемая в качестве источника для добавок кукуруза не является генетически модифицированной, ее выращивают в Европе, следуя всем предписаниям для Европейских ферм. Крахмал производится напрямую из зерен и подвергается обработке для поддержания его естественных характеристик. Это делает процесс эффективным, позволяя сократить использование ресурсов к минимуму [120].

По большей части Mater-Bi используется в секторе упаковки. Там он используется для производства лотков, мешков, пленок, одноразовой посуды в ресторанах быстрого питания, горфолисты. Также, этот биополимер используется в продуктах для АПК.

Одним из других перспективных биопластиков является полилактид (ПЛА). Это продукт конденсации молочной кислоты, линейный алифатический полиэфир. Также он является биоразлагаемым и производится из полностью возобновляемых природных материалов. ПЛА способен постепенно гидролизоваться в достаточно мягких условиях, а т.к. при его гидролизе образуется молочная кислота, то принято считать, что этот биополимер не наносит урон окружающей среде. В конечном итоге, при полном разложении под действием бактерий образуется вода (H_2O) и углекислый газ (CO_2).

ПЛА отлично заменяет полимеры, получаемые из невосполняемых источников (нефтепродуктов), например ПЭТ. Кроме того, данный полимер обладает рядом достоинств, таких как цена, отсутствие токсичности,

биосовместимость с тканями человека. Он применяется быту, а также в биомедицине [121].

Полилактид полностью биоразлагаем, а разложение проходит в два этапа. Сначала эфирные группы подвергают гидролизу водой, выделяя молочную кислоту и иные маленькие молекулы, а затем их разлагают с помощью микробов. Разлагается этот полимер во временном промежутке от одного, и до трех месяцев.

Одним из промышленных способов производства ПЛА - это двухуступенчатый процесс полимеризации. Молочная кислота подвергается полимеризации с получением цепей с низкой молекулярной массой, далее эти цепи нагреваются для того, чтобы деполимеризовать их и получить лактид. Лактид восстанавливается в паровой фазе [122].

Полилактид (ПЛА, полимолочная кислота) - это прозрачный бесцветный термопластический полимер, он устойчив к ультрофиолету, а также плохо горит с низким выделением дыма. Этот полимер подвержен всем способам переработки термопластов, а изделия из него обладают высокой жесткостью, прозрачностью, блеском.

Первый патент на производство ПЛА был выдан компании Dupont в 1954 году. Тем не менее, активное коммерческое производство этого полимера началось относительно недавно, а точнее в начале текущего века. На данный момент основным производителем полимолочной кислоты является фирма Nature Work. Она производит свыше 300 тыс. тонн этого биопластика.

Количество производителей и ассортимент ПЛА в последние годы стремительно растут. Это связано с тем, что его можно перерабатывать на оборудовании, предназначенном для полимеров, появившихся раньше, а также с широким спектром плюсов описанных выше. Также, из ПЛА можно производить бутылки, контейнеры, одноразовую посуду, усадочную пленку.

На текущий момент ПЛА является одним из самых дешевых биопластиков, его стоимость варьируется от 2,2 $ до 4,5 $ за кг. На самом деле это является основным сдерживающим фактором для его развития.

Основными же недостатками полилактида является низкая теплостойкость и малая стойкость к окислению. Именно из-за этого, упаковка из этого полимера применяется в основном для сухих и определенных замороженных продуктов, а также жидкостей с малым сроком хранения.

Также из ПЛА изготавливают такие предметы быта, как игрушки, детали телефонов и компьютеров, ткани.

Полилактид часто смешивают с крахмалом, это помогает повысить биоразлагаемость и рентабельность, т.к. стоимость крахмала в сравнении с полимолочной кислотой крайне мала.

Таблица 1.1 - Биопластики на основе ПЛА, крахмала и целлюлозы [123, 124]

Компания	Торговая марка	Описание
«Lamagrain» (Франция)	Biolice	PLA из кукурузы Пакеты, сетка, лотки, стаканчики, трубки для ватных палочек, коробки для компакт-дисков
«NatureWorks» LLC (США)	Ingeo	PLA из кукурузы Пакеты, лотки, стаканчики, бутылки (аналог ПЭТ), аналог полистиролу, одноразовая посуда
«TyssenKrupp» (Германия)		PLA из кукурузы Пакеты, сетка, подложки, одноразовая посуда
«Novamont» (Италия)	Mater-Bi	Растительный крахмал Пакеты, сетка, подложки, одноразовая посуда

Продолжение таблицы 1.1

«Sphere» (Франция)		Растительный крахмал Пакеты, пленки
«Plantic» (Австралия)	Eco-plastic	Растительный крахмал Пакеты, подложки, одноразовая посуда
«BASF» (Германия)	Ecoflex, Eco7o	Растительный крахмал Пакеты, сетки, стаканчики, вспененные лотки
«Inno7a» (США)	Nature Flex	Целлюлоза Пленочные материалы для упаковки

Полибутиролактон (ПБЛ) - это биодеградируемый полимер, относящийся к классу полигликолитов. Производится биотехнологическим методом. Этот полимер синтезируется в процессе роста бактерий. Для получения полимера используются сахар, метанол, этанол, углеводороды; данные вещества являются в то же время средой для роста микроорганизмов.

Извлечение полибутиролактона может осуществляться одним из нижеперечисленных способов:

- экстракция растворителем;
- обработка ферментами;
- обработка гипохлоридом.

Главными недостатками ПБЛ являются сложный процесс производства, высокая цена, крайне маленький разброс рабочих температур.

Используется в производстве одноразовой посуды и специального покрытия для бумаги.

Еще одним биоразлагаемым полимером является поликапролактон (ПКЛ). ПКЛ - это производимый из нефтехимических продуктов биоразлагаемый полимер.

Впервые ПКЛ был синтезирован группой ученых под руководством Карозерса в первой половине прошлого века. Коммерческую целесообразность он приобрел благодаря таким свойствам как

биосовместимость и биодеградируемость. ПКЛ - гидрофобный полимер со степенью кристаличности 60-80% [123].

Во второй половине прошлого века ПКЛ и его сополимеры активно применялись для разработки медицинских приспособлений. Его механические свойства были очень полезны для получения различных эндопротезов и инструментов хирургии. Однако, впоследствии, интерес к данному полимеру ослаб. Интерес к ПКЛ для медицинской области вновь возрос с появлением такой области биомедицины, как тканевая инженерия.

Плюсами ПКЛ можно назвать его следующие свойства:

- ПКЛ способен создавать пластичные и механически прочные волокна пленки благодаря характерному строению молекул и их большому размеру;

- он обладает низкой температурой плавления (~63 ℃);

- полная биоразлагаемость.

Разлагается ПКЛ в два этапа. Постепенно уменьшается молекулярная масса. Далее, по мере уменьшения молекулярной массы, полимер начинает расщепляться на фрагменты, а потом идет абсорбция. В природе ПКЛ разлагается гидролитическим процессом в течение нескольких лет, образуя воду, углекислый газ и капроновую кислоту.

Еще одним направлением биоразлагаемых полимеров являются полигидроксиалканоаты (ПГА). ПГА - это алифатические полиэфиры на основе гидроксикарбоновых кислот.

Главные свойства ПГА - это биосовместимость и биоразлагаемость, они присуще всем представителям класса. Иные же свойства разнятся в зависимости от строения боковых групп в полимерной цепи и расстояния между эфирными группами в молекуле. В настоящее время идентифицировано более 150 видов ПГА. Однако на деле активно применяются всего несколько представителей класса.

ПГА применяется во многих сферах, например, в качестве упаковочных материалов и медицине. Также, они крайне широко распространены среди предметов домашнего обихода (зубные щетки, чашки,

расчески и т.д.). Упаковочные пленки из ПГА изначально предназначались для различных пленок, контейнеров и одноразовых изделий [124].

Полиэфирные биополимеры могут перерабатываются на уже известном оборудовании (экструзия). Можно получать пленки, применяемые в пищевой промышленности, и иные продукты, состоящие из данных полимеров, что позволяет существенно облегчить производство.

В таблице 1.2 представлены основные мировые производители биоразлагаемых полимеров.

Таблица 1.2 - Крупнейшие мировые фирмы-производители биоразлагаемых полимеров [124]

Страна производитель	Производитель (марка)	Сырье	Область применения
Полимеры на растительной основе			
Италия	Novanmont (materBi)	Пшеничные зерна	Лотки, одноразовая посуда, пленка с низкой кислородной проницаемостью
Япония	Plantic Technologies (Plantic)	Пшеничные зерна	Полимер
Нидерланды	Rodenburg Biopolymers (Solanyl)	Пшеничные зерна и очистки картофеля	Полимер
Германия	Biologische Verpackungs (Biopac)	Крахмал и пластификатор	Упаковочная пленка для упаковки хлебобулочных изделий, круп, яиц, сухих продовольственных продуктов

Продолжение таблицы 1.2

Германия	Biotec GmbH (Bioflex)	Крахмал и пластификатор	Упаковочная пленка для пленок разового назначения
США	Wamer-Lambert Co (Novon)	Крахмал и пластификатор	Одноразовая посуда, коробки для яиц
Чехия	Fatra (Ecofol)	Крахмал с полиолефином	Упаковочная пленка
Япония	Research Development	Целлюлоза, крахмал и хитозан	Упаковочная пленка, коробки
Япония	Eastman (Tenite)	Целлюлоза	Полимер
Италия	Inno7a Films (Natureflex)	Целлюлоза	Полимер
Италия	IFA (Fasal)	Целлюлоза	Полимер
Франция	Tubize Plastics(Bioceta)	Ацетат целлюлозы, пластификатор и др. добавки	Полимер
США	Procter & Gamble	Полигидроксиалк	Полимер
США	Cargill Inc/	Полилактид(из кукурузы)	Упаковочный полимер
США	Natural Work	Полилактид	Упаковочный полимер

Продолжение таблицы 1.2

Нидерланды	Purac-Gruppe (PURAC)	Молочная кислота	Полимер
Великобритания	Zeneca Bioproducts PLC (Biopol)	Смесь гидрокси карбоновых кислот	Полимер
Япония	Mutsui Toatsu&Dai Nippon (Lacea)	Полилактид	Жесткая пленка
Финляндия	Huhtamaki (BioWare)	Молочная кислота	Одноразовая посуда, упаковка
Полимеры на основе синтетических волокон			
Германия	Basf (Ecoflex F)	Алифатические диолы и органические дикарбоновые кислоты	Мешки, сельскохозяйственная пленка, водо- и воздухонепроницаемая
Германия	Bayer FG (Bak-1095, Bak-2195)	Полиэфиры	Упаковочный влагостойкий материал
Швейцария	DuPont (Biomax, Sorona)	Полиэстер	Упаковочная пленка
США	Eastman (Eastar Bio)	Полиэстер	Упаковочная пленка, мешки, пакеты для сельского хозяйства

Продолжение таблицы 1.2

Корея	Sun Kyong Ind. (Skyprene)	Полиэфир	Упаковочная пленка

В настоящее время биоразлагаемые полимеры создаются с помощью внедрения добавок, позволяющих существенно ускорить процесс биодеградации.

1.3.1 Добавки для ускорения деструкции полимера

Из-за своих полезных свойств и преимуществ перед иными материалами, пластики постепенно вытесняют иные материалы из различных отраслей. В свою очередь, это увеличивает их количество в быту, приводя к тому, что образовывается огромное количество неперерабатываемого полимерного мусора.

Одним из видов добавок для биоразложения являются оксиразлагаемые добавки. Зачастую готовый биодеградируемый полимер с такой добавкой представляет из себя ПЭ с добавками переходных металлов. Разложение окси-био-разлагаемых полимеров в природе происходит в два этапа: фрагментация и минерализация. При этом данные добавки работают только при определенных условиях, т.е. только при наличии солнечного света и кислорода [125].

При введении всего 1% добавки в процессе производства пластика, получается такой же (по физико-механическим свойствам) полимер, как и без добавки, с тем же внешним видом и т.д. Однако, через некоторое время (в зависимости от добавки) в полимере начинает происходить окислительная реакция, а за ней и биораспад. В связи с этим он начинает постепенно утрачивать прочность, охрупчиваться, распадаться на фрагменты и в конечном итоге полностью разлагается [126].

Во время фрагментации, пластик под действием кислорода и света начинает распадаться на более маленькие части.

Во время минерализации полимер подвергается полному разложению под действием микроорганизмов. Однако стоит отметить, что разложение проходит очень медленно. По этой причине многие ученые не считают оксиразлагаемые полимеры полностью биоразлагаемыми. Именно по этой причине в эти полимеры зачастую добавляют добавки, ускоряющие разложение под УФ-облучением.

Фоторазрушаемые полимерные материалы разрушаются под воздействием света в условиях окружающей среды. В природе основным источником этого света является солнечный свет. Наличие кислорода ускоряет процесс разложения.

В таблице 1.3 представлены основные оксибиоразлагаемые добавки.

Таблица 1.3. Торговое название, основные изготовители и характеристика оксибиоразлагаемых добавок [127]

Торговое название	Компания-изготовитель	Характеристика
PDQ-H	Willow Ridge Plastics Inc.	Добавка, принцип действия которой основан на уменьшении молекулярной массы основного полимера (для улучшения биологического разложения) под действием УФ-излучения и окислительных сред. Разлагается УФ-излучением и микроорганизмами.
ECM	ECM BioFilms, inc	Добавка разлагается микроорганизмами.
Bio-batch	Bio-Yec En7ronmental	Добавка разлагается микроорганизмами.

Продолжение таблицы 1.3

TDPA	En7ronmental Products Inc. (EPI)	Изготавливается по индивидуальным заказам. Помимо полностью биоразлагающих добавок, компания поставляет и экологические полимерные пленки
Renatura	Nor-x Industry AS	Содержит уникальный ингредиент на основе железа (собственная разработка компании) и используется в основном для биоразложения полиолефинов
Reverte	Wells Plastics Ltd.	Добавки и матричные смеси, содержащие продеграданты из ионов металла для придания основному полимеру фото- и терморазлагаемости. Содержат также уникальный усилитель биоразложения второго этапа, на котором используется модификатор скорости реакции для управления инициированием и сроками окси-биоразложения.
d2w	Symphony En7ronmental Ltd.	Продеградантные добавки на основе матричного ПЭ, ПП или ПС. Компания поставляет также полностью разлагаемые ПМ.
P-Life	P-life Japan Inc.	Смесь катализаторов на основе жирных кислот специальной собственной рецептуры компании. Содержание в основном полимере (ПЭ или ПП): от 0,3 до 1 %. Возможно смешивание с гранулами ПМ непосредственно на этапе переработки. Имеет регистрацию FDA и соответствует требованиям директивы RoHS.

У оксиразрушаемых полимерных материалов есть ряд преимуществ над биополимерами, они перечислены ниже:

- низкая цена;

- создание оксиразлагаемого пластика может проходить на тех же аппаратах и при тех же условиях, что и обычные продукты;

- при разложении выделяется углекислый газ, а не метан;

- материал с этой добавкой может быть использован при вторичной переработке;

- свойства материала с добавкой и без нее не отличаются друг от друга;

- продукт, изготовленный с применением оксиразлагаемых добавок, не требует особых условий для разложения.

Нельзя отрицать, что окси-биоразлагаемые добавки в целом эффективны, однако в большинстве случаев длительность процесса биоразложения у материалов с этими добавками слишком велика. Также зачастую они не подходят для решения проблемы загрязнения полимерными отходами с санитарно-гигиенической точки зрения. Это связано с тем, что многие добавки, вводимые в полимеры с целью придания им окси-биоразлагаемости, вредят здоровью человека при использовании в упаковке. Именно поэтому стоит сильнее осветить область добавок для биоразлагаемых полимеров.

1.3.2 Модификаторы для создания биоразлагаемых полимерных материалов

Существует множество добавок для полимеров, повышающих их биоразлагаемые свойства. Некоторые из них были перечислены в таблице 1.3. Добавка d_2w является суперконцентратом. В ее состав входят соли переходных металлов, таких как Fe, Co, Mn, Ni. Указано, что добавление 1% этой добавки к 99% сырья позволяет полностью разложить ПЭ в течении 3 лет. При этом, на протяжении всего срока разложения полимер будет сохранять свои положительные свойства ПЭ, такие как прочность, прозрачность, водонепроницаемость и т.п. [128].

Фактически, все окси-биоразлагаемые добавки действуют одинаково, с примерно одинаковым соотношением массы продукта к массе добавки и с

теми же преимуществами. Однако стоит отметить, что большинство из них предназначено для работы с малым количеством полимеров, но из них выделяются добавки серии EcoPure фирмы Bio-tec. Их можно использовать с широким спектром полимеров.

В 1980 году английская компания «ICA» занялась выпуском нового биосинтетиского сополимера - полигридроксибутирата или полгидроксивалерата под торговой маркой Biopol. Данный полимер характеризуется газопроницаемостью, высокими барьерными свойствами, высокой прочностью и термостабильностью. Этот полимер был создан для использования в пищевой и фармацевтической упаковки, а также космической продукции [129].

Biopol - биоразлагаемый термопласт, легко подвергаемый обработке (выдувание, экструзия и иные традиционные методы). Он создается путем ферментации бактерий определенного штамма, культивируемых на углеводных питательных средах. Biopol разлагается в биологически активной среде. Микроорганизмы помещаются на поверхность полимера и разлагают его на PHB и PHV, выделяя ферменты. Конечными продуктами разложения данного полимера является вода и углекислый газ. В зависимости от площади соприкосновения с землей увеличивается и скорость биоразложения. Данный полимер рассчитан на разложение по времени от 6 до 36 недель.

Основным же минусом этого полимера является его крайне высокая цена - 10÷15 $ за кг, а это в десять раз выше стоимость традиционных пластиков. Именно по этой причине Biopol не получил столь широкое распространение. К сожалению, хоть Biopol и полностью удовлетворяет требования, предъявляемые к упаковкам, а также обладает высоким техническим потенциалом, но возможности по снижению цены этого полимера уже практически исчерпаны.

Основной сферой применения Biopol на текущий момент является медицина, упаковка некоторых парфюмерных товаров и изделия личной гигиены.

Однако, в апреле 2010 года компания «Telles» запустила завод по производству такого же сополимера. Его название «Mirel», а примерная цена – 4,5÷5,5 $ за кг, что все еще дороже традиционных полимеров, но уже заметно дешевле своего «предка» - полимера Biopol.

Также, аналогами Biopol'a являются: Biocell (Франция); Ecoplast, Ecolyte (Канада); Bioplast и Ecostar (Великобритания); Novon и Tone (США).

Полимерный материал Biocell производится на основе ацетата целлюлозы, а также различных добавок и пластификаторов. Своими параметрами он похож на ПЭНП, но обладает лучшими механическими характеристиками, прозрачностью. Разлагается в воде. Через 6 месяцев после помещения в воду, большая часть полимера разлагается, образовывая углекислый газ и воду. Полное разложение происходит в течение 18 месяцев в земле.

Tone - широко распространенные в США окси-биоразлагаемые полимеры на основе поликапралактона. Одним из его свойств является хорошее совмещение с большинством производимых пластиков. Также, этот материал относится к термопластам [129].

Ecolyte, Ecostar, Polyclean и Ampatest - это полимеры, основанные на использовании ПЭВД и крахмала злаковых растений. Для облегчения переработки полимера, в него также добавляют антиоксиданты.

Стоит отметить, что крахмал, добавляемый в полимер, сушат до влагосодержания равному одному проценту. Это связано с тем, что крахмал с большей влажностью может быть подвержен карамелизации.

Кроме того, стоит отметить о группе добавок, позволяющих разрушить полимер под воздействием света. Способность к фотодеструкции в естественных условиях имеют добавки, в основе которых соли металлов переменной валентности; органические соединения, чувствительные к свету.

Полимеры с данными добавками теряют свою прочность под действием ультрафиолета, а это влечет за собой разрушение материала.

Еще одним направлением в производстве биоразлагаемых пленок, является создание биоразлагаемых композиций на основе хитозана и целлюлозы. В последнее время они крайне популярны среди разработчиков биодеградируемых полимеров. Для этого добавляется от 10 до 20% (масс.) хитозана.

Основным источником сырья для хитозана являются панцири крабов, креветок, моллюсков и т.д. По данным 1998 года, главной страной-производителем является Япония. В ней производится хитозана 2,5 тыс. т в год. Россия же, в свою очередь, производит всего 80 т. в год. США выпускают около 1000 т хитозана, а европейские страны - до 100 т. Однако ожидается, что в ближайшее время такие страны, как Индия, Китай и Тайланд станут одними из основных производителей хитозана, наравне с Японией [130].

Работы известных нобелевских лауреатов E. Fischera, P. Karrera W.N. Hawortha начали фундаментальное исследование получения хитина из хитозана. Также, можно выделить некоторых отечественных ученых, работавших в данном направлении: Быков В.П, Варламов В.П., Данилова С.Н., Мезенова О.Я., Немцев С.В., Садов Ф.И., Шорыгин П.П. [131]

Японская фирма Research Development разработала новую технологию создания биоразлагаемой пленки, основанную на смешивании целлюлозы. крахмала и хитозана с уксусной кислотой при нагревании. При такой обработке получается раствор, из которого далее получается пленка, способная разлагаться в морской воде или почве.

Возможность растворения в морской воде является главным преимуществом материалов полученных на основе хитозана в сравнении с другими биоразлагаемыми полимерами.

Способность таких материалов к разложению может существенно отличаться в зависимости от методов обработки хитозана. Так, при

использовании 10 % модифицированного хитозана и ПЭ удалось создать пленку, способную к разложению в течении 28 дней. [132]

Таким образом, показаны возможности получения биоразлагаемых композиций за счет введения различных добавок для формирования упаковочных материалов с регулируемым сроком разложения.

Пленки из большинства биоразлагаемых полимеров производятся такими же способами и на том же оборудовании, что и обычные полимеры.

Сам процесс экструзии подразумевает под собой расплавление гранул, т.е. переход полимеров из твердого состояния в расплав под действием температуры.

Полимер, используемый для создания пленки, может быть переработан в пленку методом полива или с помощью раздува. Первый метод подразумевает экструзию через щелевую головку, образовывая плоский лист из полимера, он движется по валам и застывает в это время. Далее пленка проходит над охлаждающими валами и поступает на растягивающие устройства, а потом к намоточной машине. Таким образом, можно получить плоскую длинную пленку с ровными листами.

Метод раздува подразумевает под собой технологию, при которой расплав экструдируют вертикально вверх через кольцевое отверстие головки, с последующим раздувом. При такой экструзии воздух поступает через центральную часть головки. Он заполняется рукав воздухом, вызывая этим расширение. Такой раздув образует движущиеся пузыри, размер которых постоянно поддерживается с помощью внешнего давления воздуха. Далее происходит охлаждение, оно происходит с помощью продува через охлаждающие кольца. В конце рукав сплющивают растяжением и подают на намоточную машину. Чтобы получить пленку из рукава, плоскую трубчатую пленку последовательно разрезают, разворачивают и делят на куски необходимого размера.

Оба метода позволяют получать как однослойные, так и многослойные пленки. Однако, это не самые эффективные способы для создания многослойных пленок.

Чаще всего для производства многослойных пленок применяется способ соэкструзии. При таком методе два или более экструдеров подают расплавленный полимер с разных сторон, попадая в соэкструзионную головку. Далее полученный полимер попадает на охлаждающие валы и на узел намотки.

На основании проведенного анализа литературных данных можно отметить, что созданием биоразлагаемых полимерных материалов (БПМ) является перспективным направлением на сегодняшний день. Использование сырьевой базы (отходов АПК) позволит расширить ассортимент БПМ и создать новые материалы.

1.4 Модификация ультразвуком расплавов полимеров

Данный способ является разновидностью виброформования полимеров, под которым понимают такие технологические процессы переработки пластмасс и резиновых смесей, в которых на протяжении всего технологического цикла или на отдельных его этапах перерабатываемому материалу сообщаются вибрационные импульсы инфразвуковой, звуковой или ультразвуковой частоты. Виброформование представляет собой эволюционное развитие традиционной технологии изготовления изделий из полимерных материалов методами литья под давлением, экструзии, прессования, каландрования и др. [133-138].

Использование ультразвуковых приставок позволяет при сравнительно небольшой мощности привода сообщать вибрирующим элементам оборудования и контактирующим с ними частицам перерабатываемого материала весьма значительные знакопеременные скорости и ускорения, в результате чего в полимерах протекает целый ряд специфических физических и химических явлений, приводящих к интенсификации процесса

переработки, снижению энергоемкости полимерного оборудования, повышению качества готовых изделий, например, отливок при литье под давлением, и снижению трудоёмкости ряда технологических операций [133, 134,138].

Для внедрения вибрационного метода переработки полимеров на предприятиях, изготавливающих изделия из пластмасс, необязательно использовать специализированное виброформующее оборудование, а с успехом можно работать на традиционных перерабатывающих машинах, оснастив их соответствующими вибрационными приспособлениями, при этом в конструкцию основного технологического и формующего инструмента часто не требуется вносить каких-либо существенных изменений. Работы, связанные с изготовлением и монтажом ультразвуковой оснастки, могут быть проведены силами механических цехов и мастерских заводов по переработке полимерных материалов.

Распространение колебаний в полимерах при виброформовании представлены на рисунке 1.2.

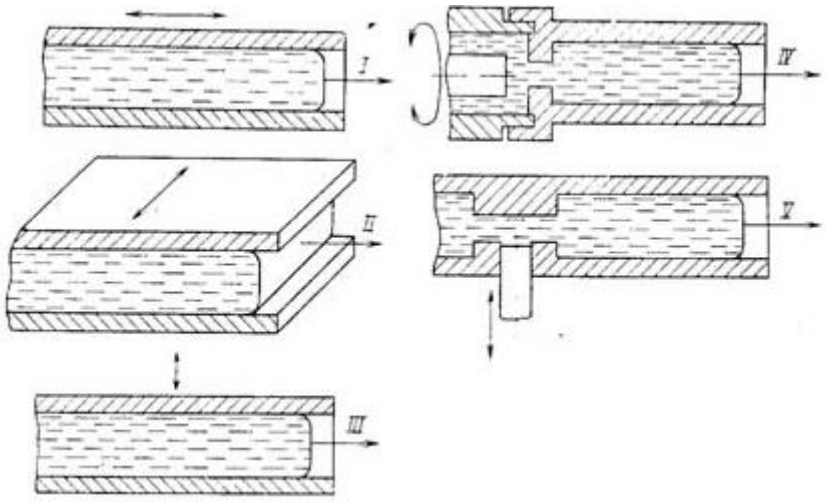


Рисунок 1.2 - Схемы виброформования

При вибровоздействии полимерный материал контактирует с осциллирующим органом, который вызывает в полимерной среде в зависимости от характера вибровоздействия либо продольные (III и V рисунок 3), либо сдвиговые (I, II, IV рисунок 3) волны. При распространении

в полимерах волн, естественно, наблюдается их затухание, обусловленное, во-первых, 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 λ возможны три принципиально различных случая распределения амплитуд смещения (или амплитуд деформаций ξ по длине L) [133-135].

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

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

3. Если $\lambda << L$, 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 двоякое воздействие на процесс распространения колебаний: во-первых, увеличивает амплитуду деформации вблизи осциллятора, и, во-вторых, увеличивает степень затухания колебаний.

Для ультразвукового вибровоздействия, когда λ 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 [135].

1.4.1 Основные эффекты и явления, целенаправленно используемые при виброформовании

Реологическая нелинейность.

При наложении на стационарный сдвиговый поток сдвиговых колебаний полимерные системы ведут себя как неупругие нелинейновязкие жидкости, т.е. связь между непрерывно изменяющимися в цикле колебаний $\tau(t)$ и $\gamma(t)$ количественно соответствует нелинейной кривой течения, справедливой для условий стационарного течения. При этом симметричному циклу колебаний касательного напряжения соответствует несимметричный (существенно смещенный в сторону больших γ) цикл колебаний скорости сдвига. Т.е. происходит увеличение среднеинтегральной скорости потока [134].

Этот эффект может быть использован при литье под давлением для улучшения формуемости и увеличения скорости течения формуемого полимера.

Величина эффекта возрастания среднеинтегральной скорости течения при наложении вибровоздействия в данном случае количественно зависит от степени нелинейности кривой течения, т.е. от индекса текучести n в уравнении степенного закона течения $\gamma = \alpha\tau^n$. Относительный эффект увеличения среднеинтегральной скорости потока s для некоторых целочисленных значений n может быть представлен в простом виде [4]:

n = 1 s = 1

$n = 2\ s = 1 + \tau_a / 2\tau_o$

$n = 3\ s = 1 + 3\tau_a / 2\tau_o$, где τ_o и τ_a – соответственно постоянная составляющая и амплитуда переменной составляющей касательного напряжения в любой заданной точке формуемого потока.

Как видно из приведенных формул, с ростом n и отношения τ_a / τ_o относительный эффект увеличения скорости потока возрастает. Таким образом, эффект реологической нелинейности целесообразно использовать при виброформовании полимеров, кривая течения которых существенно нелинейна (ПЭ, ПП, ПС, термоэластопласты), причем параметры вибрации необходимо задавать Таким образом, чтобы амплитуда скорости периодического сдвигового деформирования была по возможности больше скорости стационарного потока формуемого полимера.

Пристенное скольжение

При достаточно большой интенсивности стационарного или (и) периодического сдвигового деформирования, полимер может перейти в вынужденное ВЭС или стеклообразное состояние и потерять текучесть, в результате чего произойдет нарушение адгезионного взаимодействия полимера с твердой стенкой. При напорном течении в каналах это приводит к изменению характера течения от сдвигового к пробковому, что сопровождается резким увеличением объемного расхода (эффект срыва) [134]. Эти явления, как правило, делают невозможным высокоскоростную экструзию полимеров, так как приводят к резкому искажению формы экструдата. При литье под давлением эти эффекты менее существенны, поскольку литье термопластов происходит в замкнутую оформляющую полость с последующей выдержкой на охлаждение.

У полидисперсных систем, каковыми являются промышленные полимеры, потеря адгезионной связи с вибрирующей твердой поверхностью может наступить только после перехода в вынужденное ВЭС всех компонентов, в т.ч. и низкомолекулярных фракций, что возможно только при вибровоздействии в области УЗ частот. Но такое воздействие

сопровождается интенсивным затуханием колебаний, которые по этой причине не могут проникнуть в толщу полимера и концентрируются в тонком слое, примыкающем к вибрирующей поверхности. В результате в пристенном слое достигается не только переход в вынужденное ВЭС, но и другие эффекты, вызванные интенсивным деформационным воздействием: обратимые и необратимые структурные превращения (разрушение надмолекулярной структуры, деструкция полимерных цепей, структурирование), повышение температуры, химические процессы. В силу действия указанных факторов пограничный слой полимера имеет существенно отличные от основной массы материала упруговязкие и адгезионно-фрикционные свойства, что приводит к пристенному скольжению полимера и снижению напряжений на вибрирующей поверхности. Это вызывает резкое увеличение объемного расхода при напорном течении.

При литье под давлением путем снижения внешнего трения в формующей полости и литниковой системе формы можно достичь сокращения времени заполнения формы, увеличения длины затекания расплава, повышения однородности изделия [134, 135].

Вибротиксотропия

Наполненные полимерные композиции при периодическом сдвиговом деформировании проявляют ярко выраженные тиксотропные свойства: на начальной стадии периодического деформирования (порядка 1 мин) наблюдается снижение упруговязких характеристик до определенного уровня, соответствующего установившемуся режиму колебаний, а после прекращения циклического деформирования упруговязкие характеристики достигают исходных значений за период времени, измеряемый минутами и даже часами [134]. Это явление – следствие структурных превращений, вызванных интенсивным механическим воздействием. На стадии перехода к установившемуся режиму сдвиговых колебаний происходит разрушение надмолекулярной структуры полимера, наполнителя или структурных связей

типа полимер–наполнитель, а после прекращения деформирования наблюдается восстановление структурных связей.

Эффект тиксотропии приводит, в частности, к тому, что локализованное в пространстве вибровоздействие на полимерный материал может дать незатухающий эффект в области, простирающейся на большое расстояние вдоль потока [134].

Явление тиксотропного снижения вязкости и упругости полимерных систем может быть использовано для интенсификации процессов переработки пластмасс. С этой целью полимерный материал, обладающий тиксотропными свойствами, непосредственно перед стадией формования следует в течение определенного времени подвергнуть интенсивным периодическим сдвиговым деформациям. Это можно сделать за пределами формующей зоны, например, в специальном копильнике, расположенном перед входом расплава в пресс-инструмент.

Виброразогрев

Периодическое сдвиговое и объемное деформирование упруговязких систем, каковыми являются полимерные материалы, всегда сопровождается диссипативными тепловыделениями, связанными со сдвиговой и объемной вязкостью. За счет вибровоздействия возможно в течение сравнительно короткого промежутка времени добиться существенного повышения температуры полимера. При этом следует учитывать, что при использовании низкочастотных колебаний, затухание которых незначительно, можно добиться равномерного нагрева по всей массе полимера, а при высокочастотном вибровоздействии температура формуемой массы повышается преимущественно в области, непосредственно прилегающей к вибрирующей поверхности [134, 135].

Вибрационный способ разогрева полимеров целесообразно использовать, например, при литье под давлением таких полимерных материалов, пластикация которых на червячных машинах нежелательна в связи с большим временем пребывания полимера в зоне термического

воздействия, неравномерностью поля температур по объему, разрушением частиц наполнителя. Кроме того, вибрационный способ нагрева рационально использовать при переработке полимеров, наполненных длинноволокнистым наполнителем, т.к. в этом случае обеспечивается хорошая сохранность волокон в процессе пластикации.

Ускорение релаксационных процессов

При воздействии вибрационных импульсов у многих полимерных материалов в вязкотекучем состоянии наблюдается ускорение релаксационных процессов, что связано с разрушением и перестройкой структурных связей [134].

Весьма ощутимого эффекта ускорения механических релаксационных процессов можно добиться в системах, где развитие деформации одного типа, например объемной, сопровождается возникновением деформации другого типа, например сдвиговой. 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. Вследствие этого процесс нарастания давления и выравнивания его по площади отливки носит релаксационный характер, скорость которого зависит от геометрии формующей полости, времени объемносдвиговой релаксации. Такой процесс может быть ускорен за счет наложения вибрационного воздействия, так как оно приведет к снижению сдвиговой вязкости при практически неизменном модуле объемной упругости и, следовательно, вызовет уменьшение характерного времени релаксации $\theta_{sv} = \eta / K$, где η – сдвиговая вязкость; К – модуль объемной упругости [134].

При ускорении релаксационных процессов значительно интенсифицируется процесс формования, снижаются внутренние напряжения, полнее происходит высокоэластическая усадка, снижается анизотропия свойств в готовых изделиях. Акустические исследования

полимерных образцов, подвергнутых вибровоздействию, показали, что с увеличением длительности обработки наблюдается пропорциональное увеличение скорости распространения как продольных, так и поперечных акустических волн, что свидетельствует о получении менее дефектной структуры полимера [134].

Кавитация в расплавах полимеров.

Несмотря на упруговязкие свойства расплавов полимеров, существуют работы, в которых показано образование в них кавитационных полостей при «озвучивании» в процессе переработки [138]. Это дает основания полагать, что и в расплавах протекает ряд связанных с кавитацией явлений, которые могут приводить к снижению степени полимеризации или, наоборот, к сшивке, к образованию блок-сополимеров и привитых сополимеров при переработке полимер-полимерных композиций. Преобладание какого-либо из перечисленных процессов зависит от конкретных условий переработки и свойств материалов. Изучение таких закономерностей позволит целенаправленно изменять не только структуру, но и химический состав изделий непосредственно в процессе переработки.

Любому из отмеченных эффектов сопутствует в той или иной степени весь комплекс явлений, связанных с вибровоздействием. Однако, сочетая определенным образом параметры вибровоздействия, схему рабочего процесса и реологические свойства перерабатываемого материала, можно в зависимости от специфики поставленных задач создать условия для превалирования одного из эффектов.

1.4.2 Влияние УЗ на свойства полимеров

Проанализировать влияние ультразвукового воздействия на расплав полимера в процессе переработки на структуру и свойства изделий можно, сравнив отливки литья под давлением.

Визуальное сравнение отливок, полученных обычным и вибрационным методами, показало, что при формовании в условиях

вибровоздействия на поверхности изделий наблюдается ряд регулярных слабозаметных полос, расположенных перпендикулярно направлению течения. С повышением частоты вибровоздействия и температуры расплава эти полосы становятся менее заметными, а при достаточно больших значениях указанных параметров практически исчезают [134].

Основным критерием качества литьевых изделий, достаточно надежно характеризующим величину внутренних напряжений, степень анизотропии и теплостойкость, является относительная усадка при нагревании изделия на 40÷50 К выше температуры стеклования (для аморфного полимера) или на несколько градусов выше температуры плавления (для кристаллического полимера). Изделия, отлитые в вибрационном режиме, имеют меньшую степень ориентации (меньшую усадку), чем равные им по длине отливки, отформованные в традиционном режиме при той же температуре [134].

Степень ориентации изделий, отлитых без вибровоздействия, но при повышенной температуре (на 90 К), несколько меньше, чем у отформованных в условиях вибровоздействия при первоначальной температуре. Снижение степени ориентации изделий, отформованных при вибровоздействии и при повышении температуры, обусловлено снижением вязкости расплава, в результате чего интенсифицируется процесс релаксации ориентационных напряжений.

Характер зависимости ударной вязкости, замеренной перпендикулярно направлению течения, от параметров процесса формования идентичен зависимости степени ориентации от тех же параметров: наибольшую прочность имеют образцы, отлитые при низкой температуре и высоком давлении, а наименьшую — при высокой температуре и низком давлении. У образцов, отлитых в вибрационном режиме, ударная прочность в направлении, перпендикулярном течению, ниже, чем у образцов, отформованных обычным способом при той же температуре; при этом с ростом частоты и уменьшением амплитуды прочность в данном направлении увеличивается. Ударная вязкость, замеренная в направлении течения у

отливок равной длины, отформованных в обычном и вибрационном режимах литья, примерно одинакова [134]. С ростом температуры эта характеристика изделий снижается, что связано, вероятно, с усилением термодеструкции материала.

Общая ударная прочность изделий, отлитых из ударопрочного полистирола, зависит не столько от абсолютной величины ударной вязкости в одном направлении, сколько от разности значений этой характеристики в направлениях, параллельном и перпендикулярном вектору течения; поэтому режим литья, обеспечивающий наименьшую анизотропию свойств изделий при наибольшей прочности, следует считать наиболее желательным. Вибрационный режим формования с этой точки зрения является оптимальным.

Кристаллические полимерные материалы вследствие сильного уменьшения объема при кристаллизации обладают очень широким интервалом усадки. Кроме того, этим материалам свойственна значительная анизотропия усадки, отрицательно влияющая на правильность формы и стабильность размеров отливаемых изделий. Поэтому важнейшим качественным критерием при формовании изделий из кристаллических полимеров является коэффициент анизотропии усадки, который равен отношению продольной (в направлении течения) и поперечной (в направлении перпендикулярном течению) усадки. Наименьшую же степень анизотропии усадки имеют образцы, отформованные в вибрационном режиме, а наибольшую — в высокотемпературном [134].

В работе [138] показано увеличение технологического интервала совмещения полимерных смесей, что является одним из важных критериев получения ПКМ.

1.4.3 Оборудование для ультразвуковой обработки полимеров

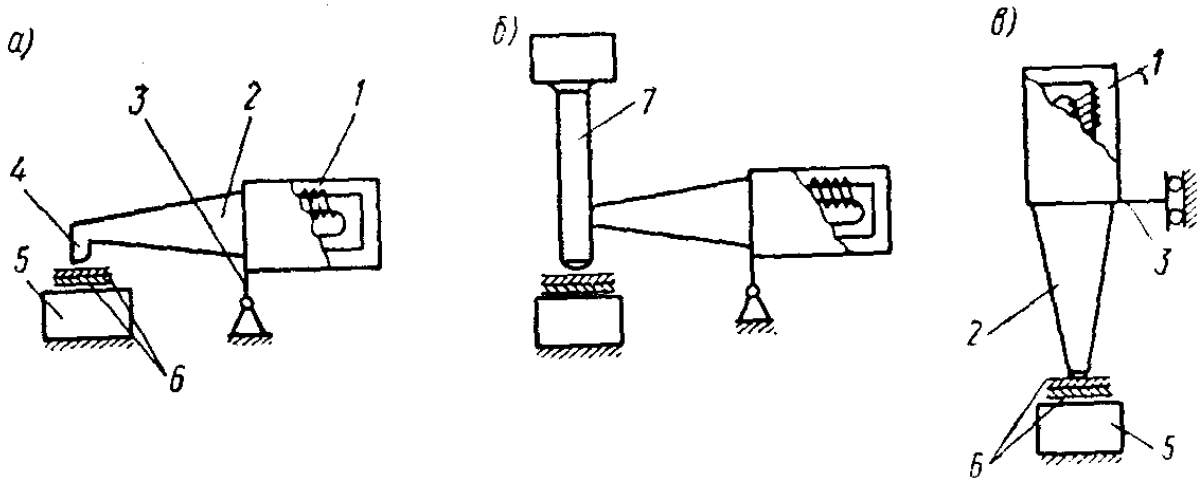
Технологическое оборудование для УЗ обработки независимо от физико-механических свойств свариваемых материалов имеет одну

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 [135-137].

Типовая колебательная система [135-137] (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 изготовляются из магнитострикционных 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.

Ультразвуковые колебания представляют собой упругие волны, распространяющиеся в любой материальной среде. В идеальной среде, в которой отсутствует внутреннее трение, бегущая волна описывается уравнением [133, 139]:

$$U = \mathrm{A}\sin(wt + kx), \qquad (1)$$

где U - смещение вдоль оси x произвольной точки в любой момент времени t; w = 2πf – круговая частота; f = 1/T – частота колебаний (число колебаний в единицу времени);

T – период колебаний; A – амплитуда смещения; k = 2π/λ = w/c – волновое число;

λ = cT = c/f – длина волны; c – скорость перемещения фазы или фазовая скорость.

Фазовая скорость звука для продольной волны в неограниченной твердой среде:

$$c = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3G}}{\rho}}, \qquad (2)$$

где E – модуль Юнга; μ – коэффициент Пуассона; ρ – плотность среды; K – модуль объемного сжатия; G – модуль сдвига.

При распространении упругой волны происходит перенос энергии, причем в процессе колебаний энергия переходит из потенциальной в кинетическую и наоборот. Полная средняя энергия в бегущей волне:

$$E = 0{,}5\rho\omega^2 \mathrm{A}^2 = 2\pi^2 f^2 \mathrm{A}^2 \rho, \qquad (3)$$

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. Масса верхней широкой части волновода m_1 больше массы его нижней узкой части m_2. Поскольку волновод является жестким, усилия в верхнем и нижнем его сечениях одинаковы:

$$m_1 \frac{d^2U_1}{dt^2} = m_2 \frac{d^2U_2}{dt^2}, \qquad (4)$$

где d^2U_1/dt^2 и d^2U_2/dt^2 – ускорения, с которыми движутся массы m_1 и m_2.

Так как $m_1 > m_2$, а волновод колеблется с одинаковой частотой $w = w_1 = w_2$, то с учетом (1) $A_2 > A_1$, где A_1 и A_2 – амплитуды смещений масс m_1 и m_2 соответственно.

Таким образом, амплитуда смещений тонкого конца волновода больше амплитуды смещения его толстого конца. Из уравнения (3) видно, что в этом случае энергия, подводимая к свариваемым деталям, значительно превышает энергию излучателя.

Выводы к разделу 1

Таким образом, разработка технологии получения новых ПКМ для создания smart-упаковки, обеспечивающих пролонгацию сроков хранения и безопасности пищевой прдукции и экологии является актуальным направлением на основании следующего:

- создание ПКМ с антимикробными свойствами позволит увеличить сроки хранения пищевой продукции, что позволит снизить процент возврата продукции и соответственно потери продукта на промежутке от производства до стола потребителя;

- для создания ПКМ с антимикробными свойствами целесообразно использовать добавки различной химической природы: наночастицысеребра, ионы серебра, а также добавки на основе природных компонентов (битулин);

- создание ПКМ, обладающих способностью к биоразложению, позволит реализовать импортозамещение на российском рынке. Для получения ПКМ следует использовать различное сочетание природного наполнителя, синтетического полимера и полимера, способного к биоразложению. Это позволит сформировать ассортимент марок ПКМ, способных к биоразложению, на российском рынке, с разным сроком разложения в окружающей среде;

- для разработки технологии создания новых ПКМ с АД и ПКМ с УБ актуальным является использование УЗ обработки, поскольку:

- УЗ обработка уменьшает вязкость полимеров как растворов, так и в расплавах [139], что увеличивает производительность процессов;
- увеличение процессов диспергирования за счет уменьшения сил адгезионного взаимодействия межфазного слоя с образованием структур подобных систем, образующих многофазные матрицы [138];
- для достижения поставленных задач необходимо провести модификацию стандартного экструзионного процесса УЗ для реализации новых технологических процессов с получением новых композиционных полимерных материалов.

На основании проведенных исследований получены результаты аналитического обзора информационных источников по теме проекта, что соответствует пункту 2.1 Технического задания и пункту 1.1 Плана-графика.

2 Патентные исследованиях по ГОСТ Р 15.011-96

Патентные исследования и патентный поиск проводились в соответствии с ГОСТ Р 15.011-96 «Система разработки и постановки продукции на производство. Патентные исследования. Содержание и порядок проведения». В соответствии со статьей 3 Патентного закона РФ от 23.09.1992г. N 3517-1 с изменениями и дополнениями от 02.02.2006г. (далее Закона) предусмотрена правовая охрана изобретений, полезных моделей и промышленных образцов, которая подтверждается патентом.

Проведена оценка патентоспособности РИД «Биологически разрушаемая полимерная композиция» (Отчет о патентных исследованиях, Приложение Д).

По теме: «Разработка технологии получения новых полимерных композиционных материалов для создания smart-упаковок, обеспечивающих пролонгацию сроков хранения и безопасность пищевой продукции и экологии».

Поиск велся по четырем основным направлениям (это соответствовало таким ключевым словам и словосочетаниям, как - Biodegradable polymer composition, - Antibacterial polymer composition, - Development of ultrasonic composite material):

- Технологии получения биоразлагаемых полимерных композиций;

- Технологии получения полимерных композиций с антимикробными свойствами;

- Технологии получения композиционных материалов с использованием ультразвуковой обработки;

- Использование полимерных композиций в пищевой промышленности в качестве упаковки для сельскохозяйственного сырья и готовой продукции.

Цель поиска информации: определение научно-технического уровня в области получения новых биоразлагаемых и антимикробных полимерных композиций для упаковки сельскохозяйственных и пищевых продуктов.

Задачи патентных исследований: определить научно технический уровень технологии получения новых биоразлагаемых и антимикробных полимерных композиций для упаковки сельскохозяйственных и пищевых продуктов и оценить ее возможность патентования в РФ и за рубежом. Проведение оценки патентоспособности РИД «Биологически разрушаемая полимерная композиция»

Виды патентных исследований

1. Тематический поиск публикаций о результатах научно-исследовательских работ и информации о существующих технологиях, охранных документов.

2. Исследование новизны и поиск аналогов разрабатываемого объекта.

Патентные исследования проводились в соответствии с условиями, указанными в Регламенте №1 (Отчет о патентных исследованиях, Приложение Б).

Анализ содержания патентов и научно-технической информации по данной проблематике показал, что большую часть полимерных материалов, используемых в мировом производстве, получают на основе продуктов переработки углеводородсодержащего сырья (пропилена, этилена и других органических соединений).

При этом большая часть патентов описывает перспективным сырьем для получения биоразлагаемых полимерных композиций являются отходы растительного происхождения крахмал и/или производного крахмала, производные целлюлозы, производные молочной кислоты, сладкий картофель, пшеница, сахарный тростник, ядра кожуры подсолнечника, а в качестве основного полимера - полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид или их смеси. Данных по технологии получения композиционных материалов с использованием ультразвуковой обработки не найдено.

В результате анализа патентной и научно-технической информации, относящейся к методам получения биополимеров и их композиций, обнаружено более 180 патентов на способы получения биоразлагаемых полимерных композиций и полимерных композиций с антимикробными свойствами. Подавляющее большинство этих патентов главным образом рассматривают способы получения биоразлагаемых полимерных композиций из сельско - хозяйственного сырья, а именно – из сладкого картофеля, пшеницы, сахарного тростника, ядер кожуры подсолнечника, а в качестве основного полимера - полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид или их смеси. В российских патентах предлагается использование в качестве сырья картофельный крахмал, сахарную свеклу или отходов ее производства, целлюлозу и наполнители на ее основе. При этом явно просматривается тенденция увеличения изобретательской активности в области разработок, посвященных разработке новых биоразлагаемых материалов, особенно с 2005 по 2018 годы, что, несомненно, подчеркивает актуальность данной темы.

Выводы к разделу 2

Таким образом, настоящее патентное исследование проведено в полном соответствии с Заданием №1 (Отчет о патентных исследованиях, Приложение Б). Регламент поиска выполнен полностью.

Оценка патентоспособности разработанного объекта «Биологически разрушаемая полимерная композиция» показала целесообразность патентования в РФ, была подана заявка.

3 Разработка и исследование вариантов возможных технических (технологических) решений для технологии получения пкм для увеличения технологических и эксплуатационных характеристик сырья и готовой продукции, выбор оптимального варианта

В настоящее время технологии получения ПКМ, главным образом, основаны на смешении в оборудовании различного типа: смесители лопастные, смесители роторные, одно- и двушнековые экструдеры, каландры и т.д. Данное оборудование предполагает смешение компонентов полимерных систем с получением композитов. ПКМ для получения упаковочного материала для контакта с пищевыми продуктами должен обладать безопасностью и не влиять на консистенцию, запах, аромат пищевого продукта, при этом сохранять его необходимый период времени. Однако большинство наполнителей, особенно в малых количествах имеют способность к недостаточно хорошему распределению в полимерной матрице, а в некоторых случаях даже к агромерации, что приводит к снижению технологически функциональных свойств упаковки на основе ПКМ.

Для получения ПКМ с увеличенными технологическими и эксплуатационными характеристиками сырья и готовой продукции сегодня разработаны различные технические решения. За последнее десятилетие в МГУПП были разработаны следующие технологии получения ПКМ на основе физических методов модификации полимеров:

1) Технология обработки поверхности полимерного материала коронным разрядом без введения наполнителей.

2) Модификация полимеров добавками с антимикробными свойствами.

3) Введение добавок для придания способности ПКМ к биоразложению.

4) Технология обработки растворов и расплавов полимеров для получения ПКМ.

3.1 Технология обработки поверхности полимерного материала коронным разрядом без введения наполнителей

Обработка коронным разрядом происходит на стадии формирования упаковки, например, пакета, лотка и т.п., для последующей стадии упаковывания пищевого продукта. В работе [143] представлены исследования по созданию антимикробной упаковки путем формирования в полимерных пленках электретного состояния при их обработке коронным разрядом и установлению корреляции между технологическими параметрами этого процесса и эксплуатационными характеристиками материалов при сохранении биологической безопасности на уровне исходных полимеров.

Объектами исследования являлись ПП и ПЭТФ. В работе были созданы две лабораторные установки для обработки коронным разрядом поверхности полимерных пленок (рисунки 3.1-3.4). Различиями разработанных установок являются конструкция, периодичность процесса, частота электрического тока.

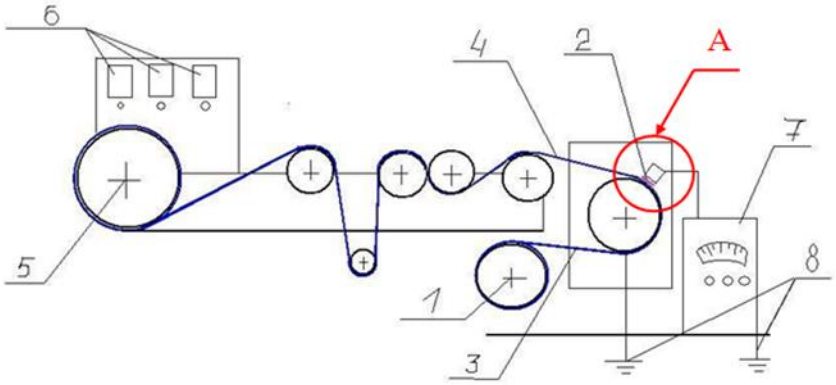


Рисунок 3.1 - Схема установки непрерывного действия:

1) размоточный узел; 2) электрод; 3) необработанная пленка; 4) обработанная пленка; 5) намоточный узел; 6) регуляторы скорости приемного, тянущего и намоточного устройств; 7) генератор и трансформатор высокого напряжения; 8) узел заземления; А) узел обработки материала коронным разрядом

а) установка

б) коронирующее устройство

Рисунок 3.2 - Установка непрерывного действия

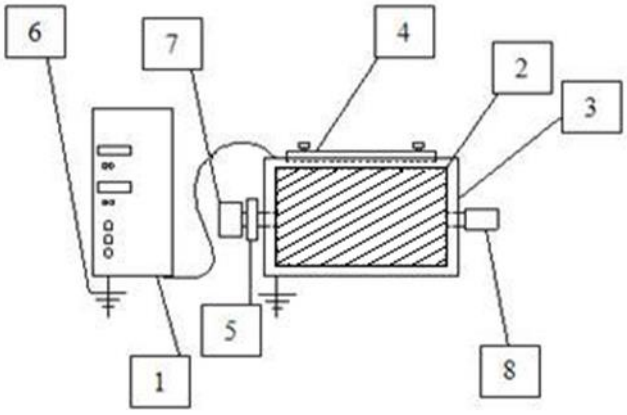


Рисунок 3.3 - Схема установки периодического действия:

1) система управления; 2) обрезиненный барабан с закрепленным пленочным материалом; 3) защитный кожух; 4) электрод; 5) муфта; 6) узел заземления; 7, 8) двигатели (тихоходный и высокоскоростной)

Рисунок 3.4 - Установка периодического действия

Данные установки предусматривают обработку материалов различной толщины, варьируя напряжение между электродами, величину зазора между электродом и поверхностью диэлектрика, количество коронирующих электродов, линейную скорость движения обрабатываемого материала (V), кратность обработки путем изменения количества оборотов. Приведенные параметры определяют степень воздействия коронного разряда на исследуемый диэлектрический материал, а именно удельную концентрацию носителей заряда на единице площади поверхности, и, следовательно, величину поверхностного заряда.

На основании проведенных исследований ПП и ПЭТФ пленок в процессе их коронирования было установлено [143] следующее:

1. В продуктах питания (пшеничном хлебе и сыре твердого сорта), упакованных в данные полимерные материалы, наблюдается замедление процессов микробиологической порчи (таблица 3.1).

Таблица 3.1 Интенстивность развития микроорганизмов

ПП			ПЭТФ		
Образцы	Обсеменение поверхности, % от общей площади		Образцы	Обсеменение поверхности, % от общей площади	
	ПГ Penicillium	БГКП E.coli		ПГ Penicillium	БГКП E.coli
контроль	82	87	контроль	100	100
при 10 м/мин	34	21	при 10 м/мин	46	31
при 30 м/мин	53	43	при 30 м/мин	75	55
при 55 м/мин	74	65	при 55 м/мин	91	84

Показано, что при увеличении поверхностной плотности электрических зарядов данный эффект усиливается.

2. Методом биотестирования водных вытяжек изучаемых материалов на тест-организмах установлено, что жизнедеятельность инфузорий

Tetrahymena pyriformis не снижается; следовательно, в водные вытяжки миграция вредных веществ не происходит, что гарантирует безопасность этих пленок и для пищевых продуктов.

3. При обработке ПП, ПЭТФ пленочных материалов коронным разрядом значения прочностных и барьерных свойств не ухудшаются по сравнению с соответствующими характеристиками необработанных образцов.

4. Рекомендованы технологические режимы обработки материалов коронным разрядом (при напряжении между электродами электрического тока 22÷24 кВ, силе тока 5 А на 1 м длины электрода, величине зазора между обрабатываемой поверхностью и электродом 1÷3 мм), позволяющие формировать стабильное электретное состояние, которое обеспечивает выраженный антимикробный эффект и биологическую безопасность упаковочных пленок: трехкратная обработка одним электродом при V до 15 м/мин непосредственно перед упаковыванием.

Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы в работе [152], в которой раскрыты эффект коронирования и предложены механизмы создания антимикробной упаковки за счет коронирования. Таким образом, на основании анализа полученных результатов исследования можно сделать вывод, что электретное состояние обеспечивает стабильные антимикробные свойства полимерных материалов разных классов. Установлена возможность создания активных по отношению к патогенным микроорганизмам и биологически безопасных полимерных пленочных материалов путем формирования в них электретного состояния в результате обработки коронным разрядом. Такие пленки вызывают замедление жизнедеятельности микроорганизмов, вызывающих порчу упакованных пищевых продуктов, и продлевают сроки их хранения.

В работе была проведена разработка и аудит целевых показателей технологического процесса коронирования полимерных материалов (договор № К-012-18 от 20.12.2018г. ООО «Мас проджект»). В результате было

установлено, что при проектировании предприятия капитальные затраты составят 46,57млн.руб., полная себестоимость – 325,18 млн. руб., срок окупаемости составил около 1 года.

Однако технологию коронирования полимерных материалов целесообразно использовать, как дополнительную стадию в технологии получения ПКМ от переработки исходных полимеров до формирования упаковки с последующим упаковыванием продукции. Это может внести дополнительный эффект для усиления антимикробных свойств и продления сроков годности готовой пищевой продукции в smart-упаковке.

3.2 Физическая модификация путем введения в полимер специальных добавок

Проведенные работы в МГУПП позволили осуществить разработку технологий получения упаковочных материалов с антимикробными свойствами следующими технологическими решениями:

- Технология получения упаковочных материалов при обработке поверхности пленок наночастицами серебра;
- Технология формирования на продуктах питания покрытий из латексных композиций с наночастицами серебра
- Технология получения ПКМ с ускоренным сроком разложения

3.2.1 Технология получения упаковочных материалов при обработке поверхности пленок наночастицами серебра

Далее проводили исследование полимерных материалов, содержащих на поверхности наносеребро, для создания упаковки с антимикробными свойствами.

Объектами исследования были выбраны: полимерные материалы (полипропиленовая пленка (ПП) ГОСТ 26996-86, полиэтиленовая пленка (ПЭ) ГОСТ 10354-82), антимикробные препараты (коллоидный раствор наноразмерных частиц серебра «Аргитос», ТУ 2499-002-17826000-2013

(размер 20 нм, концентрация серебра 1000 мг/л, стабилизатор пропиленгликоль), коллоидный раствор наноразмерных частиц серебра в органическом растворителе концентрат «AgБион-1», ТУ 9392-002-44471019-2006 (размер 5÷10 нм, концентрация серебра 3000 мг/л, стабилизатор ПАВ)).

После изучения фунгицидной активности диско-диффузионным методом выбранных антимикробных препаратов по отношению к плесневым грибам рода *Penicillium* для дальнейших исследований был выбран препарат «AgБион-1», поскольку он обладает ярко выраженной фунгицидной активностью по отношению к тест-культуре, зона ингибирования составила 3 мм.

Далее проводили исследования по влиянию наночастиц серебра в растворе, нанесенном на поверхность полимерных материалов, на технологические и эксплуатационные свойств пленок. Для этого перед нанесением наночастиц серебра поверхность материалов сначала обрабатывали 3 %-ным раствором перекиси водорода (ПВ). Наночастицы серебра наносили путём распыления антимикробного препарата на поверхность пленочных образцов. Расход раствора наночастиц составлял 5 мл/м^2.

В таблице 3.2 представлены результаты определения паропроницаемости образцов чистых полимеров и ПКМ.

Таблица 3.2. Паропроницаемость (Р) исследуемых образцов полимерных пленок и НС (на поверхности)

Композиция	Р, г/дм^2 за 24ч
ПП (контроль)	0,075±0,005
ПП+«AgБион-1»	0,075±0,003
ПП+ПВ+«AgБион-1»	0,075±0,003
ПЭНП (контроль)	0,031±0,003
ПЭНП+«AgБион-1»	0,030±0,002
ПЭНП+ПВ+«AgБион-1»	0,030±0,002

Из полученных результатов видно, что нанесение наночастиц серебра на поверхность пленочных образцов не влияет на их паропроницаемость.

Исследования сохранности скоропортящихся пищевых продуктов (батон Нарезной, ГОСТ 27344), упакованных в исследуемые ПКМ, показали следующее. Упаковку продукта проводили в пакеты, подготовленные Таким образом, что обработанный наночастицами серебра слой был внутренним и контактировал с пищевым продуктом. Герметизацию заполненных пакетов обеспечивали термоимпульсной сваркой.

Упакованный хлеб в обработанных (опыт) и необработанных (контроль) пленках хранили при температуре 23±2°С и относительной влажности 60%. В процессе хранения каждые 24 ч производили визуальный осмотр продукта, а также оценивали изменение массы.

При оценке внешнего вида продукта, упакованного в контрольные ПП и ПЭНП пленку, установлено, что образование видимых колоний микроорганизмов было отмечено на 4 сутки хранения, тогда как на продукте, упакованном в исследуемые пленки ПП с «AgБион-1» и ПЭНП с «AgБион-1», появление колоний наблюдалось на 5-е сутки, а на продукте, упакованном в пленки ПП с обработкой и «AgБион-1» и ПЭНПс обработкой и «AgБион-1», - на 8-е сутки хранения. Таким образом, получили, что обработка поверхности ПП и ПЭНП пленки раствором наночастиц серебра обеспечивает защиту продукта от поражения микроорганизмами. При этом отмечено, что материалы с наночастицами серебра, нанесенными без предварительной обработки поверхности полимерного материала 3 %-ным раствором перекиси водорода, проявили лучшие антимикробные свойства, чем пленки, предварительно обработанные 3 %-ным раствором перекиси водорода.

Таким образом, полимерные материалы, поверхность которых обработана раствором НС, увеличивают срок хранения выбранного продукта в 1,5-2 раза по микробиологическим показателям.

3.2.2 Технология формирования на продуктах питания покрытий из латексных композиций с наночастицами серебра

В МГУПП были проведены исследования по разработке технологии полукопченых и варено-копченых колбасных изделий с использованием латексных покрытий, модифицированных наночастицами серебра, для предотвращения микробиологической порчи и уменьшения потери массы готовых колбас в процессе хранения [144]. Объектами исследования служили: пленкообразующие дисперсные системы (латексы на основе сополимера винилацетата и винилверсатата Terracol SL-320B, Terracol S-320B (далее по тексту SL-320B и S-320B соответственно), дисперсия сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом ПВАМД ДПМС 5035В (далее по тексту ДПМС 5035В), латексы на основе сополимера винилацетата и винилверсатата П 74 и П 92, выработанные по специальной технологии, разработанное модифицированное покрытие «*LatSilver*»), модифицирующие антимикробные добавки (концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра в воде АgБион-2, дисперсии наночастиц серебра, стабилизированные гуммиарабиком AgG-1 и AgG-2, выработанные по специальной методике.

После изучения характеристик пленкообразующих основ, а также оценки антимикробных свойств коллоидных растворов наночастиц серебра были выбраны: дисперсия сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом марки ДПМС 5035В и коллоидный раствор наночастиц серебра Agбион – 2 (далее по тексту НЧС), предназначенный для поверхностной защиты полукопченых и варено-копченых колбас, для последующей разработки на их основе состава модифицированной латексной композиции.

Процесс получения модифицированной латексной композиции состоял из следующих этапов:

- смешение основного пленкообразующего сырья дисперсии сополимера винилацетата с дибутилмалеинатом с расчетным количеством воды для достижения содержания сухих веществ в полимерной дисперсии 35

%;

- добавление коллоидного раствора НЧС в соответствии с рецептурой и перемешивание до равномерного распределения модификатора по всему объему системы;

- настаивание модифицированной латексной композиции в течение 40-50 мин для удаления образовавшейся на поверхности пены, избегая при этом образования возможной тонкой пленки на поверхности;

- расфасовка, упаковка и хранение модифицированной композиции при температуре не ниже 5 °С в течение 6 мес. в соответствии с ТУ 2241-001-02068634-2015.

Модифицирующую добавку вводили в концентрациях 0,125; 0,250; 0,500; 0,750; 1,000%.

Окончание процесса формирования покрытия определяли визуально по образованию на поверхности колбасной оболочки прозрачной, нелипкой пленки (рисунок 3.5).

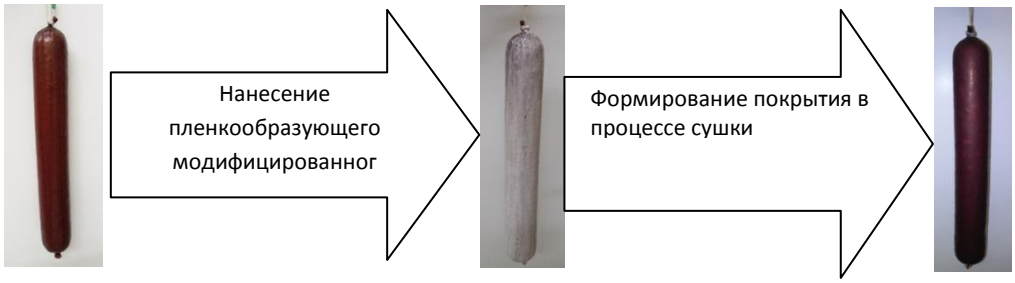


Рисунок 3.5 - Формирование модифицированного покрытия на поверхности оболочки варено-копченых колбас на примере колбасы «Московская»

На основании проведенных физико-химических, микробиологических и органолептических исследований полукопченых колбас в процессе хранения в течение 30 суток, было установлено, что контрольные образцы теряли свои потребительские свойства на 20 сутки хранения. Согласно ГОСТ 31785-2012 срок годности полукопченых колбас при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % составляет 15 суток, с учетом

коэффициента резерва. Исследования колбас, выработанных с нанесением на поверхность колбасных оболочек защитного модифицированного латексного покрытия, выявили, что ухудшение показателей качества колбас протекает медленнее, чем в контрольных. На 30 сутки хранения полукопченые колбасы имели удовлетворительные показатели качества, при увеличении срока хранения колбасы не соответствовали предъявляемым требованиям. Таким образом, срок годности полукопченых колбас в модифицированном латексном покрытии составляет 30 суток, с учетом коэффициента резерва (к=1,3) срок годности составляет 23 суток при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 %. Использование покрытия в технологии производства полукопченых колбас позволяет увеличить срок годности готовой продукции с 15 до 23 суток (то есть в 1,5 раза).

Исследования микробиологических, физико-химических и органолептических показателей варено-копченых колбас позволяют судить о том, что ухудшение потребительских свойств контрольных образцов наблюдалось на 40 сутки хранения. В соответствии ГОСТ Р 55455-2013 срок годности варено-копченых колбас при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 % составляет 30 суток, с учетом коэффициента резерва. Варено-копченые колбасы, хранимые в модифицированном латексном покрытии, удовлетворяли требованиям качества и безопасности готовой продукции в течение 50 суток хранения, превышение времени хранения приводило к ухудшению потребительских показателей. Таким образом, срок годности варено-копченых колбас в модифицированном латексном покрытии составляет 50 суток, с учетом коэффициента резерва (к=1,2) срок годности составляет 41 сутки при температуре от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 %. Использование покрытия в технологии производства варено-копченых колбас, позволяет увеличить срок годности готовой продукции с 30 до 41 суток (то есть в 1,3 раза).

Таким образом, разработана технология получения ПКМ с

последующим нанесением модифицированного латексного покрытия на поверхность полукопченых и варено-копченых колбас. Нанесение покрытия на поверхность сформированных в оболочках колбас осуществляется в завершении процесса сушки путем их однократного погружения в модифицированную латексную композицию. Формирование покрытий происходит в камере сушки в течение 80-120 мин. при температуре 12-16 °С, относительной влажности воздуха 75-78 % и скорости движения воздуха 0,05-0,1 м/с.

Исследованы органолептические, микробиологические, физико-химические свойства готовых полукопченых и варено-копченых колбас, выработанных с применением модифицированного латексного покрытия, и установлено [144], что готовые изделия соответствуют предъявляемым требованиям качества и безопасности.

В процессе хранения полукопченых колбас потери массы контрольных образцов составляли 21,7 %, а опытных - 15,07 %, следовательно, применение в технологии производства полукопченых колбас модифицированного латексного покрытия уменьшает потери массы продукта примерно в 0,6 раз; а потери массы варено-копченых колбас в процессе хранения составляли для контрольных образцов - 23,45 %, а опытных - 19,82 %. Таким образом, применение в технологии производства варено-копченых колбас модифицированного латексного покрытия уменьшает потери массы продукта примерно в 0,8 раз.

Использование модифицированного покрытия в производстве полукопченых и варено-копченых колбас приводит к увеличению срока годности полукопченых колбас с 15 до 23 суток, варено-копченых с 30 до 41 суток при условии их хранения от 0 до +6 °С и относительной влажности воздуха 75-78 %.

3.2.3 Технология получения ПКМ с ускоренным сроком разложения

Создание биоразлагаемых полимерных материалов предполагает под собой введение в них специальных добавок, ускоряющих разрушение макромолекул полимера. Для этого используются полисахариды, а их содержание в готовом полимере может достигать 60%.

У биоразлагаемых полимерных материалов есть множество очевидных преимуществ. Они производятся из восполняемого растительного сырья, что в свою очередь позволяет сохранить невоспроизводимые ресурсы. Активное использование растительного сырья открывает все больше и больше возможностей для роста сельскохозяйственной отрасли. Так же такие материалы обладают низкими барьерными свойствами для кислорода и водяного пара; полной разрушаемостью в природных условиях и высокой стойкость к разложению в обычных условиях.

При введении в исходный синтетический полимер веществ растительного происхождения обычно используют следующее исходное сырье: картофель; свекла; кукуруза; тапиока; зерновые и бобовые культуры; целлюлоза. Зачастую в качестве добавки используется крахмал. В качестве полимерной матрицы наиболее применим состав СЭВА.

На сегодняшний день создание биоразлагаемых полимерных материалов является одним из самых перспективных направлений в области утилизации полимерных отходов. Это связано с их способностью к полному разложению в условиях окружающей среды, что заметно облегчает переработку оных.

Создать биодеградируемый полимер на основе синтетических полимеров можно с помощью следующих добавок.

- ускоряющие процессы фотоокислительной деструкции;
- ускоряющие процессы окислительной деструкции;
- ускоряющих разложение композиции под действием микроорганизмов.

На основании анализа литературных данных в работе в качестве объектов исследования были выбраны добавки на основе комплекса железа и марганца, поликапралактон, добавка в виде крахмала, материалы содержащие отходы АПК.

Проведенные исследования, при создании полиэтиленовых композиций, содержащих в своей основе в качестве наполнителя все перечисленные отходы, показали, что наполнитель в виде отходов АПК достаточно плохо распределялся в полимерной матрице, а именно, происходит агломерация наполнителя, что снижает производительность экструдера и приводит к резкому снижению деформационно-прочностных свойств материалов. В связи с этим, в работе использовали бентонит, как модификатор для диспергирования наполнителя в полимерной матрице, в количестве 2%. Введение бентонита в полимерные композиции позволило увеличить деформационно-прочностные характеристики полимерных композиций в 2 раза по сравнению с композициями без бентонита [149].

В работе была проведена разработка и аудит целевых показателей технологического процесса введение наполнителя в полимерные пленки (договор № К-013-18 от 20.12.2018г. ООО «Мас проджект»). В результате было установлено, что при проектировании предприятия по выпуску биоразлагаемых материалов на основе отходов АПК капитальные затраты составят 23,2 млн. руб, себестоимость 1т продукции 57,6 тыс руб., срок окупаемости предприятия 1,56 года, что является положительным критерием по рентабельности предприятия.

На основании проведенных исследований следует отметить следующее;

1. На сегодняшний день производство биоразлагаемых полимерных материалов актуально в связи с тем, что объем производство полимеров постоянно растет, также как и потребность в их утилизации.

2. В ходе исследования было установлено, что отходы АПК являются крайне эффективной биоразлагающей добавкой. При исследовании методом

компостирования в течение определенного времени все образцы продемонстрировали высокую степень разрушения. Для создания ПКМ УБ целесообразно использовать нетолько наполнители природного происхождения: отходы АПК, крахмал, это снизит себестоимость готового продукта – гранулята ПКМ, но и полимеры, ускоряющие процесс биоразложения, например, полимолочная кислота, поликапролактон или полиамид.

3.3 Технология акустической обработки расплавов и растворов полимеров для получения ПКМ

Технологические решения по акустической обработке растворов и расплавов полимеров для получения ПКМ можно систематизировать следующим образом:

- Технология акустичесокй обработки растворов ПКМ;
- Технология получения ПКМ при УЗ обработке их расплавов.

3.3.1 Технология акустичесокй обработки растворов ПКМ

В МГУПП было изучано акустическое воздействие на латексные системы, с целью получения ПКМ с улучшенным комплексом свойств.

В качестве объектов исследования был использован латекс марки ДПМ 5035В, ТУ 2241–011–47923137–2003, модифицирующей добавкой выступал концентрат коллоидного раствора наноразмерных частиц серебра.

На первом этапе работы была подготовлена система с содержанием сухих веществ 40%, так как такая систем по внешнему виду и вязкости является оптимальной для проведения данной работы. При этом плёнка образуется равномерно, не образуется комков, стёков и других дефектов. Эта система была разделена на две части, одну из которых подвергли акустическому воздействию (Опыт), а другую часть изучали в исходном состоянии (Контроль).

Обработка звуком проводилась при частоте 17000 Гц в течение 30 минут. Обработку звуком проводили на установке, изображенной на рисунке 3.6. В качестве источника звуковых колебаний использовали звуковой генератор ГНЧШ-1.

Принцип работы: обрабатываемый продукт помещается на штатив над ГНЧШ-1 (1) и включается звуковой генератор. Генератор позволяет регулировать мощность звукового сигнала и изменять частоту звуковых колебаний в интервале 20÷20000 Гц. При необходимости обрабатывать продукт (объект) с двух сторон (снизу и сверху), включается дополнительно колонка динамиком (2), которая позволяет регулировать мощность выходного сигнала, и работает с той же частотой, что и динамик генератора ГНЧШ–1.

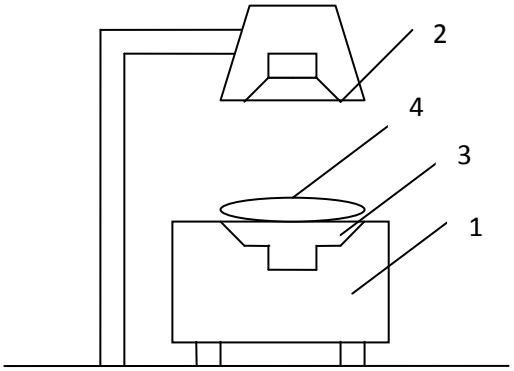


Рисунок 3.6 - Схема установки по акустической обработке:

1 – генератор звука, 2 – колонка с динамиком, 3 – динамик генератора, 4 – образец

Пленки, полученные из обработанного латекса, менее прочные и имеют меньшее относительное удлинение при разрыве. Это может быть результатом частичного разрушения адсорбционного слоя при обработке латекса звуком. Вследствие чего произошла коагуляция частиц латекса и образование агрегатов в системе, в дальнейшем пленка образовалась с более неоднородной структурой, чем у контрольного образца, с большим количеством дефектов. Тем не менее, прочность и относительное удлинение

при разрыве пленок, полученных из обработанного латекса, достаточны для использования данной системы в качестве покрытия на продукты.

В результтве проведенных исследований установлено следующее:

- акустическая обработка латекса снижает вязкость системы. В результате звукового воздействия происходит частичное разрушение адсорбционных слоев латексных глобул, что приводит к их агрегации, которая сопровождается уменьшением их суммарной поверхности. Система при этом становится более разреженной.

- после акустической обработки набухание пленок увеличивается, все образцы выходят на равновесие в течение 30 минут; краевой угол смачивания латексных пленок уменьшается, что свидетельствует об увеличении гидрофильности поверхности пленок; значение паропроницаемости не изменяется и составляет 110 г/м^2 за 24 ч; значения предельных деформационно-прочностных характеристик – разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве – уменьшаются, тем не менее, данные величины остаются достаточными для использования данной системы в качестве покрытия на продукты.

- модификация латекса наночастицами серебра приводит к изменению различных показателей: увеличению вязкости системы, что может быть связано с добавлением эмульгатора, содержащегося в коллоидном растворе наночастиц серебра, увеличению паропроницаемости пленок, уменьшению краевого угла смачивания, соответственно к увеличению гидрофильности поверхности пленок, а также к увеличению прочности пленок.

- акустическая обработка латекса, модифицированного наночастицами серебра, уменьшает вязкость системы на 16-18 %. Угол смачивания пленок, полученных из обработанной системы, на верхней стороне увеличивается, на нижней уменьшается, что обусловлено влиянием эмульгатора, который вытесняется с поверхности раздела фаз в наружный слой. Значение паропроницаемости пленок не изменяется и составляет 120 г/м^2 за 24 ч;

значительных изменений предельных деформационно-прочностных характеристик после звуковой обработки системы не происходит.

- в результате акустического воздействия на модифицированную латексную систему в ней происходят структурные изменения. Система становится более разреженной.

- акустическое воздействие приводит к перераспределению наночастиц серебра в системе: некоторое количество наночастиц серебра располагается между глобулами латекса, а остальная часть располагается на поверхности микросфер полимера.

- использование предельно малых доз физических сил колебательной природы для регулирования жизнедеятельности биологических систем является перспективным научным подходом к разработке инновационных технологий переработки пищевого сырья. Это позволит ускорить основные технологические этапы производства, повысить качество продукции при низких материальных и энергетических затратах. Принцип комбинированного действия ферментных препаратов и низкоинтенсивных физических факторов может быть использован в пищевой биотехнологии для получения новых продуктов питания различного назначения. Результаты исследований отражены в работе [153].

В работе была проведена разработка и аудит целевых показателей технологического процесса введение наполнителя при акустической обработке (договор № К-014-18 от 20.12.2018г. ООО «Мас проджект»). В результате было установлено, что при проектировании предприятия на 1 т готового белкового продукта расходуется 20 000 мл покрытия, использование покрытие позволяет сократить усушку продукта с 22% до 12%. Экономия от внедрения технологии покрытия составляет 19 228,5 руб./т. продукции, что при среднем объеме производства мясоперерабатывающей промышленности 960 т/год составит 18, 459 млн. руб.

Таким образом, можно отметить, что данная технология может быть эффективной для упаковки белковой продукции с оболочкой для продления срока годности.

3.2.2 Технология получения ПКМ при ультразвуковой обработке их расплавов

Технология получения ПКМ при обработке УЗ их расплавов сводится к установке УЗ виброприставки на экструдер Таким образом, чтобы УЗ колебания передаваемые от УЗ установки воздействовали на расплавы ПКМ. Данная технология апробирована в МГУПП на полимерах различной химической природы: ПЭ, ПП, ПА, ПЭТФ, смесях ПЭ-ПА, ПП-ПЭТФ, а также ПКМ на основе добавок синтетического (кремнийорганических жидкостей) и природного происходжения (отходы АПК), что отражено в работах [145-147].

На основании проведенной работы было установлено:

1. Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, вискозиметрии, деформационно-прочностными методами исследовано влияние ультразвуковой обработки расплавов (ПЭ, ПП, ПА, ПЭТФ); показано изменение свойств полимеров – уменьшение вязкости, степени кристалличности, разрушающего напряжения, увеличение относительного удлинения при разрыве. Установлено, что данные процессы свзаны с влиянием УЗ на расплавы полимеров и могут быть объяснены воздействием механо-термоокислительной деструкций полимеров, что свидетельствует об увеличении содержания кислородсодержащих групп, уменьшением молекулярной массы полимеров.

2. Выявлено, что ультразвуковая обработка расплавов полимеров и их смесей позволяет регулировать в широких пределах деформационно-прочностные свойства материалов по сравнению с композициями,

полученными без обработки. Это открывает возможность эффективного ультразвукового процесса переработки полимеров.

3. Установлено, что ультразвуковая обработка расплавов композиций из полиэтилена и биоразлагаемых наполнителей на основе отходов агропромышленного комплекса уменьшает период биоразложения материала в два раза по сравнению с неактивированными. Показано, что эффект механохимической активации полиолефина связан с образованием кислородсодержащих функциональных групп, что повышает сорбционную способность и влагоемкость материала.

Расчеты эффективности проектируемого преприятия с технологическим процессом ультразвуковой обработки расплава полимеров (договор № К-015-18 от 20.12.2018г. ООО «Мас проджект») показали, что при капитальных затратах 66,78 млн. руб., полной себестоимости на единицу продукции 87,1руб. срок окупаемости составит 1,6 года. Это доказывает, что преприятие с технологией ультразвуковой обработки является эффективным и рентабельным.

Выводы к разделу 3

На основании проведенных исследований были выявлены варианты возможных технических (технологических) решений для технологии получения ПКМ для увеличения технологических и эксплуатационных характеристик сырья и готовой продукции, выбор оптимального варианта, что соответствует пункту 2.1 Технического задания и пункту 1.3 План-графика.

Создание технологии ультразвуковой обработки расплавов полимеров является перспективной технологии, особенно с точки зрения получения новых ПКМ. Действие УЗ на расплавы ПКМ на основе ПЭ, содержащих в качестве наполнителей органические продукты (например, отходы АПК), позволит получать композиции с улушенными физико-механическоми свойствами, что на сегодняшний день является важным аспектом многих направлений исследований в области создания полимерных материалов с регулируемым сроком службы, а также в вопросах интенсификации процессов биоразложения упаковочных материалов и изделий бытового назначения.

Для создания ПКМ УБ целесообразно использовать наполнители природного происхождения: отходы АПК, крахмал, это снизит себестоимость готового продукта – гранулята ПКМ. Также целесообразно использовать в работе полимеры, ускоряющие процесс биоразложения, например, полимолочная кислота, поликапролактон, полиамид.

Для получения ПКМ АД целесообразно использовать наночастицы серебра, а также наполнители природного происхождения – бетулин, что позволит сформировать перечень ПКМ для различных типов пищевой продукции.

Результаты проведенных исследований по изучению влияния ультразвука на физико-химические свойства и структуру полимеров при их переработке показали эффективность этого способа комплексной модификации с целью создания оптимальной структуры ПКМ, размера и

распределения частиц дисперсных фаз, образования сополимерных продуктов, позволяющих получать материалы с улучшенным комплексом свойств.

На основании проведенных исследований были опубликовано 2 статьи в журналах, индексируемых в базах банных WEB of Science.

4 Разработка и изготовление лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава ПКМ

Для разработки технологии получения новых ПКМ для создания smart-упаковки, обеспечивающих пролонгацию сроков хранения и безопасности пищевой продукции и экологии необходимым является провести модификацию стандартного экструзионного процесса ультразвуком для реализации новых технологических процессов. Для реализации поставленной цели необходимо разработать и изготовить лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава.

На первом этапе работы была проведена разработка установка - лабораторный экструдер с обработкой расплава, предназначенная для получения ПКМ в процессе экструзии. Проведенные предварительные исследования по изучению влияния ультразвука показали высокую эффективность данного процесса. Было установлено, что создание лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава сводится к совмещению экструдера с узлом ультразвуковой обработки в области формующего инструмента.

Далее было проведено описание и обоснование выбранной конструкции с указанием, какие части заимствованы из ранее разработанных изделий, определены технические характеристики, проведены расчеты, подтверждающие работоспособность и надежность конструкции, что отражено в пояснительной записке (ПЗ) «Лабораторный экструдер с ультразвуковой обработке расплава». Для разработки лабораторного экструдера разработана эскизно-конструкторская документация, включающая чертеж общего вида, пояснительную записку, ведомость технического проекта, ведомость эскизного проекта. В ПЗ также приведено описание организации работ с применением разрабатываемого изделия и расчеты технико-экономических показателей разрабатываемого объекта. На основании проведенного технико-экономического исследования отмечается эффективность технологии ультразвуковой обработки расплава полимеров.

При изготовлении лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава использовали следующие заимствованные из ранее разработанных изделий: экструдер с барьерным шнеком; узел ультразвуковой обработки расплава. Изготовление лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава осуществлялось при совмещении экструдера с барьерным шнеком и узла ультразвуковой обработки расплава в области формующего инструмента (экструзионная головка), что подтверждается актом изготовления лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава.

По разработанной Программе и методикам испытаний проведены испытания изготовленного лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава, что подтверждается протоколом испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава.

Выводы к разделу 4

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- Разработана эскизно-конструкторская документация на лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава.
- Изготовлен лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава.
- Подготовлен акт изготовления лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава.
- Подготовлен протокол испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава

Проведенные работы позволили получить уникальную научную установку, которая не имеет аналогов на мировом и российском рынке и на следующих этапах работы в рамках данного Соглашения пройдет процедуру регистрации.

5 Разработка программы и методик испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава, проведение испытаний

При разработке лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава были определены основные технические характеристики данного объекта. В соответствии с ТЗ данного соглашения установлены основные требования для лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава, указанные в таблице 5.1.

Таблица 5.1 Основные требования к лабораторному экструдеру с ультразвуковой обработкой расплава

№ п/п	Вид испытаний (проверок)	Ед. изм.	Номинальное значение
1	2	3	4
1	Производительность	кг/ч	Не менее 0,5
2	Диаметр шнека	мм	12- 16
3	Длина шнека	мм	300 -400
4	Частота ультразвуковой установки	кГц	20-100
5	Мощность ультразвуковой установки	Вт	200-2000

На основании этого была разработана Программа и методики испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава, что отражено в эскизно-конструкторской документации на лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава.

По разработанной Программе и методикам испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава проведены испытания изготовленного лабораторного экструдера. Проведено соответствие основных показателей, указанных в Программе и методиках испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава, и

показателей, полученных при испытаниях объекта. Установлено соответствие показателей разработанного и изготовленного лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава, что отражено а Протоколе испытаний.

Выводы к разделу 5

На основании проведенной работы можно сделать следующие выводы:

Разработана Программа и методики испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава.

Проведены испытания изготовленного лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава по разработанной Программе и методикам испытаний

Проведен анализ показателей на соответствие лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава по показателям, приведенным в Программе и методикам испытаний

Подготовлен протокол испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава

6 Приобретение сырья, материалов, оборудования, прочих услуг

Для выполнения первого этапа работ в рамках соглашения от 26 ноября 2018 г. № 075-02-2018-201 была запланирована закупка следующих сырья, материалов, оборудования:

- Компрессор JUN-AIR 3-4
- Весы аналитические
- Эксикатор без крана
- Эксикатор с краном
- Сушильный шкаф с температурой от 23 до 300 град.
- Лабораторный экструдер
- Узел ультразвуковой обработки расплава полимерных композиций, мощность УЗ установки – 300-400 Вт
- Испытательные камеры «Тепло-Холод» серийного производства, КТХ-60
- Компактный термопластавтомат категории «Малыш», мощность 380 Вт
- Аппарат ПТР-ЛАБ-02 для определения показателя текучести расплава термопластов
- Лабораторный стол-тумба
- Лабораторный шкаф для приборов
- Лабораторный шкаф для реактивов
- Лабораторный шкаф для посуды
- Лабораторные тумбы
- Стулья
- Стеллаж
- Мойка
- Полимерное сырье
- Интерактивная доска

- Компьютеры
- Принтер
- Проектор
- Ноутбук Lenovo Idea Pad 120 S
- МФУ

В результате финансирования, приходящегося на декабрь 2018г., проведение конкурсных процедур в 2018 г. на приобретение оборудования от стадии размещения извещения до стадии заключения контакта не представлялось возможным в соответствии с требованиями ФЗ-44 и ФЗ-223. В связи с чем, дата заключения контракта перешла на 2019 г. Одновременно с этим сообщаем, что протокол подведения итогов электронного аукциона был размещен в Единой информационной системе (ЕИС) 28.12.2018 г., что является фактом принятых денежных обязательств.

Однако для реализации следующих работ: разработка и исследование вариантов возможных технических (технологических) решений для технологии получения ПКМ для увеличения технологических и эксплуатационных характеристик сырья и готовой продукции, выбор оптимального варианта; исследование влияния ультразвука на расплавы ПКМ различной химической природы; установление зависимости влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологические характеристики использовали собственные материалы, находящиеся на складе Университета. В связи с этим со склада университета было взято сырье для выполнения работ. После закупки запланированного сырья, оно будет возвращено на склад университета.

7 Исследование влияния ультразвука на расплавы ПКМ различной химической природы

Для выявления основных закономерностей влияния ультразвука (УЗ) на расплавы полимеров на первом этапе работы необходимо было провести исследования модельных систем – исходных полимеров: полиэтилен высокого давления (ПЭ), полипропилен (ПП), полиамид–6 (ПА), полиэтилентерефталат (ПЭТФ).

На первом этапе работы необходимо было изучить влияние ультразвука на полимеры от количества циклов переработки. Для этого такие полимеры как ПЭ, ПП, ПА подвергали многократной переработке на лабораторной экструзионной установке с использованием ультразвуковой виброприставки и без нее. Далее проводили исследования влияния ультразвука на расплавы полимерных композиций, содержащих углеродные нанотрубки, наночастицы серебра и природный наполнитель на основе отходов агропромышленного комплекса, а также ПЭТФ с кремнийорганическими жидкостями.

7.1 Объекты исследования и их характеристики

Исходными полимерами были выбраны полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки Казпэлен 15813-20 (ГОСТ 16337-77), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 273-83 (ГОСТ 16338-85), полипропилен (ПП) марки Каплен ПП-01003 (ГОСТ 26996-86), поскольку они являются многотоннажными, из них производят широкий ассортимент изделий, в том числе упаковочных. На их основе были получены образцы из чистых полимеров и их композиций с модифицирующими наполнителями различной химической природы.

В качестве наполнителей использовали открытые одностенные углеродные нанотрубки (УНТ) марки CNT NTP 8022 Shenzhen Nanotach Port Co., Ltd. (степень чистоты ~85 %, содержание углерода ~90 %, внешний средний диаметр 1-2 нм), серебряный порошок для приготовления пасты

(НС) 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». Углеродные нанотрубки, являясь универсальным модификатором, способны улучшить механические, барьерные свойства, электро- и теплопроводность полимерных материалов и композитов. Бактерицидное и фунгицидное действие наночастиц серебра дает возможность создать упаковочные материалы, позволяющие увеличить срок хранения продуктов питания. Воск необходим как связующий материал для равномерного распределения компонентов в смесях.

Для создания биоразлагаемых ПКМ были использованы следующие наполнители:

- отходы агропромышленного комплекса рисовая лузга с размером частиц 200±20 мкм, какаовелла с размером частиц 150±10 мкм, свекловичный жом с размером частиц 150±10 мкм.

В качестве антимикробных препаратов были выбраны: коллоидный раствор наноразмерных частиц серебра «Аргитос», ТУ 2499-002-17826000-2013, «Синтек Нано» (размер 20 нм, концентрация серебра 1000 мг/л, стабилизатор пропиленгликоль); коллоидный раствор наноразмерных частиц серебра в органическом растворителе концентрат «AgБион-1», ТУ 9392-002-44471019-2006, концерн «Наноиндустрия», Институт нанотехнологий МФК (размер 5÷10 нм, концентрация серебра 3000 мг/л, стабилизатор ПАВ).

Некоторые характеристики объектов исследования представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1 Характеристики объектов исследования

Параметр, ед. изм.	ПЭНП	ПЭВП	ПП
Средняя молекулярная масса	78600	89000	123000
Температура плавления, $T_{пл}$, °С	105÷108	125÷130	165÷170
Плотность, ρ, г/см^3	0,919÷ 0,925	0,950÷ 0,955	0,890÷ 0,910

Продолжение таблицы 7.1

Показатель текучести расплава, г/10 мин	2	0,40÷ 0,65	0,5
Относительное удлинение при разрыве, $\varepsilon_р$, %	600	700	400
Разрушающее напряжение при растяжении, $\sigma_р$, МПа	11÷15	28÷35	31÷63

7.2 Технология получения образцов ПКМ

Образцы полимерных композиционных материалов были получены в лаборатории композитных материалов ФГБОУ ВО «МГУПП».

На первом этапе получали композиции с модифицирующими наполнителями. Составы композиций:

1. ПКМ на основе полимера и наночастиц серебра в интервале концентрации от 0,1 до 0, 27 масс. %.
2. ПКМ на основе полимера и углеродных нанотрубок в интервале концентрации от 0,1 до 0, 6 масс. %
3. ПКМ на основе полимера и природного наполнителя (рисовая лузга, свекловичный жом, какаовелла) в интервале концентрации от 10 до 40 масс. %

Следующим этапом было изготовление образцов стренг и пленочных материалов из чистых полимеров и полученных композиций на основе ПЭНП, ПЭВП и ПП.

С этой целью была создана уникальная лабораторная экструзионная установка. Для исследования влияния ультразвуковой обработки на свойства ПКМ образцы получали с использованием ультразвуковой виброприставки (УЗВ) и без нее. УЗВ была установлена на формующий инструмент – экструзионную головку. Лабораторная установка представлена на рисунке 7.1.

Технологические параметры экструдера: тип – одношнековый, диаметр шнека – 16 мм, соотношение длины шнека к его диаметру – 25, тип шнека – барьерный. Исходное сырье в виде гранул, а затем взвешенные навески подаются в бункер. Перед загрузкой образца в экструдер их дополнительно измельчали для лучшего распределения в расплаве.

Нами был проведен расчет объема рабочей кюветы, в которой проводилась обработка полимера, и было установлено, что ее объем равен 4800 мм^3. Расчеты других емкостей, в которых осуществлялась обработка ультразвуком полимеров, показал, что все представленные установки имеют объем кювет не менее 1000мм^3. Для увеличения интенсивности обработки ультразвуком при сохранении частоты 20кГц, целесообразно уменьшить объем кюветы, для осуществления более полного процесса ультразвукового воздействия на полимер и смеси полимеров.

В связи с этим, воздействие ультразвука на расплавы полимеров осуществляли в экструзионной головке экструдера с размерами ячейки 1см х 1см х 0,3 см. Ширина зазора в месте воздействия ультразвука на расплавы полимеров и композиций составляет 3 мм. Мощность генератора 300Вт. Интенсивность воздействия ультразвука на расплавы полимеров составила 800 Вт/см^3.

Рисунок 7.1 - Лабораторная экструзионная установка для модификации ультразвуковой вибропристаквой

Обработка расплава полимеров проводилась с частотой колебаний – 22 КГц. Схема ультразвуковой вибропристаквки представлена на рисунке 7.2.

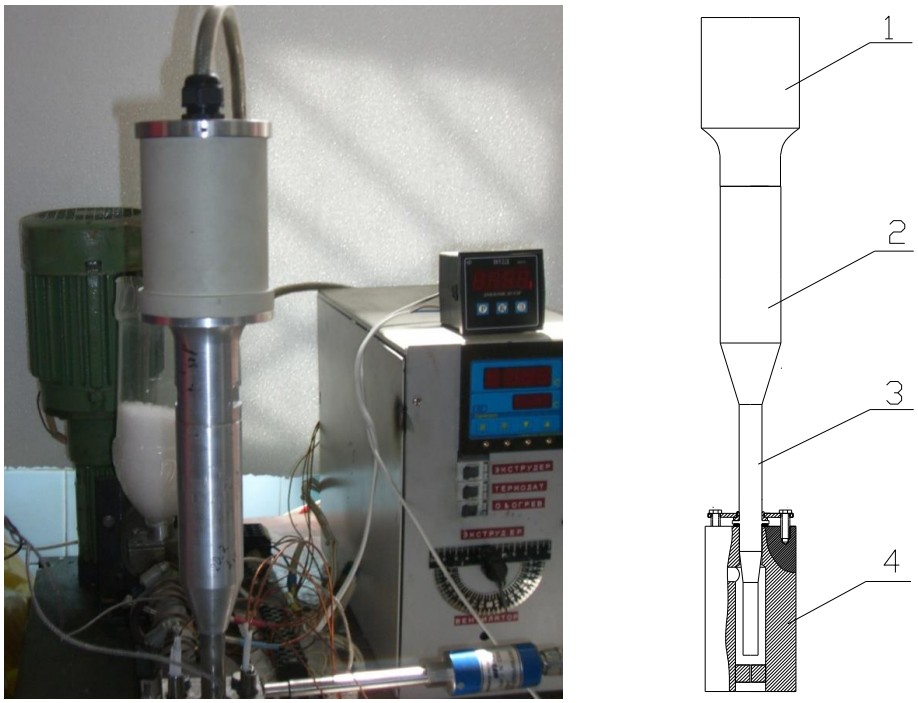


Рисунок 7.2 - Схема ультразвуковой вибропристаквки:

1 – преобразователь электрических колебаний, 2 – волноводная система, концентрирующая ультразвуковые колебания, 3 – инструмент для ввода ультразвуковых колебаний, 4 – формующая головка.

Поступающие из бункера гранулы заполняют межвитковое пространство шнека, уплотняются и сжимаются. Продвижение гранул осуществляется вследствие разности значений силы трения полимера о внутреннюю поверхность корпуса цилиндра и о поверхность шнека. Плавление материала происходит за счет внешних нагревателей и диссипации энергии при трении гранул. Далее расплав попадает в зону дозирования. Расплав выдавливается через фильтр в формующую головку, где и происходит воздействие ультразвука на расплавы полимеров. Образцы получали при величине зазора, образуемого между источником воздействия ультразвука на расплавы полимеров и ПКМ, равной 3 мм. Воздействие ультразвука на расплавы полимеров осуществляли в экструзионной головке экструдера с размерами ячейки 1 см×1 см×0,3 см. Мощность генератора 300 Вт. Интенсивность воздействия ультразвука на расплавы полимеров составила 800 Вт/см^3. Использовали два типа экструзионных головок: стренговую и плоскощелевую.

Экспериментальные образцы на основе ПЭ, ПП, ПА (таблица 7.2) были получены на данной установке с применением ультразвука. В качестве контрольных образцов использовали полимеры тех же марок, полученные на этой же лабораторной экструзинной установке, но без воздействия ультразвука. Температурные режимы переработки полимеров и смесей в экструдере по зонам представлены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 Температурные режимы переработки полимеров и смесей

Полимерная композиция	Температурный режим переработки в экструдере по зонам, ^{o}C			
	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона
ПЭ	115	130	140	140
ПП	200	210	220	230
ПА	190	220	230	240

Примечание: частота оборотов шнека экструдера – 90 об/мин. 4 зона – экструзионная стренговая головка

Время нахождения расплава полимеров в области обработки УЗ составляло в среднем 3 секунды.

Технологические режимы переработки полимерных композиций в экструдере по зонам представлены в таблицах 7.3-7.5.

Таблица 7.3 Технологические режимы переработки полимерных композиций на основе ПЭНП и УНТ в экструдере

Температура по зонам, Т, С°				Частота вращения, N, об/мин	Частота ультразвуковых колебаний, А, кГц
1	2	3	4		
120	190	190	205	90	22,3

Таблица 7.4 Технологические режимы переработки полимерных композиций на основе ПЭНП и НС в экструдере

Температура по зонам, Т, С°				Частота вращения, N, об/мин	Частота ультразвуковых колебаний, А, кГц
1	2	3	4		
120	180	190	200	90	22,3

Таблица 7.5 Температурные режимы переработки полимеров и смесей

Полиэтиленовые композиции, содержащие отходы АПК	Температурный режим переработки в экструдере по зонам, ^{o}C			
	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона
5 – 20% наполнителя	100	120	140	150
21–40% наполнителя	100	120	130	140

Примечание: частота оборотов шнека экструдера – 90 об/мин. 4 зона – экструзионная стренговая головка.

Для получения стренг из чистых полимеров и ПКМ использовали стренговую экструзионную головку, в этом случае были изготовлены образцы длиной 20±2 см. Для получения пленочных материалов

использовали плоскощелевую экструзионную головку. Для того, чтобы не оставалось включений наполнителей, после получения каждой серии образцов экструдер промывали чистым полимером.

Дополнительно проводили исследования по влиянию наночастиц серебра в растворе, нанесенные на поверхность полимерных материалов, на технологические и эксплуатационные свойств пленок. Для этого перед нанесением наночастиц серебра поверхность материалов сначала обрабатывали 3 %-ным раствором перекиси водорода. Наночастицы серебра наносили путём распыления антимикробного препарата на поверхность пленочных образцов. Расход раствора наночастиц составлял 5 мл/м^2.

7.3 Методы исследования образцов ПКМ

7.3.1 Изучение реологических характеристик ПКМ

Оценку реологических свойств образцов полимерных материалов проводили с использованием метода капиллярной вискозиметрии по ГОСТ 11645–86 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава полимеров». Для проведения эксперимента применяли экструзионный пластомер типа ИИРТ (рисунок 7.3), измерительный узел которого состоит из экструзионной камеры, поршня, капилляра и дополнительного груза.

Показатель текучести расплава (ПТР, г/10 мин):

$$\text{ПТР} = 600\, m_s/t,$$

где m_s – масса прутка, г.,

t – промежуток времени между последовательными срезаниями прутков, с.

Для проведения данного эксперимента использовали капилляр с внутренним диаметром 2,095 мм, нагрузка составляла 2,016 кг, температура – (190±5) °С.

Рисунок 7.3 - Экструзионный пластомер

7.3.2 Определение физико-механических свойств ПКМ

Определение физико-механических свойств ПКМ проводилось в соответствии с ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Определяли разрушающее напряжение и деформацию при разрыве. Испытания образцов проводили на разрывной машине марки РМ-50 (рисунок 7.4), позволяющей определить нагрузку с точностью до 0,1% с записью кривых растяжения на самопишущем устройстве.

Рисунок 7.4 - Разрывная машина РМ-50

Исследуемые образцы, изготовленные из чистых полимеров и композиций, – прутки с гладкой ровной поверхностью, без вздутий, сколов, трещин и других видимых дефектов – толщиной (диаметром) от 2 до 4 мм, длиной 80 мм, что допускается для научно-исследовательских работ. Растяжение образцов стренг проводили при комнатной температуре и скорости деформирования – 100 мм/мин, предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки при прямом ходе не превышал ±1% измеряемой нагрузки (биоразлагаемые – диаметр 100 мм, длина 100 мм, 50 мм/мин)

Исследуемые образцы, изготовленные из чистых полимеров и композиций, – пленочные материалы размером (10±0,2)×150 мм^2 с ровными, гладкими краями без зазубрин и других видимых дефектов. Зажимная длина – 100 мм. Растяжение образцов пленок проводили при температуре воздуха 23±2 °С и относительной влажности воздуха 50±5 %. Скорость деформирования – 100 мм/мин. Предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки при прямом ходе не превышал ±1% измеряемой нагрузки.

При обработке кривых растяжения определяли разрушающее напряжение, относительное удлинение при разрыве и предел текучести. Результаты фиксировались в виде графических зависимостей прочности от относительного удлинения при разрыве:

$$\sigma = f(\varepsilon),$$

где σ – прочность, Мпа (Н/мм^2),

ε – относительное удлинение при разрыве, %.

$$\sigma = F_{max} / A_0,$$

где F_{max} – максимальная нагрузка при растяжении, Н,

A_0 – начальное поперечное сечение образца, мм^2.

$A_0 = \pi r^2$, где r – радиус образца, мм.

$\varepsilon = \Delta l / l_0 \times 100\%$, где l_0 – начальная расчетная длина образца, мм,

Δl – изменение расчетной длины образца в момент достижения предела текучести, мм.

$\sigma_s = F_s/A_0$, где σ_s – предел текучести, Н/мм^2,

F_s – растягивающая нагрузка в момент достижения предела текучести, Н.

7.3.3 Методика исследования фунгицидной активности антимикробных препаратов

Микроорганизмы, деятельность которых является основной причиной порчи пищевых продуктов в большинстве случаев, которые могут содержаться в сырье, используемом для производства, а также могут попасть в продукт извне. Одними из микроорганизмов, способных вызывать порчу пищевых продуктов относятся плесневые грибы. К ним относятся *Aspergillus spp.*, *Penicillium spp.* и др. Исследования фунгицидных свойств выбранных антимикробных препаратов, содержащих наночастицы серебра, проводили диско-диффузионным методом по отношению к штамму плесневого гриба *Penicillium commune (P. commune).*

Выбранные тест-культуры выращивали в пробирках со скошенным агаром. Из подготовленной культуры получали суспензию в физиологическом растворе и использовали в течение 15 минут. В стерильные чашки Петри разливали питательную среду слоем толщиной 0,5 см и давали ей застыть. В качестве питательной среды использовали среду Мясо-пептонный агар. На застывшую твердую питательную среду наносили споровую суспензию и распределяли ее по поверхности среды. Стерильные диски диаметром 20 мм, пропитанные исследуемым раствором выкладывали на газоны тестируемых грибов. Чашки инкубировали в термостате при температуре 28 °С. На протяжении всего времени экспозиции фиксировали зону подавления развития тест-культуры.

7.3.4 Методика определения сохранности пищевых продуктов, упакованных в исследуемые образцы

Определение сохранности пищевых продуктов, упакованных в контрольные и модифицированные пленочные материалы проводили в несколько этапов.

На первом этапе определяли их паропроницаемость. С помощью данного показателя оценивали барьерные и сорбционные свойства исследуемых образцов, которые являются важными эксплуатационными характеристиками упаковки продуктов питания.

Паропроницаемость определяется количеством водяного пара, прошедшего через единицу поверхности полимерного материала за единицу времени при заданной температуре при разности давления по обе стороны материала.

Определение паропроницаемости проводили по ГОСТ 21472-81 «Материалы листовые. Гравиметрический метод определения паропроницаемости» на приборе по определению паропроницаемости Labthink. В работе использовали весовой метод определения паропроницаемости. Для этого вырезали образцы исследуемых пленочных образцов ПКМ по размеру стаканчика. В каждый стаканчик наливали по 5 мл дистиллированной воды, сосуд накрывался подготовленным материалом, который заливали расплавленным воском. Затем сосуд с жидкостью и пленкой взвешивался и помещался в эксикатор на 30 мин. Последующие взвешивания производили каждые 30 мин в течение 1,5 ч, затем через 24 ч, 48 ч. Взвешивания проводили при комнатной температуре (23±2) ºС. Паропроницаемость, P, г/дм^2 за 24 ч, рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m_{\text{исх}} - m_{\text{кон}}}{S_{\text{п}}},$$

где $m_{\text{исх}}$ – начальная масса образца, г, $m_{\text{кон}}$ – масса образца через 24 ч, г, S – площадь контакта образца с потоком пара, дм^2.

Далее исследовали сохранность скоропортящихся пищевых продуктов, упакованных в исследуемые ПКМ. Для этого были выбраны следующие продукты питания, особенно подверженные микробиологической порче:

- батон Нарезной (ГОСТ 27344-88), АО «Хлебокомбинат «Пролетарец», Москва, Россия;

- капуста китайская свежая, Краснодарский край, Россия;

- огурцы среднеплодные свежие, Волгоградская область, Россия;

- сыр полутвердый «Эдам», 45 % жирности (ГОСТ 52686-2006), ООО «Сыродельный Комбинат «Ичалковский», Республика Мордовия, Россия.

Наблюдения проводили на герметично упакованных образцах, исключая дополнительное внешнее обсеменение патогенной микрофлорой.

Для проведения данного исследования из полученных пленочных материалов вырезали образцы размером (12×22) $см^2$, из которых были изготовлены пакеты. Размеры готового пакета составляли 10×10 $см^2$. В данные пакеты были упакованы пищевые продукты. Герметичность полученных упаковок обеспечивалась термоимпульсной сваркой.

В ходе испытания по внешним признакам оценивали качество выбранных продуктов питания в исследуемых упаковках, сравнивая с изменениями внешнего вида продуктов, упакованных в контрольные образцы пленок. Образцы с упакованными пищевыми продуктами хранили в бумажных пакетах при комнатной температуре (Т=20 С).

На следующем этапе проводили органолептическую оценку продукта в процессе хранения. Органолептические исследования проводили в соответствии с ГОСТ 5667-65 «Хлеб и хлебобулочные изделия. Правила приемки, методы отбора образцов, методы определения органолептических показателей и массы изделий (с Изменениями N 1, 2, 3)», ГОСТ 34323-2017 «Капуста китайская и капуста пекинская свежие. Технические условия», ГОСТ 1726-85 «Огурцы свежие. Технические условия», ГОСТ 26809.2-2014 «Молоко и молочная продукция. Правила приемки, методы отбора и

подготовка проб к анализу. Часть 2. Масло из коровьего молока, спреды, сыры и сырные продукты, плавленые сыры и плавленые сырные продукты».

Далее рассчитывали изменение массы продукта в процессе хранения. Потерю массы продукта в процессе хранения вычисляли по формуле:

$$\frac{m_{нач} - m_n}{m_{нач}} \times 100\%,$$

где $m_{нач}$ – начальная масса продукта, m_n - масса продукта на n сутки хранения.

7.3.5 Методика определения изменения массы при контакте с дистиллированной водой

Полимерные композиционные материалы характеризуют водопоглощением, поскольку контакт с водой обычно приводит к набуханию, в результате чего может измениться форма материала и понизиться его прочность, диэлектрические свойства и т.д. Водопоглощение (степень набухания) – количество воды, которое поглощает материал за 24 ч пребывания в воде при комнатной температуре; выражается в процентах от массы образца или массой поглощенной воды, отнесенной к единице поверхности образца.

Исследование проводили по ГОСТ 4650-2014 «Пласмассы. Методы определения водопоглощения». Суть метода заключается в определении изменения массы образцов, помещенных в дистиллированную воду в течении установленного периода времени с сохранением определенной температуры (23°С). Изменения в образце происходит за счет поглощения образцом воды. Массу поглощенной воды определяют по разности массы образца до и после помещения в воду. Степень набухания за период времени определяют по формуле:

$$N = \frac{m_{исх} - m_{кон}}{m_{исх}} \times 100\%,$$

где $m_{исх}$ – начальная масса образца, г, $m_{кон}$ – масса образца через заданный период времени, г.

Затем на основании полученных экспериментальных данных строили зависимости изменения массы и степени набухания исследуемых материалов от времени.

7.3.6 Метод компостирования полученных полимерных композиционных материалов

Для оценки динамики биоразложения ПКМ применяли метод компостирования. Образцы помещали в специальные лотки с биогумусом (ТУ 0391-11158096-2002) при температуре 23±2 °С и влажности 60±5 %. Степень биоразложения ПКМ определяли по изменению физико-механических свойств в процессе компостирования проводили через два месяца. Расчет степени биоразложения композиций проводили по формуле:

$$\Delta = \frac{a_1 - a_0}{a_0} \times 100\%,$$

где a_1 – измеряемый показатель до компостирования, a_0 – измеряемый показатель после компостирования.

7.3.7. Определение плотности полимеров

Плотность материалов измеряли пикнометрическим методом. Для ПЭ и ПП использовали спиртовые растворы различных плотностей, а для ПА и ПЭТФ – растворы йодида калия.

7.3.8. Изучение фазовых переходов в полимерах

Для изучения фазовых переходов в полимерах и композициях при воздействии ультразвука использовали метод построения термомеханических кривых. Эксперимент проводился на приборе ТРМ251, оснащенном компьютерным интерфейсом. Прибор позволяет автоматически регистрировать термомеханическую кривую полимера и отражать ее в программе Microsoft office Excel. Для испытаний использовали образцы в виде стренг с размером 0,5×8 см. В работе применяли груз массой 100г.

7.3.9. Метод изучения структурных и химических превращений в полимерах

Для изучения структурных и химических превращений в полимерах и смесях при воздействии ультразвука на их расплавы использовали метод дифференциально–термического анализа на приборе ТА 5000 с использованием сорбционного стенда с авторскими приставками по договору с ФГБУН «ИФХЭ РАН» № 23-18 от 13.12.2018г.. Нагрев образца проводили со скоростью 3°С/мин.

7.3.10 Метод оценки структурных изменений в полимерах

Для оценки структурных изменений в полимерах и композициях использовали метод Фурье–ИК–спектроскопии на приборе FT/IR-4600 ИК-Фурье с использованием уникального комплекса для хроматоспектральных методов анализа, обеспечивающим разрешение 1,0 см$^{-1}$ в диапазоне волновых чисел 400–4800 см$^{-1}$. Обработка ИК спектров проводилась с целью установления динамики изменения кислородсодержащих групп в полимерах, а также изменения полос поглощения в смесях из несовместимых полимеров. Работа выполнялись по договору с ФГБУН «ИФХЭ РАН» № 21-18 от 10.12.2018г.

7.3.11. Метод оценки распределения наполнителя в полимере и полимер-полимер

Для оценки распределения наполнителя в полимере использовали метод оптической микроскопии с применением поляризационного микроскопа Полам Р–312 с увеличением в 250 раз.

Для изучения структурно-морфилогических свойств использовали метод электронной микроскопии с низкотемпературным сколом на приборе Quanta650FEG с климатической камерой и авторскими приставками. Работа выполнялись по договору с ФГБУН «ИФХЭ РАН» № 22-18 от 11.12.2018г.

7.3.12. Ускоренный метод биоразложения полимерных материалов

Ускоренный метод биоразложения полимерных материалов, разработанный на кафедре «Технология упаковки и переработки ВМС» и ПНИЛПМиПП ФГБОУ ВПО «МГУПП», заключается в оценке биологической разрушаемости полимерных композиций при одновременном действии микрофлоры и механической нагрузки. Критерием оценки данного метода является определение деформации полимерного образца, находящегося в биореакторе под действием постоянной механической нагрузки и в условиях контакта непрерывно обновляемой поверхности с агрессивной средой. Экспресс метод уникален тем, что на испытуемый образец, помещенный в биореактор, происходит одновременное воздействие агрессивной среды и механической нагрузки.

В ходе экспериментов осуществляется непрерывный контроль линейных размеров образца с целью оценки динамики процесса разрушения.

Перед началом испытаний необходимо подготовить микрофлору для биореактора. Навеску гумуса 10 г растворяют в дистиллированной воде. Затем фильтруют через широкопористый бумажный фильтр для очистки от микрофауны (инфузорий, коловраток и других организмов, питающихся бактериями), затем раствор фильтруют через мембранный фильтр №3. Пленку, оставшуюся на фильтре №3, смывают физиологическим раствором и встряхивают, получая бактериальную взвесь.

Перед началом опыта в емкость для проведения опыта добавляют ориентировочно 150 г бактериальной взвеси и литр воды. С целью адаптации микрофлоры проводят кондиционирование при комнатной температуре в течение 8–10 часов. Для исследований возможно использование раствора биогумуса, зараженного бактериями для интенсификации процесса биоразложения. Раствор помещают в биореактор.

Одновременно подготавливают образцы для испытаний с размерами: длина не менее 50 мм (рабочий участок 25 мм), ширина 2мм (образцы типа 2 по ГОСТ 11262). Количество образцов, взятых для испытания материала в

каждом из выбранных направлений, должно быть не менее трех. При необходимости на образец наносят метки Таким образом, чтобы их нанесение не приводило к изменению свойств образцов и разрушению по меткам.

Измеряют толщину и ширину образца в его рабочей части с точностью до 0,01 мм не менее чем в трёх местах по краям и в середине. В расчет принимают площадь поперечного сечения образца, вычисленную как среднее арифметическое результатов этих трех замеров. Изменение площади поперечного сечения по расчетной длине образца не должно превышать 2%.

Рассчитывают величину задаваемой нагрузки по следующей формуле:

$$P = \sigma_p * S * 0{,}75/9{,}8$$

где σ_p – разрушающее напряжение для образца, МПа,

S – площадь поперечного сечения, $см^2$,

0,75 – доля от нагрузки, максимально выдерживаемой материалом (от величины разрушаемого напряжения)

Также измеряют и записывают начальную массу каждого образца ($Q_{нач}$).

Образец закрепляют в захватах испытательной машины по меткам, определяющим положение кромок захвата. Продольная ось образца должна совпадать с осью захватов и направлением приложения нагрузки. Давление на захватную часть образца должно быть равномерным по всей площади соприкосновения. Закрепленный образец выдерживается в таком состоянии в течение 30 минут.

Далее закрепленный образец погружается в биореактор, где он выдерживается при перемешивании биогумуса в течение выбранной продолжительности опыта при вычисленном значении нагрузки или до разрушения.

Схема установки приведена на рисунке 7.5.

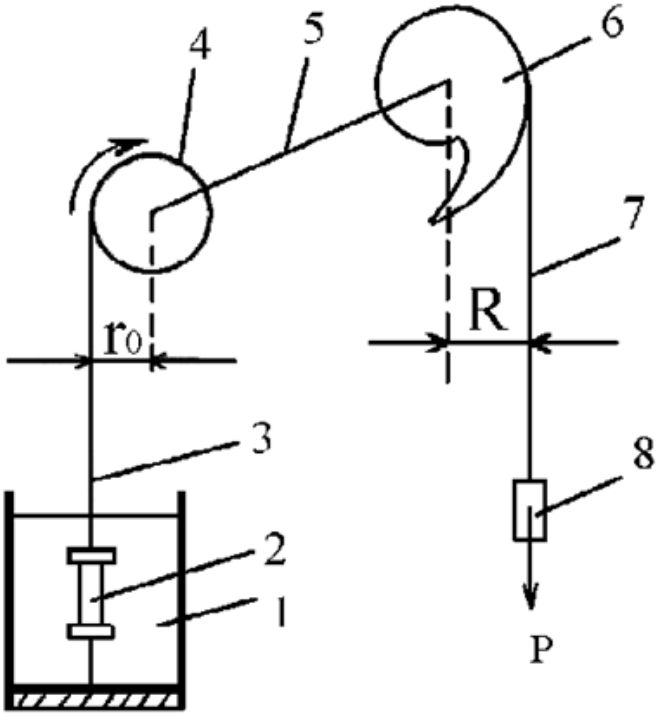


Рисунок 7.5 - Схема рычажной установки с переменным плечем для испытания полимеров

1 – биореактор с биогумусом (с магнитной мешалкой)

2 – образец полимерного материала, закрепленный в зажимах

3 – гибкая тяга

4 – блок

5 – ось

6 – рычаг фигурного профиля (улитка)

7 – гибкая тяга

8 – груз

В ходе опыта регистрируют изменение линейных размеров образца во времени до разрушения образца. По окончании опыта образец при необходимости очищают, кондиционируют и взвешивают. Аналогично проводят контрольный опыт без биогумуса.

Изменения линейных размеров и массы образца позволяют косвенно судить о работоспособности (время до разрушения образца), а также позволяют прогнозировать поведение материала в компостной яме.

За начало биоразложения принимаем точку, при которой наблюдается изменение линейных размеров образцов (согласно нижеприведенной формуле), отличающееся от контрольного значения более чем на 5% (величина доверительного интервала) или разрушение образца:

$$\frac{(Li - Lo)}{Lo} 100\%,$$

где L_i – длина образца по окончании эксперимента после выдержки в биогумусе,

L_o – длина контрольного образца.

Также при необходимости по окончании эксперимента очищенный от биогумуса образец кондиционируют до достижения постоянной массы при нормальных условиях, которая является конечной массой образца ($Q_к$) и рассчитывают изменение массы образца в контрольном опыте и при испытании в биогумусе по следующей формуле:

$$\frac{(Qo - Qk)}{Qo} 100\%,$$

где Q_o – начальная масса образца,

$Q_к$ – масса образца по окончании эксперимента.

Сравнение полученных величин также позволяет судить о прошедшем биоразложении образца.

7.3.13 Метод статистической обработки результатов

В ходе данной работы обеспечивали воспроизводимость результатов испытаний. Была проведена статистическая обработка полученных результатов. Для этого рассчитывали доверительный интервал по методу Стьюдента-Госсета при заданной достоверности результатов:

$$\Delta k = \frac{t_{cm} \times S}{\sqrt{n}}, \ (при\ p=95\ \%),$$

где $t_{ст}$ – критерий Стьюдента, зависит от количества испытаний n и достоверности p; S – среднеквадратичное отклонение, равное

$$S = \sqrt{(П_{ср} - П_1)^2 + (П_{ср} - П_2)^2 + (П_{ср} - П_3)^2 + (П_{ср} - П_4)^2},$$

где П – значение параметра.

Обработку результатов эксперимента проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Office, STATISTICA 6. Методы определения термомеханических и физико–механических свойств полимеров снабжены компьютерным интерфейсом и программами, основанными на методах статистического и сравнительного анализа.

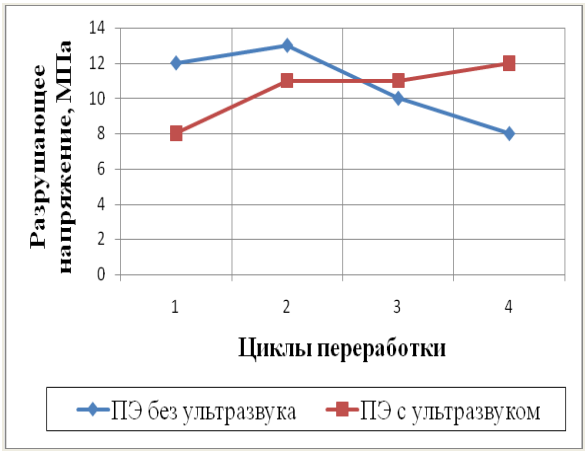
7.4 Результаты и их обсуждение

7.4.1 Влияние ультразвука на расплавы полимеров различной химической природы

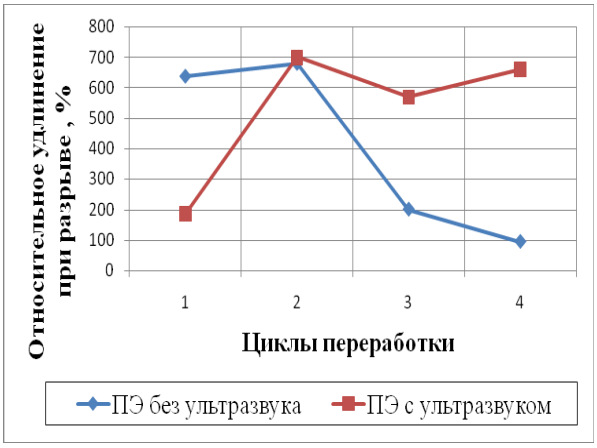
В процессе получения образцов было отмечено, что образцы ПА всех циклов переработки, полученные под воздействием ультразвука, имели видимые дефекты, связанные с возникновением кавитационных пузырьков, образующихся в результате воздействия колебаний высокой частоты на полимер. ПА предварительно сушили в течение 2 часов при температуре 90°С в связи с тем, что получить образцы без предварительной сушки не удалось из-за сильного уменьшения вязкости за счет деструкции.

Полученные образцы исследовались по физико-механическим характеристикам и реологическим свойствам. Испытания по исследованию деформационно-прочностных характеристик проводились на разрывной машине в режиме одноосного растяжения. Оценка реологических свойств материалов проводилась по методу капиллярной вискозиметрии. Оценкой реологических свойств являлся показатель текучести расплава (ПТР). Затем производили расчет эффективной вязкости полимеров.

Результаты испытаний по определению физико-механических характеристик ПП, ПЭ и ПА, полученных на различных циклах переработки без и с использованием ультразвука, представлены на рисунке 7.6 (а, б) - 7.8 (а, б) соответственно.

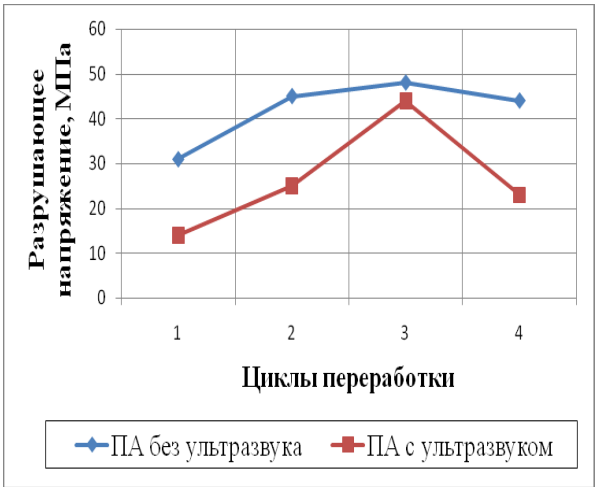


а)

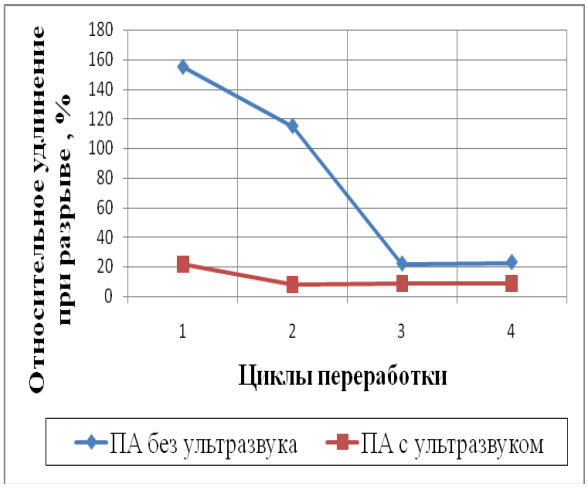


б)

Рисунок 7.6 - Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) ВПЭ, переработанного без УЗ, и ВПЭ, переработанного с применением УЗ, от кратности циклов переработки



а)



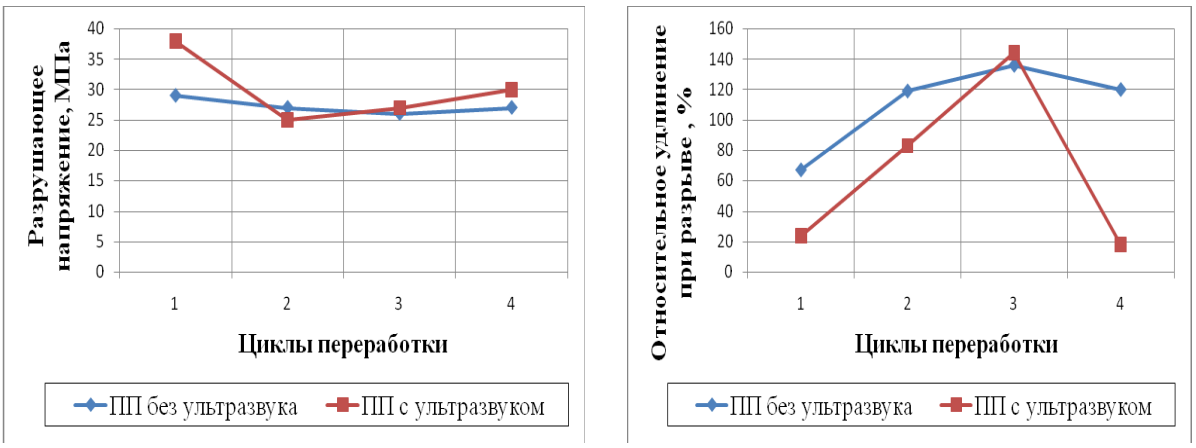
б)

Рисунок 7.7 - Зависимость разрушающего напряжения (а) и относительного удлинения при разрыве (б) ВПА, переработанного без УЗ, и ВПА, переработанного с применением УЗ, от кратности циклов переработки

Разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве ПЭ после второго цикла переработки резко снижается, а у ПЭ, полученного с применением ультразвука, эти показатели увеличиваются, начиная с первого цикла переработки. Возможно, понижение характеристик в случае ПЭ,

переработанного без УЗ, связано с протеканием процессов деструкции, следовательно повышение этих показателей у ПЭ, переработанного под действием УЗ, можно связать с воздействием колебаний высокой частоты, способствующих протеканию процессов сшивания в полимере, что в свою очередь приводит у упрочнению материала.

Разрушающее напряжение при разрыве ПА, полученного без УЗ, незначительно повышается, а относительное удлинение при разрыве наоборот снижается от цикла к циклу переработки. Показатели относительного удлинения при разрыве ПА, переработанного с УЗ, практически не меняются, а напряжение при разрыве повышается, до третьего цикла, после чего идет резкий спад этого показателя. Это может быть связано с тем, что в полимере протекают процессы деструкции, сопровождающиеся разрывом химических связей.



а) б)

Рисунок 7.8 - Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) ВПП, переработанного без УЗ, и ВПП, переработанного с применением УЗ, от кратности циклов переработки

Разрушающее напряжение ПП, переработанного с ультразвуком и без него, незначительно понижается. Относительное удлинение при разрыве ПП, полученного без ультразвука, повышается, а у ПП, полученного с применением ультразвуковой приставки, повышается до третьего цикла,

затем резко снижается до первоначального значения. Следует отметить, что характер кривой растяжения ПП, переработанного с ультразвуковой приставкой изменяется от цикла к циклу переработки. Так, на первом и четвертом цикле наблюдался один вид кривой растяжения (рисунок 7.9), а на втором и третьем цикле при растяжении образцов наблюдалось образование шейки. Это может быть связано с тем, что в полимере протекают процессы, влияющие на надмолекулярную структуру полимера и сопровождающиеся разрывом химических связей. Поэтому на следующем этапе работы были проведены исследования плотности полимеров на различных циклах.

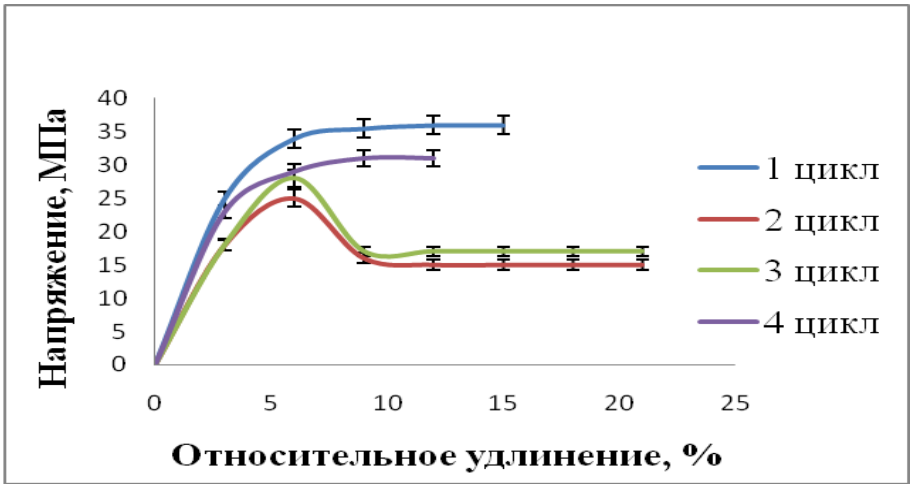


Рисунок 7.9 - Характер кривой растяжения ПП, переработанного с применением ультразвука, на различных циклах переработки

Плотность определялась методом флотации. Гранулы испытуемых материалов помещали в рабочую жидкость (для ПЭ и ПП – это водный раствор этилового спирта, для ПА – раствор йодистого калия), изменяли концентрации растворов и замеряли плотность материалов при переходе гранул во взвешенное состояние. В качестве прибора для измерения плотности использовали денсиметр.

Результаты испытаний представлены на рисунках 7.10 – 7.12.

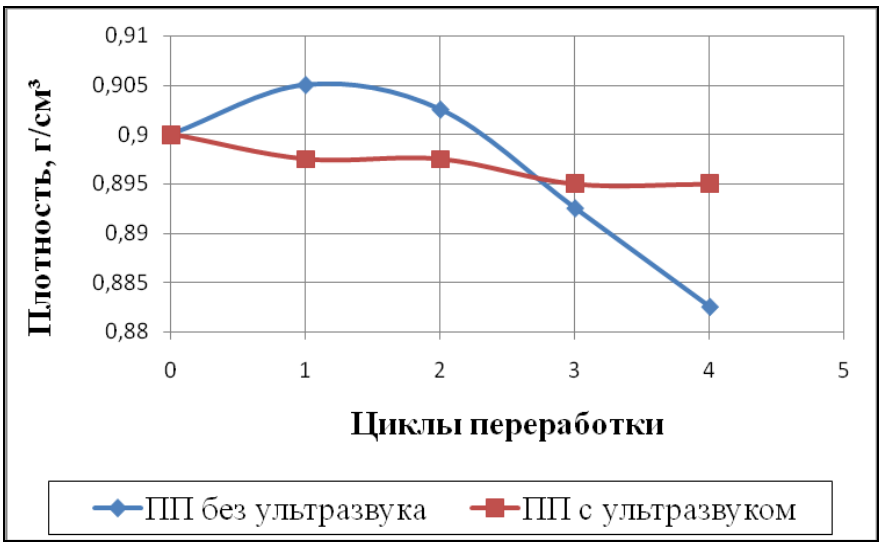


Рисунок 7.10 - Зависимость плотности ПП, полученного без УЗ, и ПП, полученного с применением УЗ, от кратности циклов переработки

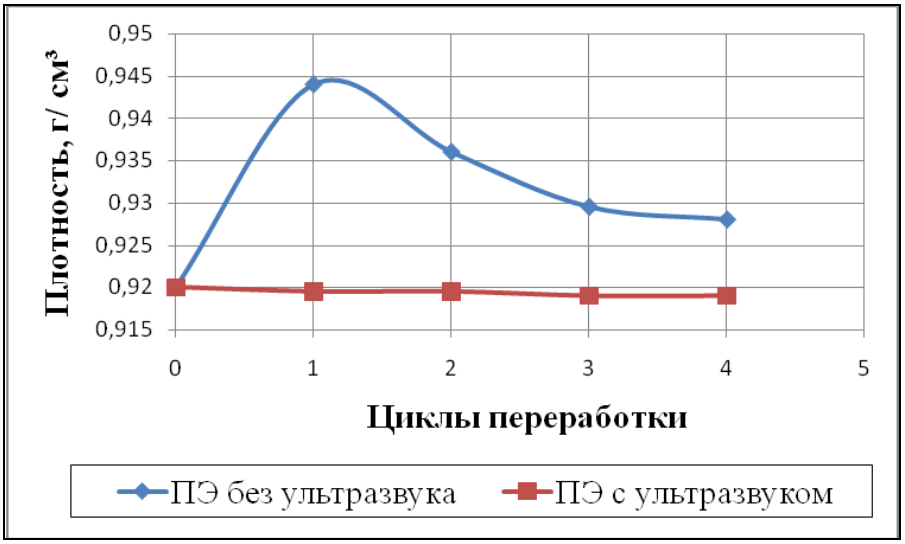


Рисунок 7.11 - Зависимость плотности ПЭ, полученного без УЗ, и ПЭ, полученного с применением УЗ, от кратности циклов переработки

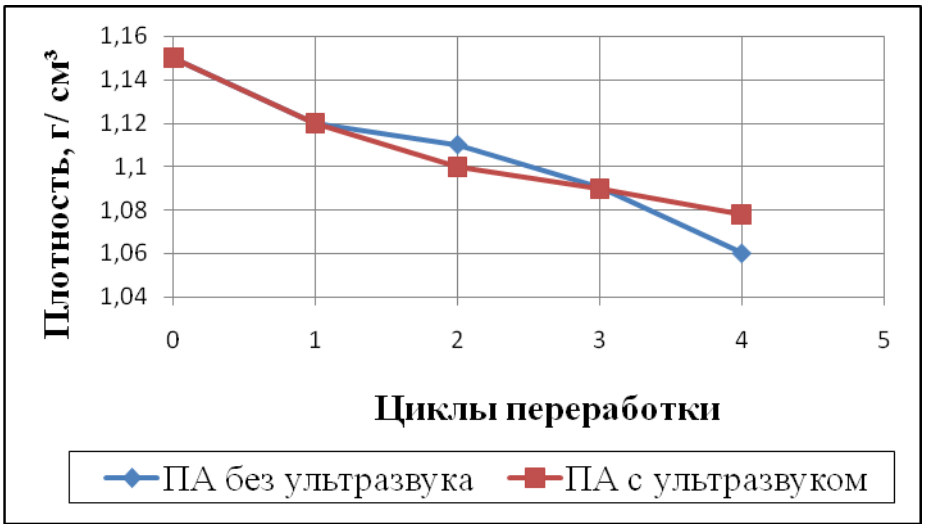


Рисунок 7.12 - Зависимость плотности ПА, полученного без УЗ, и ПА, полученного с применением УЗ, от кратности циклов переработки

Плотность ПЭ, полученного без ультразвука на первом цикле переработки, значительно увеличивается, после чего начинает постепенно снижаться. А плотность ПЭ, переработанного на модернизированной (ультразвуковой приставкой) экструзионной линии, от цикла к циклу переработки не изменяется. Плотность ПА и ПП в случае переработки без ультразвука снижается, а с использованием ультразвука практически не изменяется. Таким образом, можно сделать предположение, что в процессе переработки в ПП и ПА протекают деструкционные процессы, которые приводят к образованию более аморфной структуры полимера. При воздействии ультразвуком в полимерах происходит не только интенсификация процессов деструкции, но и перестройка надмолекулярных образований, за счет частичного взаимодействия образующихся химических связей.

Проведенные исследования по изучению ПТР показали, что показатель текучести ПА и ПП, полученного с применением УЗ-колебаний, увеличивается от цикла к циклу, а у ПЭ уменьшается на протяжении первых трех циклов, а в четвертом цикле начинает возрастать (рисунках 7.13 – 7.15).

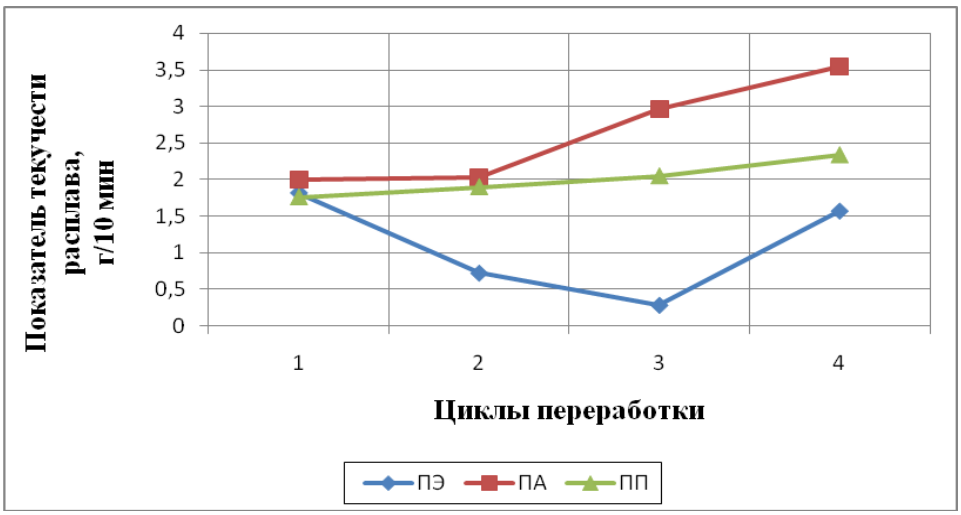


Рисунок 7.13 - Зависимость показателя текучести расплавов исследуемых материалов от кратности циклов переработки

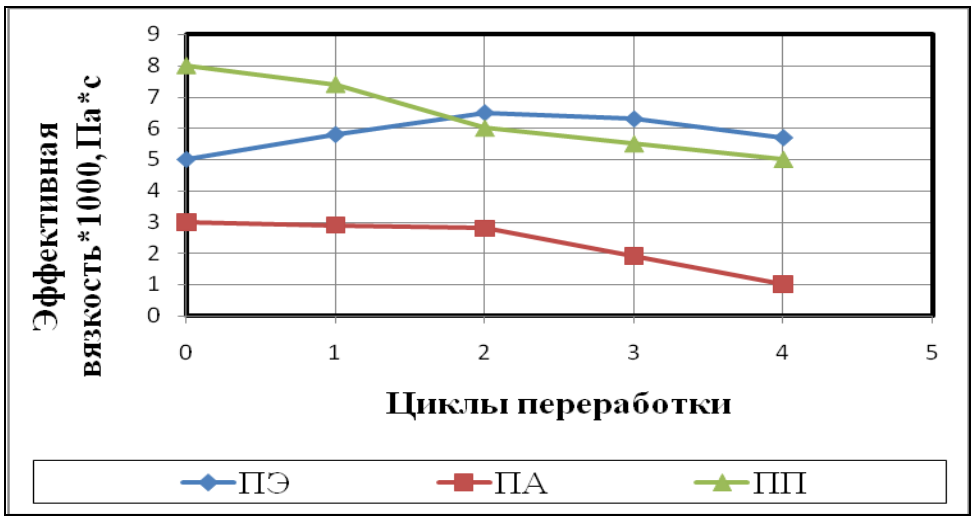


Рисунок 7.14 - Зависимость эффективной вязкости ПЭ, ПА и ПП от количества циклов переработки

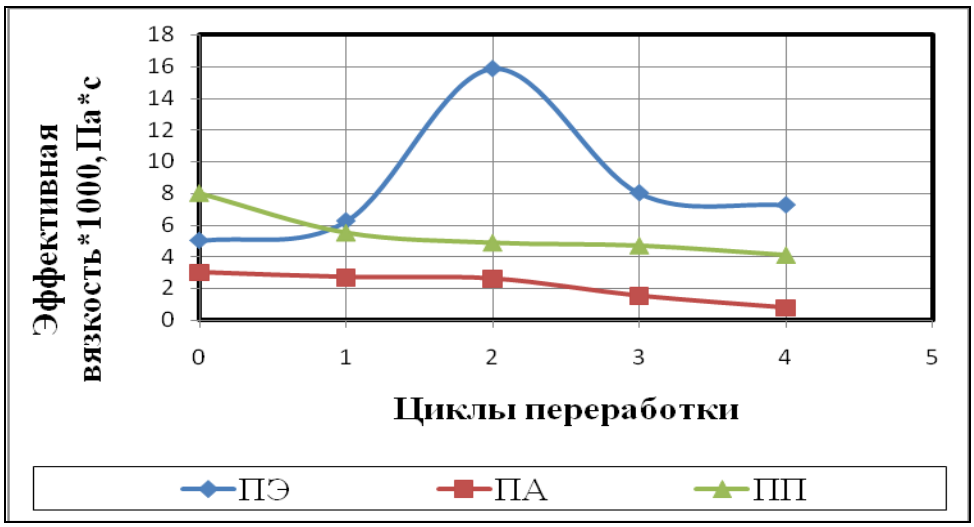


Рисунок 7.15 - Зависимость эффективной вязкости ПЭ, ПА и ПП, переработанных с применением УЗ, от количества циклов переработки

Следует отметить, что с увеличением кратности переработки эффективная вязкость ПЭ незначительно увеличивается, а у ПП и ПА уменьшается. Таким образом, температурные воздействия приводят к деструкции полиамида, что подтверждается данными проведенных испытаний по водопоглощению (рисунок 7.16 (а), рисисунок 7.17 (а)). У ПА и ПП, переработанных с ультразвуком, эффективная вязкость также уменьшается с увеличением кратности переработки, а у ПЭ, переработанного с УЗ, возрастает на втором цикле, а затем понижается практически до первоначального значения.

Далее на полученных образцах были проведены испытания по водопоглощению. Работа выполнялись по договору с ФГБУН «ИФХЭ РАН» № 22-18 от 11.12.2018г. Испытания ПП на водопоглощение не дали результатов, масса материала не изменилась по прошествии трех недель. Результаты испытаний по водопоглощению ПЭ и ПА разных циклов, полученных без и с воздействием ультразвука представлены на рисунках 7.16 -7.19.

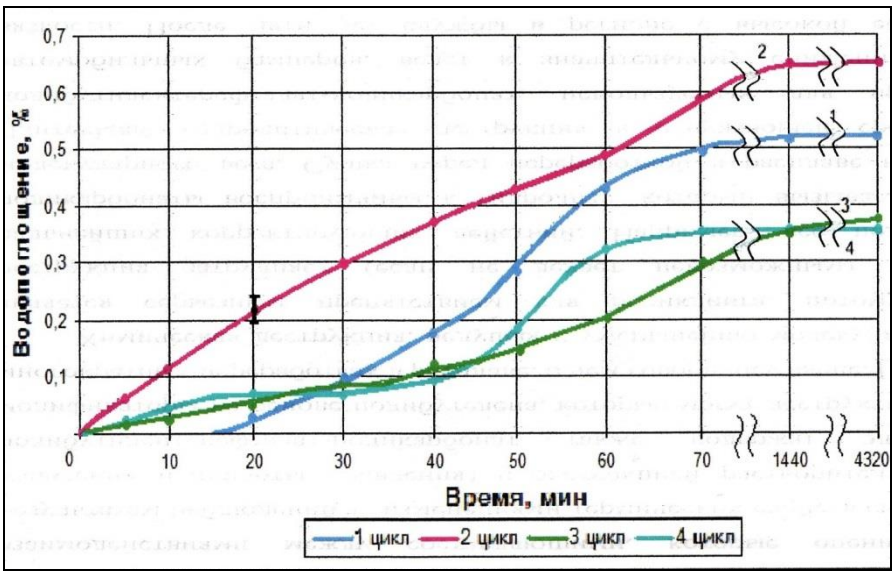


Рисунок 7.16 - Динамика водопоглощения ПЭ при кипячении в воде в зависимости от цикла переработки

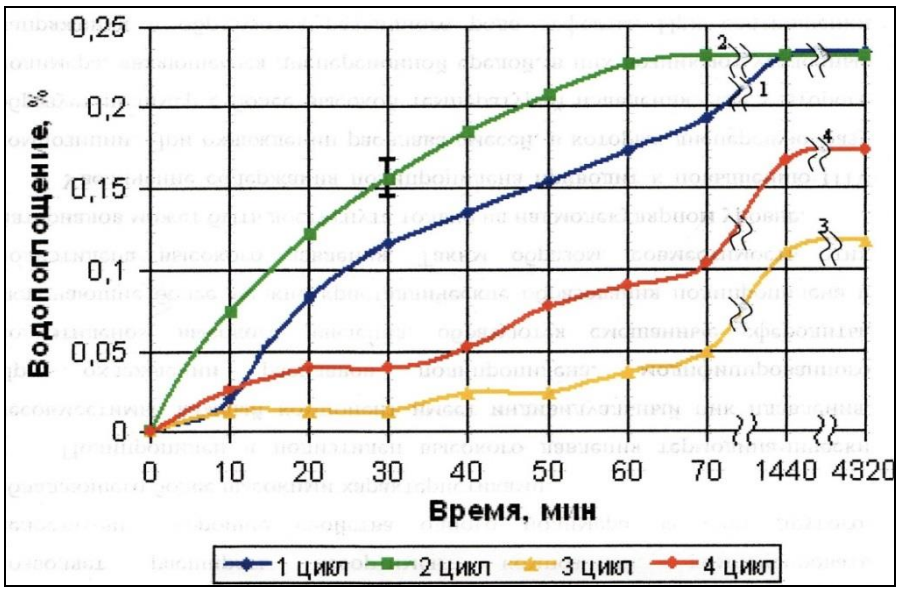


Рисунок 7.17- Динамика водопоглощения ПЭ, полученного под воздействием УЗ, при кипячении в воде в зависимости от цикла переработки

Из результатов видно, что количество циклов переработки для ПЭ практически не изменяет его водопоглощение, которое составляет не более 0,8%, а для ПЭ, полученного с применением УЗ-приставки, эти изменения ещё меньше (водопоглощение не более 0,3%).

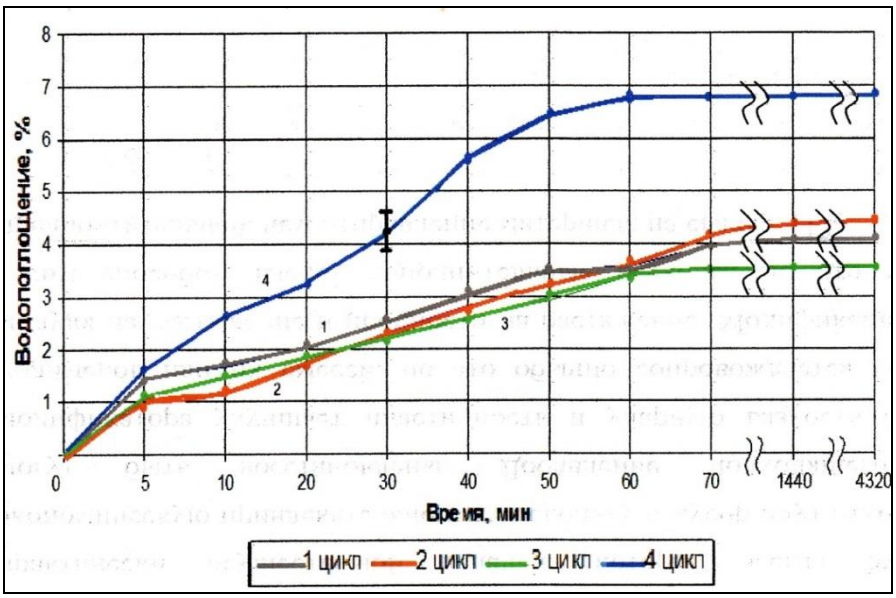


Рисунок 7.18 - Динамика водопоглощения ПА при кипячении в воде в зависимости от цикла переработки

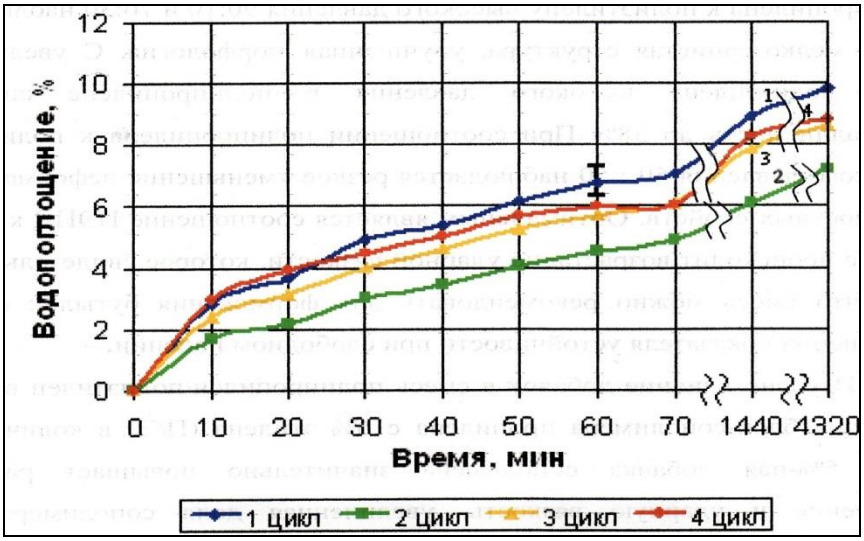


Рисунок 7.19 - Динамика водопоглощения ПА, полученного под воздействием УЗ, при кипячении в воде в зависимости от цикла переработки

Для ПА водопоглощение после 4-ого цикла переработки увеличилось в 2 раза, а для ПА, полученного под воздействием ультразвука, изменение показателя водопоглощения в зависимости от количества циклов происходит равномерно. Это говорит о том, что произошла деструкция ПА, полученного без УЗ, в результате температурного воздействия.

В результате проведенных исследований методом ИК–спектроскопии был рассчитан суммарный коэффициент кислородсодержащих групп. Работа выполнялись по договору с ФГБУН «ИФХЭ РАН» № 21-18 от 10.12.2018г. В таблице 7.6 приведены формулы суммарного коэффициента для полимеров.

Таблица 7.6 Расчет суммарного коэффициента кислородсодержащих групп полимеров

Полимер	Суммарный коэффициент кислородсодержащих групп
ПЭ	$\sum K = \frac{D1720}{D1460} + \frac{D1650}{D1460}$
ПП	$\sum K = \frac{D1720}{D1460} + \frac{D1650}{D1460} + \frac{D1165}{D1460}$
ПА	$\sum K = \frac{D1720}{D1460} + \frac{D1380}{D1460} + \frac{D1165}{D1460}$

Примечание. D1720 – карбоксильная группа, D1650 – карбонильная группа, D1165 – гидроксильная группа, D1380 – карбонильная группа, D1165 – кислородная группа в ангидридах, D1460 – группа CH_2.

На рисунке 7.20 представлены зависимости изменения суммарного коэффициента кислородсодержащих групп ПЭ, ПП от количества циклов обработки УЗ полимеров.

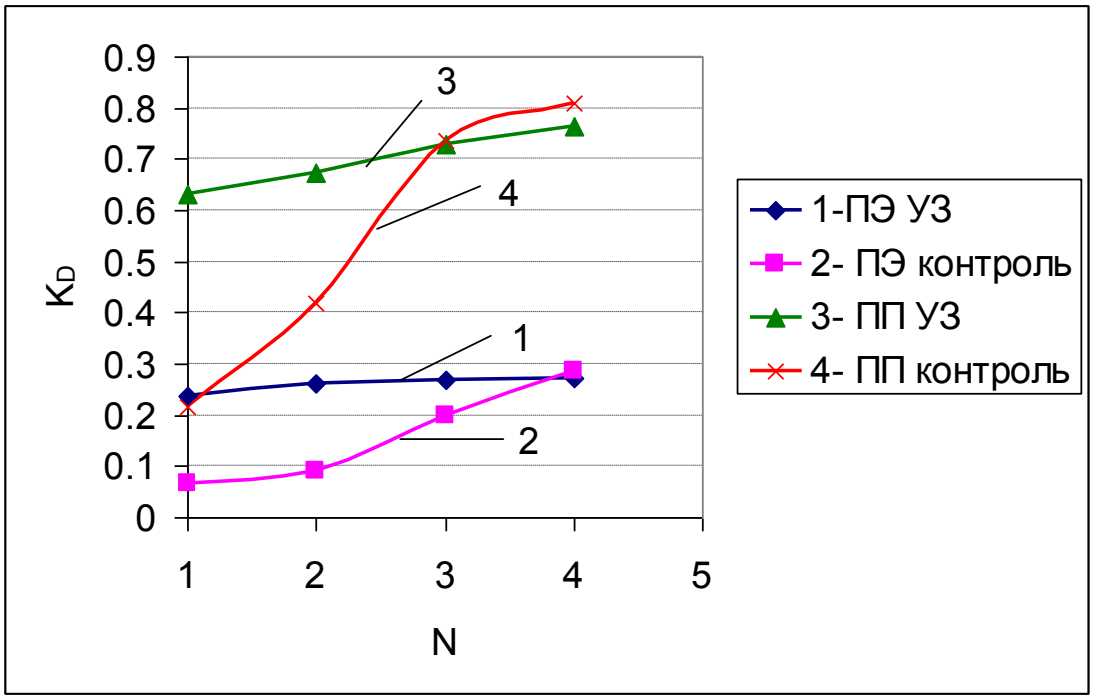


Рисунок 7.20 - Зависимость изменения суммарного коэффициента кислородсодержащих групп полимеров от количества циклов обработки УЗ

Как видно из полученных данных, ультразвуковая обработка приводит к увеличению кислородсодержащих групп в ПЭ, ПП, ПА в 2–2,5 раза по сравнению с контрольными образцами. Наибольшее увеличение данного показателя отмечается за два цикла обработки УЗ. Дальнейшая обработка УЗ не приводит к значительному увеличению кислородсодержащих групп в полимерах. Эти зависимости коррелируют с результатами, полученными при исследовании реологических свойств полимеров и их средней молекулярной массой (рисунок 7.21). При изучении всех зависимостей можно отметить одну и ту же тенденцию – ускорение изменения свойств на первых двух циклах, а затем замедление процесса.

Это можно объяснить тем, что процесс деструкции полимеров напрямую связан с кислородом, который распределен в полимерной системе. Получение образцов осуществлялось на воздухе, который постепенно расходовался на образование кислородсодержащих продуктов в полимере. Кроме этого может возникать параллельный процесс – процесс

рекомбинации образовавшихся радикалов, поскольку для всех исследуемых полимеров значения кислородсодержащих групп за все циклы обработки УЗ не превышают значения кислородсодержащих групп для образцов, полученных без воздействия УЗ.

В связи с этим на следующем этапе работы были проведены исследования средней молекулярной массы полимеров.

На рисунке 7.21 представлены зависимости молекулярной массы полимеров от количества циклов обработки УЗ ПЭ, ПП.

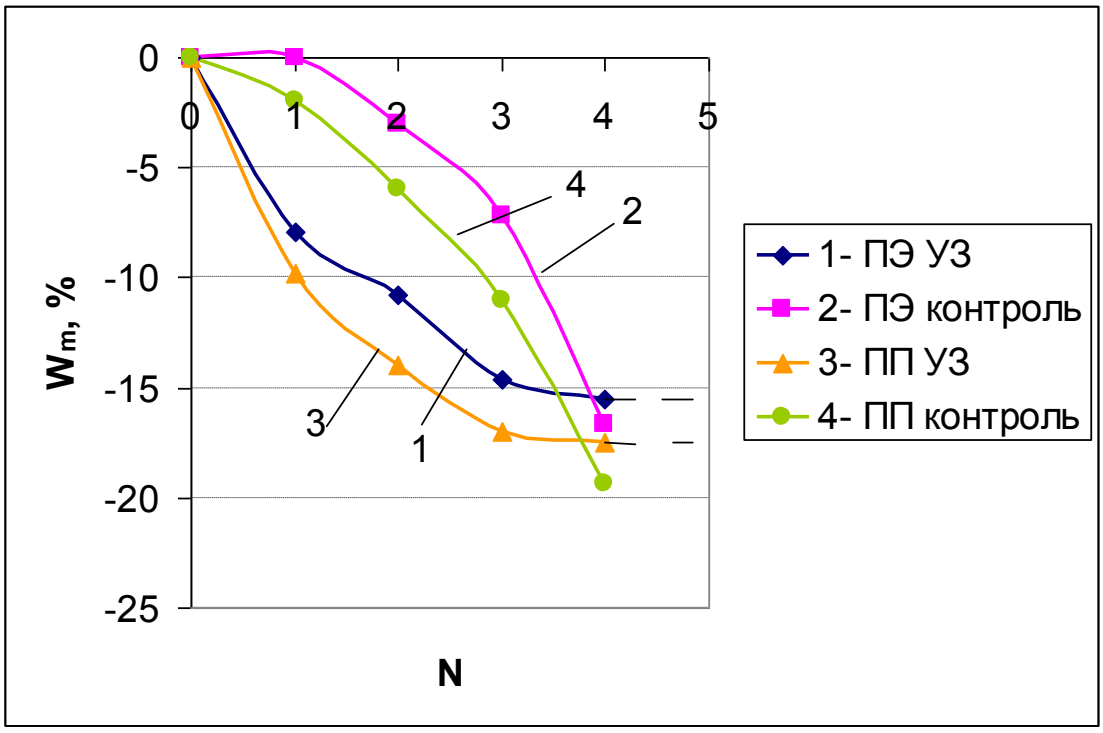


Рисунок 7.21 - Изменение молекулярной массы ПЭ и ПП от количества циклов обработки УЗ

На первых двух циклах обработки УЗ происходит уменьшение средней молекулярной массы полимеров, которое замедляется при дальнейшем УЗ воздействии. Полученные результаты по изменению средней молекулярной массы полимеров, полученных без воздействия УЗ, хорошо согласуются с результатами, полученными при исследовании полимеров в процессе многократной их переработки [140].

Проведенные термомеханические исследования позволили установить,

что УЗ обработка расплавов полимеров приводит к изменению температуры плавления или текучести (в зависимости от полимера) и деформации его разрушения. Работа выполнялись по договору с ФГБУН «ИФХЭ РАН» № 23-18 от 13.12.2018г. В таблице 7.7 представлены значения этих показателей.

Таблица 7.7 Значения $T_{пл}$ или $T_т$ и деформации разрушения полимеров

Полимер	Цикл переработки, N	Температура плавления или текучести, $T_{пл}$ ($T_т$), ^oC		Деформация разрушения, $\varepsilon_р$,%	
		УЗ	контроль	УЗ	контроль
ПЭ	1	105±1	108±1	12±1	8±1
	4	105±1	105±1	9±1	6±1
ПП	1	160±1	167±1	23±2	14±1
	4	160±1	160±1	20±2	5±1
ПА*	1	210±1	220±2	10±1	7±1
	4	210±1	210±2	18±1	11±1

* – для ПА и ПЭТФ указана температура текучести.

При воздействии ультразвука на расплавы ПЭ, ПП и ПА происходит снижение температуры плавления или текучести полимеров уже после первого цикла обработки, что может являться косвенным доказательством протекания процессов деструкции и (или) увеличением аморфной фазы в полимерах. Увеличение аморфности полимеров может приводить к увеличению деформации разрушения полимеров. Во всех случаях воздействие ультразвука на расплавы полимеров приводит к увеличению деформации разрушения образцов. При этом деформация при разрушении образцов, обработанных УЗ, несколько выше, чем у полимеров без обработки.

Увеличение степени аморфной фазы в полимерах подтверждается уменьшением теплоты плавления полимеров, обработанных УЗ, что показано на термограммах полимеров (рисунки 7.22–7.24).

На рисунках 7.22-7.24 представлены кривые ДТА исследуемых полимеров.

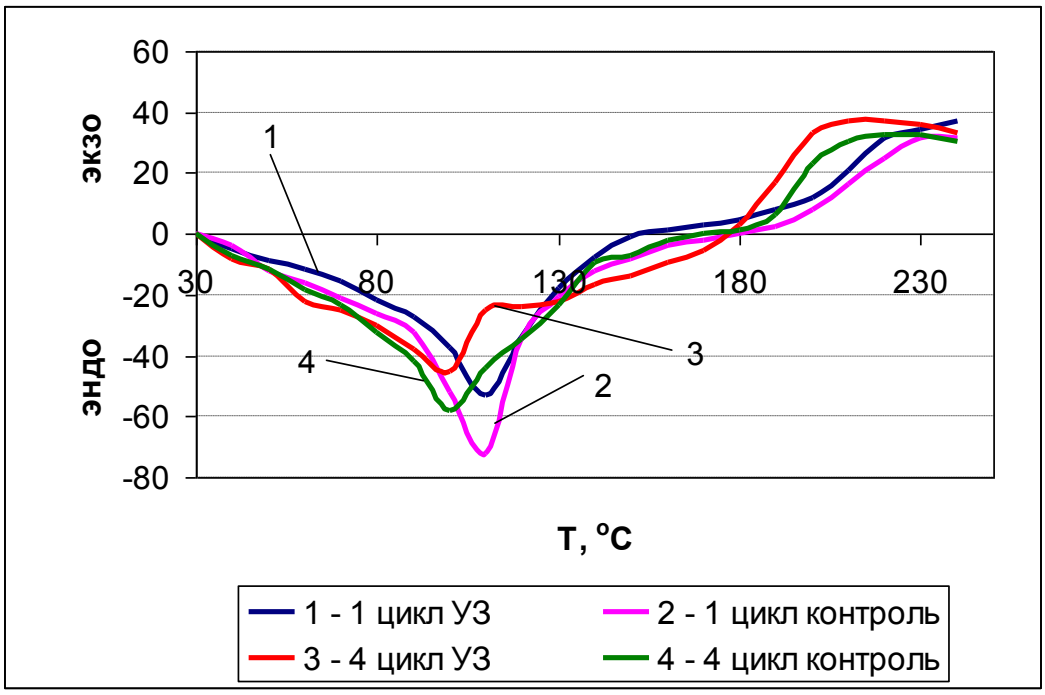


Рисунок 7.22 - Термограммы ПЭ

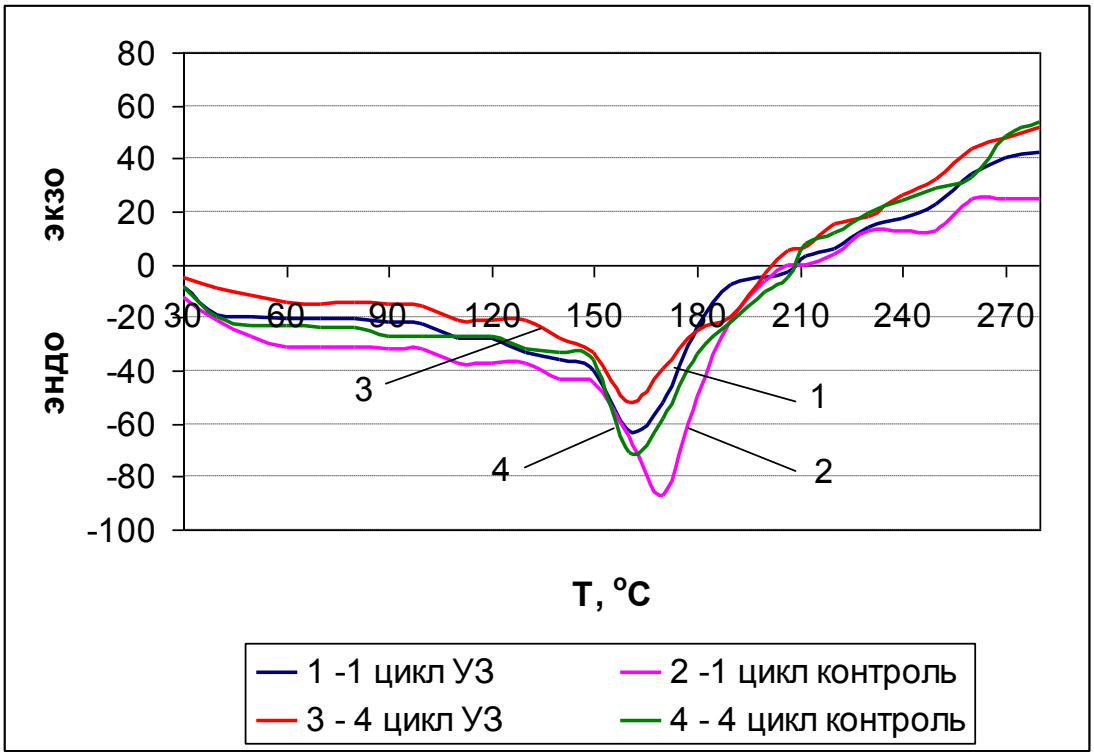


Рисунок 7.23 - Термограммы ПП

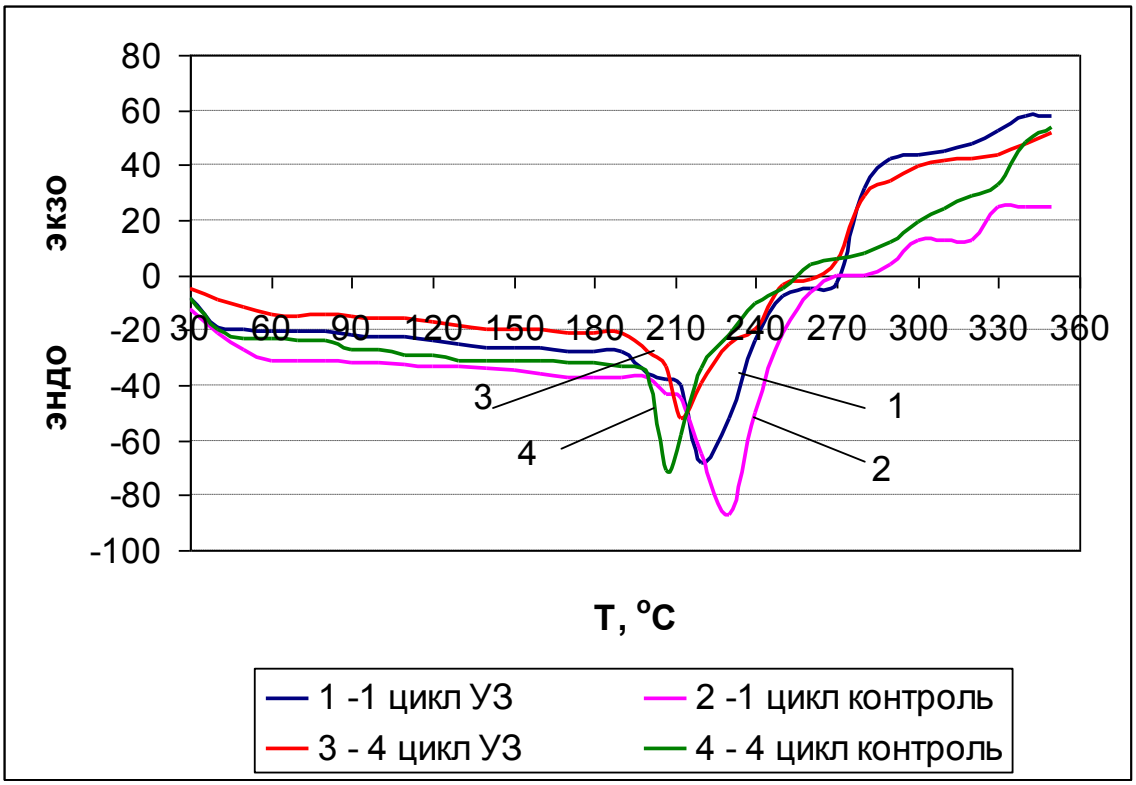


Рисунок 7.24 - Термограммы ПА

В таблице 7.8 приведены значения температуры плавления и теплоты плавления полимеров.

Таблица 7.8 Значения температуры плавления и теплоты плавления полимеров

Полимер	Цикл переработки	Температура плавления, $T_{пл}$, °C		Теплота плавления, Q, Дж/г	
		УЗ	контроль	УЗ	контроль
ПЭ	1	107±1	108±1	61±3	102±4
	4	105±1	105±1	52±2	84±3
ПП	1	165±1	169±1	83±4	110±4
	4	163±1	162±1	72±2	87±3
ПА	1	219±1	225±1	52±2	78±3
	4	212±1	210±1	50±2	62±3

Как видно из таблицы 7.8 теплота, требуемая для плавления исследуемых полимеров, обработанных УЗ (за первый цикл), примерно в 1,5 раза меньше, чем без обработки. Таким образом, при воздействии ультразвука на расплавы полимеров происходит процесс механо–термо–окислительной деструкции полимеров, при этом энергия ультразвука, передаваемая макромолекулам полимера, сначала ускоряет процесс окисления, сопровождающийся процессом деструкции полимеров, а затем эти процессы замедляются в результате реакции рекомбинации образовавшихся радикалов. Данный вывод предполагает собой тот факт, что получение ПКМ может приводить к формированию более равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице.

Поэтому на следующем этапе работы были получены ПКМ на основе ПЭ и ПА. Исследования методом электронной микроскопии показали, что ультразвуковая обработка расплава полимеров приводит к более равномерному распределению ПА в ПЭ. Работа выполнялись по договору с ФГБУН «ИФХЭ РАН» № 22-18 от 11.12.2018г.

Для обоснования вышеперечисленных явления на следующем этапе работы были исследованы образцы из ПЭТФ без предварительной стадии сушки перед загрузкой в экструдер: с содержанием 1, 3 и 5% следующих кремнийорганических модификаторов: этилсиликат (ЭТ-40), тетраэтоксисилан (ТЭОС) и полиметилсилоксан (ПМС-200).

Следует отметить, что введение ТЭОС приводит к увеличению разрушающего напряжения примерно на 20 – 40% по сравнению с контрольными образцами уже после первого цикла переработки. Использование ультразвуковой обработки приводит к резкому увеличению ПКМ на основе ПЭТФ и ТЭОС, что является синергическим эффектом с точки зрения химической и физической модификации полимеров.

Данные результаты отражены в работе [154].

7.4.2 Влияние ультразвука на свойства полимерных композиций, содержащих биоразлагаемые наполнители

В настоящее время в России скопилось достаточно много отходов агропромышленного комплекса (АПК), такие как какаовелла, свекловичный жом, гречневая, рисовая, просяная, подсолнечная лузга. Отходы агропромышленного комплекса в своем составе содержат такие вещества, как клетчатка, гемицеллюлоза, белки и азотистые вещества, лигнин, пектиновые вещества, жиры, сахар, азот, танин, что позволяет использовать их в качестве природного наполнителя при создании биоразлагаемых полимерных композиций.

Основными критериями при создании биоразлагаемых полимерных композиций являются деформационно–прочностные свойства материала, которые должны соответствовать следующим значениям: разрушающее напряжения при одноосном растяжении ($\sigma_р$) – не менее 4 МПа и относительное удлинение при разрыве – не менее 10%.

В результате использования метода ускоренного биоразложения, выявлено, что для создания биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена и отходов АПК минимальное количество наполнителя должно быть не менее 20%. В связи с этим были выбраны 3 типа наполнителя: свекловичный жом, рисовая лузга и какаовелла.

Проведенные нами исследования, при создании полиэтиленовых композиций, содержащих в качестве наполнителя отходы, показали, что наполнитель достаточно плохо распределяется в полимерной матрице, а именно, происходит агломерация наполнителя, что снижает деформационно–прочностные свойства материалов.

В связи с этим, в работе использовали бентонит, как модификатор для диспергирования наполнителя в полимерной матрице. Введение бентонита в полимерные композиции позволило увеличить деформационно–прочностные характеристики полимерных композиций в 2 раза по сравнению с композициями без бентонита.

Другим способом, позволяющим достигать равномерного распределения наполнителя, является ультразвук. В связи с этим на следующем этапе работы были проведены исследования влияния УЗ на свойства полимерных композиций, содержащих природный наполнитель.

В таблице 7.9 представлены значения физико–механических свойств полиэтиленовых композиций, содержащих природный наполнитель

Таблица 7.9 Значения деформационно–прочностных показателей полиэтиленовых композиций, наполненных отходами АПК

Наименование наполнителя	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	с ультразвуковой обработкой	без ультразвука	с ультразвуковой обработкой	без ультразвука
Свекловичный жом	8±1	6±1	22±3	15±2
Рисовая лузга	7±1	6±1	26±5	13±2
Какаовелла	7±1	4±1	27±5	11±1

Сравнение физико–механических свойств композиции, позволило установить следующие отличия: ультразвуковая обработка расплавов композиций приводит к незначительному увеличению показателя разрушающего напряжения при растяжении композиций. Относительное удлинение при разрыве исследуемых образцов увеличивается в 2 раза по сравнению с контрольными образцами, полученными без ультразвука.

Проведенные исследования композиций методом оптической микроскопии позволили установить, что в результате ультразвуковой обработки расплавов композиций происходит более равномерное распределение наполнителя в полиэтилене, что и приводит к существенному увеличению деформационно–прочностных свойств композиций.

7.4.3 Влияние ультразвука на расплавы ПКМ на основе углеродных нанотрубок

На первом этапе исследования были установлено, что образцы ПЭ, содержащие одинаковое количество углеродных нанотрубок (УНТ), но полученных с ультразвуком и без него, имеют разный оттенок (рисунок 7.25).

а) б)

Рисунок 7.25 - Концентрация 0,06% УНТ полученная по схеме а) без УЗ приставки и б) с УЗ приставкой.

Следующим этапом работы являлось определение показателя текучести расплава композиции полиэтилена с УНТ.

Для изучения реологических характеристик полиэтилена и композиций на его основе, модифицированных наноразмерными частицами, использовали метод ПТР.

В таблице 7.10. показаны результаты определения ПТР для образцов с различными концентрациями УНТ.

Таблица 7.10 Значение показателя текучести расплава

Содержание наночастиц в образце, %	ПТР г/10 мин.	
	без УЗ	с УЗ
0 (чистый ПЭ)	0,52	1,20
0,02	1,25	1,34
0,06	1,20	1,56

Продолжение таблицы 7.10

0,1	1,15	1,40
0,2	1,51	1,64
0,4	1,71	1,57
0,6	1,61	1,600

Из данных таблицы видно, что УЗ даже без добавления УНТ увеличивает показатель текучести расплава. Аналогичный эффект при добавлении УНТ – показатель текучести увеличивается при воздействии УЗ по сравнению с образцами без УЗ только до определенной концентрации, 0,2%. Максимальное увеличение ПТР происходит при введении концентрации 0,4% без ультразвука и для концентрации 0,2 % с ультразвуком. Таким образом, можно сделать вывод, при получении модифицированного полиэтилена температуру в зонах экструдера можно уменьшить, соответственно это приведет к уменьшению энергозатрат.

Полимерные образцы были изучены по деформационно - прочностным характеристикам. На рисунках 7.26 - 7.27 представлены зависимости деформации от напряжения образцов нанокомпозиционных материалов, полученных с применением УЗ и без него с различным содержанием УНТ.

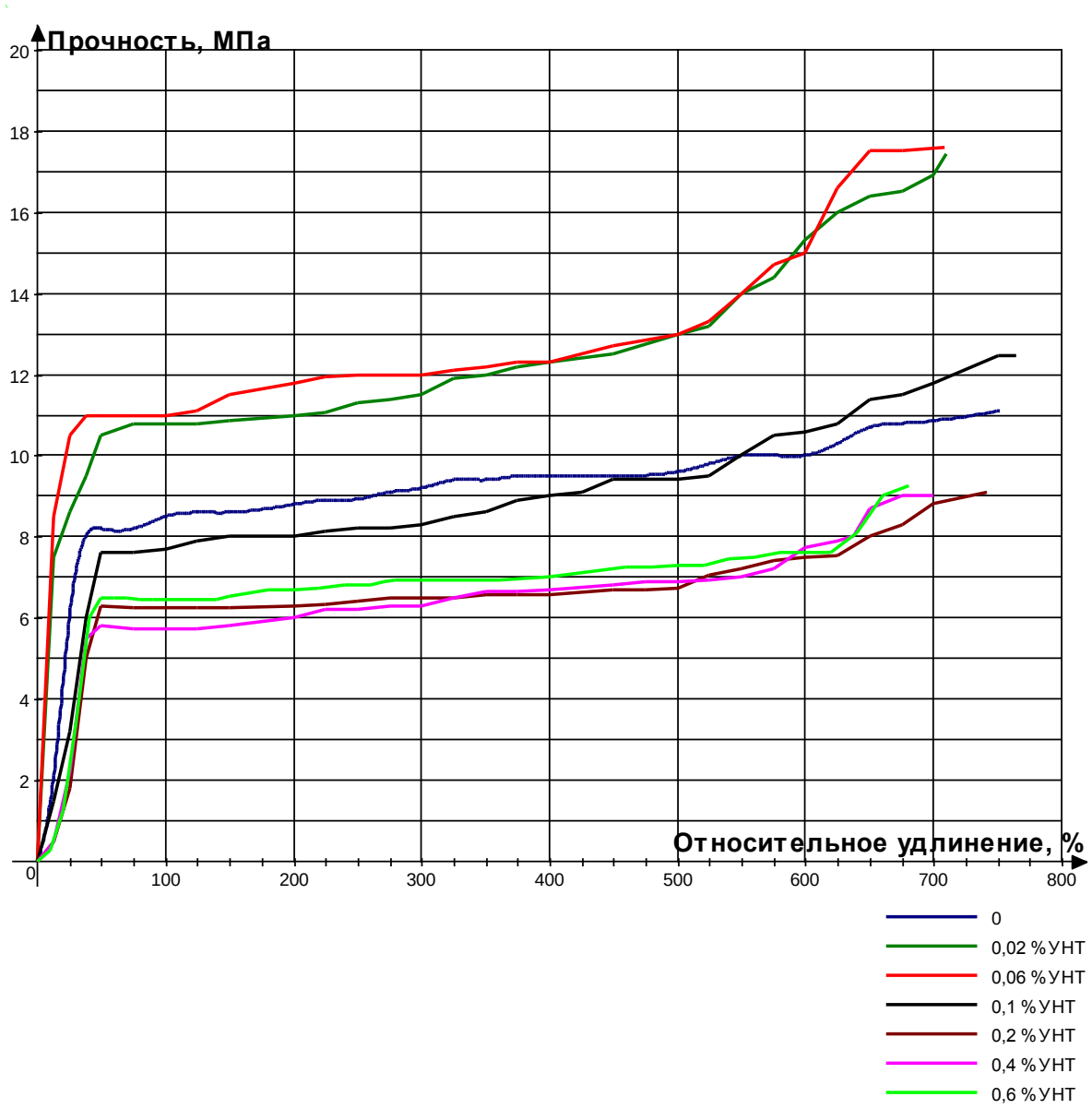


Рисунок 7.26 - Кривые растяжение ПКМ на основе ПЭ и УНТ без применения УЗ

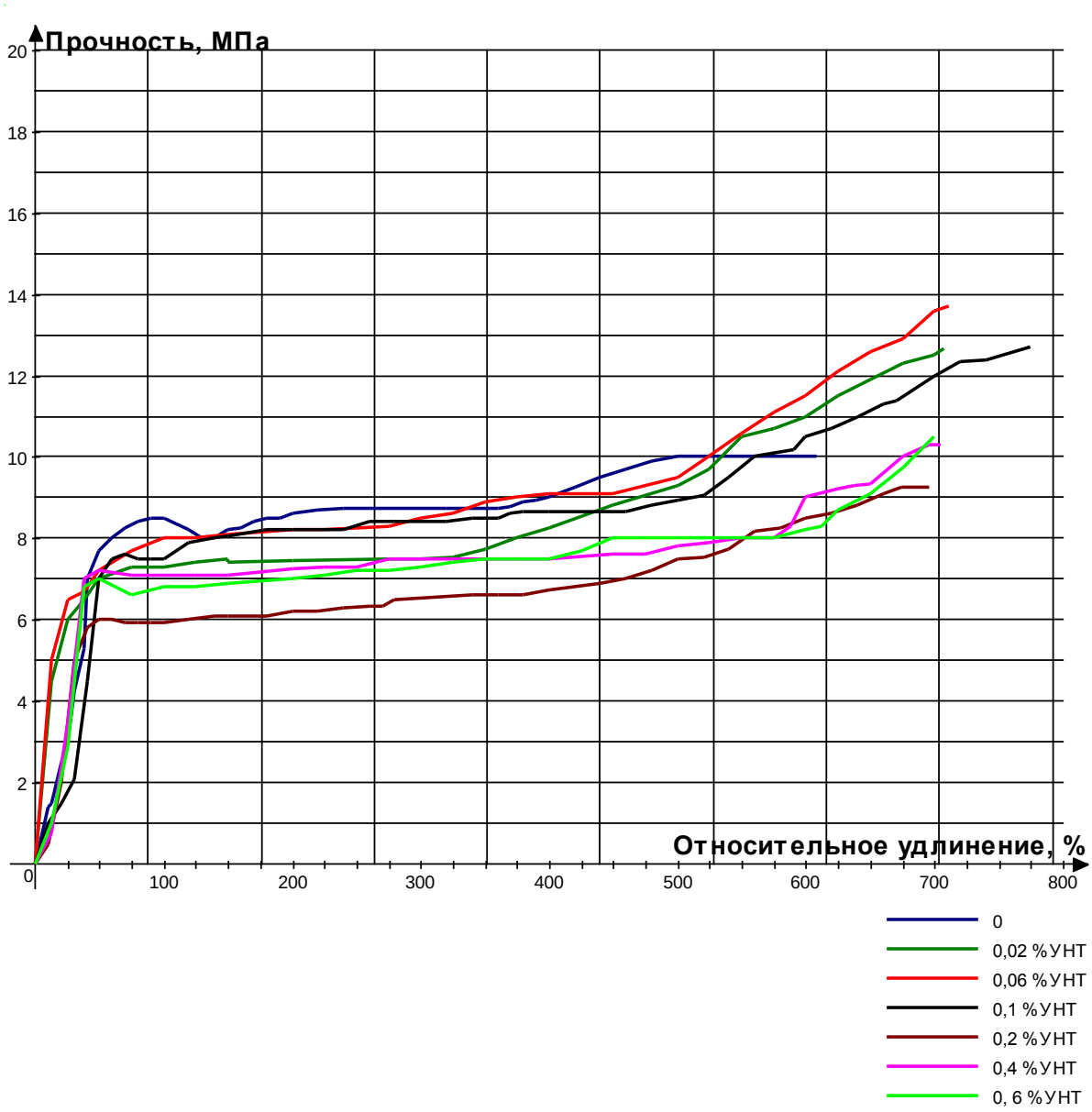


Рисунок 7.27 - Кривые растяжение ПКМ на основе ПЭ и УНТ без применения УЗ

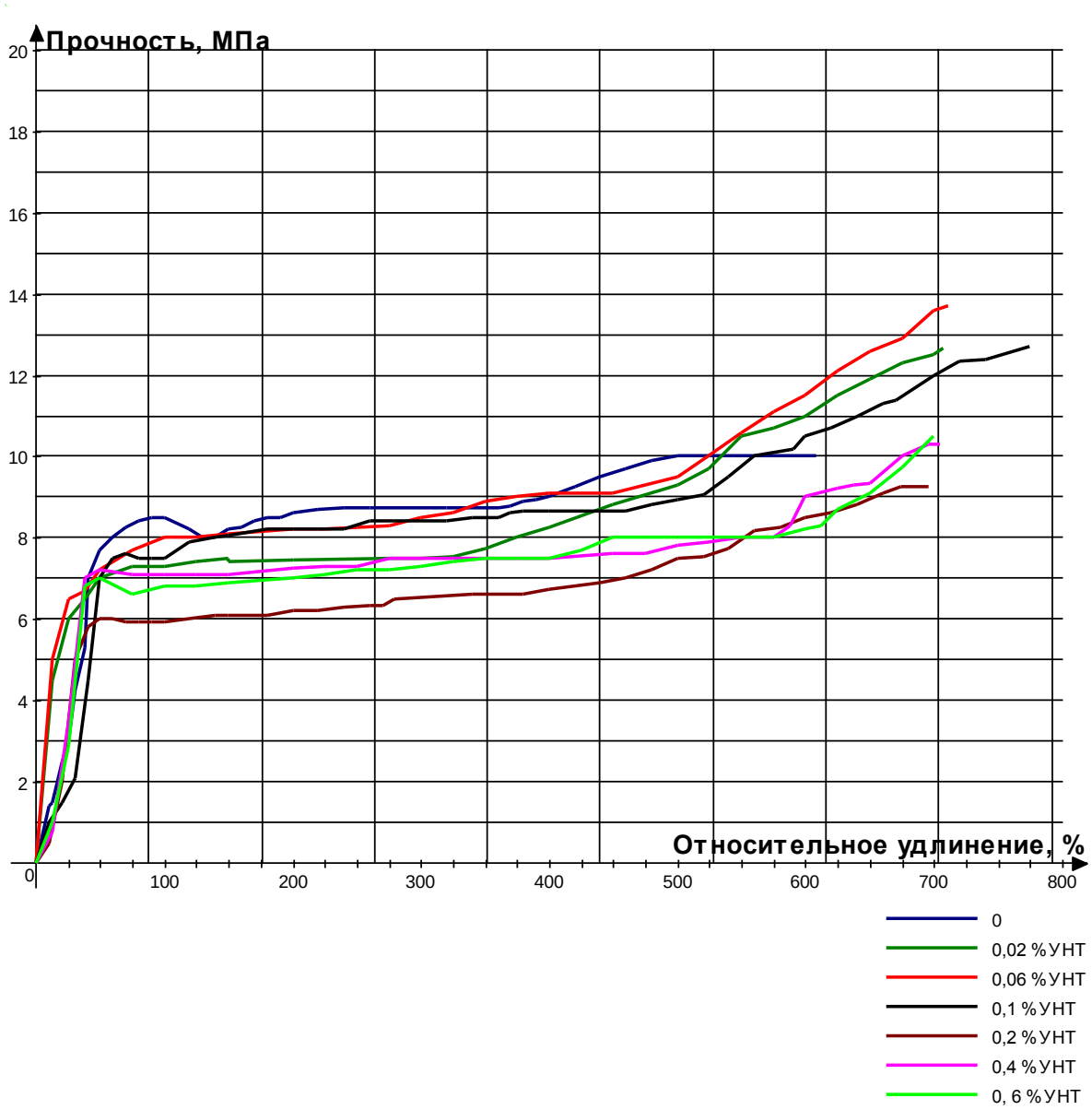


Рисунок 7.28 - Кривые растяжение ПКМ на основе ПЭ и УНТ без применения УЗ

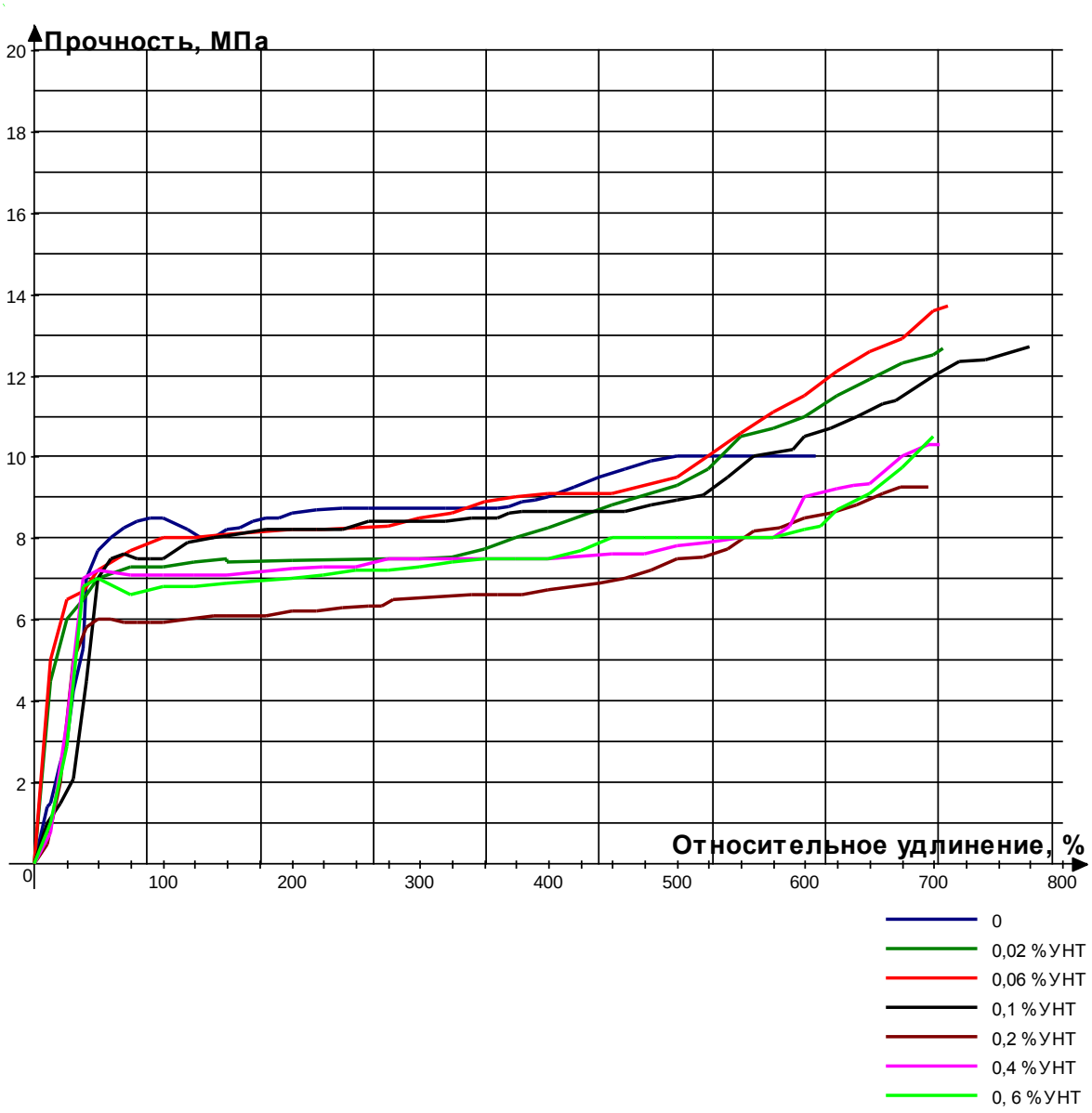


Рисунок 7.29 - Кривые растяжение ПКМ на основе ПЭ и УНТ с применения УЗ

Из результатов видно, что характер кривых растяжения образцов одинаков, не зависимо от содержания УНТ. Однако характеристики в момент разрыва отличаются и они представлены в таблице 7.11

Таблица 7.11 Деформационно-прочностные свойства ПКМ

Концентрация УНТ, %	Разрушающее напряжение, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %		
	без УЗ	с УЗ (зазор 0,3 мм)	С УЗ (зазор 0,7 мм)	без УЗ	с УЗ (зазор 0,3 мм)	С УЗ (зазор 0,7 мм)
0	11,10	10,02	11,7	751,90	607,83	650
0,02	17,44	12,68	16,38	710,04	707,25	871,61
0,06	17,61	13,71	17,81	708,70	710,69	940,0
0,1	12,45	12,69	16,50	764,58	774,76	1007,38
0,2	9,07	9,25	12,04	741,88	696,12	904,96
0,4	9,02	10,31	13,41	699,23	704,85	916,31
0,6	9,54	6,86	8,92	698,61	712,68	926,48

Для выявления оптимальной концентрации УНТ были построены зависимость разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве от концентрации УНТ (рисунок 7.30 – 7.31).

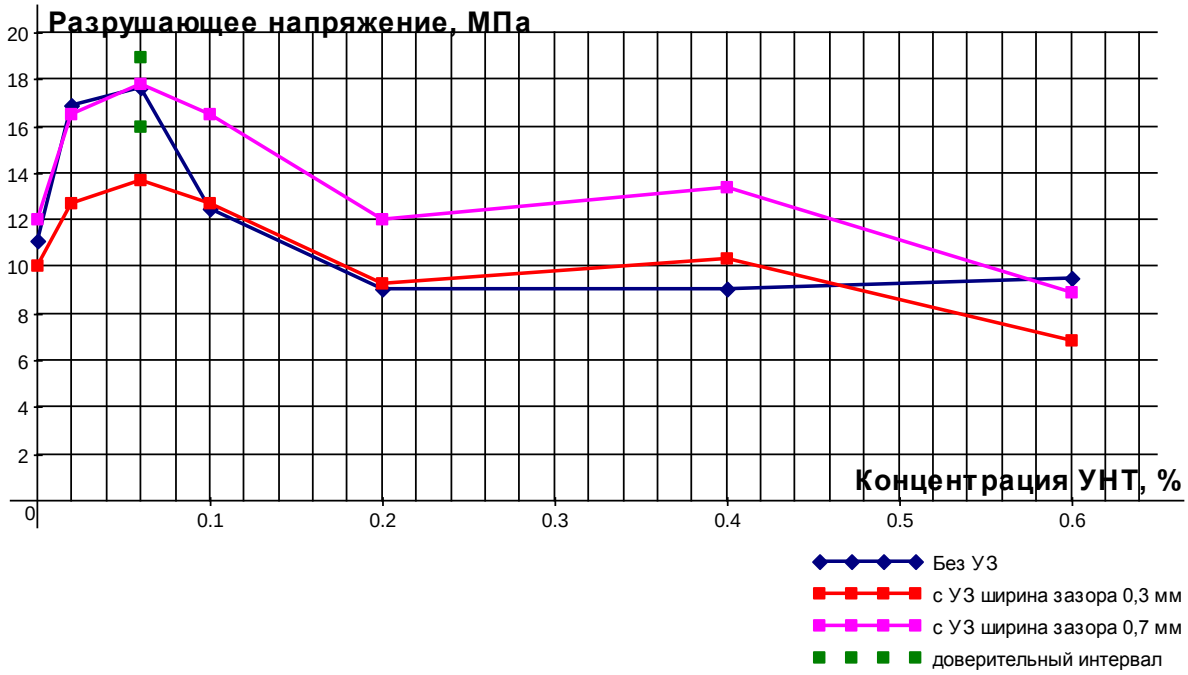


Рисунок 7.30 - Зависимость разрушающего напряжения от концентрации нанотрубок в полиэтилене

Из полученных результатов видно, что наибольшее разрушающее напряжение наблюдалось у образцов с концентрацией нанотрубок 0,06 %.

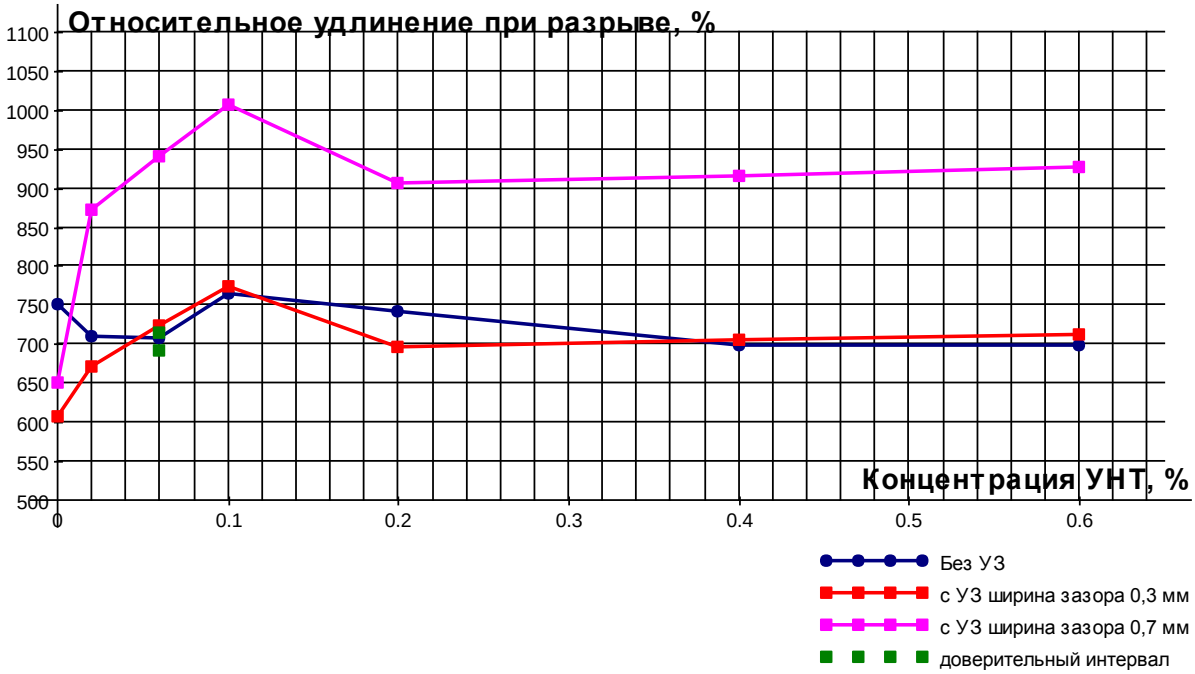


Рисунок 7.31 - Зависимость относительного удлинения при разрыве от концентрации нанотрубок в полиэтилене

Из полученных результатов видно, что наибольшее относительное удлинение наблюдалось у образцов с концентрацией нанотрубок 0,1 %.

В таблице 7.12 приведены значения предела текучести ПКМ на основе УНТ.

Таблица 7.12 Значения предела текучести ПКМ на основе УНТ

Концентрация УНТ (%)	Предел текучести (МПа)		
	без УЗ	с УЗ (зазор 0,3 мм)	С УЗ (зазор 0,7 мм)
0	8,2	8,6	8,4
0,02	10,8	7,3	9,62
0,06	11,1	8,2	10,4
0,1	7,8	7,8	10,01
0,2	6,3	6	8,0
0,4	5,8	7,2	9,36
0,6	6,5	7	9,1

Из полученных результатов видно, что наибольший предел текучести у образца с концентрацией УНТ 0,06% не обработанного УЗ.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что использование в экструзионной линии ультразвуковой обработки расплава приводит не только к равномерному диспергированию наполнителя типа нанотрубок, но и приводит к увеличению деформационно-прочностных показателей ПКМ.

7.4.4 Исследование влияния ультразвука на свойства полимерных материалов, содержащих наночастицы серебра

В настоящие время интерес к исследованию полимерных нанокомпозитов обусловлен их широким практическим применением и огромными перспективами в будущем. Наполнение полимерных композиций наночастицами позволяет получить антимикробную пленку с улучшенным комплексом свойств. Наночастицы могут придать полимерам повышение

прочности, снижение коэффициента теплового расширения, повышение сопротивляемости ползучести и вязкости разрушения и т. д. При использовании наночастиц в качестве наполнителей в полимерных матрицах требуются особые условия их введения, поскольку их неравномерное распределение или агломерация может привести к ухудшению свойств полимерных материалов или явится малоэффективным способом для повышения характеристик полимерной системы.

На рисунке 7.32 представлен внешний вид образцов. Можно отметить, что УЗ обработка приводит к уменьшению интенсивности цвета, что свидетельствует о диспергировании компонента в ПКМ.

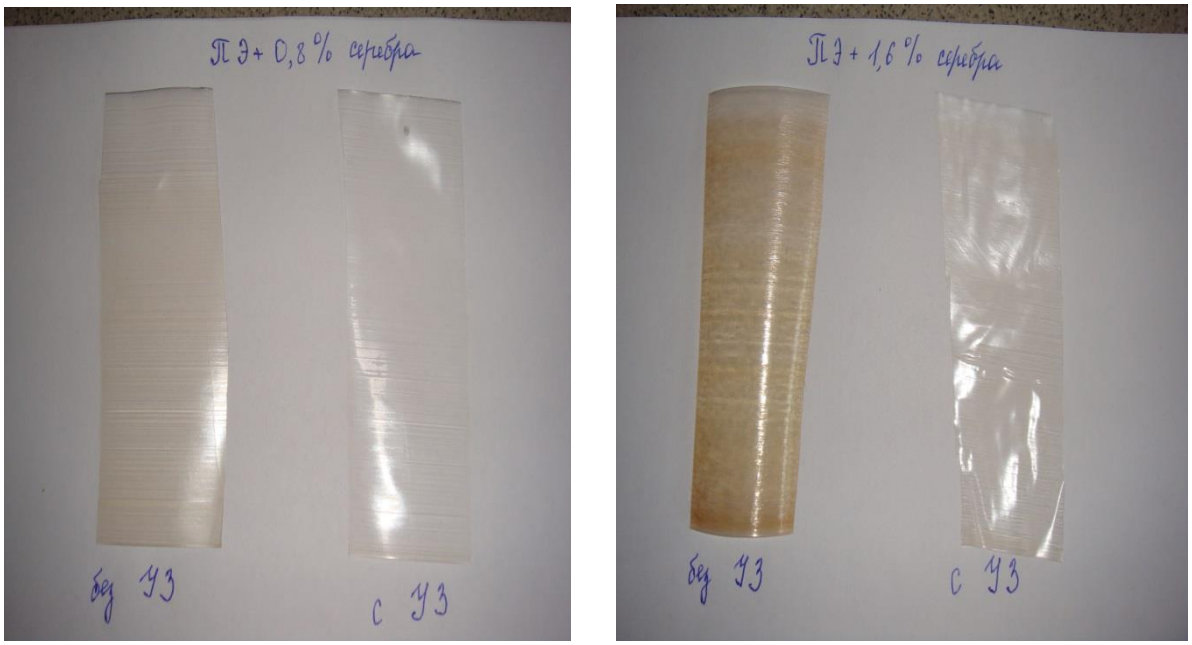


Рисунок 7.32 - Внешний вид образцов ПКМ

На первом этапе работы являлось определение показателя текучести расплава композиции полиэтилена с серебром.

Для изучения реологических характеристик полиэтилена и композиций на его основе, модифицированных наноразмерными частицами, использовали метод ПТР.

На рисунке 7.33 показаны результаты определения ПТР для образцов с различными концентрациями серебра с УЗ и без УЗ.

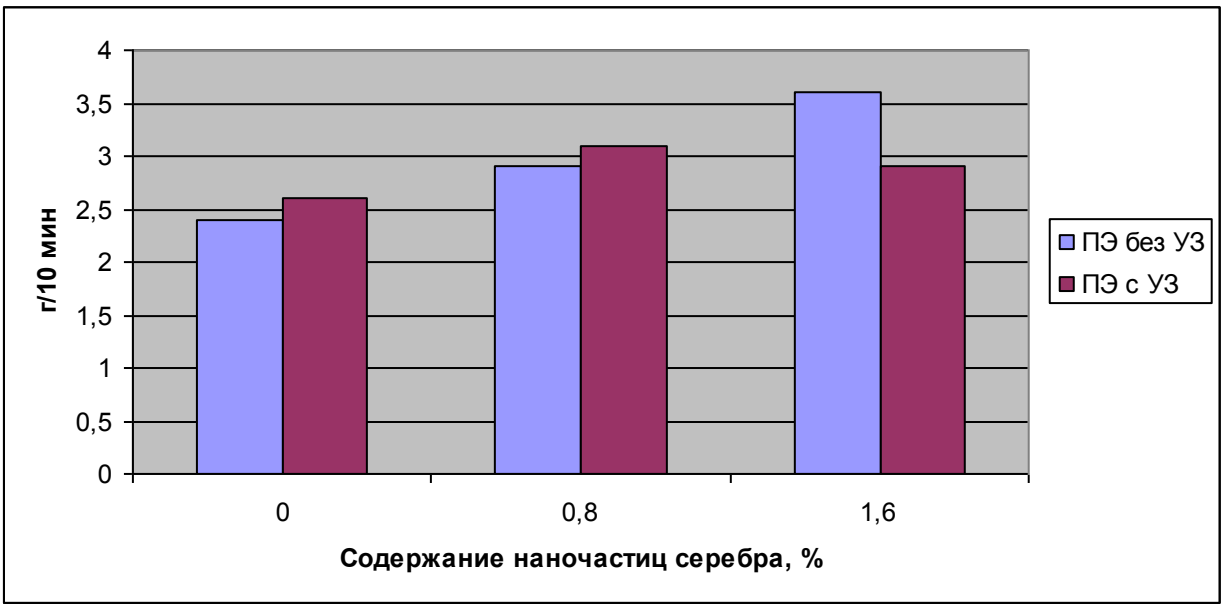


Рисунок 7.33 - Гистограмма показателя текучести расплава от содержания наночастиц серебра

Из полученных результатов видно, что при введении серебра вязкость расплава полимера уменьшается, при этом УЗ мало влияет на данный показатель.

На следующем этапе работы были изготовлены образцы ПЭ-пленки с добавлением наночастиц серебра (0,8%, 1,6%) с УЗ и без УЗ, которые исследовались по физико-механическим характеристикам. Экспериментальные данные представлены в таблице 7.13.

Таблица 7.13 Физико-механические свойства полимерных композиций

Состав композиции			Вдоль полотна		Поперек полотна	
Обработка	ПЭНП, %	Серебро,%	Разрушающее напряжение, мПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Разрушающее напряжение, мПа	Относительное удлинение при разрыве, %
без УЗ	100	0	35±2	146±20	21±2	280±20
	99,2	0,8	22±2	190±30	25±2	281±30
	98,4	1,6	22±5	338±30	25±2	435±20
УЗ	100	0	40±4	165±20	26±1	345±40
	99,2	0,8	28±2	235±20	37±3	350±40
	98,4	1,6	25±2	169±10	20±2	286±40

На рисунках 7.34-7.35 представлены физико-механические свойства ПКМ на основе наносеребра.

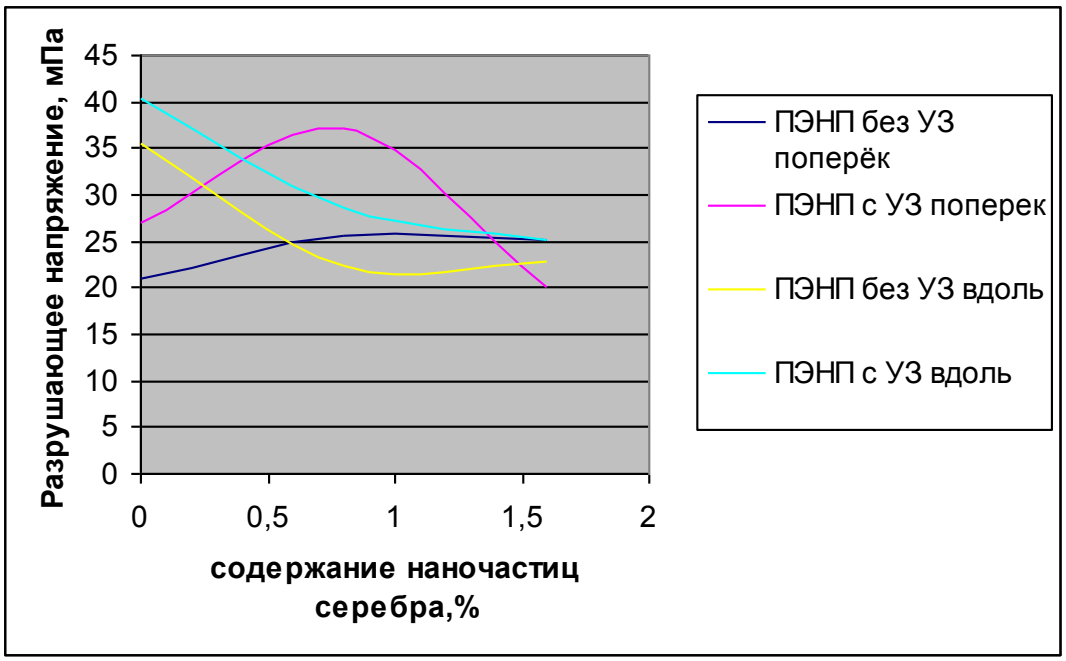


Рисунок 7.34 - Зависимость разрушающего напряжения от содержания наночастиц серебра в полиэтиленовой пленке

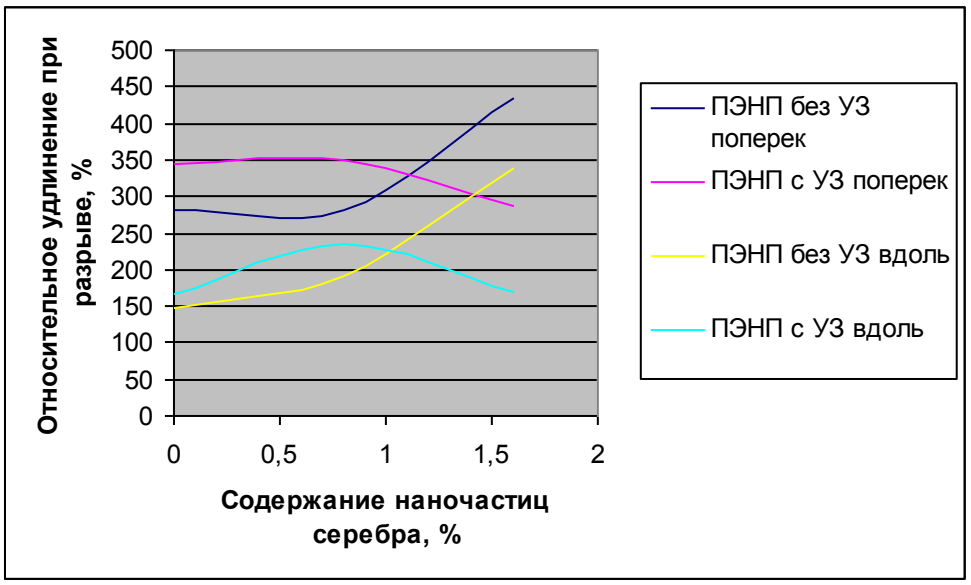


Рисунок 7.35 - Зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания наночастиц серебра в полиэтиленовой пленке

Из полученных результатов видно следующее:

разрушающее напряжение:

— ПЭНП без УЗ поперек при 0,8 ↑, а при 1,6%↓;

— ПЭНП с УЗ поперек при 0,8%↑ , а при 1,6%↓;

— ПЭНП без УЗ вдоль при 0,8%↓, а при 1,6%↑;

— ПЭНП с УЗ вдоль при 0,8%↑, а при 1,6% ↓.

Наибольшее разрушающее напряжение наблюдалось у образцов с концентрацией наночастиц серебра при 0,8 % с УЗ.

Относительное удлинение при разрыве:

— ПЭНП без УЗ поперёк при 0,8%↓, а при 1,6%↑;

— ПЭНП с УЗ поперёк при 0,8%↑, а при 1,6%↓;

— ПЭНП без УЗ вдоль при 0,8%↑, а при 1,6%↓;

— ПЭНП с УЗ вдоль при 0,8%↓, а при 1,6%↑.

Наибольшее относительное удлинение наблюдалось у образцов с концентрацией наночастиц серебра при 0,8% с УЗ.

На основании проведенных исследований были выяснено, что наилучшая концентрация наночастиц в ПЭ- 0,8%. Установлено, что

концентрации наночастиц серебра 0,8 % в ПЭ улучшаются физико-механические свойства.

Выводы к разделу 7

Проведенные исследования композиций методом оптической микроскопии позволили установить, что в результате ультразвуковой обработки расплавов композиций происходит более равномерное распределение наполнителя в полиэтилене, что и приводит к существенному увеличению деформационно–прочностных свойств композиций.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что использование в экструзионной линии ультразвуковой обработки расплава приводит не только к равномерному диспергированию наполнителя типа нанотрубок, но и приводит к увеличению деформационно-прочностных показателей ПКМ. Выявлено, что наилучшая концентрация наночастиц в ПЭ-0,8%. Установлено, что концентрации наночастиц серебра 0,8 % в ПЭ улучшаются физико-механические свойства.

По теме проекта были проведенны исследования влияния ультразвука на расплавы ПКМ различной химической природы, что соответствует пункту 2.1 технического задания и пункту 1.7 плана-графика.

На основании проведенных исследований была опубликована статья в журнале, индексируемом в базе банных WEB of Science.

8 Установление зависимости влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологические характеристики

Для установления зависимостей влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологичские характеристики необходимо было определить основные критерии оценки ПКМ. Для ПКМ, обладающих антимикробными свойствами, за критерий оценки их свойств был выбран критерий – срок годности пищевого продукта, для ПКМ, обладающих способностью к биоразложению – срок биоразложения.

На следующем этапе работы были проведены исследования полученных композиций для установления сроков их биоразложения. Для этого использовали несколько методов: метод компостирования, метод водопоглощения, ускоренный метод биоразложения.

Метод изучения водопоглощения наполненных композиций и ускоренный метод биоразложения безусловно являются косвенными, поскольку нельзя оценить реальный срок биоразложения образцов в естественных условиях, однако данные методы являются достаточно быстрыми для установления некоторых закономерностей в процессах разложения полученных композиций. Так, при исследовании полученных композиций методом ускоренного биоразложения было установлено, что разрушение композиций, полученных с ультразвуковой обработкой, происходит в 2 раза быстрее, чем для композиций без обработки.

При исследовании водопоглощения полученных композиций (рисунок 8.1) было установлено, что все композиции, полученные с ультразвуковой обработкой, имеют водопоглощение за 10 суток в 2 раза больше, чем без обработки, что является положительным критерием при оценке биоразложения композиций. Можно предположить, что попадая в окружающую среду, такие композиции будут больше набухать, что позволит легче осуществить доступ микроорганизмов в полученный материал.

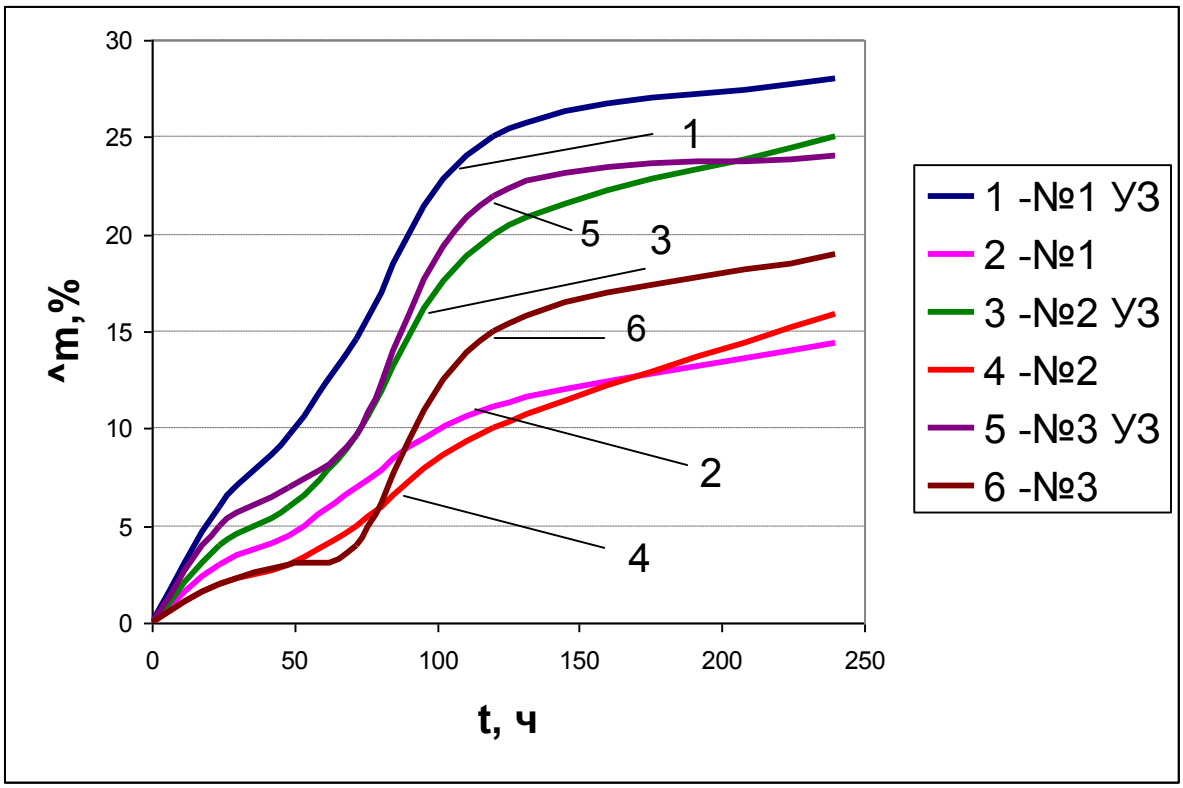


Рисунок 8.1 - Динамика водопоглощения полиэтиленовых композиций

Примечание. Состав композиций: 68% – полиэтилен, 30% – наполнитель, 2% – бентонит. Композиция №1 – свекловичный жом, композиция №2 – рисовая лузга, №3 – какаовелла.

В таблице 8.1 приведены результаты исследования полиэтиленовых композиций методом компостирования.

Таблица 8.1 Изменение относительного удлинения при разрыве композиций после компостирования

Наименование наполнителя	Изменение относительного удлинения при разрыве после компостирования в течении, $\Delta\varepsilon_p$, %	
	1 месяц	4 месяцев
Свекловичный жом*	50±4	76±2
Свекловичный жом (контроль)	22±1	37±1
Рисовая лузга*	47±1	85±1

Наименование наполнителя	Изменение относительного удлинения при разрыве после компостирования в течении, $\Delta\varepsilon_p$, %	
	1 месяц	4 месяцев
Рисовая лузга (контроль)	25±1	58±1
Какао–велла*	57±2	80±2
Какао–велла (контроль)	20±1	62±2

Примечание: * – образцы получены с использованием ультразвуковой обработки расплава композиции

Исследуя полиэтиленовые композиции методом компостирования, было установлено, что уже через месяц у композиций, полученных с ультразвуковой обработкой, наблюдается уменьшение деформационно–прочностных показателей на 40–50%. У композиций, полученных без обработки УЗ, снижение этих показателей происходит только на 20–25%.

Визуальная оценка композиций, полученных с ультразвуком, после 6 месяцев компостирования позволила установить разрушение наполнителя по всей поверхности образцов, дефекты, достаточно рыхлую структуру поверхности. Некоторые образцы были хрупкими и разламывались на мелкие фракции при изъятии из биогумуса.

Это свидетельствует о том, что ультразвуковая обработка ускоряет процесс молекулярной фрагментации полимера за счет ускорения процессов деструкции, что подтверждается увеличением кислородсодержащих групп в полиэтилене. Это приводит к ускорению процессов биоразложения полимерных композиций, наполненными отходами АПК.

На следующем этапе исследований определялся срок хранения пищевой продукции в пленках на основе ПКМ с наночастицами серебра. Образцы пленки герметизировали вместе с продуктами на сварной машине фирмы HANA, Semi Auto Impulse Sealer. Со временем фиксировалось

изменение внешнего вида продукта и развитие микроорганизмов визуально. На рисунках 8.2-8.5 показан внешний вид продукта, упакованного в пленку на основе ПЭ с наночастицами серебра, полученную с УЗ и без него.

Рисунок 8.2 - Внешний вид продукта в ПЭ пленке без наночастиц серебра (1 день хранения)

Рисунок 8.3 - Внешний вид продукта в ПЭ пленке без наночастиц серебра (4 день хранения)

Рисунок 8.4 - Внешний вид продукта в ПЭ пленке с наночастицами серебра (5 день хранения)

Рисунок 8.5 - Внешний вид продукта в ПЭ пленке с наночастицами серебра и УЗ обработкой расплава (7 день хранения)

Исследования показали, что пленки, содержащие наночастицы серебра полученные при воздействии УЗ увеличивают срок хранения на 2 суток. Для сравнения на следующем этапе работы стало подготовка раствора на основе наночастиц серебра, нанесение его на поверхность ПЭ и упаковка продуктов питания. В результате было установлено, что в обработанной пленке

фиксировалась микробиальная порча продукта на 7 день, тогда как без обработки продукт портился на 3 день. Таким образом, введение наночастиц серебра приводит к увеличению сроков хранения продуктов питания.

Выводы к разделу 8

Исследуя полиэтиленовые композиции методом компостирования, было установлено, что уже через месяц у композиций, полученных с ультразвуковой обработкой, наблюдается уменьшение деформационно–прочностных показателей на 40–50%. У композиций, полученных без обработки УЗ, снижение этих показателей происходит только на 20–25%.

Исследования показали, что пленки, содержащие наночастицы серебра полученные при воздействии УЗ увеличивают срок хранения на 2 суток. Для сравнения на следующем этапе работы стало подготовка раствора на основе наночастиц серебра, нанесение его на поверхность ПЭ и упаковка продуктов питания. В результате было установлено, что в обработанной пленке фиксировалась микробиальная порча продукта на 7 день, тогда как без обработки продукт портился на 3 день. Таким образом, введение наночастиц серебра приводит к увеличению сроков хранения продуктов питания.

По теме проекта были установлены зависимости влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологические характеристики, что соответствует пункту 2.1 технического задания и пункту 1.8 плана-графика.

9 Формирование концепции построения пкм и их функционально-технологические характеристики

Свойства ПКМ, содержащих наполнитель, во многом зависят от природы наполнителя, его состава и концентрации.

Предварительные исследования позволили выделить довольно широкий состав смесей с группой наполнителей на основе отходов АПК и группы полимеров.

Состав композиций определяет основные эксплуатационные характеристики и влияет на биоразлагаемость, причем, чем больше содержание наполнителя, тем ниже эксплуатационные характеристики, при этом сокращается срок биоразложения. Поэтому для оптимизации составов наполненных полимерных композиций целесообразно использовать метод математического моделирования, который заключается в выведении математической зависимости между критериями оценки.

В нашем случае фактором эксперимента является содержание отходов АПК в полимерной матрице, а параметрами – свойства композиций (разрушающее напряжение и время начала биоразложения).

Для обработки результатов использовалась программа «Excel», которая позволила получить следующие зависимости (таблица 8.1-8.4).

Таблица 9.1 Зависимость прочности (y, МПа) от содержания наполнителя (x, %) для композиций на основе полиэтилена

Наименование наполнителя	Уравнение и величина достоверности аппроксимации (R^2)
свекловичный жом	$y = -0{,}0033x^2 - 0{,}1375x + 8{,}925$, $R^2 = 0{,}9996$
рисовая лузга	$y = 0{,}0002\ x^2 - 0{,}224x + 8{,}7305$, $R^2 = 0{,}9765$
какаовелла	$y = 0{,}0009\ x^2 - 0{,}2505x + 8{,}815$, $R^2 = 0{,}9943$

Таблица 9.2 Зависимость прочности (y, МПа) от содержания наполнителя (x, %) для композиций на основе полипропилена

Наименование наполнителя	Уравнение и величина достоверности аппроксимации (R^2)
свекловичный жом	$y = 0{,}0088\ x^2 - 0{,}6955x + 14{,}745,\ R^2 = 0{,}9996$
рисовая лузга	$y = -0{,}0006\ x^2 - 0{,}4083x + 15{,}037,\ R^2 = 0{,}9758$
какаовелла	$y = -0{,}0033\ x^2 - 0{,}3375x + 15{,}375,\ R^2 = 0{,}9125$

Таблица 9.3 Зависимость начала биоразложения (y, сутки) от содержания наполнителя (x, %) для композиций на основе полиэтилена

Наименование наполнителя	Уравнение и величина достоверности аппроксимации (R^2)
свекловичный жом	$y = 22{,}064e^{-0{,}1112x},\ R^2 = 0{,}9503$
рисовая лузга	$y = 18{,}154e^{-0{,}1451x},\ R^2 = 0{,}9225$
какаовелла	$y = 20{,}991e^{-0{,}1365x},\ R^2 = 0{,}9499$

Таблица 9.4 Зависимость начала биоразложения (y, сутки) от содержаниянаполнителя (x, %) для композиций на основе полипропилена

Наименование наполнителя	Уравнение и величина достоверности аппроксимации (R^2)
свекловичный жом	$y = 21{,}351e^{-0{,}1491x},\ R^2 = 0{,}9663$
рисовая лузга	$y = 18{,}154e^{-0{,}1451x},\ R^2 = 0{,}9225$
какаовелла	$y = 21{,}918e^{-0{,}1465x},\ R^2 = 0{,}9645$

Далее с помощью программы «Tablecurve» определили вид зависимостей, связывающих концентрацию наполнителя Z (%), прочность X (МПа) и время начала биоразложения У (сутки), позволяющие в дальнейшем проводить оптимизацию составов композиций. Отмечено, что композиции не подчиняющиеся зависимости вида $z=a+bx+cx^2+dy+ey^2$, отличались плохой

перерабатываемостью. Вид зависимостей и значения коэффициентов приведены в таблицах 9.5-9.9.

Таблица 9.5 Вид зависимостей и значения коэффициентов для композиций на основе полиэтилена

Наименование наполнителя	Вид зависимости	Значения коэффициентов
свекловичный жом	$z=a+bx+cx^2+dy+ey^2$	a=37,139, в=-3,554, c=0, d=-0,272, e=0
рисовая лузга	$z=a+bx+cx^2+dy+ey^2$	a=25,474, в=4,62, c=-1,209, d=0,231, e=0,025
какаовелла	$z=a+bx+cx^2+dy+ey^2$	a=36,035, в=-2,699, c=-0,224, d=0,19, e=0

Таблица 9.6 Вид зависимостей и значения коэффициентов для композиций на основе полипропилена

Наименование наполнителя	Вид зависимости	Значения коэффициентов
свекловичный жом	$z=a+bx+cx^2+dy+ey^2$	a=41,205, в=-3,824, c=0,137, d=-1,653, e=0,042
рисовая лузга	$z=a+bx+cx^2+dy+ey^2$	a=33,882, в=-2,066, c=0, d=-0,136, e=0
какаовелла	$z=a+bx+cx^2+dy+ey^2$	a=32,302, в=-1,643, c=0, d=-0,316, e=0

Для оптимизации состава задавали следующие значения параметров: прочность не менее 4 МПа, время начала биоразложения не более 3 суток. Таким образом, были рассчитаны оптимальные диапазоны концентраций наполнителей, которые представлены в таблицах 9.7, 9.8.

Таблица 9.7 Оптимальные составы композиций на основе полиэтилена.

Наименование наполнителя	Оптимальный диапазон концентраций наполнителя, %
свекловичный жом	10-37
рисовая лузга	19-33
какаовелла	10-32

Таблица 9.8Оптимальные составы композиций на основе полипропилена.

Наименование наполнителя	Оптимальный диапазон концентраций
свекловичный жом	10-21
рисовая лузга	9-23
какаовелла	10-23

Таким образом, установлено, что наполнитель введений в полипропилен не позволяет получать композиции удовлетворительные по прочности и биоразложению. Для остальных композиций установлен определен оптимальный диапазон концентраций позволяющий получить композиции, удовлетворяющие заложенным значениям прочности и биоразлагаемости.

Следующим этапом проведенной работы стало исследование материалов методом компостирования. В ходе проведения исследования использовались следующие образцы ПКМ, содержащие поликапралактон (ПКЛ), кукурузный крахмал, отходы АПК. В таблице 9.9 представлены исследования ускоренным методом биоразложения.

Таблица 9.9 Результаты исследования методом ускоренного биоразложения ПКМ

Наименование исследуемого образца	$E_р$, %, на начало исследования	$E_р$, %, через два месяца	$\Delta E_р$, %
ПЭ, содержащий 20% крахмала	250	120	55
ПКЛ	740	Невозможно снять растяжение, по причине разложения образца.	-
ПЭ, содержащий 30% АПК	22	15	30
ПЭ, содержащий отходы АПК, крахмал, ПКЛ	40	12	78

Исходя из полученных данных можно судить, что все образцы действительно биоразлагаемы, и что добавки обладают высокой эффективностью.

Таким образом, доказано, что для создания биоразлагаемых полимерных композиций, целесобразно применять добавки, ускоряющие процесс биодеградации: природные наполнители (отходы АПК и крахмал). При этом целесообразно использовать ПКЛ в составе ПКМ.

На основании проведенных испытаний подана заявка на патент «Биологически разрушаемая полимерная композиция» [155].

Биологически разрушаемая полимерная композиция для изготовления упаковки и изделий, отличающаяся тем, что содержит полиэтилен, поликапролактон, биоразлагаемый наполнитель, в качестве которого используют свекловичный жом, крахмал, и технологическую добавку, в качестве которой используют бентонит, при следующем соотношении компонентов, мас.%:

ПЭ	45-68
Поликапролактон	5-10
Свекловичный жом	5-10
Крахмал	20-30
Бентонит	2-5

Для полимерных материалов с антимикробными свойствами при формировании концепции построения ПКМ важным фактором является ингибирование микроорганизмов на поверхностях опытных образцов. В данном разделе приведены значения по оптимизации содержания антимикробного компонента на основе экстракта коры березы (ЭКБ) в полиэтиленовой пленке.

На основании полеченных данных по ингибированию микроорганизмов были сформированы оптимизационные модели (рисунки 9.1 и 9.2), в которых за варьируемый параметр была принята концентрация ЭКБ, а в качестве отклика выбрано проявление бактерицидного эффекта в отношении дрожжей и плесневых грибов.

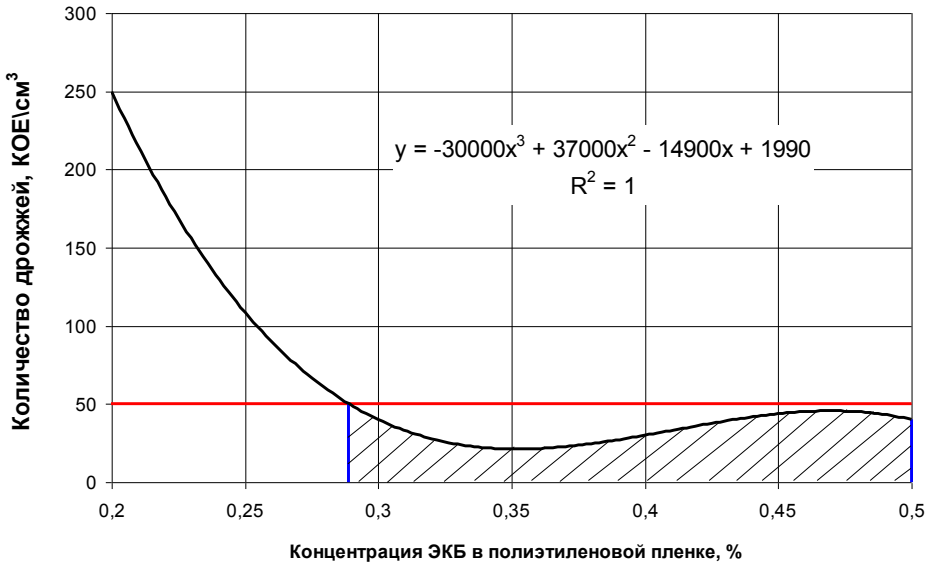


Рисунок 9.1 - Оптимизационная модель количества ЭКБ в зависимости от ингибирующего эффекта по отношению к дрожжам

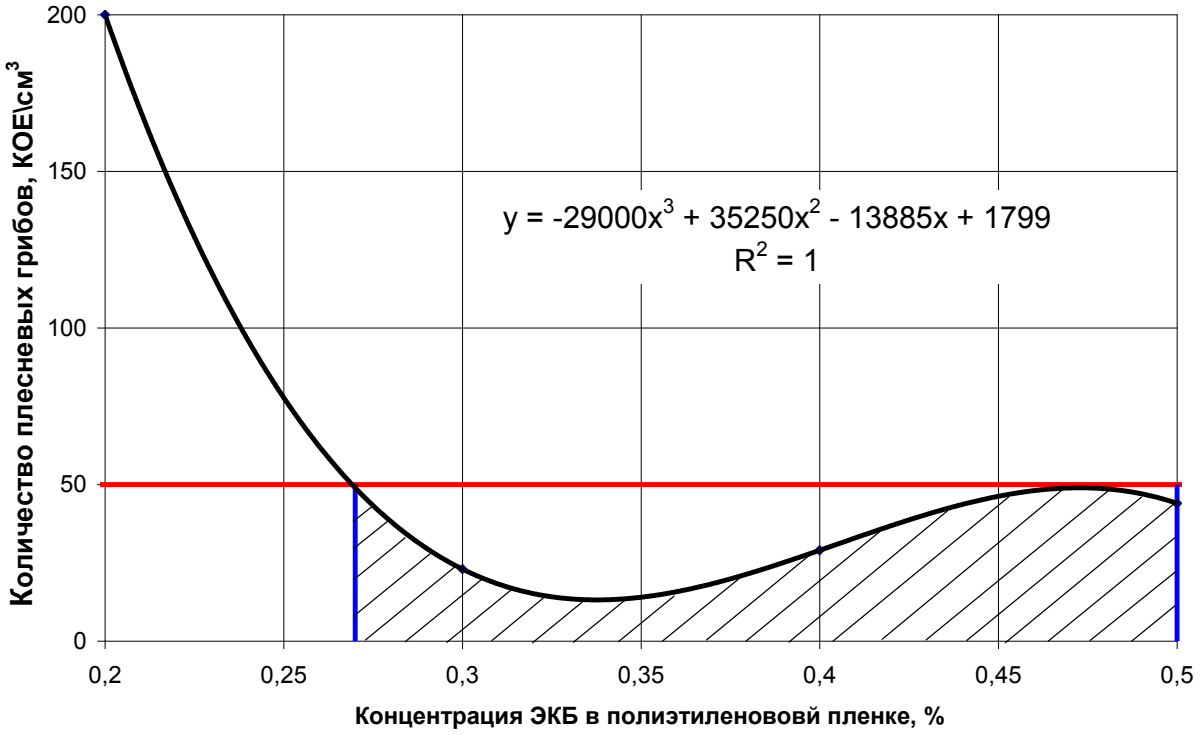


Рисунок 9.2 - Оптимизационная модель количества ЭКБ в зависимости от ингибирующего эффекта по отношению к плесневым грибам

Зависимость бактерицидного эффекта от количества добавки в рамках исследуемых концентраций описывается полиномом третьей степени:

$$y=f(x)=ax^2+bx+c \quad (3.1)$$

Полученные коэффициенты a, b, c и величина достоверности аппроксимации R^2 приведены в таблице 9.10.

Таблица 9.10 Коэффициенты аппроксимирующих функций и достоверность аппроксимации

№	Отклик	Коэффициенты			Достоверность аппроксимации, R^2
		a	*b*	*c*	
1	Дрожжи	-30000	37000	1990	1
2	Плесневые грибы	-29000	35250	1799	1

При увеличении концентрации добавки происходит незначительное усиление антимикробного эффекта, вследствие чего, интервал оптимальной концентрации составил 0,3-0,5%.

На основании проведенных исследований была подана заявка на патент «Биологически разрушаемая полимерная композиция».

Выводы к разделу 9

По теме проекта сформированы концепции построения ПКМ и их функционально-технологические характеристики, что соответствует пункту 2.1 технического задания и пункту 1.9 плана-графика.

10 Приобретение сырья, материалов, оборудования, прочих услуг

Для реализации Соглашения необходимо было приобрести материалы для демонстрации экспериментальных данных, полученных в рамках проекта:

- Исследование влияния ультразвука на расплавы ПКМ различной химической природы;

- Установление зависимости влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологические характеристики.

В результате были приобретены материалы для демонстрации полученных данных в ходе выполнения работ в рамках реализации Соглашения.

11 Приобретение сырья, материалов, оборудования, прочих услуг

Для реализации Соглашения Индустриальный партер – ООО «Руспласт» приобрел дополнительное оборудование для получения ПКМ – усреднитель (Договор №35с-10/18 от 20.11.2018) на сумму 1974000 рублей. Оборудование планируется использовать для получения ПКМ с улученными характеристиками по распределению наполнителя в полимерных системах.

12 Подготовка технологической площадки

Для реализации Соглашения Индустриальный партер – ООО «Руспласт» подготовил в Московской области, Ногинского района, сельское поселение Буньковское, п. Затишье, территория «Технопарк Успенский», д.11, 142401 технологическую площадку.

Для подготовки технологической площадки были проведены работы по производству и монтажу ограждения из профилированного листа на стальном каркасе 540м2, производство и монтаж ворот откатных – 4 шт., монтаж дверей – 2 шт., монтаж ограждения марша лестничного пролета.

Акт подготовки технологической площадки по договору № б/н от 06 ноября 2018г. прилагается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании выполненной работы можно отметить, что запланированные работы на первом этапе проекта выполнены в полном объеме:

1. Проведен аналитический обзор информационных источников по теме проекта:

- создание ПКМ с антимикробными свойствами позволит увеличить сроки хранения пищевой продукции, что позволит снизить процент возврата продукции и соответственно потери продукта на промежутке от производства до стола потребителя;

- для создания ПКМ с антимикробными свойствами целесообразно использовать добавки различной химической природы: наночастицысеребра, ионы серебра, а также добавки на основе природных компонентов (битулин);

- создание ПКМ, обладающих способностью к биоразложению, позволит реализовать импортозамещение на российском рынке. Для получения ПКМ следует использовать различное сочетание природного наполнителя, синтетического полимера и полимера, способного к биоразложению. Это позволит сформировать ассортимент марок ПКМ, способных к биоразложению, на российском рынке, с разным сроком разложения в окружающей среде;

- для разработки технологии создания новых ПКМ с АД и ПКМ с УБ актуальным является использование УЗ обработки

2. Проведены патентные исследованиях по ГОСТ Р 15.011-96.

Патентное исследование проведено в полном соответствии с Заданием №1 (Отчет о патентных исследованиях, Приложение Б). Регламент поиска выполнен полностью.

Оценка патентоспособности разработанного объекта «Биологически разрушаемая полимерная композиция» показала целесообразность патентования в РФ.

На основании проведенных исследований были выявлены варианты возможных технических (технологических) решений для технологии получения ПКМ для увеличения технологических и эксплуатационных характеристик сырья и готовой продукции, выбор оптимального варианта, что соответствует пункту 2.1 Технического задания и пункту 1.3 План-графика.

3. Разработаны и исследованы варианты возможных технических (технологических) решений для технологии получения ПКМ для увеличения технологических и эксплуатационных характеристик сырья и готовой продукции, выбор оптимального варианта.

Создание технологии ультразвуковой обработки расплавов полимеров является перспективной технологии, особенно с точки зрения получения новых ПКМ. Действие УЗ на расплавы ПКМ на основе ПЭ, содержащих в качестве наполнителей органические продукты (например, отходы АПК), позволит получать композиции с улушенными физико-механическоми свойствами, что на сегодняшний день является важным аспектом многих направлений исследований в области создания полимерных материалов с регулируемым сроком службы, а также в вопросах интенсификации процессов биоразложения упаковочных материалов и изделий бытового назначения.

Для создания ПКМ УБ целесообразно использовать наполнители природного происхождения: отходы АПК, крахмал, это снизит себестоимость готового продукта – гранулята ПКМ. Также целесообразно использовать в работе полимеры, ускоряющие процесс биоразложения, например, полимолочная кислота, поликапролактон, полиамид.

Для получения ПКМ АД целесообразно использовать наночастицы серебра, а также наполнители природного происхождения.

4. Разработан и изготовлен лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава ПКМ.

Разработана эскизно-конструкторская документация на лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава. Изготовлен лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава. Подготовлен акт изготовления лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава. Подготовлен протокол испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава. Проведенные работы позволили получить уникальную научную установку, которая не имеет аналогов на мировом и российском рынке и на следующих этапах работы в рамках данного Соглашения пройдет процедуру регистрации.

5. Разработана Программа и методики испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава, проведение испытаний.

Подготовлен протокол испытаний лабораторного экструдера с ультразвуковой обработкой расплава.

6. Проведены исследования влияния ультразвука на расплавы ПКМ различной химической природы.

В результате было установлено, что ультразвуковая обработка расплавов композиций приводит к более равномерному распределению наполнителя в полиэтилене, что и приводит к существенному увеличению деформационно–прочностных свойств композиций.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что использование в экструзионной линии ультразвуковой обработки расплава приводит не только к равномерному диспергированию наполнителя типа нанотрубок, но и приводит к увеличению деформационно-прочностных показателей ПКМ.

7. Установлена зависимость влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологические характеристики.

УЗ обработка расплавов ПКМ ускоряет процессы биоразложения методом компостирования.

Пленки, содержащие наночастицы серебра полученные при воздействии УЗ увеличивают срок хранения продуктов питания на 2 суток.

8. Сформированы концепции построения ПКМ и ихфункционально-технологические характеристики.

9. Все материалы о ходе выполнения проекта размещены на официальном сайте университета http://mgupp.ru/science/fcp/

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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.

2. Han, J.H. Modeling anntimicrobial acti7ty 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.

3. Han, JH. Antimicrobial food packaging/ JH. Han// Food Technology. - 2000. -54(3) - P. 56 - 65.

4. 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.

5. 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.

6. 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.

7. Buonocore, G.C. A general approach to describe the antimicrobial agent release from highly swellable films intended for food packaging applications / G.C. Buonocore, M.A. Del Nobile, A. Panizza, M.R. Corbo, L.Nicolais // J. Control Release. - 2003. - 90(1) – P. 97 – 107.

8. 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.

9. 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.

10. Castle, A. Chemical migration into food: an over7ew. 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.

11. 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.

12. 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.

13. 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.

14. 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.

15. 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.

16. Coma, V. H. Antimicrobial edible packaging based on cellulosic ethers, fatty acidsmand 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.

17. Cooksey, K. Utilization of antimicrobial packaging films for inhibition of selected microorganism. In Food packaging testing methods and applications / Risch SJ, (Eds.)// Washington, DC: American Chemical Society. - 2000. - P 17 - 25.

18. Cooksey, K. Effectiveness of antimicrobial food packaging materials / K. Cooksey // Food Addit. Contam. - 2005. - 22(10). – P. 980 – 987.

19. Da7dson, P.M. Methods for testing the efficacy of food antimicrobials / P.M. Da7dson, M.E. Parish // Food Technol. - 1989. - 43(1). – P.148 - 155.\

20. 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.

21. Devlieghere, F. The effectiveness of hexamethylene tetramine – incorporated plastic for the active packaging of foods / F. Devlieghere, L. Vermeiren, M. Jacobs, J. Debevere // Packag. technol. Sci. - 2000. - 13(3). – P. 117-121.

22. Dobias, J. Properties of polyethylene films with incorporated benzoic anhydride and/or ethyl and propyl esters of 4-hydroxybenzoic acid and their suitability for food packaging / J. Dobias, K. Chudackova, M. Voldrich, M. Marek // Food Add Contamin. - 2000. - 17(12) – P. 1047 - 1053.

23. Factors that Influence Microbial Growth. // Comprehensive Re7ews in Food Science and Food Safety – 2003 - Vol. 2 - P. 21-32.

24. 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

25. 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.

26. Han, J.H. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial acti7ty / J.H. Han, J.D. Floros // J. Plastic Film Sheeting. - 1997. - 13(4). – P. 287 - 298.

27. Hernandez, R. J. Consistency test for continuous flow permeability experimental data/ R. J. Hernandez, R. Gavara // J. Plastic Film Sheeting. - 1993. - №6. - P. 126-138.

28. Hernandez, R.J., Giacin, J.R. Factors affecting permeation, sorption and migration processes in package-product systems. In Food Storage Stability / I.A. Taub , R.P. Singh (Eds.).// New York: CRC Press – 1998 - P. 269–330.

29. 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.

30. 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.

31. Hotchkiss, J.H. Food-packaging interactions influencing quality and safety / J.H. Hotchkiss // Food Add. Contamin. - 1997. - 14(6). – P. 601 - 607.

32. 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.

33. 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.

34. Janes, M. E. Control of Listeria monocytogenes on the surface of refrigerated, ready to eat chiken coated with edible zein film coatings containing nisin and / or calcium propionate / M.E. Janes, S. Kooshesh, M.G. Johnson // J. Food Sci. - 2002. - 67(7). – P. 2754 – 2757.

35. Karel, M. Packaging protection for oxygen-sensitive products/ M. Karel// Food Res.-1974. - №14. - P. 340.

36. Ko, S. Physical and chemical properties of edible films containing nisin and their action against Listeria monocytogenes / S. Ko, M.F. Janes, N.S. Hettiarachchy, M.G. Jonhson // J. Food Sci. - 2001. - 66 (7). – P. 1006 – 1011.

37. 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.

38. Lee, D.S. Developing antimicrobial packaging film for curled lettuce and soybean sprouts / D.S. Lee, Y.I. Hwang, S.H. Cho // Food Sci. Biotechnol. - 1998. - 7(2). – P.117 - 121.

39. 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.

40. Linssen, J.P.H. Packaging-flavor interactions. In Novel food packaging techniques / J.P.H. Linssen, R.W.G. van Willige, M. Dekker (Eds.) // Cambridge, U.K.: Woodhead Publishing Ltd. - 2003. – P. 144–71.

41. Luck, E. Antimicrobial food additives: characteristic, uses, effects. 2nd ed. / E. Luck, M. Jager // Berlin: Springer. - 1997. - 260 p.

42. Marsh, K. Food packaging: roles, materials, and en7ronmental issues / K. Marsh, B. Bugusu // Journal of Food Science. - 2007 – V. 72. - №3 - P. R39–55.

43. Miller, A.J. Comparison of organic acid salts for Clostridium botulinum control in an uncured turkey product / A.J. Miller, J.E. Call, R.C. Whiting // J. Food Prot. - 1993. – 56. – P. 958 – 962.

44. Moyssiadi, T. Effect of light transmittance and oxygen permeability of various packaging materials on keeping quality of low fat pasteurized milk: chemical and sensorial aspects / T. Moyssiadi, A. Badeka, E. Kondyli, T. Vakirtzi, I. Savvaidis, M. G. Kontominas// J. Int. Dairy. - 2004. -№14. - P. 429–436.

45. Ouattara, B. Antibacterial acti7ty 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.

46. 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.

47. 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.

48. Oussalah, M. Antimicrobial and antioxidant effects of milk protein based film containig essential oils for the preservation of whole beef muscle / M.

Oussalah, S. Caillet, S. Salmieri, L. Saucier, M. Lacroix // J. Agric. Food Chem. - 2004. – 52 – P. 5598 – 5605.

49. 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.

50. Pranoto, Y. Enhancing antimicrobial acti7ty of chitosan films by incorporating garlic oil,potassium sorbate and nisin / Y. Pranoto, S.K. Rakshit, V.M. Salokhe // Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie. - 2005. – 38. – P. 859-865.

51. Raymond, C. R. An outgoing quality probability limit (OQPL) sampling plan / C. R. Raymond // Indust. Quality Control. - 1964. - P. 122-131.

52. Rico-Pena, D.C. Sorbic acid and potassium sorbate permeability of an edible methylcellulose- palmitic acid film: water acti7ty and pH effects / D.C. Rico-Pena, J.A. Torres // J. Food Sci. - 1991. - 56(2). – P. 497 - 499.

53. Robertson, G. Food packaging principles and practices. 2nd ed. Boca Raton, Fla.:Taylor & Francis, 2006. P 545

54. 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.

55. 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.

56. Schmidt, R.H., Rodrick, G.E. Food Safety and Innovative Food Packaging, in Food Safety Handbook// Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. – 2005. - P. 411–423.

57. 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.

58. Siragusa, G.R. Incorporation of bacteriocin in plastic retains acti7ty 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.

59. 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

60. Vermieren, L. Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts/ L. Vermieren, F. Devlieghere, J. Debervere // Food Additives and Contaminants. - 2002. - №10. - P.77-87.

61. 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.

62. 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.

63. 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.

64. 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.

65. 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.

66. 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.

67. Wong, D.W.S. Calcium alginate films: Thermal properties and permeability to sorbate and ascorbate./ D.W.S. Wong, K.S. Gregorski, J.S. Hudson, A.E. Pavlath// J. Food Sci. - 1996. - 61(2). - P. 337 - 341.

68. Шалаева, А.М. Дисснртация на соискание ученой степени кандидата наук.

69. 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.

70. 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.

71. 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.

72. 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.

73. 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.

74. Akhilesh, K. Verma Application of nanotechnology as a tool in animal products processing and marketing: an over7ew / K. Verma Akhilesh, V.P. Singh, Pathak 7kas // American Journal of Food Technology. – 2012. – №7(8). – P. 445-451.

75. 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.

76. Goyal, S. Nanotechnology in food packaging a critical re7ew / S. Goyal, G.K. Goyal // Russian Journal of Agricultural and Socio-Economic Sciences. – 2012. – V. 10. – №. 10. – P. 14-24.

77. 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.

78. 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.

79. Piozzi, A. Editorial of the special issue antimicrobial polymers / A. Piozzi, I. Francolini // Int. J. Mol. Sci. – 2013. - №14. – P. 18002 – 18008

80. 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.

81. Попов, К.И. Пищевые нанотехнологии: перспективы и проблемы / К.И. Попов, А.Н. Филиппов // Переработка молока. – 2010. – №. 3. – С. 6-10.

82. 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.

83. 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.

84. Arora, A. Nanocomposites in food packaging / A. Arora, G.W. Padua // Journal of Food science. – 2010. – V. 75. – №. 1. – P. 43-49.

85. Lagaron, J. M. Impro7ng 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.

86. Graham, M. V. Nano and microscale topographies for the prevention of bacterial surface fouling / M.V. Graham, N.C. Cady // Coatings. – 2014. – V. 4. – №. 1. – P. 37-59.

87. Appendinia, P. Re7ew of antimicrobial food packaging / Paola Appendinia, Joseph H. Hotchkissb // Innovative Food Science & Emerging Technologies. – 2002. V 3. - № 2. – P 113-126.

88. 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.

89. 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.

90. 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.

91. Щербаков, А.Б. Препараты серебра: вчера, сегодня и завтра / А.Б. Щербаков и др. // Фармацевтический журнал. – 2006. - №5. – С. 45-57.

92. Jung, W. K. Antibacterial acti7ty 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 en7ronmental microbiology. – 2008. – V. 74. – №. 7. – P. 2171-2178.

93. Meyer, J.N. Intracellular uptake and associated toxicity of silver nanoparticles in Caenorhabditis elegans / J. N. Meyer, Chistopher A. Lorda, Xinyu Y. Yanga, Elena A. Tumera [et al] // Aquatic Toxicology. – 2010. – V 100. – №2. – P. 140-150.

94. 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.

95. 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.

96. 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.

97. Гарасько, Е.В. Биоцидные 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.

98. 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.

99. Balandin, G.V. The study of the antimicrobial acti7ty 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.

100. Prucek, R. The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles / R. Prucek, J. Tuček, M. Kilianová et al. // Biomaterials. – 2011. – V. 32. – P. 4704–4713.

101. Xiu, Z. M. Negligible particle-specific antibacterial acti7ty 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.

102. 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.

103. 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.

104. 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.

105. 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.

106. 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.

107. 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.

108. 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.

109. 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 En7ronment. – 2007. – V. 373. – №. 2. – P. 572-575.

110. Sekhon, B.S. Food nanotechnology–an over7ew / B.S. Sekhon // Nanotechnology science and applications. – 2010. – V. 3. – P. 1 – 15.

111. 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 En7ronmental Protection. – 2005. – T. 83. – №. 4. – P. 393-397.

112. Emanifar, A. Preparation and evaluation of nanocomposite LDPE films containing Ag and ZnO for food-packaging applications / Emanifar Aryou, Kadivar Mahdi, Shahedi Mohammad, Soleimanian-Zad Sabihe // J. Advanced Materials Research. – 2010. – V. 129. – P. 1228 – 1232.

113. Чуткина, Е.П., И.А. Кирш Биоразлагаемые полимерные композиции на основе отходов АПК, Пластические массы. - 2010. - №5. - С.45-48.

114. Кирш, И.А., Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Г.Е. Заико Модификация свойств биодеградируемых полимерных композиций при воздействии ультразвука на их расплавы, Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - т.9. - вып.4. - С.74-77.

115. Гаримова, Ф.Р., Каримова, А.Х. Исследование путей получения и свойств потенциальных биоразлагаемых полимеров на основе полиэтилена, Вестник Казанского технологического университета, 2013, С. 121-123

116. Штейнберг, Е. М., Зенитова, Л. А. Биоразлагаемый материал на основе полиамида и натурального каучука, Молодой ученый, 2015, №3, С. 58-61

117. Закирова, А.Ш., Канарская, З.А., Михайлова, О.С., Василенко, С.В. Биодеградируемые пленочные материалы часть 2. Биодеградируемые пленочные материалы на основе природных, искусственных и химически модифицированных полимеров, Вестник Казанского технологического университета, 2014, С. 114-119

118. Готлиб, Е.М., Голованова, К.В., Селехова, А.А. Пути создания биоразлагаемых полимерных материалов и их получение на основе пластифицированных диацетатов целлюлозы, 2011, С. 32-44

119. Биоразлагаемые полимеры - новый класс полимерных аналогов, Все о пленках, 2012, С. 41-45

120. Биополимеры - наше будущее, Полимерные материалы, № 8. - 2012. - С. 8-12

121. Шляхтин, А.В. Влияние среды на реакционную способность мономеров в синтезе полиактидов и сополимеров акрилонитрила, автореф. дис. канд. техн. наук, С. 23-35

122. Зайкова, О.Ю. Процесс деполимеризации полиактида и его аналитический контроль, Магистерская диссертация, 2016, С. 19-22.

123. Бычу М.А. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксибутирата и поли-е-капролактона, дис. канд. техн. наук, Москва-2016, С. 18-24

124. Кадырова, А.Т., Хайруллин Р.З. Обзор современного рынка биоразлагаемых полимерных материалов, Научный альманах, № 3-3(29), 2017, С. 394-397.

125. Feuilloley, P. et al. Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes, Journal of polymers and En7ronment. 2005. № 13. P. 349-355.

126. Бахаева, А. Н., Ивановский, С.К. Оксо-биоразлагаемые полимеры как материал для создания современной упаковки, Молодой ученый. — 2015. — №5. — С. 122-124.

127. Бахаева, А.Н., Ивановский, С.К. Обзор оксо-биоразлагаемых добавок используемых для утилизации упаковочных материалов, Молодой ученый. — 2015. — №10. — С. 156-158.

128. Казанцев, В.Д., Терскова, Л.Н. Исследование полиэтилена низкого давления с биоразлагаемой добавкой, Юный ученый. - 2015. - №3. - 125-127 С.

129. Алексанян, К.В. Создание биоразлагаемыех композиционных материалов для производства упаковки изделий краткосрочного назначения: Сборник тезисов/ Алдошин С.М., Садыхов Э.Г. Осенний финал «У.М.Н.И.К» РАН. Москва, 2014. - С. 34

130. Скрябин, Г.А. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение, М.: Наука, 2002. - С. 12-24

131. Касьянов, Г.И., Кубенко, Е.Г. Современные способы получения и применения биополимера хитозана: Наука. Технка. Технологии. 2016. №4, С. 91-103

132. Рыбкина, С.П., Пахаренко, В.А., Шостак, Т.С., Пахаренко В.В. Основные направления в области создания биоразлагаемых термопластов, Пластические массы. - 2008. - №10 - С. 47-53

133. Барамбойм, Н.К. Механохимия полимеров. - М.: Химия, 1978.- 364с.

134. Басов, Н.И. Техника переработки пластмасс./ Под. ред. Басова Н.И., В. Броя М.: Химия,1985. – 527с.

135. Басов, Н.И., Любартович С.А., Любартович В. А. Виброформование полимеров. - Л.: Химия, 1979. – 174с.

136. Волков, С.В, Черняк, Б.Я. Сварка пластмасс ультразвуком. – М.: Химия, 1986.-282с.

137. Гладких, П.А. – Борьба с вибрациями и шумом в машиностроении. М., 1976 г.

138. Ефремов, Н. Тара и её производство. М.: Издательство МГУП, 2001.- 311с.

139. Казале, А., Портер, Р. Реакции полимеров под действием напряжений. - Л.: Химия, 1968. – 317с.

140. Кирш, И.А. Диссертация на соискание ученой степени доктора наук.

141. Кестельман, В.Н. Физические методы модификации полимерных материалов. – М.: Химия, 1980. – 224 с.

142. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000 – 672 с.

143. Безнаева О.В. Антимикробная упаковка на основе физически модифицированных пленочных материалов / диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.06 // Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова. – Москва, 2014. – 121 с.

144. Фролова Ю.В. Совершенствование технологии полукопченых и варено-копченых колбасных изделий с применением модифицированных латексных покрытий / диссертация ... кандидата технических наук : 05.18.04 // Калининградский государственный технический университет. – Калининград, 2018. – 209 с.

145. Кирш, И.А. Исследование влияние ультразвука на реологические свойства полимеров различной химической природы для создания нового способа повторной переработки полимерных композиций / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Г.Е. Заиков // Вестник казанского технологического университета. – 2015. - т.18. - вып.4. - С.182-186.

146. 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.

147. Кирш, И.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке /И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Д.А Согрина, Д.А. Помогова // Пластические массы. – 2014. - №11-12. - С.45-48.

148. Кирш, И.А. Влияние ультразвука на термомеханические свойства полимеров различной химической природы и смесей из несовместимых полимеров / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, А.Е. Чалых, А.Д. Алиев, Д.А. Помогова // Вестник Казанского университета. – 2015. - т.18. - вып.17. - С.126-130.

149. Кирш, И.А. Регулирование физико-механических свойств вторичного полиэтилентерефталата путем химической и физической

модификации / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Г.Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. - т.18. - вып.7. - С.79-82.

150. Барамбойм, Н.К. Механохимические явления при экструзии смеси полипропилена и поликапроамида / Н.К. Барамбойм, В.Ф. Ракитянский // Пластические массы. – 1971. - № 11. - С.34-36

151. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров/ В.Н. Кулезнев. - М:Химия, 1983. - 287с.

152. Beznaeva O., Kirsh I., Bannikova O. Surface structure of electret polymeric materials in different process conditions by corona discharge // Amazonia Investiga. 2018. Vol. 14. №4. (P. 31-38)

153. Danilchuk T.N. and Ganina V.I. Prospects of using extremely low doses of physical factors impact in food biotechnology // Foods and Raw Materials, 2018, vol. 6, no. 2. (P. 305-313)

154. Кирш И.А., Балыхин М.Г., Бабин Ю.В., Банникова О.А., Безнаева О.В., Романова В.А. Модификация вторичного полиэтилентерефталата кремнийорганическими соединениями для производства нитей // Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 2018, № 5

155. Заявка 2018141075 Российская Федерация. Биологически разрушаемая полимерная композиция [Текст] / Кирш И.А. (RU), Безнаева О.В. (RU), Банникова О.А. (RU), Ананьев В.В. (RU), Коровикова И.А. (RU), Романова В.А. (RU), Сдобникова О.А. (RU), Тверитникова И.С. (RU), заявитель ФГБОУ ВО «МГУПП»; заявл. 22.11.18; - с. 10.