

УДК 678.37.28.015

**УСТАНОВЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКА
НА РАСПЛАВЫ ПКМ
И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ***

**ESTABLISHING THE DEPENDENCE OF THE EFFECT OF ULTRASOUND
ON PKM MELTS
AND THEIR FUNCTIONAL TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS**

*И.А. КИРШ, Ю.В. БАБИН, В.В. АНАНЬЕВ, И.С. ТВЕРИТНИКОВА,
В.А. РОМАНОВА, О.А. БАННИКОВА, О.В. БЕЗНАЕВА*

*I.A. KIRSH, YU.V. BABIN, V.V. ANANIEV, I.S. TVERITNIKOVA,
V.A. ROMANOVA, O.A. BANNIKOVA, O.V. BEZNAEVA*

(Московский государственный университет пищевых производств)

(Moscow State University of Food Production)

E-mail: babin@mgupp.ru

***В статье приводятся результаты исследования влияния ультразвука на
расплавы полимерных композиционных материалов (ПКМ), модифициро-***

* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальным идентификатором проекта является RFMEFI57418X0191.

ванных наполнителями различной химической природы. Исследования ПКМ с наночастицами серебра, полученные с ультразвуковой (УЗ) обработкой, показали увеличение сроков хранения продуктов питания; УЗ обработка расплавов ПКМ ускоряет процессы биоразложения методом компостирования.

The article presents the results of the study of the effect of ultrasound on melts of polymer composite materials (PCM), modified by fillers of various chemical nature. Studies of PCM with silver nanoparticles obtained with ultrasonic (US) processing showed an increase in the shelf life of food products; Ultrasonic processing of PCM melts accelerates biodegradation processes by composting.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, ультразвук, биоразложение, антимикробные добавки.

Keywords: polymer composite materials, ultrasound, biodegradation, antimicrobial additives.

В последнее время большое внимание уделяется вопросам создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) с требуемым комплексом эксплуатационных свойств. ПКМ сегодня имеет широкую область применения, начиная от композиций с повышенными физико-механическими свойствами, барьерными характеристиками, с антимикробными свойствами и даже со способностью к биоразложению после их использования.

Большинство ПКМ могут иметь различные составы: от состава "полимер-наполнитель" до "полимер-полимерных" композиций. В большинстве случаев при создании ПКМ большое значение имеет формирование структур с равномерным распределением одного компонента в другом. Для достижения результата можно использовать различные приемы: механическое перемешивание, использование диспергаторов различной химической природы и т.п. Однако практический и научный интерес все больше приобретает направление ультразвуковой (УЗ) обработки расплавов полимеров [1...7]. Это связано с тем, что УЗ обработка позволяет осуществлять равномерное распределение компонентов ПКМ. Однако работ в данной области проведено недостаточно.

В связи с этим целью настоящей работы являлось установление зависимости влияния ультразвука на расплавы полимерных композиционных материалов, модифицированных наполнителями различной химичес-

кой природы, и их функциональные технологические характеристики.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования в работе был выбран полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки Казпэлен 15813-20, поскольку он является многотоннажным, из него производят широкий ассортимент изделий, в том числе упаковочных. На его основе были получены образцы полимерных композиций, модифицированные наполнителями различной химической природы.

Для создания биоразлагаемых полимерных композиционных материалов (ПКМ) были использованы следующие наполнители: отходы агропромышленного комплекса (АПК), рисовая лузга с размером частиц 100 ± 20 мкм, какао-векла с размером частиц 150 ± 10 мкм, свекловичный жом с размером частиц 150 ± 10 мкм.

В композиции на основе отходов АПК были введены дополнительные добавки на основе комплекса марганца в количестве 1% (добавка А) и бентонит в количестве 2% (добавка Б). Композиции предварительно смешивали в смесителе барабанного типа.

Для получения материалов с антимикробными свойствами использовали суперконцентрат на основе серебряного порошка (НЧС) марки XFNANO XFJ14 Jiangsu XFNANO Materials Tech Co., Ltd. (чистота 99,9%, размер 60...80 нм, диаметр 80...90 нм) и воска полиэтиленового марки ПВ-300 ЗАО "НПК Ермакхим".

Образцы полимерных композиционных материалов были получены в лаборатории композитных материалов ФГБОУ ВО "МГУПП" на лабораторном экструдере с ультразвуковой обработкой расплава полимеров. Температурный интервал переработки ПКМ на основе отходов АПК составлял от 100 до 140°C по зонам экструдера, для ПКМ на основе НЧС от 115 до 170°C.

Пленочные материалы на основе ПЭ и НЧС получали толщиной 60 мкм, а ПЭ с отходами АПК 100 и 150 мкм. Количество НЧС в ПЭ – 0,5%, отходов АПК в ПЭ – 30%.

Получение пленочных материалов осуществлялось при частоте ультразвуковой обработки расплавов ПКМ 22,4...23 кГц. В качестве контрольных образцов использовали ПКМ, полученные без ультразвуковой обработки.

В работе использовали стандартные методы исследований:

- оценку реологических свойств образцов полимерных материалов проводили с использованием метода капиллярной вискозиметрии по ГОСТ 11645–86 "Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава полимеров";

- определение физико-механических свойств ПКМ проводили в соответствии с ГОСТ 11262–80 "Пластмассы. Метод испытания на растяжение";

- исследования фунгицидных свойств выбранных антимикробных препаратов, содержащих наночастицы серебра, проводили диско-диффузионным методом по отношению к штамму плесневого гриба *Penicillium commune* (P. commune);

- на сохранность скоропортящихся пищевых продуктов, упакованных в исследуемые ПКМ. Для этого были выбраны следующие продукты питания, особенно подверженные микробиологической порче: батон нарезной; капуста китайская свежая; огурцы среднесплодные свежие; сыр полутвердый "Эдам". Наблюдения проводили на герметично упакованных образцах, исключая дополнительное внешнее обсеменение патогенной микрофлорой. В ходе испытания по внешним признакам оценивали качество выбранных продуктов питания в исследуемых упаков-

ках, сравнивая с изменениями внешнего вида продуктов, упакованных в контрольные образцы пленок. Образцы с упакованными пищевыми продуктами хранили в бумажных пакетах при комнатной температуре ($T=20^{\circ}\text{C}$);

- 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 №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";

- определение изменения массы при контакте с дистиллированной водой проводили по ГОСТ 4650–2014 "Пластмассы. Методы определения водопоглощения";

- для оценки динамики биоразложения ПКМ применяли метод компостирования. Образцы помещали в специальные лотки с биогумусом (ТУ 0391-11158096–2002) при температуре $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ и влажности $60\pm 5\%$. Степень биоразложения ПКМ определяли по изменению физико-механических свойств в процессе компостирования;

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

Результаты и их обсуждения. На первом этапе работы исследовали влияние ультразвука на свойства полимерных композиций, содержащих природные наполнители для создания ПКМ с ускоренным сроком биоразложения.

В табл. 1 представлены значения физико-механических свойств полиэтиленовых композиций, содержащих природный наполнитель, полученных с ультразвуковой (УЗ) обработкой и без нее.

Таблица 1

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

Примечание. Состав ПКМ с добавками: ПЭ (67%), отходы АПК (30%), добавка на основе комплекса марганца, добавка А (1%), добавка Б, бентонит (2%). ПКМ без добавок: ПЭ (70%), отходы АПК (30%).

Введение добавок на основе комплекса марганца и бентонита мало влияет на физико-механические свойства ПКМ. Заметный эффект оказывает ультразвуковое воздействие в процессе получения ПКМ.

Сравнение физико-механических свойств композиции, полученных с УЗ и без него, позволило установить, что ультразвуковая обработка расплавов ПКМ приводит к увеличению показателя относительного удлинения при разрыве по сравнению с контрольными образцами примерно в 1,5...2 раза. Это объясняется с тем, что ультразвуковая обработка расплава ПКМ в процессе экструзии осуществляет более равномерное распределение наполнителя в полимере и уменьшает агломерацию наполнителя, что доказано ме-

тодом оптической микроскопии при изучении поверхности образцов. При исследовании водопоглощения ПКМ, полученных с УЗ обработкой и без обработки, установлено, что добавка на основе марганца (добавка А) мало влияет на показатель водопоглощения образцов. Большое влияние оказывает УЗ обработка. Так, например, водопоглощение ПКМ на основе какаофеллы, полученных с УЗ обработкой составляет 22...24%, а без УЗ – 15...17%.

В табл. 2 приведены результаты исследования полиэтиленовых композиций методом компостирования (изменение относительного удлинения при разрыве ($\Delta\epsilon_p$) композиций после компостирования).

Таблица 2

Наименование наполнителя в ПКМ / обработка УЗ	Изменение относительного удлинения при разрыве после компостирования в течение $\Delta\epsilon_p$, %		
	1 месяц	4 месяца	6 месяцев
Свекловичный жом, добавки А и Б / УЗ	50±5	75±10	89±10
Свекловичный жом, добавки А и Б / без обработки (контроль)	20±4	35±5	48±5
Рисовая лузга, добавки А и Б / УЗ	47±5	85±10	92±10
Рисовая лузга, добавки А и Б / без обработки (контроль)	25±10	58±5	67±5
Какаофелла, добавки А и Б / УЗ	57±5	80±8	88±8
Какаофелла, добавки А и Б / без обработки (контроль)	20±4	62±6	75±6

Примечание. Состав ПКМ: ПЭ (67%), отходы АПК (30%), добавка на основе комплекса марганца (1%), бентонит (2%).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что УЗ обработка расплавов ПКМ позволяет получать материалы с ускоренным сроком разложения. Определено, что

максимальное изменение деформационно-прочностных свойств ПКМ после компостирования наблюдается в первые 4 месяца у образцов, полученных при УЗ обработке

расплава. Добавка на основе комплекса марганца (добавка А) в составе ПКМ мало влияет на скорость процесса биоразложения образцов в первые 4 месяца испытаний. Однако в дальнейший период исследований хорошо заметна потеря деформационно-прочностных свойств ПКМ.

На следующем этапе работы были исследованы ПКМ на основе наночастиц серебра (НЧС) с концентрацией 0,5%, 1,0% с УЗ обработкой и без УЗ. В табл. 3 представлены физико-химические свойства ПКМ на основе ПЭ и НЧС.

Т а б л и ц а 3

Состав композиции			Показатели испытаний ПКМ (среднее значение)			
Обработка	ПЭ, %	НЧС, %	ПТР, г/10 мин	разрушающее напряжение, МПа	относительное удлинение при разрыве, %	сроки хранения
Без УЗ	100	0	2	35	146	3
	99,2	0,5	2,3	22	190	4
	98,4	1,0	2,6	22	338	4
УЗ	100	0	2,9	40	165	3
	99,2	0,5	3,1	28	235	7
	98,4	1,0	3,1	25	169	9

В результате исследований установлено, что введение НЧС в ПЭ приводит к уменьшению разрушающего напряжения и одновременно к увеличению относительного удлинения при разрыве.

В работе определяли срок хранения пищевой продукции в пленках на основе ПКМ с НЧС. 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.

Исследования показали, что пленки, содержащие наночастицы серебра, полученные при воздействии УЗ, увеличивают срок хранения в 2 раза (на 4...5 суток). Таким образом, введение наночастиц серебра приводит к увеличению сроков хранения продуктов питания.

В ходе эксперимента продукт, упакованный в пленку на основе ПЭ без наночастиц серебра, полученный без УЗ, на четвертый день хранения имел микробильную порчу. Продукт, упакованный в полиэтиленовую пленку с наночастицами серебра, полученную с ультразвуковой обработкой, только на седьмой день хранения имел микробильную порчу. Таким образом, введение наночастиц серебра приводит к существенному увеличению сроков хранения продуктов питания.

В Ы В О Д Ы

На основании проведенных исследований полимеров и ПКМ можно сделать следующие выводы.

Установлено, что ультразвуковая обработка расплавов ПКМ приводит к увеличению показателя относительного удлинения при разрыве композиций по сравнению с контрольными образцами примерно в 1,5...2 раза, что связано с тем, что в процессе экструзии с ультразвуковой обработкой расплава ПКМ осуществляется более равномерное распределение наполнителя в полимере.

Добавка на основе комплекса марганца (добавка А) в составе ПКМ с отходами АПК влияет на скорость процесса биоразложения образцов только после 4 месяцев компостирования.

Исследование по визуальной оценке пищевых продуктов в процессе хранения в пленочных материалах позволило установить, что в ПКМ на основе НЧС, полученных с УЗ обработкой расплавов, наблюдается подавление процесса микробильной порчи пищевых продуктов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ананьев В.В., Губанова М.И., Кириш И.А., Семенов Г.В. Модификация полиэтилена, иницированная ультразвуком // Пластические массы. – 2008, №6. С. 7...8.

2. Кириш И.А., Чалых И.Т. Ультразвуковая обработка расплавов полимеров различной химической природы // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2015, №3. С. 65...69.

3. Кириш И.А., Чалых И.Т., Ананьев В.В., Заиков Г.Е. Исследование влияния ультразвука на реологические свойства полимеров различной химической природы для создания нового способа повторной переработки полимерных композиций // Вестник Казанского технолог. ун-та. – 2015. Т. 18, вып. 4. С.182...186.

4. Кириш И.А., Чалых Т.И., Ананьев В.В., Согреина Д.А., Помогова Д.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке // Пластические массы. – 2014, №11-12. С. 45...48.

5. Кириш И.А., Чалых Т.И., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Матвеев В.В. Структурно-морфологические изменения композиций на основе полиэтилена и полиамида при воздействии ультразвука на расплавы полимерных смесей // Пластические массы. – 2016, №1-2. С. 45...49.

6. Кириш И.А., Чалых Т.И., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Помогова Д.А. Влияние ультразвука на термомеханические свойства полимеров различной химической природы и смесей из несовместимых полимеров // Вестник Казанского технолог. ун-та. – 2015. Т. 18, вып. 17. С. 126...130.

7. Кириш И.А., Филинская Ю.А., Помогова Д.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на свойства смесей полиолефинов // Сб. мат. I Междунар. молодежной науч.-практ. конф.: Научные исследования и разработки молодых ученых. – 2014. С. 113...116.

2. Kirsh I.A., Chalykh I.T. Ul'trazvukovaya obrabotka rasplavov polimerov razlichnoy khimicheskoy prirody // Izv. vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. – 2015, №3. S. 65...69.

3. Kirsh I.A., Chalykh I.T., Anan'ev V.V., Zaikov G.E. Issledovanie vliyaniya ul'trazvuka na reologicheskie svoystva polimerov razlichnoy khimicheskoy prirody dlya sozdaniya novogo sposoba povtorno pererabotki polimernykh kompozitsiy // Vestnik Kazanskogo tekhnolog. un-ta. – 2015. T. 18, vyp. 4. S. 182...186.

4. Kirsh I.A., Chalykh T.I., Anan'ev V.V., Sogrina D.A., Pomogova D.A. Izuchenie vliyaniya ul'trazvukovoy obrabotki na reologicheskie svoystva polimerov pri ikh mnogokratnoy pererabotke // Plasticheskie massy. – 2014, №11-12. S. 45...48.

5. Kirsh I.A., Chalykh T.I., Chalykh A.E., Aliev A.D., Matveev V.V. Strukturno-morfologicheskie izmeneniya kompozitsiy na osnove polietilena i poliamida pri vozdeystvii ul'trazvuka na rasplavy polimernykh smesey // Plasticheskie massy. – 2016, №1-2. S. 45...49.

6. Kirsh I.A., Chalykh T.I., Chalykh A.E., Aliev A.D., Pomogova D.A. Vliyanie ul'trazvuka na termomekhanicheskie svoystva polimerov razlichnoy khimicheskoy prirody i smesey iz nesovmestimykh polimerov // Vestnik Kazanskogo tekhnolog. un-ta. – 2015. T. 18, vyp. 17. S. 126...130.

7. Kirsh I.A., Filinskaya Yu.A., Pomogova D.A. Izuchenie vliyaniya ul'trazvukovoy obrabotki na svoystva smesey poliiolefinov // Sb. mat. I Mezhdunar. molo-dezhnoy nauch.-prakt. konf.: Nauchnye issledovaniya i razrabotki molodykh uchenykh. – 2014. S.113...116.

Рекомендована кафедрой автоматизированных систем управления биотехнологическими процессами. Поступила 16.04.19.

REFERENCES

1. Anan'ev V.V., Gubanova M.I., Kirsh I.A., Semenov G.V. Modifikatsiya polietilena, initsirovannaya ul'trazvukom // Plasticheskie massy. – 2008, №6. S.7...8.