

УДК/UDC: 664+621.798:742.2

DOI 10.21323/2618-9771-2018-1-4-10-18

Оригинальная научная статья

# ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ПОВЕРХНОСТЬ ПЛЕНОЧНОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИАМИД/ПОЛИЭТИЛЕН/ ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТ НА УСТАНОВКЕ УЭЛР-10-10-40

Тарасюк В.Т.<sup>1\*</sup>, Строкова Н.Е.<sup>2</sup>, Сажнев Н.А.<sup>3</sup>, Прокопенко А.В.<sup>1</sup>, Кильдеева Н.Р.<sup>3</sup><sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия<sup>3</sup> Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:**  
полиамид, полиэтилен,  
этиленвинилацетат, быстрые  
электроны, ИК-спектры,  
электро-лучевая обработка,  
радиационно-технологическая  
установка, радиационное  
облучение

Исследовали радиационное воздействие на пленочный материал ПА/РЕ/Ева толщиной 55 мкм на радиационно-технологической установке (РТУ) с ускорителем УЭЛР-10-10-40 на 10 МэВ в ФМБЦ им. Бурназяна. Полимерные пленки облучали дозами от 0 до 18 кГр. Изучение ИК спектров показало, что пленка ПА/РЕ/Ева при обработке быстрыми электронами с дозой до 18 кГр УЭЛР 10-10-40 с мощностью 10 МэВ на установке происходит изменение количества функциональных -CH<sub>3</sub> и -NH- групп до 0,0060 отн. ед. в ИК-спектрах при дозах облучения от 12 до 18 кГр, что приводит к деградации образца и его шивки одновременно. Методом конфокальной лазерной микроскопии продемонстрировано, что после облучения в образце ПА/РЕ/Ева дозами 18 кГр поверхность пленки становится гладкой в ПА-слое и в Ева-слое, и отмечается точечное истощение образца. Данные характеристики могут повлечь за собой изменение барьерных свойств пленочного материала и в свою очередь повлиять на сроки хранения продуктов питания в упаковочном образце.

Original scientific paper

## STUDY OF FAST ELECTRON IRRADIATION EFFECT ON THE STRUCTURE AND SURFACE OF POLYAMIDE/ POLYETHYLENE/ETHYLENE VINYL ACETATE FILM MATERIAL USING THE UELR-10-10-40 PLANT

Venera T. Tarasyuk<sup>1\*</sup>, Natalia E. Stroková<sup>2</sup>, Nikita A. Sazhnev<sup>3</sup>, Aleksandr V. Prokopenko<sup>1</sup>, Natalia R. Kil'deeva<sup>3</sup><sup>1</sup> All-Russian Research Institute of Canning Technology — Branch of V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS, Moscow, Russia<sup>2</sup> M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia<sup>3</sup> A.N. Kosygin Russian State University, Moscow, Russia

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:**  
polyamide, polyethylene,  
ethylene vinyl acetate (Eva), fast electrons,  
IR spectra, electron beam  
treatment, radiation processing  
plant, irradiation effect

Radiation effect on the PA/PE/Eva film material with a thickness of 55 μm was investigated at the Burnazyan Center using radiation processing plant (RPP) with the UELR-10-10-40 accelerator at 10 MeV. Polymer films were irradiated with doses of 0 to 18 kGy. The study of IR spectra showed that when processing the PA/PE/Eva film with fast electrons with a dose of up to 18 kGy using the UELR-10-10-40 plant with a power of 10 MeV the number of functional -CH<sub>3</sub> and -NH- groups in the IR spectra changes to 0.0060 relative units with radiation doses of 12 to 18 kGy, which leads to degradation of the sample and its crosslinking simultaneously. Using confocal laser microscopy, it was demonstrated that after irradiation of PA/PE/Eva sample with doses of 18 kGy, the surface of the film becomes smooth in PA layer and in Eva layer, and a spot thinning of the sample occurs. These characteristics may cause a change in the barrier properties of the film material and affect the shelf life of food in a packaging.

### 1. Введение

Радиационные технологии в пищевой промышленности используют для достижения максимального эффекта стерилизации с низкими эксплуатационными расходами, при точном дозировании излучения, высокой степени эффективности и производительности. В промышленности для поддержания эффекта стерилизации и увеличения срока хранения пищевых продуктов часто проводят радиационную стерилизацию в упаковке [1,2,3].

В основном используются многослойные пленочные материалы различного состава [4]. Наиболее распространён-

ные упаковочные материалы с количеством слоёв от 2 до 5. Комбинируя несколько слоев разных полимеров, производитель может создать пленочных материалов с заданными свойствами для каждого вида сельскохозяйственной продукции с учетом дыхательные процессы. Наиболее часто используют адгезивы с целью повышения барьерных свойств и прочности пленки. По проницаемости упаковочные материала с адгезивами Eva (этиленвинилацетат) и EVON (сополимер этилена и винилового спирта) приближаются к пленкам имеющий алюминиевый слой. Одним из способов увеличения сроков хранения является создание условий,

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Тарасюк В.Т., Строкова Н.Е., Сажнев Н.А., Прокопенко А.В., Кильдеева Н.Р. Изучения влияния облучения на структуру и поверхность пленочного материала полиамид/полиэтилен/этиленвинилацетат на установке УЭЛР-10-10-40. *Пищевые системы*. 2018;1(4): 10-18. DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-10-18

FOR CITATION: Tarasyuk V.T., Stroková N. E., Sazhnev N. A., Prokopenko A.V., Kil'deeva N. R. Study of fast electron irradiation effect on the structure and surface of polyamide/polyethylene/ethylene vinyl acetate film material using the UELR-10-10-40 plant. *Food systems*. 2018; 1(4): 10-18. (In Russ.). DOI: 10.21323/2618-9771-2018-1-4-10-18

исключающих окисление и увлажнение продукции приводящие к размножению микроорганизмов [5].

Во время стерилизации физическими методами происходит подавление роста микроорганизмов [6], но в тоже время и в полимерных материалах могут одновременно проходить процесс сшивания и деградации с последующим процессом окисления и появлением таких функциональных групп как: -C=O, -OH, -O-O-H, -C-O-O-C- [7,8]. Структура поверхности полимерного материала под действием облучения изменяется и формируются различные рельефы в виде ряби, неровности гранулярного типа, и сквозных отверстий. Данное явление используют для изготовления полимерных микропористых мембран [9,10,11].

Целью настоящей работы является изучение поверхности структуры полимерного материала от доз облучения и изменение количества функциональных групп в ИК-спектрах до и после облучения быстрыми электронами.

**2. Материалы и методы**

Исследована полимерная упаковочная пленка полиамид/полиэтилен/ этиленвинилацетат (РА/РЕ/Eva), толщиной 55 мкм, фирмы Freshpack Solutions (Марка TopFRESH CV 55). Эта пленка используется для хранения овощей и фруктов и имеет необходимые показатели газо- и паропроницаемости [1].

Облучение проводилось в Федеральном медицинском биофизическом центре им. А. И. Бурназяна на радиационно-технологической установке (РТУ) с ускорителем УЭЛР-10-10-40 на 10 МэВ, средний ток пучка — 253 мкА; скорость конвейера — 1,9 м/мин (2,0 отн.ед.), максимальная средняя мощность пучка электронов — 10 кВт, диапазон регулирования энергии электронов 8–10 МэВ, максимальная амплитуда импульса тока пучка 0,25 А, частота следования импульсов электронного тока 25–3001/с, размер поля облучения продукции 40×2 см, равномерность поля облучения в развертке ± 5 %, частота сканирования электронного пучка 1–10 Гц, стабильность тока пучка ± 2,5 %, стабильность энергии электронов ± 2,5 %, со скоростью от 0,6 до 1,9 м/мин (от 0,7 до 2,0 отн. ед.) в горизонтальном развернутом пучке ускорителя.

Реальные дозы облучения по показаниям детекторов представлены с расширенной неопределенностью с коэффициента охвата 2 (для доверительной вероятности P = 0.95). Расширенная неопределенность рассчитывалась в соответствии с Р50.2.038–2004 ГСИ. «Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей и неопределенности результата измерений».

Для проведения дозиметрии облучения образцов дозами 3 и 6 кГр использовались детекторы СО ПД(Э)-1/10 — стандартные образцы утвержденного типа ГСО 8916–2007 поглощенной дозы фотонного и электронного излучений (сополимер с 4-диэтиламиноазобензоловым красителем), партия № 16.03, а для облучения в дозах 9, 12, 15, 18 кГр использовались детекторы СО ПД(Ф)Р 5/50- государственный стандартный образец поглощенной дозы фотонного и электронного излучений в воде в диапазоне 5–50 кГр (партия № 156.254).

ИК-спектры образцов снимали на УФМС-1201 (Россия) в МГУ им. М. В. Ломоносова. Спектральный диапазон прибора 400–4000 см<sup>-1</sup>; спектральное разрешение — 1 см<sup>-1</sup>; источник инфракрасного потока-нихром; ИК — приемник потока-пироэлектрический. Образцы пленки помещают в экспериментальную ячейку перпендикулярно световому потоку. ИК спектр поглощения полимерной упаковочной пленки регистрируется до и после облучения.

Структуру поверхности пленок исследовали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47-PRO фирмы NT MDT. В качестве зонда используется наноразмерное остриё,

располагающееся на конце упругой консоли (кантилевер). Разностный сигнал между верхней и нижней половиной фотодиода (~0,02). Разностный сигнал между левой и правой половинами фотодиода (-0,02). Суммарный сигнал, поступающий со всех четырех секций фотодиода, пропорциональный интенсивности лазерного излучения, отраженного от кантилевера 22,13. Частота движения подложки: 0,54 Hz. Обратная связь/давление иглы кантилевера на образец — от 0,266 до 0,310.

**3. Результаты и обсуждение**

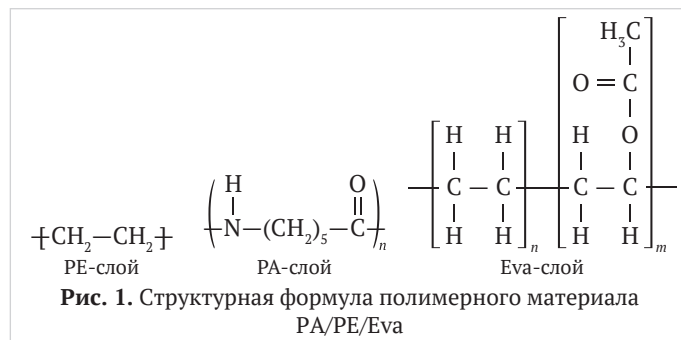
Образцы РА/РЕ/Eva обрабатывали быстрыми электронами на установке УЭЛР-10–10–40 на 10 МэВ дозами от 3 до 18 кГр. Установленные дозы облучения и реальные дозы облучения образцов по показаниям детекторов в контрольных точках представлены в Табл. 1.

Таблица 1

**Поглощённые дозы быстрых электронов на установке УЭЛР-10-10-40**

Установленная доза, кГр	Фактические дозы, кГр	
	Доза на выходе пучка	D, поглощённая доза, кГр
3	3,0±0,3	3,2±0,3
6	5,8±0,5	6,2±0,6
9	8,3±1,1	8,3±0,7
12	11,5±1,2	11,5±1,1
15	14,1±2,6	14,1±1,3
18	16,7±1,4	17,3±1,4

После облучения образцы исследовались методом ИК-спектроскопии для изучения структуры образца РА/РЕ/Eva состоящий из слоев, представленных на Рис. 1.



В инфракрасной области спектра от 400 до 4500 см<sup>-1</sup> имеются характерные основные интенсивные полосы поглощения для РЕ-слоя относящиеся к валентным (2820–2980 см<sup>-1</sup>) и деформационным (1480 см<sup>-1</sup>, 725–740 см<sup>-1</sup>) колебаниям –CH<sub>2</sub>-групп, полосы поглощения относящиеся к деформационным колебаниям –CH<sub>3</sub> групп наблюдаются в области 1380–1370 см<sup>-1</sup>. Характерные полосы поглощения для РА-слоя: деформационные колебания связи N – N в области 3040 см<sup>-1</sup>, 1550–1570 см<sup>-1</sup> и деформационные колебания карбонильной группы в области 1620–1680 см<sup>-1</sup>. Характерные полосы поглощения для Eva-слоя: колебания связи сложноэфирной функциональной группы (–COO–) в области 2340 см<sup>-1</sup>. Наиболее характерные частоты поглощения функциональных групп образца представлены в Табл. 2.

После облучения изучалась интенсивность полос поглощения основных функциональных групп (Табл. 3).

Из Табл. 3 видно, что интенсивность полос функциональных групп в образце РА/РЕ/Eva под влиянием быстрых электронов при дозах от 3 до 18 кГр уменьшается, данные представлены в Табл. 4.

Таблица 2

Характерные полосы поглощения в ИК-спектрах образца PA/PE/Eva

Функциональные группы	Характерные полосы поглощения, см <sup>-1</sup>			
	PE-слой	PA-слой	Eva-слой	PA/PE/Eva
<b>Валентные колебания</b>				
-CH <sub>2</sub> -	2820–2980 (с.)		2820–2980 (с.)	
-C=O		1623–1680 (с.) 2020 (сл.)		
-C-O-C-		1120 (с.) 1257–1275 (с.)	1120 (с.) 1257–1275 (с.)	
-COO-			2340 (сл.)	2340 (сл.)
-CH-			3268–3338 (с.)	3268–3338 (с.)
<b>Деформационные колебания</b>				
-CH <sub>2</sub> -	1480 (с.) 725–740 (с.)		1480 (с.) 725–740 (с.)	718–733 (с.)
-NH-		3085 (с.)		
-CH <sub>3</sub>	1380–1371 (с.)		1380–1371 (с.)	1170 (с.)

Таблица 3

Результаты интенсивности полос поглощения в зависимости от доз быстрых электронов в образце PA/PE/Eva

Частота поглощения, см <sup>-1</sup>	Функциональные группы	Интенсивность полос поглощения, отн.ед. ± Δх						
		Доза облучения кГр						
		0	3	6	9	12	15	18
1371–1366	-CH <sub>3</sub>	0,1655 ± 0,0056	0,1625 ± 0,0033	0,1638 ± 0,0031	0,1609 ± 0,0024	0,1595 ± 0,0017	0,1627 ± 0,0018	0,1648 ± 0,0026
2340	-COO-	0,8053 ± 0,0071	0,8039 ± 0,0071	0,8068 ± 0,0036	0,7954 ± 0,0241	0,7988 ± 0,0216	0,7939 ± 0,0325	0,8072 ± 0,0047
3085	-NH-	0,2797 ± 0,0072	0,2789 ± 0,0042	0,2792 ± 0,0037	0,2777 ± 0,0031	0,2763 ± 0,0025	0,2807 ± 0,0029	0,2852 ± 0,0040

Таблица 4

Изменение интенсивности полос поглощения в зависимости от доз быстрых электронов в образце PA/PE/Eva

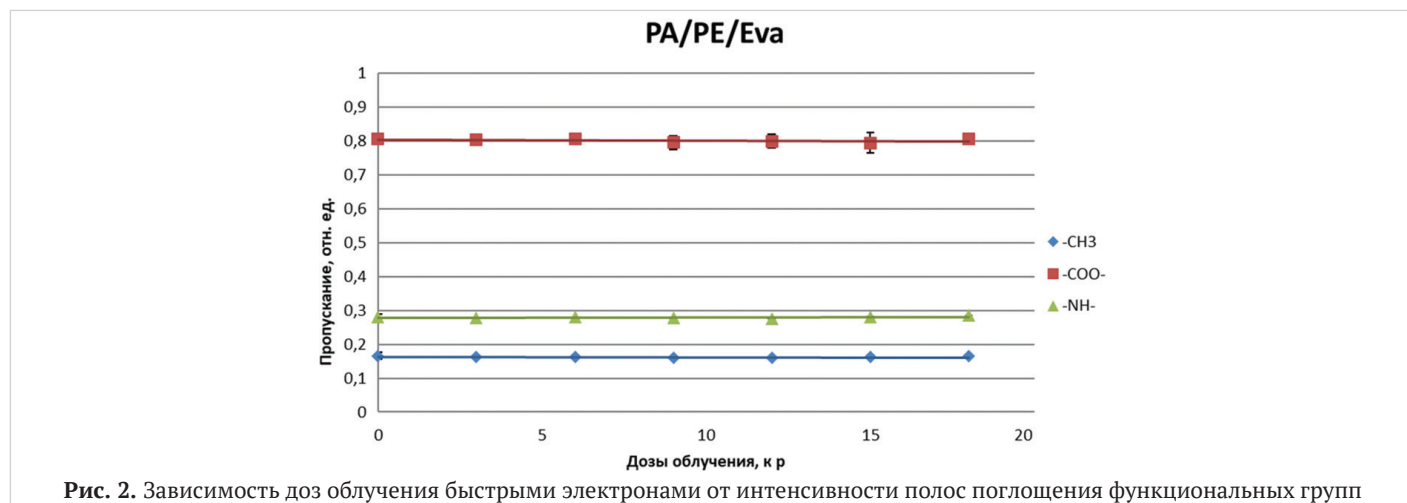
Частота поглощения, см <sup>-1</sup>	Функциональные группы	Изменение интенсивности полос поглощения после облучения, отн.ед./Δх					
		Доза облучения кГр					
		3	6	9	12	15	18
1371–1366	-CH <sub>3</sub>	-0,0030/ 0,0033	-0,0017/ 0,0031	-0,0046/ 0,0024	-0,0060/ 0,0017	-0,0028/ 0,0018	-0,0007/ 0,0026
2340	-COO-	-0,0014/ 0,0071	0,0015/ 0,0036	-0,0099/ 0,0241	-0,0065/ 0,0216	-0,0114/ 0,0325	0,0019/ 0,0047
3085	-NH-	-0,0008/ 0,0042	-0,0005/ 0,0037	-0,0020/ 0,0031	-0,0034/ 0,0025	0,0010/ 0,0029	0,0055/ 0,0040

где «-» интенсивность полос уменьшилось по отношению с не облучённым образцом;  
«+» интенсивность полос увеличилось по отношению с не облучённым образцом.

Из Табл. 4 видно, что при облучении образца дозами до 9 кГр изменение функциональных групп не происходит. При увеличении дозы облучения от 9 до 15 кГр наблюдается уменьшение -CH<sub>3</sub> группы, что свидетельствует о процессе сшивки в образце и разрушение PA-слоя.

На основе полученных данных были построены зависимости интенсивности полос поглощения в образце PA/PE/Eva (Рис. 2) облучённые на установке УЭЛР 10–10–40.

Результаты воспроизведения интенсивности полос поглощения функциональных групп показывают мини-





мальную дисперсию, что свидетельствует об равномерном облучении всего образца при дозах до 9 кГр и при 18 кГр (Рис. 2 и Табл. 3 и 4), методику облучения при дозах 9–15 кГр необходимо скорректировать и воспроизвести результаты.

Результаты сканирующей зондовой микроскопии показали, что структура поверхности РА-слоя в образце РА/РЕ до облучения на поверхности полимерной пленки (50×50 мкм) имеет бугристую шероховатую поверхность (Табл. 5). При более детальном рассмотрении образца (10×10 мкм) отмечаются углубления, их можно отнести к технологии производства пленки. После облучения дозами 18 кГр структура поверхности РА-слоя становится более гладкой.

Исследуя поверхность слоя Eva в образце РА/РЕ/Eva до облучения при разрешении микроскопа 50×50 мкм имеются шероховатость в виде «волн» (углубления в диаметре около 1 мкм а выступ рельефа около 0,5 мкм) явно выражено при детальном рассмотрении при разрешении микроскопа 10×10 мкм. После облучения поверхность слоя Eva становится более ровной и гладкой, появляются углубления диаметром до 2 мкм.

При измерении толщины пленочного материала с внутреннего слоя Eva минимальное значение углублений в диаметре составляет более 1 мкм (Рис. 3), что свидетельствует об точечном истощении толщины образца после облучения быстрыми электронами дозой 18 кГр.



**4. Выводы**

В работе показано, что образец РА/РЕ/Eva равномерно обрабатывается быстрыми электронами. В результате стерилизации происходит изменение количества функциональных -CH<sub>3</sub> и -NH- групп до 0,0060 отн. ед. в ИК-спектрах при дозах облучения 12 и 18 кГр, что приводит к деградации образца и его шивки одновременно (в области разрыва — отверстия/углубления). Методом конфокальной лазерной микроскопии продемонстрировано, что после облучения в образце РА/РЕ/Eva дозами 18 кГр поверхность пленки становится гладкой в РА-слое и в Eva-слое, а так же в Eva-слое появляются углубления диаметром до 2 мкм. Сроки хранения продуктов питания в образце после стерилизации будут корректироваться с учётом полученных результатов.

Таблица 5

**Структура поверхности образца РА/РЕ/Eva до и после облучения**

Разрешение микроскопа, мкм	Dose, kGy	
	0	18
<b>РА — слой</b>		
50×50		
25×25		
10×10		
5×5		
<b>Eva — слой</b>		
50×50		
25×25		
10×10		
5×5		

### 5. Благодарности

Авторы благодарят старшего научного сотрудника лаборатории процессов и оборудования консервного производства, Всероссийского научно-исследовательского института технологии консервирования Филипповича В.П. и кандидата технических наук, старшего научного сотруд-

ника Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна Гордеева А.В за помощь и консультацию при выполнении данной работы.

Исследование поверхности пленок методом конфокальной лазерной микроскопии выполнено при финансовой поддержке Фонда РФФИ, проект № 18–33–00324.

### 1. Introduction

Radiation technologies in food industry are used to achieve maximum sterilization effect with low operating costs, while ensuring accurate dosing of radiation, high degree of efficiency and productivity. In industry, to maintain sterilization effect and increase shelf life of food products, radiation sterilization is often carried out in packages [1,2,3].

Multilayer film materials of different composition are commonly used [4]. The most common packaging materials have 2 to 5 layers. Combining several layers of different polymers, manufacturer may create film materials with desired properties for each type of agricultural products, taking into account breathing processes. Adhesives are often used to increase film barrier properties and strength. Permeability properties of packaging materials with Eva (ethylene-vinyl acetate) and EVON (ethylene/vinyl alcohol copolymer) adhesives are close to those of films with aluminum layer. One of the ways to increase the shelf life is to create conditions that exclude oxidation and wetting of products leading to the growth of microorganisms [5].

During sterilization by physical methods, the growth of microorganisms is suppressed [6], but at the same time, crosslinking and degradation processes may occur in polymeric materials with the subsequent oxidation and formation of such functional groups as  $-C=O$ ,  $-OH$ ,  $-O-O-H$ ,  $-C-O-O-C-$  [7, 8]. The structure of polymeric material surface changes under the action of irradiation and various reliefs are formed such as ripples, irregularities of the granular type, and through holes. This phenomenon is used for the manufacture of polymer microporous membranes [9,10,11].

The purpose of this work is to study the surface structure of the polymer material depending on radiation doses and change in the number of functional groups in IR spectra before and after irradiation with fast electrons.

### 2. Materials and methods

Polyamide/polyethylene/ethylene vinyl acetate (PA/PE/Eva) packaging film with a thickness of 55  $\mu\text{m}$  manufactured by Fresh-pack Solutions (TopFRESH CV 55) was investigated. This film is used to store vegetables and fruits and has necessary properties of gas and vapor permeability [1].

Irradiation was carried out at the A.I. Burnazyan Federal Medical Biophysics Center using radiation processing plant (RPP) with the UELR-10–10–40 accelerator at 10 MeV; the average beam current was 253  $\mu\text{A}$ ; conveyor speed was 1.9 m/min (2.0 relative units); maximum average power of the electron beam was 10 kW; the range of electron energy adjustment was 8 to 10 MeV, maximum amplitude of the beam current pulse was 0.25 A; pulse repetition rate of electron current was 25/s to 3001/s; size of the irradiation field was 40 x 2 cm; uniformity of the irradiation field in the scan was  $\pm 5\%$ ; scanning frequency of the electron beam was 1 to 10 Hz; stability of the beam current was  $\pm 2.5\%$ , stability of the electron energy was  $\pm 2.5\%$  with a speed of 0.6 to 1.9 m/min (0.7 to 2.0 relative units) in a horizontal unfolded beam of the accelerator.

Actual radiation doses according to the indications of detectors are presented with an expanded uncertainty with a coverage ratio of 2 (for a confidence probability  $P = 0.95$ ). Expanded un-

certainty was calculated in accordance with the State System for Ensuring Uniform Measurement R50.2.038–2004. «Direct non-repeated measurements. Estimation of errors and uncertainty of the measurement result».

For dosimetry of sample irradiation with doses of 3 and 6 kGy, SO PD(E)-1/10 detectors were used, i.e. GSO 8916–2007 approved type standard samples of the absorbed dose of photon and electronic radiation (copolymer with 4-diethylaminoazobenzene dye), batch No. 16.03, and for irradiation with doses of 9, 12, 15, and 18 kGy, SO PD(F)R-5/50 detectors were used, i.e. the state standard sample of the absorbed dose of photon and electron radiation in water in the range of 5 to 50 kGy (batch No. 156.254).

IR spectra of the samples were measured on UFMS-1201 (Russia) at M.V. Lomonosov Moscow State University. The spectral range of the instrument is 400 to 4000  $\text{cm}^{-1}$ ; spectral resolution is 1  $\text{cm}^{-1}$ ; infrared source is nichrome; IR flux receiver is of pyroelectric type. Film samples are placed in an experimental cell perpendicular to the light flux. IR absorption spectrum of polymer packaging film is recorded before and after irradiation.

The surface structure of the films was examined with a Solver P47-PRO scanning probe microscope by NT MDT. The probe is a nano-sized tip located at the end of elastic cantilever. The difference signal between the upper and lower half of the photodiode is  $\sim 0.02$ . The difference signal between the left and right halves of the photodiode is  $\sim 0.02$ . The total signal from all four sections of the photodiode is proportional to the intensity of laser radiation reflected from the cantilever and is equal to 22.13. The frequency of substrate movement is 0.54 Hz. Feedback/cantilever needle pressure on the sample is 0.266 to 0.310.

### 3. Results and discussion

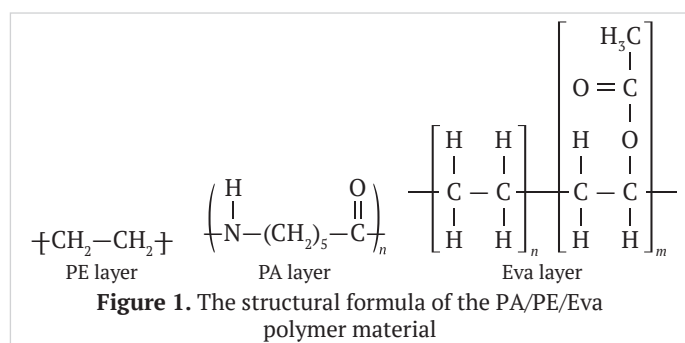
PA/PE/Eva samples were treated with fast electrons on the UELR-10–10–40 plant at 10 MeV with doses of 3 to 18 kGy. Specified doses and actual doses of sample irradiation according to the indications of detectors at the control points are presented in Table 1.

Table 1  
Absorbed doses of fast electrons at the UELR-10-10-40 plant

Specified dose, kGy	Actual doses, kGy	
	Dose at beam output	D, absorbed dose, kGy
3	3.0 $\pm$ 0.3	3.2 $\pm$ 0.3
6	5.8 $\pm$ 0.5	6.2 $\pm$ 0.6
9	8.3 $\pm$ 1.1	8.3 $\pm$ 0.7
12	11.5 $\pm$ 1.2	11.5 $\pm$ 1.1
15	14.1 $\pm$ 2.6	14.1 $\pm$ 1.3
18	16.7 $\pm$ 1.4	17.3 $\pm$ 1.4

After irradiation, the samples were examined by IR spectroscopy to study the structure of PA/PE/Eva sample consisting of the layers shown in Figure 1.

In the infrared region of the spectrum from 400 to 4500  $\text{cm}^{-1}$ , there are main characteristic intense absorption bands for the PE layer related to stretch vibrations (2820 to 2980  $\text{cm}^{-1}$ ) and deformation vibrations (1480  $\text{cm}^{-1}$ , 725 to 740  $\text{cm}^{-1}$ ) of  $-\text{CH}_2-$  groups. Absorption bands related to deformation vibrations



of -CH<sub>3</sub> groups are observed in the region of 1380 to 1370 cm<sup>-1</sup>. The characteristic absorption bands for the PA layer are the following: deformation vibrations of the N-H bond in the region of 3040 cm<sup>-1</sup>, 1550 to 1570 cm<sup>-1</sup>, and deformation vibrations of the carbonyl group in the region of 1620 to 1680 cm<sup>-1</sup>. Characteristic absorption bands for the Eva layer are the following: vibrations of the ester functional group bond (-COO-) in the region of 2340 cm<sup>-1</sup>. The most characteristic absorption frequencies of the functional groups in the sample are presented in Table 2.

After irradiation, the intensity of the absorption bands of the main functional groups was studied (Table 3).

Table 3 shows that the intensity of the bands of functional groups in the PA/PE/Eva sample treated with fast electrons at doses of 3 to 18 kGy decreases. The data are presented in Table 4.

Table 4 shows that when the sample is irradiated with doses below 9 kGy, the functional groups do not change. As the irradiation dose increases from 9 to 15 kGy, a decrease in -CH<sub>3</sub> group is observed, which indicates the crosslinking process in the sample and the destruction of the PA layer.

Based on the data obtained, the dependences were constructed for the intensity of the absorption bands in the PA/PE/Eva sample (Figure 2) irradiated using the UELR-10-10-40 plant.

The results of the intensity reproduction for the absorption bands of functional groups show minimal dispersion, which indicates uniform irradiation of the entire sample at doses below 9 kGy and at 18 kGy (Figure 2 and Table 3 and 4). The method of irradiation with doses of 9 to 15 kGy needs to be corrected to reproduce the results.

The results of scanning probe microscopy (50×50 μm) showed that, before irradiation of polymer film surface, the surface structure of the RA layer in the PA/PE sample is rough and uneven (Table 5). With a more detailed examination of

Characteristic absorption bands in IR spectra of the PA/PE/Eva sample

Functional groups	Characteristic absorption bands, cm <sup>-1</sup>			
	PE layer	PA layer	Eva layer	PA/PE/Eva
<b>Stretch vibrations</b>				
-CH <sub>2</sub> -	2820–2980 (s)		2820–2980 (s)	
-C=O		1623–1680 (s) 2020 (sl)		
-C-O-C-		1120 (s) 1257–1275 (s)	1120 (s) 1257–1275 (s)	
-COO-			2340 (сл.)	2340 (sl)
-CH-			3268–3338 (s)	3268–3338 (s)
<b>Deformation vibrations</b>				
-CH <sub>2</sub> -	1480 (s) 725–740 (s)		1480 (s) 725–740 (s)	718–733 (s)
-NH-		3085 (s)		
-CH <sub>3</sub>	1380–1371 (s)		1380–1371 (s)	1170 (s)

Table 2

Intensity of the absorption bands depending on the doses of fast electrons in the PA/PE/Eva sample

Absorption frequency, cm <sup>-1</sup>	Functional groups	Intensity of the absorption bands, relative units ± Δx						
		Irradiation dose, kGy						
		0	3	6	9	12	15	18
1371–1366	-CH <sub>3</sub>	0.1655 ± 0.0056	0.1625 ± 0.0033	0.1638 ± 0.0031	0.1609 ± 0.0024	0.1595 ± 0.0017	0.1627 ± 0.0018	0.1648 ± 0.0026
2340	-COO-	0.8053 ± 0.0071	0.8039 ± 0.0071	0.8068 ± 0.0036	0.7954 ± 0.0241	0.7988 ± 0.0216	0.7939 ± 0.0325	0.8072 ± 0.0047
3085	-NH-	0.2797 ± 0.0072	0.2789 ± 0.0042	0.2792 ± 0.0037	0.2777 ± 0.0031	0.2763 ± 0.0025	0.2807 ± 0.0029	0.2852 ± 0.0040

Table 3

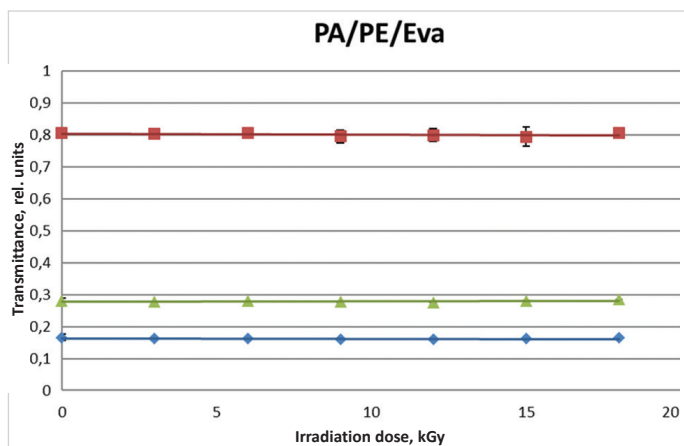
Changes in intensity of the absorption bands depending on the doses of fast electrons in the PA/PE/Eva sample

Absorption frequency, cm <sup>-1</sup>	Functional groups	Changes in intensity of the absorption bands after irradiation, relative units/Δx					
		Irradiation dose, kGy					
		3	6	9	12	15	18
1371–1366	-CH <sub>3</sub>	-0.0030/ 0.0033	-0.0017/ 0.0031	-0.0046/ 0.0024	-0.0060/ 0.0017	-0.0028/ 0.0018	-0.0007/ 0.0026
2340	-COO-	-0.0014/ 0.0071	0.0015/ 0.0036	-0.0099/ 0.0241	-0.0065/ 0.0216	-0.0114/ 0.0325	0.0019/ 0.0047
3085	-NH-	-0.0008/ 0.0042	-0.0005/ 0.0037	-0.0020/ 0.0031	-0.0034/ 0.0025	0.0010/ 0.0029	0.0055/ 0.0040

Table 4

where «-» indicates that the intensity of the bands decreased in comparison with the non-irradiated sample; «+» indicates that the intensity of the bands increased in comparison with the non-irradiated sample.



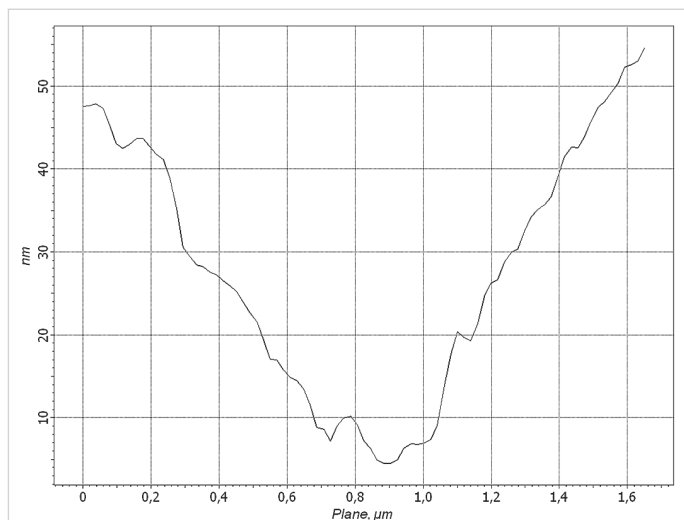


**Figure 2.** Dependence of fast electron irradiation doses on the intensity of absorption bands of functional groups

sample (10×10 μm) cavities are noted, that can be attributed to the technology of film production. After irradiation with doses of 18 kGy, the surface structure of the RA layer becomes smoother.

Investigation of the surface of the Eva layer in the PA/PE/Eva sample prior to irradiation with a microscope resolution of 50×50 μm revealed irregularities in the form of «waves» (cavities of about 1 μm in diameter, and elevations of about 0.5 μm), which are clearly expressed upon detailed examination with a microscope resolution of 10×10 microns. After irradiation, the surface of the Eva layer becomes more even and smooth, and cavities with a diameter of up to 2 μm appear.

When measuring the film thickness in the inner Eva layer, the minimum diameter of cavities is more than 1 μm (Figure 3), which indicates a spot thinning of the sample after fast electron irradiation with dose of 18 kGy.



**Figure 3.** Changes in the surface depth of the PA/PE/Eva polymeric material after fast electron irradiation with dose of 18 kGy using the UELR10-10-40 plant

**4. Conclusions**

The work shows that the PA/PE/Eva sample is uniformly treated with fast electrons. As a result of sterilization, number of functional -CH<sub>3</sub> and -NH-groups changes up to 0.0060 relative units in IR spectra with radiation doses of 12 and 18 kGy. This leads to degradation and simultaneous crosslinking of the sample (in the area of rupture there are holes/cavities). Using confocal laser microscopy, it was demonstrated that after irradiation of the PA/PE/Eva sample with doses of 18 kGy, film surface becomes smooth in the PA layer and in the Eva layer, and in the

Table 5

The surface structure of the PA/PE/Eva sample before and after irradiation

Microscope resolution, μm	Dose, kGy	
	0	18
<b>PA layer</b>		
50×50		
25×25		
10×10		
5×5		
<b>Eva layer</b>		
50×50		
25×25		
10×10		
5×5		

Eva layer cavities appear with a diameter of 2 μm. The shelf life of food in the sample of packaging film after sterilization will be adjusted based on the results obtained.

### 5. Acknowledgement

The authors thank V.P. Filippovich, the senior research scientist, Laboratory of canning industry processes and equipment,

All-Russian Research Institute of Canning Technology, and A.V. Gordeev, candidate of technical sciences, senior research scientist, A.I. Burnazyan Federal Medical Biophysics Center, for help and advice in performing this work.

The study of film surface by the method of confocal laser microscopy was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research, project no. 18–33–00324.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тарасюк, В.Т., Филиппович, В.П., Прокопенко, А.В., Строкова, Н.Е., Егоркин, А.В., Часовских, А.В. (2017). Изучение структуры трехкомпонентного полимерного материала под влиянием γ-облучения. *Теория и практика переработки мяса*, 2(2), 37–42.
2. Дроздова, Н.А., Дыдыкин, А.С., Горбунова, Н.А., Семенова, А.А. (2017). Применение ионизирующего и неионизирующего излучения в пищевой промышленности. *Все о мясе*, 1, 16–20.
3. Исамов, Н.Н., Санжарова, Н.И., Кобылко, В.О., Козьмин, Г.В., Павлов, А.Н., Губарева, О.С., Полякова, И.В., Урсу, Н.В., Алешкина, Е.Н. (2017). Применение радиационных технологий для обеспечения безопасности продуктов животного происхождения. *Все о мясе*, 1, 11–15.
4. Гельфанд, С.Ю., Петров, А.Н., Филиппович, В.П., Завьялов, М.А., Прокопенко, А.В. (2013). Современные аспекты радиационной обработки пищевых продуктов. *Хранение и переработка сельхозсырья*, 2, 25–31.
5. Гурьева, К.Б., Сумелиди, Ю.О., Магаюмова, О.Н., Голованова, А.Н., Белецкий, Л.С., Акулинцева, А.В. (2015). Применение современной полимерной упаковки для защиты от влияния внешних факторов и увеличения сроков хранения гречневой крупы. *Биотехносфера*, 3(39), 54–58.
6. Gracheva, A.Y., Zav'yalov, M.A., Ilyukhina, N.V., Kukhto, V.A., Tarasyuk, V.T., Filippovich, V.P., Egorkin, A.V., Chasovskikh, A.V., Pavlov, Y.S., Prokopenko, A.V., Strokova, N.E., Artem'ev, S.A., Polyakova, S.P. (2016). Enhancement of Efficiency of Storage and Processing of Food Raw Materials Using Radiation Technologies. *Physics of Atomic Nuclei*, 79 (14), 1682–1687.
7. Bellamy, L. G. (1980). *The Infrared spectra of complex molecules: Volume Two Advances in Infrared Group Frequencies*. London and New York: Chapman and hall. — pp. 295. ISBN 978–94–011–6522–8
8. Бовей, Ф. (1959). Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М, Издательство иностранной литературы. — 295 с.
9. Митрофанов, А.В., Карбань, О.В., Сугоняко, А., Любомска, М. (2009). Исследование поверхности пленок из полиэтилентерефталата, модифицированных вакуумно-ультрафиолетовым облучением на воздухе. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 4, 60–65.
10. Харченко, А.А., Бринкевич, Д.И., Бринкевич, С.Д., Лукашевич, М.Г., Оджаев, В.Б. (2015). Радиационная модификация поверхности полимеров. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 4, 60–65.
11. Аристов, В.Ф., Бучин, Э.Ю., Постников, А.В. (2002). Новая технология изготовления полимерных микропористых мембран. *Письма в журнал технической физики*, 28(14), 64–68.

## REFERENCES

1. Tarasyuk, V.T., Filippovich, V.P., Prokopenko, A.V., Strokova, N.E., Egorkin, A.V., Chasovskikh, A.V. (2017). Study structure of three-component polymeric material under influence of γ-irradiation. *Theory and practice of meat processing*, 2(2), 37–42. (in Russian)
2. Drozdova, N.A., Dydikin, A.S., Gorbunova, N.A., Semenova, A.A. (2017). Using ionizing and non-ionizing radiation in food industry. *Vsyo o myase*, 1, 16–20. (in Russian)
3. Isamov, N.N., Sanzharova, N.I., Kobylko, V.O., Kozmin, G.V., Pavlov, A.N., Gubareva, O.S., Polyakova, I.V., Ursu, N.V., Aleshkina, E.N. (2017). Using radiation technologies to provide safety of foods of animal origin. *Vsyo o myase*, 1, 11–15. (in Russian)
4. Gelfand, S.Yu., Petrov, A.N., Filippovich, V.P., Zav'yalov, M.A., Prokopenko, A.V. (2013). Modern aspects of radiation processing of food products. *Storage and processing of farm products*, 2, 25–31. (in Russian)
5. Gureva, K.B., Sumelidi, Yu. O., Magayumova, O.N., Golovanova, A.N., Beletskiy, S.L., Akulintseva, A.V. (2015). The use of modern plastic packaging to protect from the influence of external factors and increase the shelf life of buckwheat. *Biotechnosfera*, 3(30), 54–58. (in Russian)
6. Gracheva, A.Y., Zav'yalov, M.A., Ilyukhina, N.V., Kukhto, V.A., Tarasyuk, V.T., Filippovich, V.P., Egorkin, A.V., Chasovskikh, A.V., Pavlov, Y.S., Prokopenko, A.V., Strokova, N.E., Artem'ev, S.A., Polyakova, S.P. (2016). Enhancement of Efficiency of Storage and Processing of Food Raw Materials Using Radiation Technologies. *Physics of Atomic Nuclei*, 79 (14), 1682–1687.
7. Bellamy, L. G. (1980). *The Infrared spectra of complex molecules: Volume Two Advances in Infrared Group Frequencies*. London and New York: Chapman and hall. — pp. 295. ISBN 978–94–011–6522–8
8. Bovey, F. (1959). The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers. Moscow: Foreign literature. — 295 p. (in Russian)
9. Mitrofanov, A.V., Karban, O. V., Sugonyako, A., Lubomska, M. (2009). Investigation of Polyethyleneterephthalate Surface Modified by Deep UV Irradiation in Air. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 7, 30–35. (in Russian)
10. Harchenko, A.A., Brinkevich, D.I., Brinkevich, S.D., Lukashevich, M.G., Odzhaev, V.B. (2015). Radiation Modification of Polymer Surfaces. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 4, 60–65. (in Russian)
11. Aristov, V.F., Buchin, E, Yu., Postnikov, A.V. (2002). New manufacturing technology of polymeric microporous membranes. *Technical Physics Letters*, 28(14), 64–68. (in Russian)



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
<b>Принадлежность к организации</b>	<b>Affiliation</b>
<p><b>Тарасюк Венера Тахировна</b> — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Отдел применения тары в консервной промышленности, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 142703, Московская область, г. Видное, Школьная, 78 Тел.: +7-926-541-43-73 E-mail: merkuri_venera@list.ru * автор для переписки</p>	<p><b>Tarasyuk Venera Tahirovna</b> — candidate of chemistry sciences, leading research scientist, Department of application of containers in the canning industry, All-Russian Research Institute of Canning Technology — Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS 142703, Moscow region, Vidnoe, Skolnaya str., 78 Tel.: +7-926-541-43-73 E-mail: merkuri_venera@list.ru * corresponding author</p>
<p><b>Строкова Наталья Евгеньевна</b> — младший научный сотрудник, Научно-исследовательская лаборатория КГЭ химического факультета, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3. Тел.: +7-495-939-33-21 E-mail: natalia.strokova@gmail.com</p>	<p><b>Natalia E. Strokova</b> — junior research scientist, Research laboratory of KGE, Chemistry Department, M.V. Lomonosov Moscow State University 119991, Moscow, Leninskie gory, 1, building 3 Tel.: +7-495-939-33-21 E-mail: natalia.strokova@gmail.com</p>
<p><b>Сажнев Никита Александрович</b> — аспирант, инженер кафедры Химии и технологии полимерных материалов и нанокмпозитов, Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1. Тел.: +7-965-260-65-09 E-mail: nsazhnev@mail.ru</p>	<p><b>Nikita A. Sazhnev</b> — graduate student, engineer Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites, A.N. Kosygin Russian State University 117997, Moscow, Sadovnicheskaya Str. 33(1) Tel.: +7-965-260-65-09 E-mail: nsazhnev@mail.ru</p>
<p><b>Прокопенко Александр Валерьевич</b> — кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории процессов и оборудования консервного производства, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования — филиал Федерального научного центра пищевых систем им. В.М. Горбатова РАН 142703, Московская область, г. Видное, Школьная, 78 Тел.: +7-916-552-82-26 E-mail: pav14@mail.ru</p>	<p><b>Aleksandr V. Prokopenko</b> — candidate of technical sciences, docent, leading researcher scientist laboratory processes and equipment canning production, All-Russian Research Institute of Canning Technology — Branch of V.M. Gorbатов Federal Research Center for Food Systems of RAS 142703, Moscow region, Vidnoe, Skolnaya str., 78 Tel.: +7-926-541-43-73 E-mail: pav14@mail.ru</p>
<p><b>Кильдеева Наталия Рустемовна</b> — доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокмпозитов, Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр.1. Тел.: +7-916-944-27-37 E-mail: kildeeva@mail.ru</p>	<p><b>Nataliya R. Kil'deeva</b> — doctor of chemistry sciences, professor, Head of the Department of Chemistry and Technology of Polymer Materials and Nanocomposites, A.N. Kosygin Russian State University 117997, Moscow, Sadovnicheskaya Str. 33(1) Tel.: +7-916-944-27-37 E-mail: kildeeva@mail.ru</p>
<b>Критерии авторства</b>	<b>Contribution</b>
<p>Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат</p>	<p>Authors are equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism</p>
<b>Конфликт интересов</b>	<b>Conflict of interest</b>
<p>Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов</p>	<p>The authors declare no conflict of interest</p>
<b>Поступила 16.10.2018</b>	<b>Received 16.10.2018</b>