

На правах рукописи



**Романова Валентина Александровна**

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКОЙ  
В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРУЗИИ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2021**

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

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

**Кириш Ирина Анатольевна**

**Официальные оппоненты:** **Штильман Михаил Исаакович**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Биоматериалы», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

**Ольхов Анатолий Александрович**, кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научной лаборатории «Перспективные композиционные материалы и технологии» ФГБОУ ВО «Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», г. Москва

Защита состоится «08» апреля 2021 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство.)» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д. 33, стр. 1, конференц-зал (ауд. 156).

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

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021 года

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



Кузнецов Д.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В настоящее время все больше внимания уделяется проблеме создания биоразлагаемых полимерных материалов для снижения нагрузки на окружающую среду. Разработка и исследование таких материалов является одним из приоритетных направлений развития науки. Сегодня сложилось несколько научных направлений в области создания биоразлагаемых полимерных материалов, которые занимаются исследованиями биополимеров и биокompозитов на основе природных и синтетических полимеров, а также модификацией синтетических полимерных композиций для ускорения деструкции полимерной матрицы.

Наиболее эффективным и распространенным способом придания биологической деградации материалам из синтетических полимеров является введение в полимерную композицию различных природных наполнителей, являющихся питательной средой для микроорганизмов, а также добавок, ускоряющих деструкцию полимерного материала. Несмотря на то, что существует большое количество работ, посвященных созданию биоразлагаемых полимерных материалов, описаны способы их получения и сферы их применения, проблема создания биodeградируемых систем для снижения времени биоразрушаемости еще не решена окончательно.

При создании биоразлагаемых полимерных композиций на основе синтетических полимеров и, например, крахмала, обычно требуется высокое содержание последнего, что неизбежно приводит к ухудшению технологических и эксплуатационных характеристик готовых материалов из-за неудовлетворительного распределения компонентов в полимерной матрице. Проведенные исследования по изучению структуры и свойств полимерных композиций при воздействии ультразвука на их расплавы показали увеличение показателей физико-механических свойств композиций за счет равномерного распределения компонентов в полимерной матрице. Однако, применение ультразвуковой обработки расплавов полимерных композиций, наполненных природными наполнителями, для создания биоразлагаемых композиций ранее не проводилось.

В связи с этим исследования по изучению влияния ультразвука на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и природных наполнителей для создания биоразлагаемых материалов представляют как научный, так и практический интерес.

**Степень разработанности темы.** Исследования биоразлагаемых полимерных композиций изложены в работах многих отечественных и зарубежных ученых, таких как Гуль В.Е., Роговина С.З., Штильман М.И., Попов А.А., Иорданский А.Л., J. Arutchelvi, M. Sudhakar, L. Tilstra, P. Cacciari и многих других. Изучением влияния ультразвука на расплавы полимеров в разное время занимались такие ученые как: Пешковский С.Л., Ананьев В.В., Кирш И.А., S. Negro, T. Deguchi, M. Kakezawa и другие. В работах отражены исследования влияния ультразвуковых колебаний на структурно-морфологические и физико-химические свойства полимеров различной химической природы и их смесей.

**Цель работы** – разработка биоразлагаемых полимерных композиций, модифицированных ультразвуковой обработкой в процессе экструзии.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие научные задачи:

- Обосновать выбор наполнителей для модификации полиэтилена высокого давления с целью получения биоразлагаемых полимерных композиций.
- Получить полимерные композиции на основе полиэтилена высокого давления с наполнителями различной химической природы. Обосновать выбор составов композиций.
- Получить пленочные образцы полимерных композиций методом экструзии с ультразвуковой обработкой их расплавов и без нее.
- Провести исследования физико-химических свойств полученных образцов.
- Изучить кинетику биодеструкции полученных полимерных образцов.
- Получить пленочные образцы на основе полиэтилена с добавлением

поликапролактона и модифицированного крахмала и исследовать эксплуатационные свойства полученных образцов, а также определить сроки их биоразложения.

- Установить зависимость между составами полимерных композиций и сроками биоразложения материалов на их основе.

#### **Научная новизна работы.**

- Установлено, что ультразвуковая обработка расплавов полимерных композиций на основе полиэтилена и наполнителей, обладающих способностью к биоразложению, способствует равномерному распределению последнего в полимере, что приводит к увеличению деформационно-прочностных характеристик и водопоглощения.

- Выявлено, что ультразвуковая обработка расплавов полиэтиленовых композиций, содержащих в качестве наполнителя отходы агропромышленного комплекса или крахмал, ускоряет процесс биодеструкции материала, что связано с иммобилизацией влаги в композиции за счет увеличения кислородсодержащих групп в полиэтилене.

- Доказано, что введение поликапролактона до 10% (об.) в полиэтиленовые композиции, содержащие модифицированный крахмал и полученные с использованием ультразвуковой обработкой при экструзии, приводит к ускорению процесса биоразложения на 20-30%.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Получены результаты исследований влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и наполнителей: отходов агропромышленного комплекса и модифицированного крахмала. Разработана технология производства биоразлагаемых полимерных пленок, полученных при воздействии ультразвука на их расплавы в процессе экструзии.

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

Выпущена опытно-промышленная партия биоразлагаемых полимерных материалов на основе полиэтилена, модифицированного крахмалом, на опытно-промышленной установке ООО «Руспласт». Получены патенты:

- Биологически разрушаемая полимерная композиция. Кирш И.А., Безнаева О.В., Банникова О.А., Ананьев В.В., Коровикова И.А., Романова В.А., Сдобникова О.А., Тверитникова И.С. Патент на изобретение RU 2714887 C1, 20.02.2020. Заявка № 2018141075 от 22.11.2018.

- Биодegradуемая полимерная композиция с антимикробными свойствами на основе полиолефинов. Кирш И.А., Безнаева О.В., Банникова О.А., Мяленко Д.М., Тверитникова И.С., Романова В.А., Загребина Д.М. Патент на изобретение RU 2725644 C1, 03.07.2020. Заявка № 2019140919 от 11.12.2019.

**Методология и методы исследования.** Методология данной диссертационной работы опирается на базовые закономерности в области исследований структуры и свойств полимерных композиций и материалов. В работе использованы научные основы создания биодеструктируемых материалов, методы исследования, изложенные в трудах отечественных и зарубежных ученых.

В качестве методологических принципов в работе использовались современные методы исследования: определение деформационно-прочностных характеристик, электронная и оптическая микроскопия, изучение биодеструкции полимернаполненных материалов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

- Установленные особенности влияния ультразвука на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и биоразлагаемого наполнителя (отходы агропромышленного комплекса, модифицированный крахмал): ультразвуковые колебания в процессе экструзии биоразлагаемых полимерных композиций приводят к увеличению показателя текучести расплава, разрушающего напряжения, относительного удлинения при разрыве, а также водопоглощения материала.

- Установленные зависимости сроков биоразложения и эксплуатационных характеристик материалов от концентрации наполнителя в полиэтиленовых композициях, полученных с ультразвуковой обработкой расплавов.

- Рекомендована к использованию технология ультразвуковой обработки расплавов полимерных композиций с высоким содержанием биоразлагаемого наполнителя для улучшения показателей деформационно-прочностных характеристик материалов на их основе.

**Степень достоверности научных положений и выводов.** Степень достоверности научных положений и выводов основывается на многократной воспроизводимости полученных результатов, использовании современных методов исследования и обработки полученных результатов. Полученные результаты не противоречат базовым основам в области полимерных наук. Научные положения и выводы подкрепляются выпуском опытной партии материала на предприятии ООО «Руспласт».

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы были представлены на: XV международной научной конференции студентов и молодых ученых «Живые системы и биологическая безопасность населения», (Москва, 2017); научно-практической конференции с международным участием «Передовые пищевые технологии: состояние, тренды, точки роста», (Москва, 2018); конференции с международным участием «Современное состояние и перспективы развития упаковки в пищевой промышленности», (Москва, 2018); II научно-практической конференции с международным участием «Устойчивое развитие: сектор упаковки» (Москва, 2020).

**Личный вклад.** Личный вклад автора заключался в выборе объектов и методов испытаний, проведении комплексных исследований, в обработке и анализе полученных данных, формулировании выводов и заключения работы. Автор выражает глубокую благодарность к.т.н., проф. Ананьеву В.В. как основателю направления ультразвуковой обработки расплавов полимеров.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 4 работы, опубликованные в материалах научных конференций различного уровня, 2 патента РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 127 страницах машинописного текста. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, заключения, выводов, списка используемой литературы и приложений. Диссертационная работа содержит 26 таблиц и 29 рисунков. Список литературы включает 169 наименований отечественных и зарубежных авторов.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Определена научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлены результаты анализа научно-технической литературы в области создания биоразлагаемых полимерных композиций. Описаны способы модификации

структуры и свойств полимеров при создании биоразлагаемых материалов. Рассмотрено влияние ультразвукового воздействия на расплавы и растворы полимеров.

Во **второй главе** приведены характеристики объектов исследования и схемы лабораторных установок для получения композиций, включая набор экструдера с ультразвуковой обработкой расплавов полимерных композиций, описаны методы экспериментальных исследований.

В качестве объектов исследования был выбран полиэтилен высокого давления (ПЭ) марки 15813-020 (ГОСТ 16337-77).

Для придания способности биоразложения ПЭ в работе использовали 2 типа наполнителей: отходы агропромышленного комплекса и кукурузный крахмал.

На основании ранее проведенных исследований выбраны следующие типы отходов агропромышленного комплекса (АПК) для создания биоразлагаемых полимерных материалов: свекловичный жом, рисовая лузга, какао-оболочка. Размер частиц отходов АПК составлял от 100 до 200 мкм, со средним диаметром 120 мкм. В качестве модификатора использовали бентонит (ООО «Бентопр», Россия). Введение отходов АПК в ПЭ для получения композиций составляло от 10 до 40 %, бентонит – 2%.

Крахмал модифицировали пластификаторами и добавками на предприятии ООО «Руспласт» по схеме, аналогичной получению термопластичного крахмала:

1. Получение модифицированного крахмала (МК) проводили в смесителе роторного типа при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ : крахмал кукурузный загружали в смеситель, затем добавляли водный раствор сорбитола, перемешивали 15 минут и добавляли глицерин. Соотношение компонентов смеси: крахмал 70%, водный раствор сорбитола 10%, глицерина 20%. Полученная смесь представляла собой пасту, которую дополнительно перемешивали в течение 45 минут.

2. Далее подготовленную смесь полиэтилена, термостабилизаторов Ирганокс 1010, Иргадос 168, в количестве 0,1%, Динамар 5911 – 0,1% и стеарат цинка – 0,4% загружали в экструдер для получения полимерных композиций (ПК).

Размер частиц кукурузного крахмала составлял до 20 мкм с долей фракций до 15 мкм не менее 50%. Содержание модифицированного крахмала в ПЭ составляло от 0 до 60 % (об.).

В полимерные композиции на основе ПЭ и МК дополнительно добавляли поликапролактон (ПКЛ) торговой марки CAPA Solvay, в количестве от 5 и 10 % (об.).

Экспериментальные образцы в виде гранул получали на лабораторном экструдере с ультразвуковой обработкой расплава при следующих параметрах ультразвукового воздействия: частота колебаний 22,4 кГц, интенсивность 800 Вт/см<sup>3</sup>, мощность генератора 300 Вт. Обработанные гранулы использовали для получения пленок методом плоскощелевой головкой в температурном интервале переработки по зонам экструдера: T1 - 120°C, T2 - 130°C, T3 - 150°C, T4 - 160°C, где T4 – экструзионная головка.

В качестве контрольных образцов использовали полимерные пленки, полученные из композиций без ультразвуковой обработки их расплавов.

В работе использовали следующие методы исследования:

- Реологические свойства полимерных материалов исследовали методом капиллярной вискозиметрии (ГОСТ 11645-86). Эксперимент проводился на приборе типа ИИРТ.

- Водопоглощение композиций определяли в соответствии с ГОСТ 4650-2014 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения».

- Физико-механические свойства полимерных композиций исследовали в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение».

- Для определения срока биоразложения использовали несколько методов: метод Штурма по ГОСТ 32433-2013 «Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Оценка биоразлагаемости органических соединений

методом определения диоксида углерода в закрытом сосуде» и метод компостирования по ГОСТ Р 57225-2016 «Пластмассы». В качестве критерия оценки в процессе компостирования использовали два критерия: изменение относительного удлинения при разрыве и изменение массы образца.

- В работе использовали методы ускоренного биоразложения полимерных композиций и прогнозирования по прямой экстраполяции и коэффициентом биоразложения. Данные методы разработаны сотрудниками ФГБОУ ВО «МГУПП».

Метод ускоренного биоразложения полимерных композиций заключается в ускоренном процессе биоразложения материалов, находящихся в биореакторе под действием постоянной механической нагрузки в условиях непрерывно обновляемой поверхности контакта с агрессивной средой (биогаз). За время начала биоразложения принимали промежутки времени, за который размеры образца под постоянной нагрузкой в биогазе отличались от размеров контрольного образца более чем на 5% или до момента его разрушения.

Методика прогнозирования срока разложения исследованных материалов заключалась в следующем: строилась зависимость изменения относительного удлинения образца при разрыве от времени компостирования; проводилась аппроксимация по линейной зависимости до значения относительного удлинения при разрыве, равного 100%; определялось время разложения при достижении этой величины; полученное значение умножалось на коэффициент биоразложения, равный значению - 4, который получали на основании проведенных предварительных исследований различных типов материалов.

- Определение структурных изменений полимеров и композиций проводили методом электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа марки «JSM U3» с увеличением 70000.

- Оценку распределения наполнителя в полимере проводили методом оптической микроскопии с применением поляризационного микроскопа Полам Р-312 с увеличением в 250 раз.

В третьей главе «Результаты эксперимента и их обсуждение» представлены результаты исследований свойств полимерных композиционных материалов (ПК), обладающих способностью к биоразложению, и полученных с применением ультразвуковой обработки расплавов и без нее.

### **1. Исследование влияния биоактивных наполнителей и ультразвуковой обработки на свойства расплава и пленки на основе полиэтилена**

На первом этапе работы проводили исследования влияния УЗ на реологические и физико-химические свойства полиэтиленовых композиций (ПК), содержащих отходы АПК.

Исследования реологических свойств ПК показали, что увеличение количества отходов АПК в полиэтилене, независимо от вида, приводит к снижению ПТР композиций. Влияние УЗ обработки расплавов приводит к увеличению данного показателя на 30 % по сравнению с контрольными образцами.

При исследовании физико-механических свойств (рисунок 1) пленок, полученных из композиций обработанных УЗ, установлено, что деформационно-прочностные характеристики пленок при одинаковом количестве примерно в 1,5-2 раза больше, чем у контрольных образцов. Это можно объяснить равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице (рисунок 2).

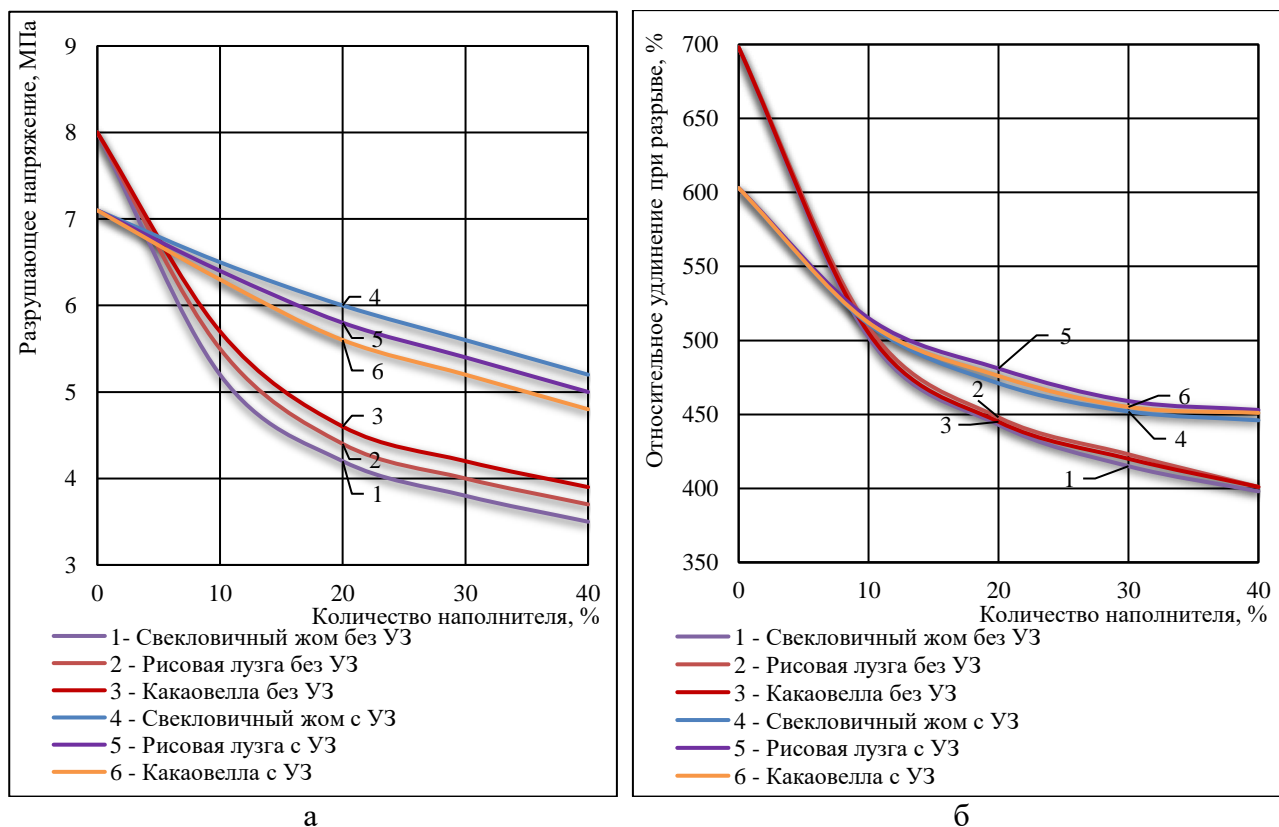


Рис. 1. Влияние наполнителей и ультразвука на разрушающее напряжение (а) и относительное удлинение при разрыве (б) пленок на основе полиэтилена

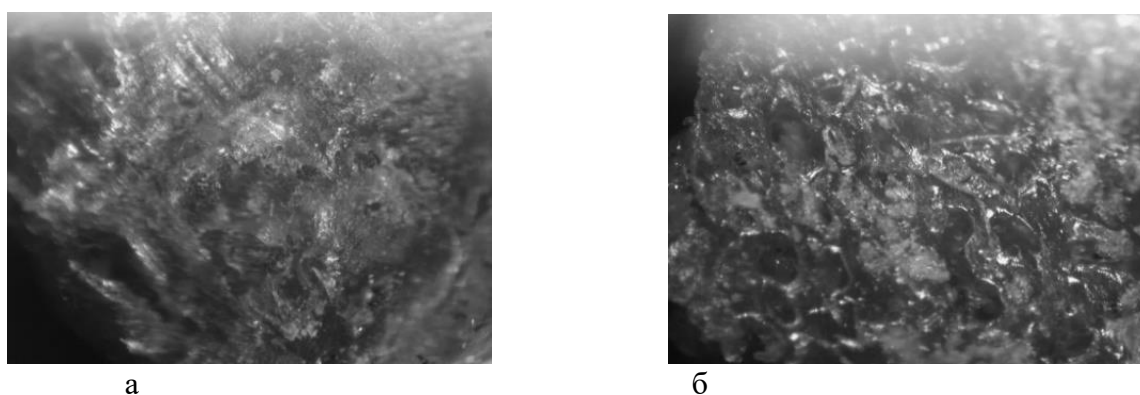


Рис. 2. Фотографии поверхности среза пленок на основе ПЭ и рисовой лузги (Увеличение 250 раз.). А – без УЗ воздействия на расплав; Б – с УЗ обработкой расплава. Состав композиций: ПЭ – 68%, рисовая лузга – 30%, бентонит – 2%

Сравнение фотографий поверхности среза образцов полимерных пленок на основе ПЭ и рисовой лузги, полученных с УЗ обработкой (рисунок 2 б) и без обработки (рисунок 2 а) показало, что у пленок, полученных из композиций с УЗ обработкой при экструзии, наблюдается равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице. Это связано с тем, что УЗ обработка, уменьшая вязкость расплава полимера, способствует более равномерному диспергированию наполнителя, что не противоречит теории распределения компонентов полимерных смесей, описанной В.Н. Кулезневым.

Очевидно, что равномерное распределение наполнителя в ПЭ может повлиять на водопоглощение образцов. На рисунке 3 приведены результаты исследования изменения массы полимерных композиций при контакте с водой.



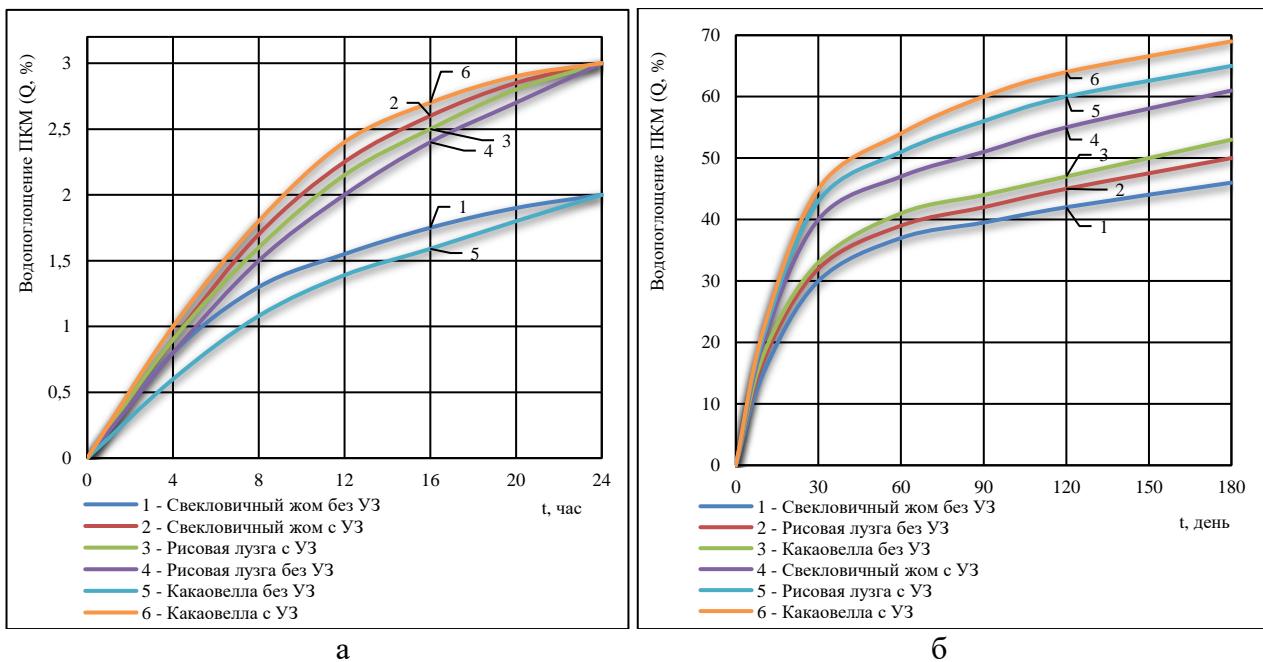


Рис. 3. Влияние вида наполнителя и ультразвуковой обработки на кинетику водопоглощения пленок, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2%.

Сравнение результатов водопоглощения пленок, полученных из композиций, обработанных УЗ и без него, показало, что в первом случае скорость водопоглощения в 1,5-2 раза выше, чем у контрольных образцов (без УЗ обработки). В данном случае, можно предположить, что увеличение водопоглощения пленок вызвано увеличением кислородсодержащих групп в полиэтилене, в результате чего происходит иммобилизация влаги, возрастающая с увеличением степени диспергирования наполнителя в полимере.

Комплексные исследования пленочных образцов для определения способности к биоразложению проводили методом Штурма (рисунок 4) и методом компостирования (рисунок 5).

На рисунке 4 показана зависимость скорости биоразложения полимерных пленок, модифицированных отходами АПК, полученных с УЗ обработкой расплава и без нее, от времени экспозиции.

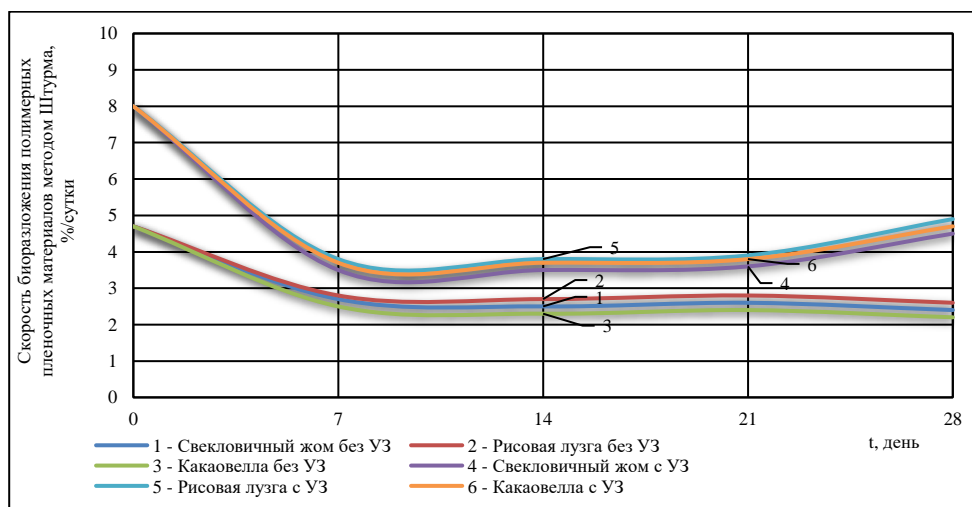


Рис. 4. Влияние наполнителей и УЗ обработки на скорость биоразложения пленок, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2%

Хорошо заметно, что за 28 дней экспозиции образцы, полученные из композиций с УЗ обработкой, имеют значения значительно выше, чем у контрольных образцов. Это свидетельствует о более высокой способности к биоразложению ПК, полученных с УЗ обработкой.

С учетом стандартов по методу компостирования учитывали критерий изменения массы образцов. Установлено что за 6 месяцев компостирования для пленки, содержащей 40% отходов АПК, и полученной с УЗ обработкой полимерной композиции, снижение массы составило 8-9%, по сравнению с контрольными образцами – снижение массы не более 5%.

В работе использован дополнительный критерий контроля биоразложения – изменение показателя относительного удлинения при разрыве пленок в процессе компостирования (рисунок 5).

Выявлено, что в процессе 6-ти месячного компостирования происходит изменение относительного удлинения при разрыве примерно на 30-40% больше для пленок, полученных с УЗ обработкой расплава, чем у контрольных образцов.

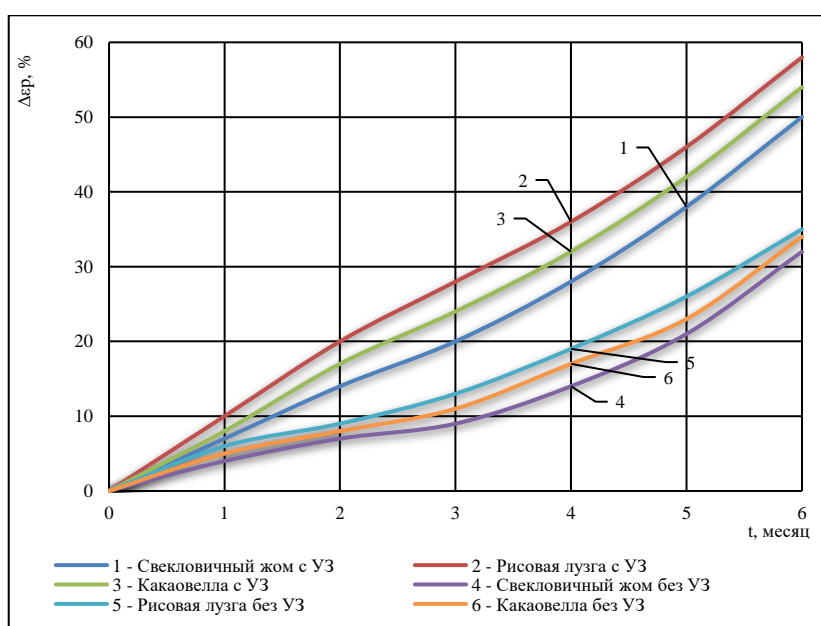


Рис. 5. Влияние времени компостирования на изменение относительного удлинения при разрыве пленок, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2%

На рисунке 6 представлены фотографии поверхности образцов полимерных пленок до и после компостирования.

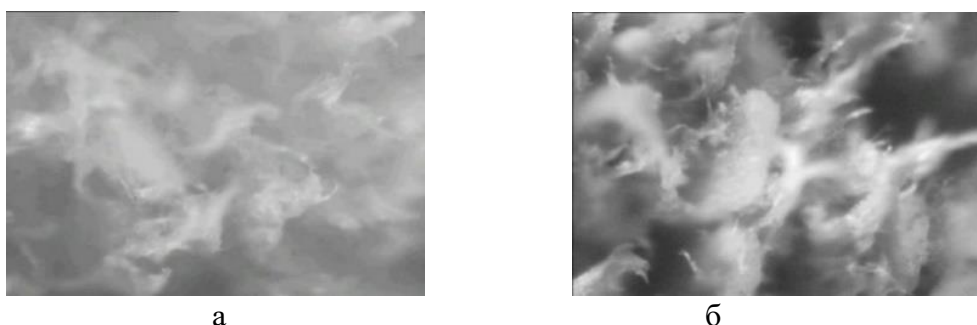


Рис. 6. Фотографии поверхности полиэтиленовых пленок до (а) и после (б) компостирования, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (рисовая лузга) – 40%, бентонит – 2%. Увеличение 250 раз

Первоначальная структура образцов, содержащих рисовую лузгу, более однородная (рисунок 6 а), а образовавшиеся после компостирования пустоты (темные участки на фотографиях, рисунок 6 б) свидетельствуют о биоразложении пленки в условиях постоянной температуры, влажности и действия микроорганизмов.

Таким образом, УЗ обработка расплавов полиэтилена, содержащих отходы АПК, приводит к увеличению деформационно-прочностных характеристик образцов, их водопоглощения, скорости биоразложения и изменению относительного удлинения при разрыве в условиях компостирования, что является положительным фактором для создания биодеструктурируемых композиций. Это можно объяснить совокупностью факторов: уменьшением вязкости полимерного расплава под воздействием ультразвука; увеличением кислородсодержащих групп в полимере; равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице; улучшением совместимости системы «полимер-отходы АПК».

## 2. Исследование влияния крахмала и ультразвуковой обработки на свойства расплавов полиэтилена, эксплуатационные свойства и способность к биоразложению пленок на его основе

В работе исследованы реологические свойства наполненных крахмалом композиций, а также физико-механические свойства пленок на их основе. На рисунке 7 представлены значения ПТР расплавов в зависимости от их состава и способа обработки (с УЗ и без УЗ воздействия)

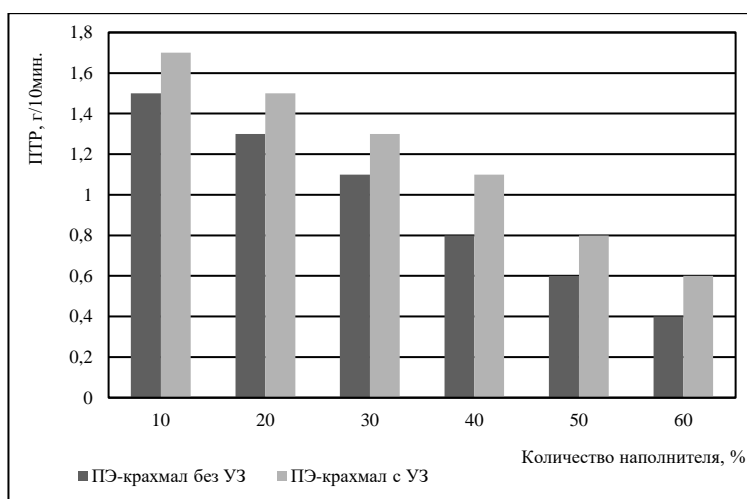


Рис. 7. Влияние крахмала и ультразвука на ПТР полиэтилена

Видно, что УЗ обработка приводит к увеличению ПТР примерно на 30-40% по сравнению с контрольными образцами при одной и той же концентрации модифицированного крахмала (рисунок 7). При этом стоит отметить аналогичную зависимость для расплавов, содержащих отходы АПК.

На рисунке 8 представлены зависимости разрушающего напряжения (рисунок 8 а) и относительного удлинения при разрыве (рисунок 8 б) пленок, содержащих крахмал, соответственно.

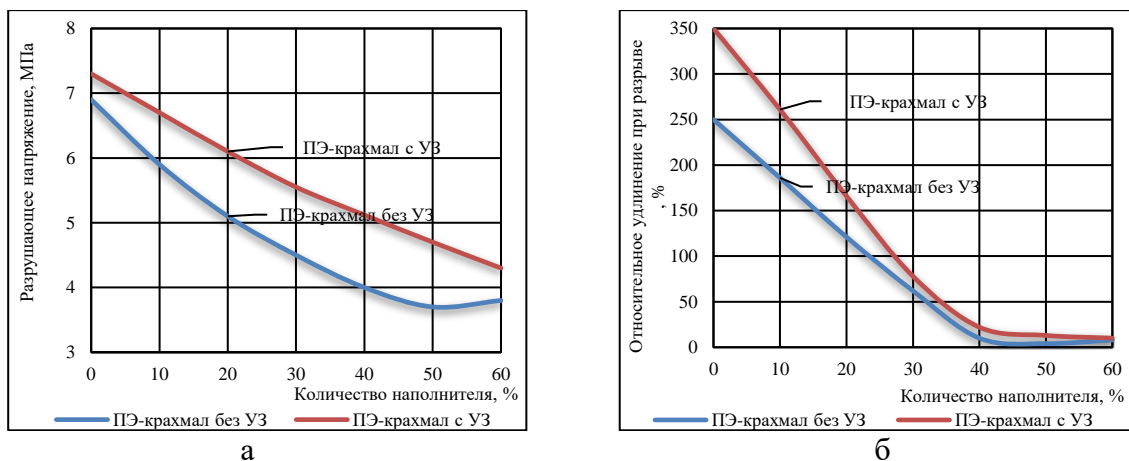


Рис. 8. Влияние крахмала и ультразвука на разрушающее напряжение (а) и относительное удлинение при разрыве (б) пленок на основе полиэтилена

При сравнении значений относительного удлинения при разрыве пленок, полученных с УЗ воздействием на расплавы и без него (рисунок 8 б), очевидно увеличение этого показателя в интервале содержания наполнителя от 10 до 30 % (об.). Это подтверждает влияние УЗ на равномерность распределения частиц наполнителя в полимерной матрице при малом и среднем содержании, и отсутствии этого влияния при больших содержаниях.

Эффект влияния УЗ на равномерность распределения частиц наполнителя был подтвержден исследованием структуры полученных пленок (рисунок 9 а, в, д).

Видно, что при содержании крахмала более 50% в пленке, полученной из расплава, обработанного УЗ, наблюдаются распределение крахмала в полимерной матрице с формированием преимущественно структуры сферического типа. В пленках, полученных без применения УЗ, наблюдается нерегулярное распределение наполнителя с включением агломерированных частиц наполнителя.

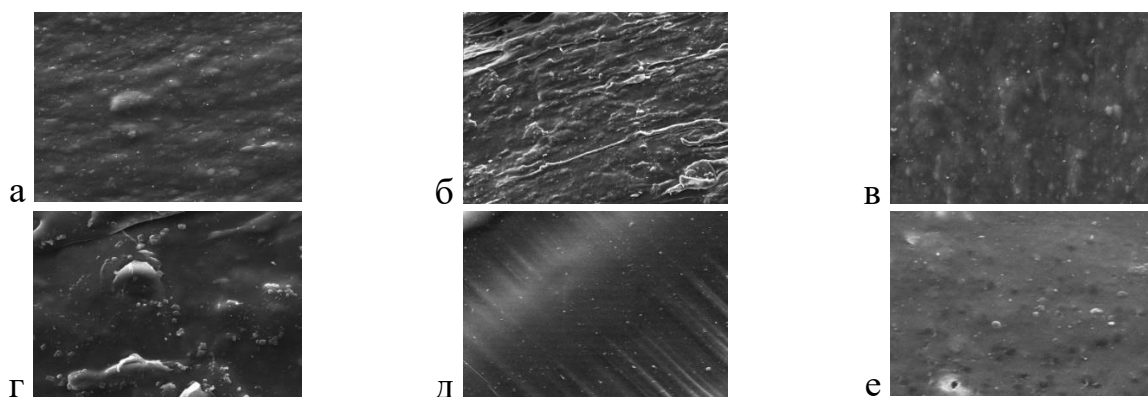


Рис. 9. Фотографии поверхности пленок на основе ПЭ и крахмала (Увеличение 70000 раз), следующего состава ПК: а – ПЭ – 40%, МК – 60% с УЗ; б - ПЭ – 40%, МК – 60% без УЗ; в - ПЭ – 60%, МК – 40% с УЗ; г - ПЭ – 60%, МК – 40% без УЗ; д - ПЭ – 70%, МК – 30% с УЗ; е - 70%, МК – 30% без УЗ

При исследовании водопоглощения образцов установлено, что как и в случае с отходами АПК, эффект совместного влияния крахмала и УЗ обработки приводит к увеличению данного показателя, что подтверждает появление в полимере кислородсодержащих групп под влиянием ультразвука и более равномерное распределение частиц наполнителя вследствие снижения вязкости расплава на стадии его экструдирования.

На рисунке 10 приведены результаты исследования скорости биоразложения образцов

методом Штурма.

Для образцов, полученных из расплавов с УЗ обработкой, значения скорости биоразложения гораздо больше, чем без обработки. Тенденция увеличения эффекта биоразложения очевидна также при увеличении в пленке содержания крахмала. За 28 дней экспозиции скорость биоразложения пленок, содержащих 40% крахмала, составляла 5% в сутки, что является высоким критерием для создания биоразлагаемых полимерных композиций.

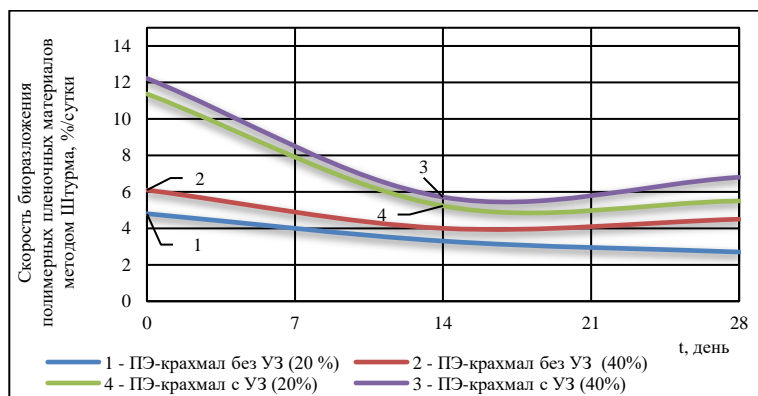


Рис. 10. Влияние крахмала и ультразвука на кинетику скорости биоразложения пленок

Далее проводили исследования ПК методом компостирования. Для полиэтиленовых пленок, содержащих 20% крахмала, изменение массы за 6 месяцев компостирования составило не более 4-6%. За 6 месяцев компостирования изменение массы образцов для пленок, содержащих 40% и 60% модифицированного крахмала, и полученных с УЗ обработкой при экструзии, составляло 10-11% и 14-15% соответственно, а для контрольных образцов, содержащих такое же количество отходов 7-8% и 11-12%.

На рисунке 11 приведены результаты изменения относительного удлинения пленок в процессе компостирования.

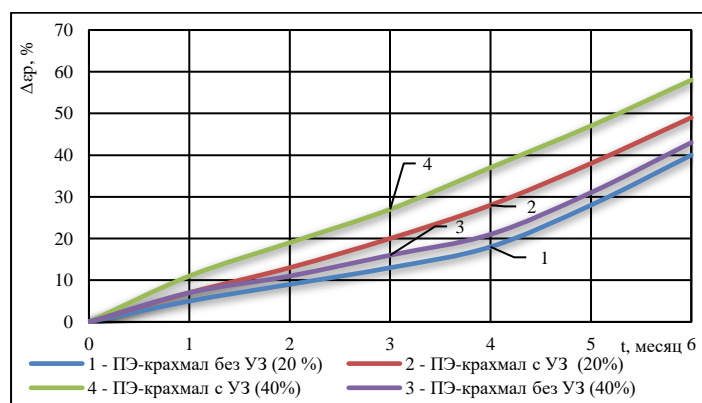


Рис. 11. Влияние времени компостирования на изменение относительного удлинения при разрыве пленок, модифицированных крахмалом

Видно, что у пленок, полученных при применении УЗ, показатель относительного удлинения при разрыве в процессе компостирования изменяется в большей степени, чем у пленок, содержащих аналогичное количество наполнителя, но полученных без воздействия на расплавы УЗ. При этом, чем выше содержание крахмала в ПЭ, тем заметнее этот эффект. Так, например, при содержании крахмала 40 % в пленках, полученных с УЗ обработкой при экструзии, изменение относительного удлинения при разрыве за 6 месяцев составляло 58%, а для пленок такого же состава без обработки расплава – 49 %. Таким образом, УЗ обработка

расплавов крахмалонаполненного полиэтилена приводит к увеличению скорости биоразложения пленок, что можно объяснить увеличением водопоглощения образцов за счет равномерного распределения наполнителя.

### 3. Исследование влияния ультразвуковой обработки расплавов полиэтилена, модифицированного поликапролактоном и крахмалом на эксплуатационные свойства и способность к биоразложению пленок

Для увеличения скорости биоразложения в работе проведена дополнительная модификация полиэтилена добавлением к нему не только крахмала, но и биоразлагаемого полимера – поликапролактона (ПКЛ).

На рисунке 12 представлены показатели физико-механических свойств пленок, полученных из смесевых композиций ПЭ-ПКЛ-крахмал в процессе экструзии с УЗ обработкой и без нее.

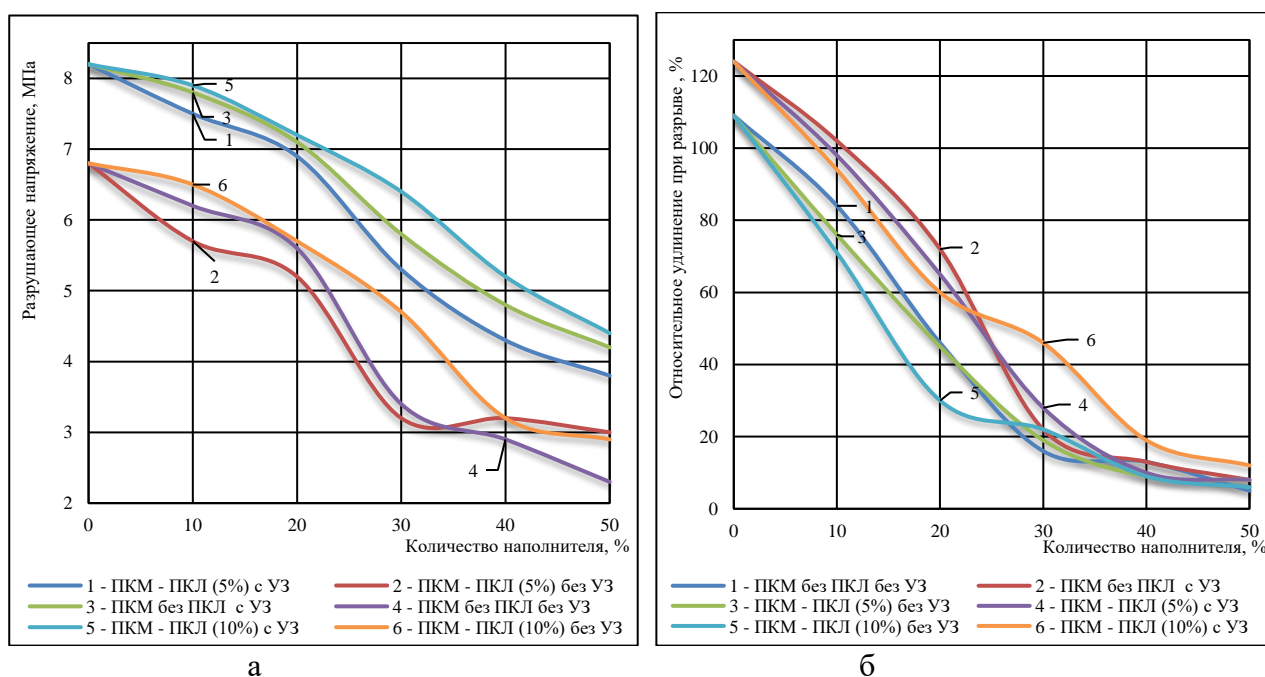


Рис. 12. Влияние поликапролактона, крахмала и ультразвука на разрушающее напряжение (а) и относительное удлинение при разрыве (б) пленок, следующего состава: ПЭ – 60%, МК – 40% для композиций ПК без ПКЛ; ПЭ – 55%, МК – 40%, ПКЛ – 5% для композиций ПК-ПКЛ (5%); ПЭ – 50%, МК – 40%, ПКЛ – 10% для композиций ПК-ПКЛ (10%)

Использование ультразвуковой обработки приводит к увеличению деформационно-прочностных показателей пленок по сравнению с контрольными образцами. Так, например, разрушающее напряжение для образцов, содержащих 50% крахмала и 10% ПКЛ, полученных с УЗ обработкой их расплава, составляет 4,4 МПа, а для пленки такого же состава, но без ультразвукового воздействия на расплав – 2,9 МПа. Видно, что введение ПКЛ в количестве 10% в ПЭ, наполненный крахмалом, и при получении композиций с УЗ обработкой, приводит к увеличению разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве пленок примерно на 15-20%. Вероятно, ПКЛ выступает в роли добавки, которая улучшает переработку исследованных композиций. Это хорошо коррелирует со значениями ПТР, которые имеют тенденцию к увеличению с повышением количества ПКЛ в полимерной смеси (рисунок 13).

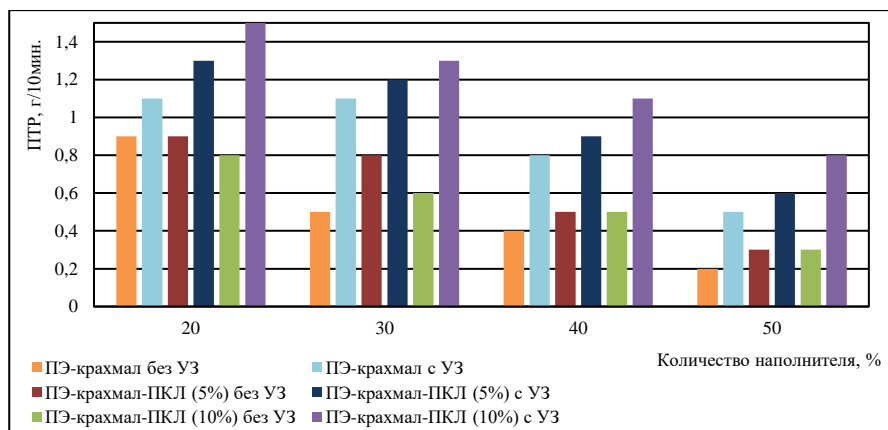


Рис. 13. Влияние поликапролактона, крахмала и ультразвука на ПТР полиэтилена, следующего состава: ПЭ – 60%, МК – 40% для композиций ПК без ПКЛ; ПЭ – 55%, МК – 40%, ПКЛ – 5% для композиций ПК-ПКЛ (5%); ПЭ – 50%, МК – 40%, ПКЛ – 10% для композиций ПК-ПКЛ (10%)

Определение водопоглощения смесевой композиции ПЭ-ПКЛ-крахмал показало, что ПКЛ практически не влияет на изменение данного показателя в отличие от крахмала. Но общая тенденция влияния ультразвука сохраняется: при его использовании наблюдается увеличение показателя водопоглощения.

Методом компостирования (рисунок 14) определено, что введение ПКЛ существенно влияет на изменение относительного удлинения пленок при разрыве. При этом УЗ обработка расплавов смесевых композиций ускоряет процесс биоразложения пленок на их основе. За 6 месяцев компостирования у пленок на основе ПЭ и ПКЛ, содержащих 50-60% крахмала, изменение показателя относительного удлинения при разрыве составило 70-85%, что является положительным критерием для создания биоразлагаемых полимерных материалов.

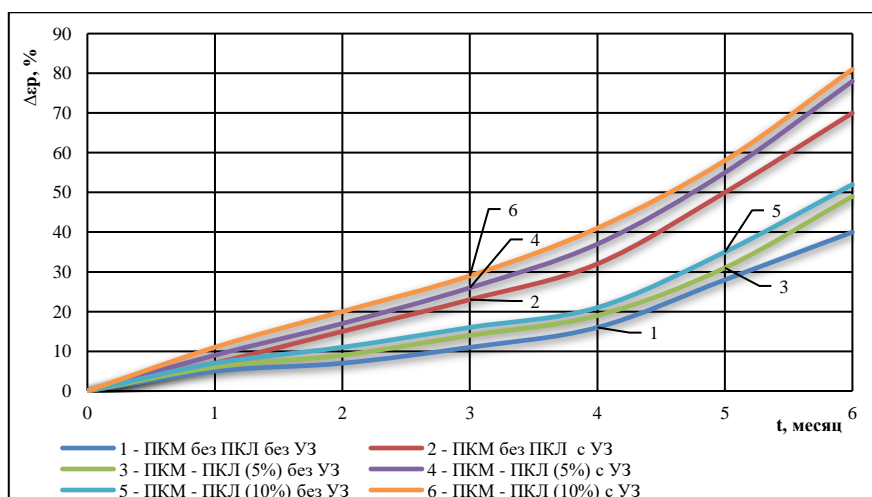


Рис. 14. Влияние времени компостирования и УЗ на изменение относительного удлинения при разрыве пленок, следующего состава: ПЭ – 60%, МК – 40% для композиций ПК без ПКЛ; ПЭ – 55%, МК – 40%, ПКЛ – 5% для композиций ПК-ПКЛ (5%); ПЭ – 50%, МК – 40%, ПКЛ – 10% для композиций ПК-ПКЛ (10%)

Методом аппроксимации спрогнозированы сроки биоразложения полученных пленок. Определено, что использование в качестве наполнителя отходов АПК в количестве 40%, позволяет получать биоразлагаемые полимерные материалы со сроком разложения 8 лет. Установлено, что срок разложения при компостировании пленок, содержащих крахмал в

количестве 40%, и полученных с применением УЗ обработки расплавов, составляет 5 лет. Добавление к ПЭ поликапролактона в количестве 10%, ускоряет процесс разложения на 6 месяцев.

На основании проведенных исследований предложена технология получения биоразлагаемых полимерных пленок на основе полиэтилена и модифицированного крахмала с содержанием последнего в количестве не менее 40%. Установлена опытно-промышленная линия на предприятии ООО «Руспласт» с использованием ультразвуковой обработки расплавов. Получены опытно-промышленные партии образцов на основе ПЭ и модифицированного крахмала.

## **ВЫВОДЫ**

1. Проведены исследования влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и наполнителей, обладающими способностью к биоразложению: отходов агропромышленного комплекса и модифицированного крахмала. Разработана технология получения биоразлагаемых полимерных пленок при воздействии ультразвука на их расплавы в процессе экструзии.

2. Установлено увеличение деформационно-прочностных характеристик и водопоглощения модифицированных пленок, как результат более равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице при ультразвуковой обработке расплавов полимерных композиций в процессе экструзии.

3. Выявлено, что ультразвуковая обработка расплавов полиэтиленовых композиций, содержащих в качестве наполнителя отходы агропромышленного комплекса или крахмал, ускоряет процесс биодеструкции материала, что связано с иммобилизацией влаги в композиции за счет увеличения кислородсодержащих групп в полиэтилене.

4. С помощью методов Штурма и компостирования спрогнозированы сроки биоразложения наполненных пленок на основе полиэтилена, полученных из композиций, модифицированных ультразвуковым воздействием в процессе экструзии.

5. Показано, что одновременное введение в полиэтилен поликапролактона до 10% (об.) и модифицированного крахмала, а также использование ультразвуковой обработки при экструзии, приводит к ускорению процесса биоразложения на 20-30%.

6. Методом аппроксимации спрогнозированы сроки биоразложения разработанных материалов. Определено, что использование в качестве наполнителя отходов АПК в количестве 40%, позволяет получать биоразлагаемые пленки со сроком разложения 8 лет. Установлено, что срок разложения при компостировании пленок, содержащих модифицированный крахмал в количестве 40%, и полученных с применением УЗ обработки расплавов, составляет 5 лет. Добавление к ПЭ композициям, содержащих модифицированный крахмал, поликапролактона в количестве 10%, ускоряет процесс разложения на 6 месяцев.

6. Разработаны и предложены технологические режимы получения биоразлагаемых полиэтиленовых пленок на плоскощелевом экструдере, снабженном установкой для ультразвуковой обработки: температура по зонам экструдера Т1 – 120 °С, Т2 – 130 °С, Т3 – 150 °С, Т4 – 160°С; частота ультразвуковых колебаний 22,4 кГц. Выпущена опытно-промышленная партия биоразлагаемых полимерных материалов на разработанной опытно-промышленной установке ООО «Руспласт».

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Публикации в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК:**

1. 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 высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2018. № 5 (377). С. 95-99.

2. Тверитникова И.С., Кирш И.А., Помогова Д.А., Банникова О.А., Безнаева О.В., Романова В.А. Разработка многослойного упаковочного материала на основе полиолефиновых смесей, модифицированных сополимером этилена с пропиленом, для хранения пищевых продуктов // Техника и технология пищевых производств. 2019. № 1(49). С. 135-143.

3. Кирш И.А., Бабин Ю.В., Ананьев В.В., Тверитникова И.С., Романова В.А., Банникова О.А., Безнаева О.В. Установление зависимости влияния ультразвука на расплавы ПК и их функционально-технологические характеристики // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. 2019. № 2 (380). С. 85-90.

4. Кирш И.А., Романова В.А., Тверитникова И.С., Безнаева О.В., Банникова О.А., Шмакова Н.С. Исследования влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и модифицированного крахмала // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 1. С. 62-67.

5. Пат. 2714887 Российская Федерация, МПК C08L 3/02 (2006.01), C08L 23/06 (2006.01), C08L 67/04 (2006.01), C08L 101/16 (2006.01). Биологически разрушаемая полимерная композиция / Кирш И.А., Безнаева О.В., Банникова О.А., Ананьев В.В., Коровикова И.А., Романова В.А., Сдобникова О.А., Тверитникова И.С.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет пищевых производств». - № 2018141075; заявл. 22.11.2018; опубл. 20.02.2020, Бюл. № 5 – 4 с.

6. Пат. 2725644 Российская Федерация, МПК C08L 23/06 (2006.01), C08L 23/12 (2006.01), C08L 73/00 (2006.01), C08L 101/16 (2006.01), C08J 5/18 (2006.01). Биodeградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами на основе полиолефинов / Кирш И.А., Безнаева О.В., Банникова О.А., Мясенко Д.М., Тверитникова И.С., Романова В.А., Загребина Д.М. заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет пищевых производств». - № 2019140919; заявл. 11.12.2019; опубл. 03.07.2020, Бюл. № 19. – 15 с.

#### **Статьи в других изданиях и материалах конференций:**

1. Иванов А.Б., Тверитникова И.С., Будаева В.А., Кирш И.А., Безнаева О.В. Вторичная переработка отходов упаковки различной химической природы // В сборнике: Живые системы и биологическая безопасность населения Сборник материалов XV международной научной конференции студентов и молодых ученых. 2017. С. 97.

2. Кирш И.А., Безнаева О.В., Банникова О.А., Романова В.А., Баруля И.В., Тверитникова И.С. Разработка биоразлагаемых полимерных композиций на основе отходов агропромышленного комплекса // В сборнике: Передовые пищевые технологии: состояние, тренды, точки роста Сборник научных трудов I научно-практической конференции с международным участием. 2018. С. 426-432.

3. Марчевский П.Е., Волковицкий И.А., Кирш И.А., Романова В.А., Банникова О.А., Безнаева О.В. Разработка биоразлагаемых полимерных материалов на добавок, ускоряющих процесс биоразложения // В сборнике: Современное состояние и перспективы развития упаковки в пищевой промышленности Материалы Конференции с международным участием. 2018. С. 57-60.

4. Живоракин Н.С., Кубышкин А.И., Кирш И.А., Романова В.А., Банникова О.А., Безнаева О.В. Модификация вторичного полимерного сырья силанами // В сборнике: Современное состояние и перспективы развития упаковки в пищевой промышленности Материалы Конференции с международным участием. 2018. С. 55-57.