

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



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»

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

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

Москва – 2020

Содержание

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	10
1.1 Биоразлагаемые полимерные композиции.....	10
1.1.1 Основные направления создания биоразлагаемых полимерных композиций.....	10
1.2 Направленная модификация полимеров для создания биоразлагаемых полимерных материалов.....	18
1.3 Модификация ультразвуком расплавов полимеров.....	30
1.3.1 Основные эффекты и явления, целенаправленно используемые при виброформовании.....	34
1.4 Влияние ультразвука в процессе переработки полимеров на их свойства..	39
Глава 2 Экспериментальная часть.....	43
2.1 Объекты исследования.....	43
2.2 Получение экспериментальных образцов.....	49
2.3 Методы исследований.....	51
Глава 3 Результаты и их обсуждение.....	55
3.1 Исследование влияния биоактивных наполнителей и ультразвуковой обработки на свойства расплава и пленки на основе полиэтилена.....	55
3.2 Исследование влияния крахмала и ультразвуковой обработки на свойства расплавов полиэтилена, эксплуатационные свойства и способность к биоразложению пленок на его основе.....	66
3.3 Исследование влияния ультразвуковой обработки расплавов полиэтилена, модифицированного поликапролактоном и крахмалом на эксплуатационные свойства и способность к биоразложению пленок.....	79
3.4 Прогнозирование сроков разложения ПК с ускоренным сроком биоразложения.....	95
Заключение.....	98
Список сокращений, приведенных в работе.....	100

Список использованных источников литературы.....	101
Приложение 1.....	122
Приложение 2.....	123
Приложение 3.....	124
Приложение 4.....	125

Введение

Актуальность проблемы.

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 [1 - 17].

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 [17]. 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., Попов А.А., Иорданский А.Л., Штильман М.И., 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. Negoro, 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.

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.

- 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 С1, 20.02.2020. Заявка № 2018141075 от 22.11.2018.

- 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. Патент на изобретение RU 2725644 С1, 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 9 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных изданиях ВАК Министерства науки и высшего образования 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.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Биоразлагаемые полимерные композиции

1.1.1 Основные направления создания биоразлагаемых полимерных композиций

В современных условиях наблюдается формирование нового подхода к разработке полимерных материалов. Данный подход является прогрессивным и имеет своей целью получение указанных материалов, которые характеризуются сохранением эксплуатационных характеристик в течение периода эксплуатации. Далее полимерные материалы должны претерпевать превращения биологического, химического, физико-химического характера под воздействием факторов окружающей среды, обеспечивающие их легкое включение в метаболизм биосистем. Способность данных материалов к разложению и усвоению микроорганизмами обуславливается особенностями структуры полимеров. Определяющее значение в этом отношении имеют характеристики полимеров в виде надмолекулярной структуры, химической природы, особенностей макроцепи в виде наличия и природы боковых групп, молекулярной массы [11 - 18].

Известны различные подходы для создания биоразлагаемых полимерных систем. Среди них можно выделить следующие направления [16, 19]:

1. Природные полимеры – использование материалов, изготовленных непосредственно из природных полимеров.
2. Полимеры с функциональными группами – создание полимеров, содержащих функциональные группы, подвергающиеся распаду под действием химических и/или биологических факторов.
3. Биополимеры – использование полимеров, подвергающихся распаду под действием специальных штаммов микроорганизмов.

4. Биоразлагаемые полимерные композиции – композиции, содержащие полимер и органические наполнители (крахмал, целлюлозу, амилозу, амилопектин, декстрин и др.), являющиеся питательной средой для микроорганизмов.

Наиболее распространенным методом получения биоразлагаемых полимерных композиций, содержащих наполнитель, является прямое смешивание компонентов. [4, 18, 20].

Распределение наполнителя в основном происходит в областях полимера, являющихся аморфными. Также следует отметить, что в системе полимер-наполнитель в слоях, являющихся граничными, наблюдается вдвое меньшая плотность упаковки макромолекул в сравнении с остальным объемом полимера. В этой связи доступ микроорганизмов облегчается в случае разложения наполнителя к части полимера, являющейся менее стойкой с точки зрения биодеструкции, что показано в работах [18, 21].

В первой половине прошлого века активно использовали растительное сырье для создания биоразлагаемых полимерных композиций, например, полимерных материалов на основе сои [22]. Большое количество работ, проведенных еще в 70-80-х годах двадцатого века, посвящены получению полимерных материалов с наполнителем в виде крахмала [20-26]. На данный момент количество биodeградируемых полимеров в сравнении с обычными крайне мало (около 0,1 % от всех производимых полимеров). И, тем не менее, объем производства биоразлагаемых полимеров активно растет (в 2010 - 700 тыс. т, в 2011 - 1 млн. т., в 2015 – 1,7 млн. т.). Также стоит отметить, что именно рынок биodeградируемых биополимеров является одним из самых быстроразвивающихся среди иных сегментов мировой экономики [6, 23, 24, 25].

На рынке биополимеров одним из основных потребителей биodeградируемых пленок считается сельское хозяйство и упаковочное производство, т.к. в них важны биоразлагаемость и компостирование [26-34].

Одним из ведущих производителей полимерных композиций на основе крахмала является компания Novamont. Объемы производства биокomпозитов под

маркой Mater-Bi в Европе составляют примерно 20 тыс. тонн в год, а Ecofoam в США – 15 тыс. тонн в год [25, 26, 35, 36, 37].

Первые созданные Mater-Bi марки являлись композициями на основе крахмала и сополимера этилена с виниловым спиртом (СЭВС) [38]. Их получали, смешивая в процессе экструзии СЭВС с подготовленным модифицированным крахмалом. Такие полимерные материалы имели хорошие механические характеристики, что позволяло получать пленочные материалы. Однако при повышении влажности и при низких температурах у пленочных материалов наблюдалось резкое уменьшение физико-механических свойств.

Еще одним биоразлагаемым полимером, включающим сложные сополиэфиры, является полибутиленадипат терефталат (ПБТА). ПБТА по химическому строению относят к статистическому сополимеру с низкой степенью кристалличности, что связано с его строением. ПБТА производится различными производителями и может быть известен под торговыми марками ecoflex® (BASF), Wango, Ecoworld, Eastar Bio и Origo-Bi [38].

При производстве полимерных пленок на основе ПБТА используют его смешение с 5% поликапролактона (ПКЛ), полимолочной кислоты или полилактида (ПЛА). Это позволяет улучшить прочностные характеристики получаемых пленочных материалов. Материалы ПБТА обладают гидрофобными свойствами по сравнению с полимерными композициями на основе крахмала [39].

Другим перспективным биополимером является полилактид. Это продукт конденсации молочной кислоты, линейный алифатический полиэфир. Этот полимер может быть получен как биотехнологическим способом, так и химическим. Одним из способов получения полимера является полимеризация циклического производного с сернистой кислотой – ангидросульфита. Однако это приводит к образованию продукта с молекулярной массой до 25000. Вторым способом получения полимолочной кислоты является поликонденсация молочной кислоты. Поликонденсация осуществляется при высокой температуре (240°C) и в отсутствие катализатора приводит к образованию олигомеров ($M_n < 10000$). Полученные олигомеры могут быть переработаны в полимер при взаимодействии

с различными сшивающими агентами: бис(трихлорметил)карбонатом, карбонилдимидазолом, дициклогексилкарбодиимидом, диизоцианатами. Однако указанные реагенты весьма токсичны и образованные ими побочные продукты сложно удалить [41-44].

Одним из промышленных способов производства ПЛА является двухступенчатый процесс полимеризации. Молочная кислота подвергается полимеризации с получением цепей с низкой молекулярной массой, далее эти цепи нагреваются для того, чтобы полимеризовать их и получить лактид. Лактид восстанавливается в паровой фазе [45 - 48].

Полилактид – полностью биоразлагаемый полимер, разложение которого проходит в два этапа. Сначала эфирные группы подвергают гидролизу водой с выделением мономера и других низкомолекулярных веществ, затем биомасса подвергается ассимиляции микроорганизмами. Разлагается полимер во временном промежутке от одного до нескольких месяцев [46].

Первый патент на производство ПЛА был выдан компании Dupont в 1954 году. Тем не менее, активное коммерческое производство этого полимера началось относительно недавно, в начале текущего века. На данный момент основным производителем полимолочной кислоты является фирма Nature Work. Она производит свыше 300 тыс. тонн этого биопластика. Переработка ПЛА возможна экструзией, экструзионным формованием [49].

На текущий момент именно высокая стоимость ПЛА является основным сдерживающим фактором для его широкого применения. Для удешевления композиций ПЛА часто смешивают с крахмалом или целлюлозой, что повышает его биоразлагаемость [50, 51, 52].

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

Извлечение полибутиролактона может осуществляться одним из следующих способов: экстракция растворителем; обработка ферментами; обработка гипохлоридом.

Еще одним биоразлагаемым полимером является поликапролактон (ПКЛ). ПКЛ – это производимый из нефтехимических продуктов биоразлагаемый полимер. Впервые ПКЛ был синтезирован группой ученых под руководством Карозерса в первой половине прошлого века. Коммерческую целесообразность он приобрел благодаря таким свойствам, как биосовместимость и биodeградируемость. ПКЛ – гидрофобный полимер со степенью кристалличности 60-80% [50, 53].

ПКЛ и его сополимеры активно применяются для разработки медицинских приспособлений для получения различных эндопротезов и инструментов хирургии. Сегодня появляются исследования в области разработки полимерных композиций с регулируемыми свойствами.

ПКЛ разлагается под действием гидролитических микроорганизмов по следующей схеме: деструкция полимера с уменьшением молекулярной массы, далее молекулярная фрагментация с образованием углекислого газа, воды и капроновой кислоты.

Еще одним направлением биоразлагаемых полимеров являются полигидроксиалканоаты (ПГА) – это алифатические полиэфиры на основе гидроксикарбоновых кислот [22]. Большое преимущество данного класса биополимеров – возможность получения материалов с разными свойствами, которые можно изменять в зависимости от строения боковых групп в полимерной цепи и расстояния между эфирными группами в макромолекуле. В настоящее время идентифицировано более 150 видов ПГА. Однако большинство представителей данного класса получены в лабораторных условиях [51].

В таблице 1.1 представлены основные мировые производители биоразлагаемых полимеров.

Таблица 1.1 – Крупнейшие мировые фирмы-производители биоразлагаемых полимеров [34, 54]

Страна производи тель	Производитель (марка)	Состав полимерной композиции	Область применения
Италия	Novanmont (materBi)	Полимерные композиции на основе крахмала и СЭВС	Лотки, одноразовая посуда, пленка с низкой кислородной проницаемостью
Япония	Plantic Technologies (Plantic)	Полимерные композиции на основе крахмала и СЭВА	Пленочные материалы
Нидерлан ды	Rodenburg Biopolymers (Solanyl)	Полимерные композиции на основе крахмала и СЭВА	Пленочные материалы
Германия	Biologische Verpackungs (Biopac)	Полимерные композиции на основе крахмала и полиолефинов	Упаковочная пленка для упаковки хлебобулочных изделий, круп, яиц, сухих продовольственных продуктов
Германия	Biotec GmbH (Bioflex)	Полимерные композиции на основе крахмала и полиолефинов	Упаковочная пленка для пленок разового назначения
США	Wamer-Lambert Co (Novon)	Полимерные композиции на	Одноразовая посуда, коробки для яиц

Страна производи тель	Производитель (марка)	Состав полимерной композиции	Область применения
		основе крахмала и СЭВС	
Чехия	Fatra (Ecofol)	Полимерные композиции на основе крахмала и полиолефинов	Упаковочная пленка
Япония	Research Development	Полимерные композиции на основе крахмала и хитозан	Упаковочная пленка, коробки
Япония	Eastman (Tenite)	Полимерные композиции на основе целлюлозы	Тара
Италия	Inno7a Films (Natureflex)	Полимерные композиции на основе целлюлозы	Тара
Италия	IFA (Fasal)	Полимерные композиции на основе целлюлозы	Тара
Франция	Tubize Plastics (Bioceta)	Полимерные композиции на основе ацетата целлюлозы	Тара
США	Procter & Gamble	Полигидроксиалкано аты	Пленочные материалы

Страна производи тель	Производитель (марка)	Состав полимерной композиции	Область применения
США	Cargill Inc/	Полимерные композиции на основе крахмала и полилактида	Пленочные материалы
США	Natural Work	Полилактид	Пленочные материалы
Нидерлан ды	Purac-Gruppe (PURAC)	Молочная кислота	Пленочные материалы
Великобри тания	Zeneca Bioproducts PLC (Biopol)	Смесь гидрокси карбоновых кислот	Пленочные материалы
Япония	Mutsui Toatsu&Dai Nippon (Lacea)	Полилактид	Пленочные материалы
Финлянди я	Huhtamaki (BioWare)	Полилактид	Одноразовая посуда, упаковка
Германия	Basf (Ecoflex F)	Полимерные материалы на основе алифатических диолов и органических дикарбоновых кислот	Мешки, пленка для сельского хозяйства
Германия	Bayer FG (Bak- 1095, Bak-2195)	Полиэфир	Пленочные материалы

Главной целью инновационных разработок является подбор компонентов и технологических параметров при изготовлении материалов, сочетающих высокий уровень эксплуатационных характеристик, включающих физико-механические и

диффузионные свойства, реологические и технологические показатели и, одновременно, обладающих способностью к биоразложению в определенный период времени с учетом регулирования процессов деструкции [55].

1.2 Направленная модификация полимеров для создания биоразлагаемых полимерных материалов

В последнее время большое внимание уделяется вопросу модификации полимерных материалов для придания им способности биоразложения [56 - 69].

В процессе рассмотрения вопроса модификации полимеров для создания биоразлагаемых полимерных материалов следует отметить, что общепринятого механизма биоразложения полимерных материалов при изучении разных источников литературных данных не установлено. Необходимо обратить внимание на различия механизма биоразложения с учетом таких факторов, как окружающая среда, тип полимера, условия воздействия на полимер, состав микроорганизмов. Процесс воздействия микроорганизмов на полимерные материалы включает следующие стадии [16, 56]:

- биологического загрязнения полимерных материалов;
- молекулярной фрагментации полимеров (деструкции, разрушения);
- воздействия метаболитов, таких как пигменты, органические кислоты, аминокислоты, ферменты, при которых образуются продукты, являющиеся низкомолекулярными.

Возникновение биологического загрязнения происходит в результате того, что различные изделия содержат отдельные части мицелия, конидии или споры. Жизнедеятельность бактерий, плесневых грибов ведет к появлению на полимерных материалах значительного числа многообразных продуктов метаболизма. Данные продукты оказывают отрицательное влияние на присущие полимерам свойства. Полимеры разрушаются в результате того, что мицелий гриба разрастается. Брожение окислительного характера, обусловленное воздействием окислительных

бактерий и грибов, вызывается выделением микроорганизмами ферментов, являющихся окислительно-восстановительными [57].

Воздействие метаболитов способствует окислению и гидролизу, которые представляют собой процессы, обуславливающие биологическую деградацию. Требуются три основных составляющих для биоразложения полимерного материала. Данные составляющие представлены необходимыми условиями среды, непосредственно полимерными материалами, и микроорганизмами, которые оказывают на полимеры воздействие, являющееся селективным. Биологическое разложение не происходит при отсутствии какого-либо из указанных элементов [57].

В последние годы большое количество работ посвящено исследованиям влияния добавок переменной валентности на ускорение процессов деструкции полимеров. В состав добавок входят соли или оксиды переходных металлов, таких как Fe, Co, Mn, Ni. Указано, что добавление 1% этой добавки к 99 % сырья позволяет полностью разложить ПЭ в течение 3 лет. При этом, на протяжении всего срока разложения, полимер будет сохранять свои положительные свойства ПЭ, такие как прочность, прозрачность, водонепроницаемость и т.п. [69].

Фактически, все окси-биоразлагаемые добавки действуют одинаково, с примерно одинаковым соотношением массы продукта к массе добавки и с теми же преимуществами. Однако стоит отметить, что большинство из них предназначено для получения полимерных композиций с узким ассортиментом полимеров, например, добавки серии EcoPure фирмы Bio-tec.

Большинство добавок для ускорения процесса биоразложения полимеров определяют как оксиразлагаемые или фотооксиразлагаемые добавки. Разложение полимеров, содержащих такие добавки, происходит по следующей схеме: на первом этапе – деструкция полимера с образованием крупных фрагментов материала с последующей минерализацией образованных компонентов. Обычно первый этап происходит за довольно короткий период – до года, а последующий – значительно более длительный [58, 62]. В процессе деструкции (в зависимости от добавки) в полимере начинает происходить окислительная реакция под действием

кислорода воздуха. Полимерный материал постепенно утрачивает физико-механические свойства и образует фрагменты [63].

Во время минерализации полимер подвергается полному разложению под действием микроорганизмов. Однако стоит отметить, что разложение проходит очень медленно. По этой причине многие ученые не считают оксиразлагаемые полимеры полностью биоразлагаемыми.

Из всех биоразлагаемых наполнителей для полимерных материалов, получаемых из вторичных источников сырья, крахмал считается одним из наиболее перспективных [23, 68]. Крахмал, как известно, полностью разлагается в почве и воде [24]. Он может использоваться совместно с биоразлагаемыми синтетическими материалами [37]. Крахмал сохраняет в полимерной матрице гранулированную форму, поэтому может использоваться как наполнитель [68].

Некоторые факторы, такие как компактность и прочность зерен, вид крахмала, тип гликозидных связей, соотношение амилопектина и амилозы, обуславливают присущие крахмалам физико-химические и технологические свойства [16, 23, 57, 67].

Макромолекулы амилозы характеризуются преимущественно линейной структурой. Соединение гликозидных остатков указанного полимера преимущественно характеризуется наличием α -1-4- гликозидных связей. Синее окрашивание обеспечивается молекулой амилозы при контакте с йодом. Значение молекулярной массы указанной молекулы соответствует тысяче - шести тысячам и более гликозидных остатков и составляет $1,6 \cdot (10^5 \div 10^6)$ [16, 67]. Структура макромолекулы амилопектина является в основном развернутой. Величина молекулярной массы амилопектина составляет $5 \cdot 10^8$ [58, 62]. На современном этапе пространственные параметры амилопектина выявлены не в полной мере. При этом предложены определенные модели, связывающие разветвления в цепях указанного вещества с присущей ему способностью к формированию регулярных кристаллических областей. Пример подобной модели – представленная на рисунке 1.1 модель Робина-Мерсье. На данной модели учтено присутствие кристаллических областей, которые образованы параллельно уложенными

линейными фрагментами молекул и участков, являющихся аморфными, которые образованы разветвлениями цепи [16, 67].

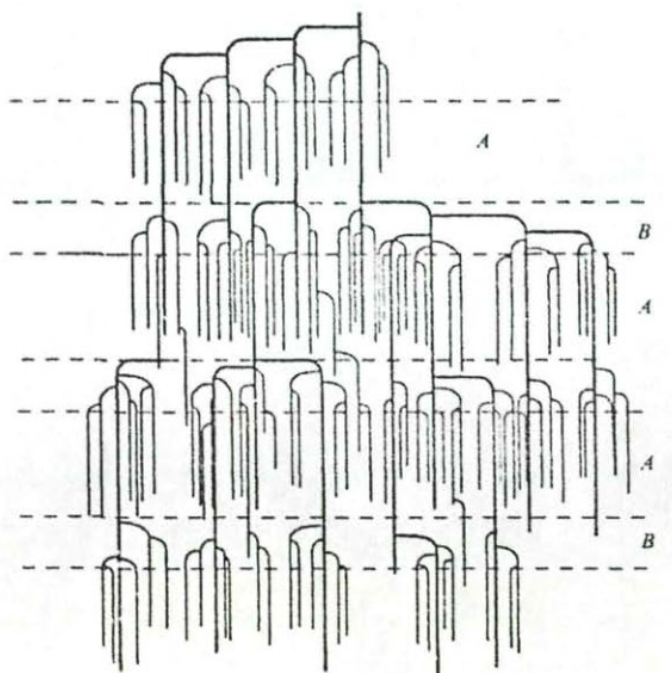


Рисунок 1.1 – Строение амилопектина (Модель Робина-Мерсье)

А - области, являющиеся кристаллическими; В - области, являющиеся аморфными

Происхождение нативного крахмала обуславливает его степень кристалличности. Значение параметра находится в диапазоне от 15 до 45 %. Рисунок 1.2 демонстрирует структурную организацию крахмала. Данная структура включает связанные с амилопектином и амилозой молекулы и формируется посредством укладки двойных спиралей амилопектина, амилозы [16, 67].

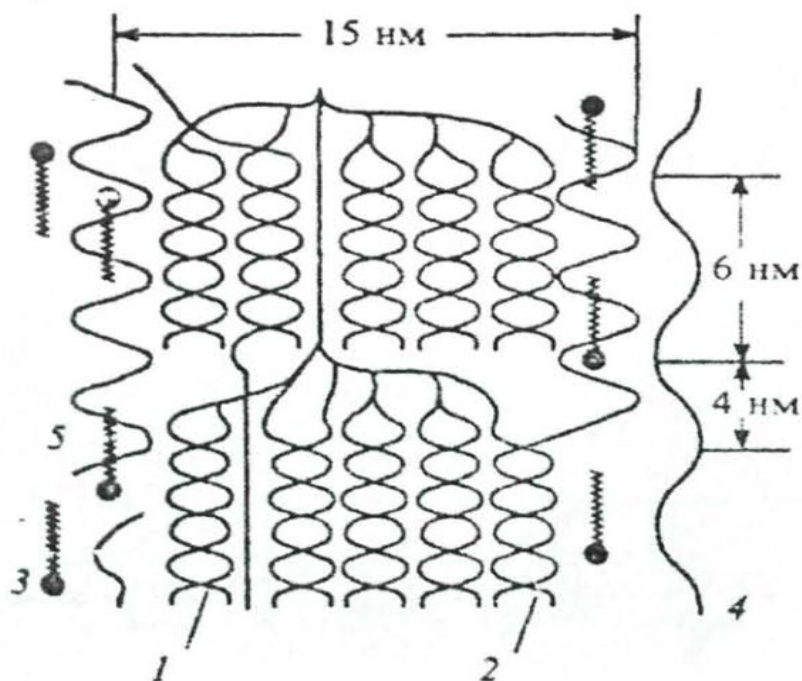


Рисунок 1.2 – Структура нативного крахмала. 1- спирали амилопектина, 2- гибридные спирали амилозы и амилопектина, 3- свободные липиды, 4- свободная амилоза, 5-У-структуры амилозы

Как отмечается в [85], существуют структурные отличия кристаллической структуры крахмала, имеющего различное происхождение. Для крахмалов, вырабатываемых из злаковых, характерна А-структура. Вырабатываемый из клубневых крахмал характеризуется В-структурой. С-структура наблюдается у крахмала, для выделения которого используются корни, стебли. Кристаллические структуры типов А, В относятся к амилозной составляющей крахмала. Указанные структуры представлены скрученными параллельно правыми двойными спиралями, упакованных антипараллельно. В каждом из витков спирали присутствуют по шесть остатков α-D-глюкозы [16, 67].

Зерна крахмала у различных культур характеризуются существенными различиями размера, который составляет от 2 до 150 мкм. Наименьшими являются зерна риса, наибольшими – крахмала картофеля. Размер зерен, вид крахмала, структурные параметры обуславливают вязкость клейстера и температуру, при которой начинается образование клейстера [36, 37]. В составе гранул крахмала присутствуют области, являющиеся аморфными и кристаллическими. Первой

группой гранул образуется фаза, являющаяся непрерывной. Данная часть гранул включает ламели, образования кристаллического характера. Ламели, присутствующие в гранулах, образуются в основном амилопектином. Местонахождение в грануле, источник крахмала обуславливают величину ламелей (от 20 до 500 нм) [85]. Седиментационный анализ использован для определения среднего размера зерен крахмала. Рисунок 1.3 демонстрирует кривую распределения по величине зерна [16, 67].

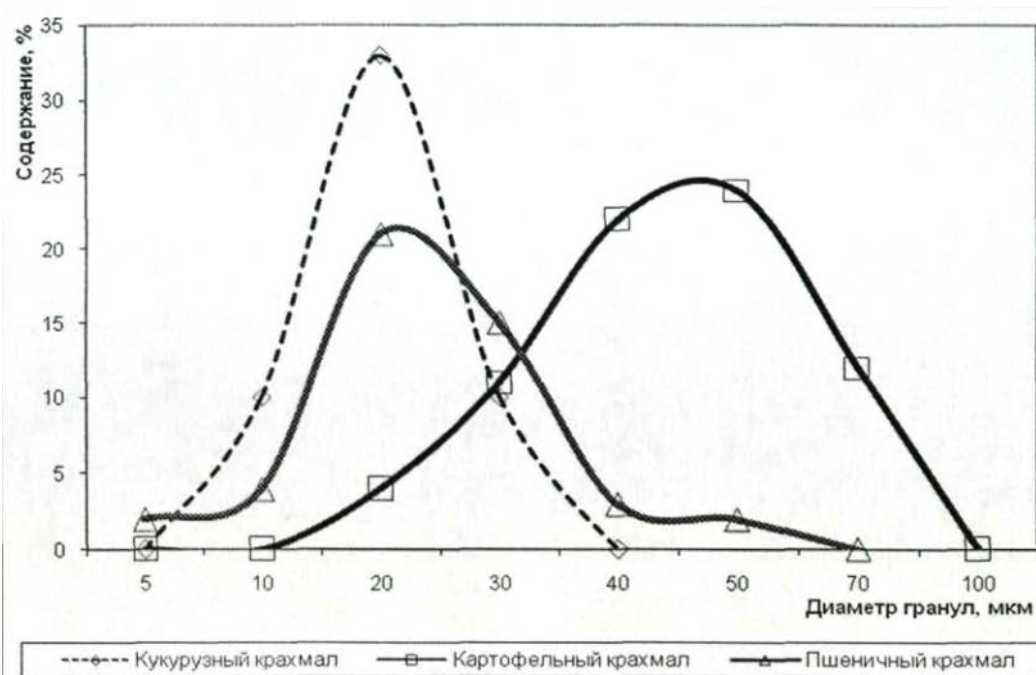


Рисунок 1.3 – Кривые распределение зерен крахмала по размерам

Ряд факторов, такие как интенсивность механического воздействия, происхождение крахмала, скорость, с которой возрастает температура, интенсивность повышения температуры обуславливают особенности изменения присущих крахмалу физико-химических свойств [26, 67].

Влаготермическая обработка приводит к тому, что нативная упорядоченная структура зерен крахмала разрушается частично либо полностью. Следует выделить три стадии указанного процесса в виде [16]:

1. набухания зерен, при котором способность к двойному лучепреломлению и форма сохраняются. Скорость набухания является низкой;

2. резкого роста скорости, с которой протекает набухание, утратой способности к двойному лучепреломлению и многократным ростом размеров зерна;

3. утраты формы зерен, клейстеризацией с разрушением кристаллической структуры [16, 86].

Модифицированный крахмал – это полисахарид, модифицированный химическими, физическими, биотехнологическими и другими факторами, а также при их комбинации.

В ряде научных работ [23, 24, 36, 37, 65, 66] отражена возможность использовать при создании полимерных материалов природные полисахариды, в частности с регулируемыми свойствами.

На сегодняшний день существуют следующие основные направления развития исследований, связанных с применением крахмала в указанных целях.

Первое направление связано с использованием крахмала в виде наполнителя для полимеров, являющихся традиционными для того, чтобы производить биоразрушаемые пластики. Крахмал применяется без предварительного модифицирования [16].

Второе направление – применение модифицированных крахмалов, для получения которых использована экструзия при наличии компонентов, являющихся пластифицирующими для того, чтобы создавать биоразлагаемые полимерные композиции [16].

Подбирая синтетический полимер, требуется соблюдать условие – в силу термостабильности крахмала, полимер должен обладать низкой температурой плавления [67]. В качестве ключевого критерия совместимости составляющих выступает сопутствующее смешению сокращение энтропии. При наличии особого взаимодействия полярных групп возможна отрицательная энтропия смешения [16]. Несмотря на то, что характер указанных взаимодействий является диполь-дипольным, наиболее характерным для крахмала является формирование основанной на гидроксильных группах связи донорно-акцепторного типа. При этом крахмал, в зависимости от функциональных групп сополимера, может

являться как донором, так и акцептором. Необходимо, чтобы количество подобных взаимодействий являлось достаточным для того, чтобы перекрыть вклад взаимодействий, являющихся дисперсионными. Следует отметить и существенное значение распределения групп в макромолекуле. Соответственно, за счет подбора компонентов с разнородными функциональными группами, существенно увеличивается возможность получения новой системы. Создание подобных материалов в большинстве случаев производится на основе смеси полимеров синтетического и природного происхождения, при этом применяются технологии формования изделий из наполненных полимеров, являющиеся традиционными [16].

Существует предел наполнения наполненных полимерных композиций, при превышении которого некоторые свойства композиций резко снижаются. Факторы, определяющие указанный предел, представлены в виде механизма разрушения наполнителя, его природы, когезионной прочности и разновидности наполнителя [87-92]. Вследствие введения наполнителя оказывается воздействие на полимерные системы. К примеру, происходит снижение прочности при росте жесткости полимерной матрицы. Взаимодействие на границе раздела фаз и особенности упаковки оказывают влияние на физико-механические свойства. При наполнении полимера свободный объем возрастает, плотность упаковки макромолекул сокращается [90]. В результате, в связи с тем, что часть макромолекул переходит в граничные слои, подвижность элементов надмолекулярных структур и подвижность цепей ограничивается. При таком процессе возрастает температура стеклования, меняются присущие полимеру термодинамические характеристики. Наполнитель, в случае наполнения полимеров, являющихся жесткоцепными (к примеру, диацетат целлюлозы), приводит к разрыхлению упаковки, в свою очередь плотность упаковки в граничных слоях снижается, и в результате сокращается число контактов звеньев макромолекул [91].

Факторы, оказывающие влияние на характеристики прочности системы, представлены в виде способности наполнителя к выстраиванию собственных

структур, величины частиц, способности наполнителя к слипанию, дисперсности наполнителя, формы частиц [90, 91].

Метод переработки в существенной мере определяется реологическими характеристиками, присущими наполненным полимерам. Данные полимеры при этом рассматриваются в качестве концентрированных суспензий [91-93]. Подобные системы характеризуются взаимодействием частиц, что в существенной мере влияет на особенности потока. Для наполненных полимеров течение может являться аномальным вследствие того, что эффективная вязкость расплава снижается и напряжение сдвига возрастает.

В публикации [92] указано, что подобный режим течения характерен для систем, являющихся дисперсными. В многокомпонентной системе меняется характер образования структуры (разрушаются агломераты частиц, происходит разрушение связей). Подобное явление обусловлено спектром молекулярно-кинетических единиц, время релаксации которых является различным.

Подобный характер течения наблюдается и в случае полимеров крахмалонаполненного типа. В публикации [92] отражены результаты исследования, в рамках которого анализировались присущие полиамидам крахмалонаполненного типа реологические свойства. Рост вязкости наполненной системы пропорционален содержанию наполнителя. Исследователи указывают на причины указанного обстоятельства в виде увеличения жесткости в полимере, что обуславливает снижение подвижности макромолекулярных цепей при воздействии напряжения сдвига.

Изучение научной литературы позволяет отметить, что разработке полимерных композиций, являющихся биоразлагаемыми, основанных на использовании синтетических полимеров и крахмала, посвящено значительное число исследований. В большинстве случаев используется модифицирование полиэтилена с применением крахмала, что основано на использовании таких полимерных композиций в качестве пленки для сельскохозяйственной отрасли, упаковки продуктов питания, и др.

В качестве положительного фактора для крахмала выступает низкий диапазон температур переработки полиэтилена. В некоторых публикациях исследуется получение композиций, содержащих крахмал, с использованием пластификаторов различного типа, таких как вода, глицерин, растительное масло. Применение пластификаторов позволяет обеспечить наполнение крахмала в полиэтилене до тридцати процентов.

В публикациях [92-95] отмечается, что с применением метода электронной микроскопии выявлено наличие эффекта размывания границ фаз в смесях с крахмалом полимеров этилена. Таким образом, подтверждается лучшая совместимость входящих в композицию компонентов. В публикациях [92, 96] по результатам модификации малеиновым ангидридом смесей сополимеров этилена с виниловым спиртом и крахмала выявлено следующее – вследствие введения ангидрида в макромолекулы сополимера температурные переходы смещаются. Соответственно, совместимость компонентов улучшается.

В значительном числе исследований анализируются композиции, основанные на крахмале и природных полимерах (целлюлоза и ее производные, пектин и др.) [97-107]. Особой значимостью для получения пленок и иных материалов обладает концентрация пластификатора. Охрупчивание наблюдается в случае, если пластификатор, преимущественно глицерин, вводится в композицию в недостаточном объеме. Если содержание пластификатора увеличивается, наблюдается изменение деформационно-прочностных характеристик, при этом на кривых «свойство-состав» наблюдается достижение экстремума [92, 108].

По данным Министерства сельского хозяйства России, отходы в сельском хозяйстве образуются ежегодно в объеме, превышающем 770 млн тонн. Для утилизации порядка трети указанных отходов используются термические методы и захоронение. Отходы можно использовать для того, чтобы создавать полимерные материалы, являющиеся биоразлагаемыми, поскольку в отходах присутствуют природные углеводы, белки, клетчатка, представляющие собой питательную среду для микроорганизмов. Целесообразным при создании биологически разлагаемых материалов является использование отходов упаковки, полиэтиленовой пленки, а

не первичных полимеров. В этом случае обеспечиваются новые возможности использования полимерного вторсырья и утилизации отходов из полимеров [93, 94, 109-114].

Переработка какао-бобов сопровождается выработкой побочного продукта – какаоветлы. Данный продукт образуется в объемах, измеряемых десятками тысяч тонн. В недавнем прошлом какаоветла рассматривалась в качестве отхода производства [115]. Содержание жира в какаоветле составляет порядка 3-4 %, при этом в ней содержится до 17 % клетчатки. Особенность какаоветлы – высокая твердость. Измельчение ее затруднено. В этой связи она непригодна для того, чтобы производить шоколад. В то же время данные отходы являются весьма полезными. Возможности применения какаоветлы многообразны. Дополнительное измельчение позволяет делать из какаоветлы порошок. Она применяется при мульчировании почв, а также как кормовая добавка для сельскохозяйственных животных. Состав какаоветлы представлен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Состав какаоветлы

Наименование показателей	Количество
Максимальный размер частиц наполнителя, мкм	150
Массовая доля влаги, %	8,50
Средний размер частиц наполнителя, мкм	50
Гемицеллюлозы, % об.	19,4
Жир, % об.	5,5
Зола, % об.	9,0
Клетчатка, % об.	18,0
Крахмал, % об.	6,0
Лигнин, % об.	1,5
Пектиновые вещества, % об.	14,0
Танин, % об.	9,8

Направления использования мелассы и свекловичного жома – сырье для различных отраслей и корм для скота. Существенные объемы отходов используются сегодня с низкой эффективностью, а зачастую и наносят окружающей среде существенный вред [116].

Свекловичный жом, являющийся лишенной сахара свекловичной стружкой, вырабатывается при производстве сахара из свеклы. Указанная стружка составляет до 82% от массы свеклы, поступающей на переработку. В жоме показатель содержания сухих веществ составляет порядка 6,5-7,0 %. Свежий жом содержит 0,6-0,7 % сахара, минеральные вещества – порядка 1%, белок – 2 %, целлюлозу – порядка 46 % и пектиновые вещества – до 50 % [117, 118].

Крупнотоннажным побочным продуктом переработки риса является рисовая лузга, сжигание которой сопровождается выделением поллютантов, а распада в земле не происходит. В этой связи утилизация лузги является актуальной проблемой. Значительное содержание в шелухе, золе оксида кремния обеспечивает возможность их применения в многообразных процессах производства в качестве компонента, содержащего кремний. Использование рисовой лузги обеспечит снижение вредного воздействия на экологию [119-121].

В таблице 1.3 приведен состав рисовой лузги.

Таблица 1.3 – Состав рисовой лузги [121]

Наименование показателей	Количество
Максимальный размер частиц наполнителя, мкм	450,0
Массовая доля влаги, %	7,10
Средний размер частиц наполнителя, мкм	150,0
Гемицеллюлозы, % об.	11,72
Диоксид кремния, % об.	15,7
Жир, % об.	0,98

Наименование показателей	Количество
Зола, % об.	13,3
Клетчатка, % об.	31,1
Крахмал, % об.	36,6
Лигнин, % об.	23,0
Целлюлоза, % об.	36,0

Значительное содержание в шелухе, золе оксида кремния обеспечивает возможность их применения в многообразных процессах производства в качестве компонента, содержащего кремний [121].

На основании проведенного анализа литературных данных можно отметить, что создание биоразлагаемых полимерных материалов (БПМ) является перспективным направлением на сегодняшний день. Использование сырьевой базы (отходов АПК) позволит расширить ассортимент БПМ и создать новые материалы. Таким образом, показаны возможности получения биоразлагаемых композиций за счет введения различных добавок для формирования упаковочных материалов с регулируемым сроком разложения [77, 78, 79].

1.3 Модификация ультразвуком расплавов полимеров

Указанный способ представляет собой разновидность виброформования полимерных материалов. Данное формование представлено реализуемыми при переработке резиновых смесей и пластмасс технологическими процессами, сопровождающимися сообщением вибрационных импульсов с ультразвуковой, звуковой либо инфразвуковой частотой перерабатываемому материалу в течение всего технологического цикла или его определенных этапов. Данное формование является следствием развития технологии изготовления изделий из полимеров

посредством таких методов, как каландрование, литье под давлением, прессование, экструзия и др. [49, 122-134].

С использованием ультразвуковых приставок с приводом небольшой мощности может быть обеспечено придание знакопеременных скоростей и значительных ускорений частям оборудования, находящимся в процессе вибрации, и частицам материала, контактирующим с данными частями. В результате в полимерах возникают способствующие росту интенсивности переработки явления физического, химического характера. В данном случае происходит снижение трудоемкости ряда операций, энергоемкости оборудования, обеспечивается рост качества изделий (к примеру, отливок под литье под давлением) [122, 123, 130, 134].

При внедрении на предприятиях, которые осуществляют изготовление изделий из пластмасс, метода вибрационной переработки полимерных материалов, не требуется в обязательном порядке применять специализированное оборудование для виброформования. Возможно успешное использование перерабатывающего оборудования, являющегося традиционным. Для реализации указанного метода требуется снабдить соответствующее оборудование приспособлениями вибрационного характера. Потребность во внесении значительных изменений в конструкцию формирующего и основного технологического инструмента при этом отсутствует [134]. Проведение работ, связанных с изготовлением ультразвуковой оснастки, ее монтажом, может осуществляться непосредственно силами мастерских и механических цехов заводов, которыми производится переработка полимеров.

На рисунке 1.4 представлены схемы распространения колебаний в полимерах в процессе виброформования.

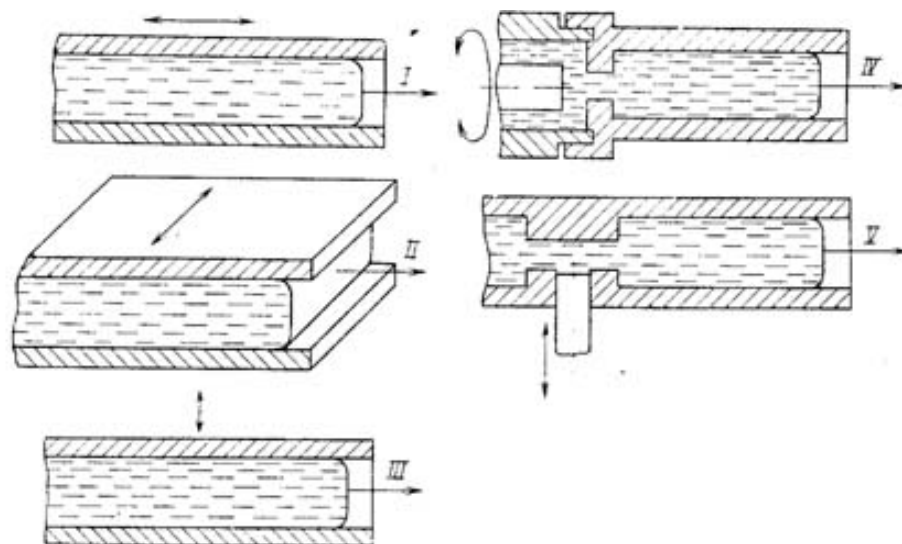


Рисунок 1.4 – Схемы виброформования

В случае вибровоздействий присутствует контакт полимера с осциллирующим органом. В результате происходит возникновение сдвиговых (I, II, IV рисунок 1.4) либо продольных (III и V рисунок 1.4) волн исходя из особенностей воздействия. Процесс распространения волн в полимерах сопровождается затуханием. Причинами затухания являются внутримолекулярные, химические, структурные процессы, при которых рассеивается энергия, а также процессы диссипативного характера, связанные с вязкостью - сдвиговой (в случае волн, являющихся поперечными), либо объемной и сдвиговой (применительно к продольным волнам) [120, 121].

Исходя из соотношения между высотой и длиной волны (между L и λ) могут существовать следующие случаи распределения или амплитуд деформаций ξ по длине L (или амплитуд смещения) [17].

1. Если $\lambda \gg L$, то поле деформаций будет практически однородным и распределение смещений по длине будет независимо от свойств среды либо линейным, либо близким к линейному.
2. Если λ и L сопоставимы, то распределение амплитуд смещения и амплитуд деформаций определяется как размерами L , так и свойствами среды.
3. Если $\lambda \ll L$, то затухание колебаний по длине происходит по экспоненциальному закону, при этом практическое затухание колебаний

происходит в слое материала, толщина которого меньше расстояния L . Распределение амплитуд смещений и амплитуд деформаций в этом случае зависит только от свойств среды.

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

Для ультразвукового вибровоздействия, когда λ весьма малы, коэффициенты затухания значительны. Высота полимерного слоя, в котором происходит практически полное затухание, будет очень малой, а амплитуда скорости деформации в пределах этого слоя будет достигать очень больших значений. При этом все последствия интенсивного периодического деформирования (переход в вынужденное высокоэластическое состояние, разрушение структуры, разогрев и др.) сосредоточатся в данном слое, вследствие чего сильно изменяются его адгезионные свойства. В результате наблюдается пристенное скольжение полимера по поверхностям, излучающим колебания, что способствует интенсификации процесса течения полимера. Данные выводы характерны для сдвигового ультразвукового вибровоздействия. В случае продольных волн степень затухания колебаний значительно меньше [127].

1.3.1 Основные эффекты и явления, целенаправленно используемые при виброформовании

Поведение полимерных систем соответствует поведению жидкостей, являющихся неупругими, с нелинейной вязкостью, если на стационарный сдвиговый поток накладываются сдвиговые колебания. Следует указать на количественное соответствие нелинейной кривой течения, при условиях стационарного течения связи колебаний напряжений сдвига, непрерывно

изменяющихся в рамках цикла (скоростей сдвига ($\gamma(t)$, где t – время) и ($\tau(t)$, где t – время). С симметричным циклом колебаний касательного напряжения соотносится цикл колебаний скорости сдвига, значительно смещенный в направлении больших γ . Таким образом, наблюдается рост среднеинтегральной скорости потока [123, 134].

При литье под давлением использование указанного эффекта возможно для того, чтобы повысить скорость течения полимера и улучшить его формуемость.

Индекс текучести n в уравнении, характеризующем степенной закон течения $\gamma = \alpha t^n$, т.е. степень нелинейности кривой течения, обуславливает величину эффекта увеличения среднеинтегральной скорости течения в случае наложения вибровоздействия.

Применительно к некоторым значениям n , являющимся целочисленными, представление относительного эффекта роста среднеинтегральной скорости потока s возможно в следующем виде [17, 134]:

$$n = 1 \quad s = 1$$

$$n = 2 \quad s = 1 + \tau_a / 2\tau_0$$

$n = 3 \quad s = 1 + 3\tau_a / 2\tau_0$, в данном выражении τ_a и τ_0 – амплитуда переменной составляющей и постоянной составляющей касательного напряжения в любой из точек потока.

В соответствии с указанными формулами, по мере того как возрастают n и отношение τ_a / τ_0 , относительный эффект увеличения скорости потока увеличивается.

Таким образом, следует использовать при виброформовании ПЭ, ПС, ПП, являющихся полимерами - термоэластопластами, эффект реологической нелинейности. Данные полимеры характеризуются тем, что кривая течения является нелинейной.

Задание параметров вибрации следует осуществлять, ориентируясь на потребность в обеспечении превышения амплитудой скорости периодического сдвигового деформирования скорости стационарного потока [134].

Возможен переход полимера в стеклообразное состояние или вынужденное ВЭС с потерей текучести в случае, если интенсивность сдвигового деформирования, являющегося периодическим и (или) стационарным, является достаточно значительной. В подобной ситуации адгезионное взаимодействие полимера и твердой стенки нарушится. В случае напорного течения в каналах меняется характер течения к пробковому. При этом наблюдается эффект срыва, т.е. объемный расход значительно возрастает. Вследствие указанных явлений возможность высокоскоростной экструзии исключается, поскольку форма экструдата значительно искажается. Указанные эффекты являются менее выраженными в случае литья под давлением, т.к. термопласты отливаются в оформляющую плоскость, являющуюся замкнутой, с дальнейшим охлаждением [134].

Наступление состояния утраты адгезионной связи с вибрирующей твердой поверхностью промышленных полимеров, являющихся полидисперсными системами, возможно лишь после того, как низкомолекулярные фракции и прочие составляющие перейдут в вынужденное ВЭС. Подобное состояние может наступить лишь в случае, если вибрационное воздействие осуществляется в области ультразвуковых частот. При этом при подобном воздействии колебания интенсивно затухают и в этой связи концентрируются в расположенном рядом с вибрирующей поверхностью тонком слое, не проникают в толщу полимерного материала. Результатом является следующее – пристенный слой переходит в вынужденное ВЭС и наблюдаются иного рода эффекты интенсивного деформационного воздействия в виде химических процессов, роста температуры, структурных превращений, являющихся как необратимыми, так и обратимыми – структурирования, деструкции полимерных связей, разрушения надмолекулярной структуры. Воздействие этих факторов приводит к возникновению значительно отличающихся от основной массы материала адгезионно-фрикционных и упруговязких свойств в пограничном слое полимера. В результате напряжения снижаются и наблюдается пристенное скольжение полимера. Вследствие данных процессов объемный расход при напорном течении значительно возрастает [134].

При литье под давлением можно достичь сокращения времени заполнения формы, увеличения длины затекания расплава, повышения однородности изделия путем снижения внешнего трения в формирующей полости и литниковой системе формы [123, 127].

В случае сдвигового деформирования полимерные композиции, являющиеся наполненными, наблюдается проявление очевидных тиксотропных свойств. Так, начальная стадия деформирования (продолжительностью около минуты) сопровождается снижением до соответствующего установившемуся режиму колебаний уровня упруговязких характеристик. Далее, после того как циклическое деформирование прекращается, происходит восстановление исходных упруговязких характеристик за несколько минут или даже часов [98]. Указанное явление возникает вследствие обусловленных механическим воздействием структурных превращений. На стадии перехода к установившемуся режиму сдвиговых колебаний надмолекулярная структура наполнителя, полимера разрушаются, или разрушаются структурные связи полимер-наполнитель. При этом, после того как деформирование прекращается, структурные связи восстанавливаются.

Следствием эффекта тиксотропии является в т.ч. следующее – вибровоздействие в отношении полимерного материала, являющееся локализованным в пространстве, может привести к незатухающему эффекту в области, которая простирается вдоль потока на значительное расстояние [123, 134].

Тиксотропное сокращение упругости, вязкости полимерных систем может использоваться для того, чтобы перерабатывать пластмассы с большей интенсивностью. С этой целью полимерный материал с тиксотропными свойствами следует в течение определенного времени подвергнуть интенсивным периодическим сдвиговым деформациям непосредственно перед стадией формования. Это можно сделать за пределами формирующей зоны, например, в специальном копильнике, расположенном перед входом расплава в пресс-инструмент.

При периодическом объемном, сдвиговом деформировании полимерных материалов, являющихся упруговязкими системами, во всех случаях в связи с наличием объемной и сдвиговой вязкости происходят диссипативные тепловыделения. Значительный рост температуры полимера может произойти в сравнительно короткий временной промежуток при вибровоздействии. Необходимо принимать во внимание, что достижение нагрева, равномерного по всей массе полимера, может быть обеспечено в случае незначительно затухающих колебаний с низкой частотой. Рост температур в случае вибровоздействий высокой частоты наблюдается в области вибрирующей поверхности [17, 123, 127].

Разогрев полимерных материалов посредством применения вибрационного способа используется в т.ч. в случае литья под давлением полимеров, пластикация которых на червячных механизмах является нежелательной в силу разрушения частиц наполнителя, отсутствия равномерности температур в объеме, продолжительности пребывания материала в зоне, где осуществляется термическое воздействие. Целесообразно применять указанный способ в случае переработки полимерных материалов с наполнителем, являющимся длинноволокнистым, поскольку в подобном случае при пластикации возможно обеспечение хорошей сохранности волокон [17].

При разрушении и перестройке структурных связей наблюдается повышение скорости процессов релаксации у значительного числа полимерных материалов в случае воздействия вибрации в вязкотекучем состоянии [17, 123].

В системах, в которых при деформации определенного типа, к примеру, объемной, возникают деформации иного типа, к примеру, сдвигового, механические релаксационные процессы протекают с большей скоростью. Подобный деформационный процесс реализуется, в частности, при литье под давлением тонкостенных изделий [122] на стадии нарастания и выравнивания давления в форме, когда уплотнение (объемная деформация) полимера в оформляющей полости сопровождается его вязким течением, что вызвано перепадом давлений в форме. Благодаря этому процесс нарастания давления и выравнивания его по площади отливки носит релаксационный характер. Скорость

этого процесса зависит от времени объемнодвиговой релаксации, а также от геометрии формирующей полости. Процесс может быть ускорен за счет наложения вибрационного воздействия, т.к. оно приведет к снижению сдвиговой вязкости при практически неизменном модуле объемной упругости и, таким образом, вызовет уменьшение характерного времени релаксации $\theta_{sv} = \eta / K$, где η – сдвиговая вязкость; K – модуль объемной упругости [120, 121, 123].

Существенное увеличение интенсивности процесса формирования происходит в случае ускорения процессов релаксации, происходит снижение анизотропии свойств в готовых изделиях, снижение внутренних напряжений. Высокоэластическая усадка является в указанном случае более полной. На основе результатов акустических исследований полимеров, в отношении которых применялось вибровоздействие, выявлено, что по мере роста продолжительности обработки пропорционально возрастала скорость распространения поперечных и продольных акустических волн. Таким образом, была получена менее дефектная структура полимера [123].

Расплавы полимеров характеризуются упроговязкими свойствами. При этом имеются исследования, результаты которых демонстрируют, что в расплавах при «озвучивании» в результате переработки образуются кавитационные полости [117, 123]. Таким образом, в расплавах протекают процессы, связанные с кавитацией. В результате данных процессов возможна сшивка, формирование привитых сополимеров и блок-сополимеров при переработке композиций, являющихся полимер-полимерными, или же снижение степени полимеризации. Доминирование того или иного из указанных процессов обуславливается присущими материалам свойствами и условиями, при которых производится переработка. Исследование подобных закономерностей обеспечивает возможность целенаправленного изменения при переработке химического состава и структуры изделий [123].

Каждый из указанных эффектов сопровождается явлениями, связанными с вибрационным воздействием. При этом сочетание присущих материалу реологических свойств, схем рабочего процесса, параметров указанного

воздействия позволяет, исходя из существующих задач, формировать условия для преобладания определенного эффекта [134].

1.4 Влияние ультразвука в процессе переработки полимеров на их свойства

Большое количество работ посвящено изучению ультразвуковой интенсификации процессов переработки полимеров [122-126]. Анализ влияния ультразвуковых воздействий на расплавы при переработке с точки зрения свойств, структуры изделий возможен посредством сопоставления отливок литья под давлением. На основе визуального сопоставления отливок, для получения которых использованы обычный и вибрационный методы, выявлено, что формование в условиях вибрационного воздействия сопровождается появлением на поверхности полос, являющихся слабозаметными и регулярными, которые располагаются в перпендикулярном направлении к течению. По мере того, как частота вибрационного воздействия возрастает, растет температура расплава, и полосы проявляются более отчетливо. В случае, если отмеченные параметры достигают сравнительно высоких значений, происходит исчезновение данных полос [122-126].

Основным критерием качества литьевых изделий, достаточно надежно характеризующим величину внутренних напряжений, степень анизотропии и теплостойкость, является относительная усадка при нагревании изделия на $40\div 50$ °К выше температуры стеклования (для аморфного полимера) или на несколько градусов выше температуры плавления (для кристаллического полимера) [123]. Отлитые в условиях вибрации изделия характеризуются меньшей степенью ориентации – менее значительной усадкой в сопоставлении с отливками, равными им по длине, режим формования которых при аналогичной температуре был традиционным [123, 124].

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

Характер зависимости ударной вязкости, замеренной перпендикулярно направлению течения, от параметров процесса формования идентичен зависимости степени ориентации от тех же параметров: наибольшую прочность имеют образцы, отлитые при низкой температуре и высоком давлении, а наименьшую – при высокой температуре и низком давлении. У образцов, отлитых в вибрационном режиме, ударная прочность в направлении, перпендикулярном течению, ниже, чем у образцов, отформованных обычным способом при той же температуре; при этом с ростом частоты и уменьшением амплитуды прочность в данном направлении увеличивается. Ударная вязкость, замеренная в направлении течения у отливок равной длины, отформованных в обычном и вибрационном режимах литья, примерно одинакова [135, 136]. С ростом температуры эта характеристика изделий снижается, что связано, вероятно, с усилением термодеструкции материала.

Общая ударная прочность изделий, отлитых из ударопрочного полистирола, зависит не столько от абсолютной величины ударной вязкости в одном направлении, сколько от разности значений этой характеристики в направлениях, параллельном и перпендикулярном вектору течения; поэтому режим литья, обеспечивающий наименьшую анизотропию свойств изделий при наибольшей прочности, следует считать наиболее желательным [136]. Вибрационный режим формования с этой точки зрения является оптимальным.

Кристаллические полимерные материалы вследствие сильного уменьшения объема при кристаллизации обладают очень широким интервалом усадки. Кроме того, этим материалам свойственна значительная анизотропия усадки, отрицательно влияющая на правильность формы и стабильность размеров отливаемых изделий. Поэтому важнейшим качественным критерием при

формовании изделий из кристаллических полимеров является коэффициент анизотропии усадки, который равен отношению продольной (в направлении течения) и поперечной (в направлении перпендикулярном течению) усадки. Наименьшую же степень анизотропии усадки имеют образцы, отформованные в вибрационном режиме, а наибольшую – в высокотемпературном [123].

В работе [130] показано увеличение технологического интервала совмещения полимерных смесей, что является одним из важных критериев получения полимерных композиций.

В работе [17] установлены следующие закономерности:

1. Показано, что ультразвуковая обработка полимерных композиций, содержащих отходы АПК, уменьшает период их биоразложения за счёт влагоемкости материалов.

2. Выявлено, что ультразвуковая обработка увеличивает интервал технологической совместимости полимерных смесей различной химической природы за счёт увеличения энергии взаимодействия компонентов полимерных композиций.

Таким образом, на основании литературных данных можно сделать заключение, что создание полимерных материалов, легко разрушающихся под действием микроорганизмов, возможно с введением различных видов наполнителей [76-169]. Высокое наполнение синтетических полимеров ограничивает интервалы переработки, которые можно расширить, используя принципиально новый подход – использование ультразвуковой обработки расплавов полимерных композиций. Однако количество работ по изучению влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций невелико [33, 36, 54, 66, 83, 94, 97, 109, 125, 126, 131, 135, 159, 164]. На основании данных работ можно рекомендовать использование ультразвуковых колебаний в процессе экструзии для получения биоразлагаемых полимерных композиций.

В связи с этим можно определить задачи и цели данной работы:

- Использовать для создания биоразлагаемых полимерных композиций два типа наполнителей: крахмал и отходы агропромышленного комплекса.

Использовать модификацию ультразвуком расплавов полимерных композиций на основе ПЭ и наполнителей различной химической природы.

- Исследование кинетики и механизма биоразложения модифицированных композиций.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования

Смеси на основе полиолефинов, наполненных крахмалами, выступают в качестве одного из перспективных направлений создания биоразлагаемых полимеров. В работе большое внимание уделено исследованию кукурузного крахмала в качестве наполнителя в широком интервале (10 - 60% об.) его содержания в композициях с полиэтиленом (ПЭ) [16, 65, 113-117, 147].

Следует отметить особую значимость с точки зрения оптимизации технологических параметров, обеспечения более высоких качественных характеристик образцов, получаемых из композиции полиэтилен – крахмал, удаления из крахмала влаги при предварительной подготовке, еще до того, как крахмал будет введен в состав композиции. Исследования позволили выявить, что по мере того, как содержание влаги в крахмале и температура возрастают, происходит снижение термостабильности композита [111]. С учетом этого предлагается сушить композицию при температуре 105°C при подготовке к производству крахмалонаполненных полимеров. Необходимо осуществлять контроль, определяя изменение массы, обеспечивая точность в одну сотую процента. Значения граничных условий переработки композиционного материала – от 150°C до 170°C [16, 67, 101, 102, 133, 134].

В качестве объекта исследования был выбран полиэтилен высокого давления марки 15813-020 (ГОСТ 16337-77) (далее ПЭ). В таблице 2.1. приведены характеристики ПЭ.

Таблица 2.1 – Основные технологические характеристики исследуемого полимера ПЭ

№ п/п	Наименование показателя	Средние значения
1	Плотность, кг/м	0,917-0,920
2	ПТР, г/10мин	2,0-2,2
3	Температура плавления $T_{пл}$, °С	105-108
4	Предел текучести при растяжении, МПа	11 -12
5	Относительное удлинение при разрыве E_r , %	600-650

На основании литературных данных [87-91] было установлено, что для получения биоразлагаемых полимерных композиций (БПК) на основе синтетических полимеров и природного наполнителя необходимо ввести максимально возможное количество наполнителя, при котором будет сохраняться требуемый комплекс технологических и эксплуатационных свойств композиций. Поскольку данные исследования проводились в рамках выполнения Соглашения с Минобрнауки России от 06.08.2019 г. № 075-15-2019-1466 по теме «Разработка технологии получения новых полимерных композиционных материалов для создания smart-упаковок, обеспечивающих пролонгацию сроков хранения и безопасность пищевой продукции и экологии», проводимому в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы», то были установлены следующие критерии оценки БПК:

- Показатель текучести расплава полимерных композиций (ПК) в интервале 0,01 – 9 г/10 мин;
- Разрушающее напряжение ПК – не менее 3 МПа;
- Относительное удлинение при разрыве ПК – не менее 5%;
- Водопоглощение биоразлагаемых ПК – не менее 1%;
- Срок разложения – не более 5 лет (подтверждение методом ускоренных испытаний).

На основании проведенного анализа литературных данных установлены следующие наполнители для создания биоразлагаемых полимерных композиций: крахмал и отходы агропромышленного комплекса.

Из литературных данных следует, что отходы агропромышленного комплекса представляют собой многокомпонентные системы, так как содержат такие вещества как крахмал, белки, азотистые вещества, клетчатка, гемицеллюлоза, пектиновые вещества, лигнин [49]. Можно выдвинуть предположение, что наполнитель, содержащий в своем составе большое количество таких веществ как крахмал, белок, пектиновые вещества, будет способствовать ускорению процесса молекулярной фрагментации полимерных композиций. Присутствие же таких веществ, как клетчатка и лигнин в наполнителе может вызвать определенные технологические сложности при получении полимерных композиций и может привести к ограничению концентрации наполнителя в полимере.

На основании ранее проведенных исследований [17, 49, 109], выбраны следующие типы отходов агропромышленного комплекса (АПК) для создания биоразлагаемых полимерных материалов: свекловичный жом, рисовая лузга, какао-шелла. 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%.

В таблице 2.2 представлен состав полимерных композиций (ПК) на основе ПЭ и наполнителя (отходов АПК).

Таблица 2.2 – Состав полимерных композиций на основе отходов АПК

№ п/п	Состав ПК, %			Количество образцов, кг
	Количество ПЭ	Наименование отходов АПК/ количество	Бентонит	
1	58	Свекловичный жом/40	2	2
2	68	Свекловичный жом/30	2	2

№ п/п	Состав ПК, %			Количество образцов, кг
	Количество ПЭ	Наименование отходов АПК/ количество	Бентонит	
3	78	Свекловичный жом/20	2	2
4	ПЭВД/88	Свекловичный жом/10	2	2
5	ПЭВД/58	Рисовая лузга/40	2	2
6	ПЭВД/68	Рисовая лузга/30	2	2
7	ПЭВД/78	Рисовая лузга/20	2	2
8	ПЭВД/88	Рисовая лузга/10	2	2
9	ПЭВД/58	Какаоветла/40	2	2
10	ПЭВД/68	Какаоветла/30	2	2
11	ПЭВД/78	Какаоветла/20	2	2
12	ПЭВД/88	Какаоветла/10	2	2

В дальнейшем концентрацию наполнителей в ПЭ не увеличивали, т.к. при получении ПК с содержанием отходов АПК в количестве 50%, наблюдалось получение материалов с видимыми дефектами, неравномерной поверхностью и обрывами.

Второй тип полимерных композиций выбрали на основе ПЭ и крахмала кукурузного с размером частиц до 20 мкм с долей фракций до 15 мкм не менее 50%.

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, Иргафос168, в количестве 0,1%, Динамар 5911– 0,1% и стеарат цинка – 0,4% загружали в экструдер для получения полимерных композиций (ПК).

Содержание модифицированного крахмала в ПЭ составляло от 0 до 60 % (об.) (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Состав ПК на основе ПЭ и крахмала

№ п/п	Состав ПК, %		Количество образцов, кг
	Количество ПЭ с термостабилизатором Иргафос 168 (1%)	Крахмал	
1	40	60	5
2	50	50	5
3	60	40	5
4	70	30	5
5	80	20	5
6	90	10	5
7	100	0	5

Для модификации биоразлагаемых полимерных композиций на основе ПЭ и МК использовали поликапролактон (ПКЛ) торговой марки САРА, Solvay.

Количество ПКЛ в полиэтиленовых композициях, содержащих кукурузный крахмал, составляло 5 и 10 % (об.).

В таблице 2.4. приведены основные характеристики ПКЛ. Состав ПК представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.4 – Основные технологические характеристики исследуемого полимера ПКЛ

№ п/п	Наименование показателя	Средние значения
1	Показатель текучести расплава при 70°C, г/10 мин	2,3
2	Разрушающее напряжение, МПа	17
3	Относительное удлинение при разрыве, %	740
4	Водопоглощение, %	3
5	Срок разложения, месяц	3

Таблица 2.5 – Состав ПК на основе ПЭ, ПКЛ и крахмала

№ п/п	Состав ПК, %			Количество образцов, кг
	ПЭ	Крахмал	ПКЛ	
1.	75	20	5	2
2.	65	30	5	2
3.	55	40	5	2
4.	45	50	5	2
5.	70	20	10	2
6.	60	30	10	2
7.	50	40	10	2
8.	40	50	10	2
9.	80	20	0	2
10.	70	30	0	2
11.	60	40	0	2
12.	50	50	0	2

2.2 Получение экспериментальных образцов

Экспериментальные образцы получали методом экструзии. Получение экспериментальных образцов в виде гранул проводили на лабораторном экструдере с ультразвуковой обработкой расплава (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Лабораторный экструдер с ультразвуковой обработкой расплава

Основные технологические характеристики лабораторной экструзионной установки и температурные режимы переработки полимерных образцов представлены в таблицах 2.6.

Таблица 2.6 – Основные технологические характеристики лабораторной экструзионной установки.

Технологические характеристики	Ед. измерения
Ультразвуковая виброприставка	
Частота колебаний	22, 4 кГц
Мощность ультразвукового генератора	300 Вт

Технологические характеристики	Ед. измерения
Экструдер	
Диаметр шнека	16 мм
Длина шнека	400 мм
Частота вращения шнека	90 -120 об/мин

Температурные режимы представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Температурные режимы переработки полимеров и композиций на их основе

Полимерная композиция	Температура переработки образцов, °С			
	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона
ПЭВД	160	170	180	200
ПЭВД/крахмал	120	130	140	150
ПЭВД/отходы АПК	130	140	150	160

Далее из полученных гранул получали пленки на экструдере с плоскощелевой головкой (рисунок 2.2).



Рисунок 2.2 – Лабораторная экструзионная установка для получения плоских пленок

Основные технологические характеристики лабораторной экструзионной установки и температурные режимы переработки полимерных образцов представлены в таблицах 2.8, 2.9.

Таблица 2.8 – Основные технологические характеристики лабораторной экструзионной установки.

Технологические характеристики	Ед. измерения
Диаметр шнека	12 мм
Длина шнека	300 мм
Частота вращения шнека	90 -120 об/мин

Таблица 2.9 – Температурные режимы переработки полимеров и композиций на их основе

Полимерная композиция	Температура переработки образцов, °С			
	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона
ПЭВД	160	170	180	200
ПЭВД/крахмал	120	130	140	150
ПЭВД/отходы АПК	130	140	150	160

2.3 Методы исследований

2.3.1. Для оценки реологических свойств полимерных материалов использовали метод капиллярной вискозиметрии (ГОСТ 11645-86). В связи с тем, что необходимо было сравнивать изменение реологических характеристик различных полимеров эксперимент проводился на приборе типа ИИРТ.

2.3.2. В работе использовали метод определения водопоглощения композиций в соответствии с ГОСТ 4650-2014 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения».

2.3.3. Определение физико-механических свойств полимеров и композиций проводились в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение». Испытания проводили на разрывной машине РМ-50, оснащенной компьютерным интерфейсом. Предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки при прямом ходе не превышал $\pm 1\%$ измеряемой нагрузки. Скорость деформации образца – 100 мм/мин.

2.3.4. Определение срока биоразложения было проведено методом компостирования с применением метода прогнозирования по ГОСТ Р 57225-2016 «Пластмассы. Определение степени разложения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях» при следующих условиях: температура 23°C, влажность 78-80%, экспозиция 6 месяцев с шагом замеров в контрольных точках каждые 2 недели. В качестве критерия оценки использовали изменение относительного удлинения при разрыве образцов ПК до и после компостирования.

В качестве критерия биодеструкции полимерного материала использовали показатель изменение физико-механических свойств полимерных композиций (ГОСТ 14236) до и после компостирования.

Расчет проводили по формуле:

$$\Delta E_p = \frac{E_{p1} - E_{p2}}{E_{p1}} * 100\% \quad (2.1)$$

где ΔE_p – показатель изменения относительного удлинения при разрыве в процессе компостирования;

E_{p1} – показатель относительного удлинения при разрыве до компостирования;

E_{p2} – показатель относительного удлинения при разрыве после компостирования.

2.3.5. 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 (биогурус). За время начала биоразложения принимали промежуток времени, за который размеры образца под постоянной нагрузкой в биогурусе 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.

2.3.6. При определении срока биоразложения также использовали 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». В основе метода Штурма лежит измерение скорости ассимиляции исследуемого материала в водном растворе в присутствии бактериальной микрофлоры, регистрируемой по скорости выделения углекислого газа в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Время экспозиции составило 28 суток. Для оценки полимерных пленочных материалов использовали критерий скорости биоразложения, который определяли как первую производную индекса биоразлагаемости.

2.3.7. Для определения структурных изменений полимеров и композиций использовали метод электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа марки «JSM U3» с увеличением 70000.

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

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

Глава 3 Результаты и их обсуждение

3.1 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.

На рисунке 3.1 представлены гистограммы значений показателя текучести расплава (ПТР) композиций, полученных с УЗ обработкой и без нее (рисунок 3.1).

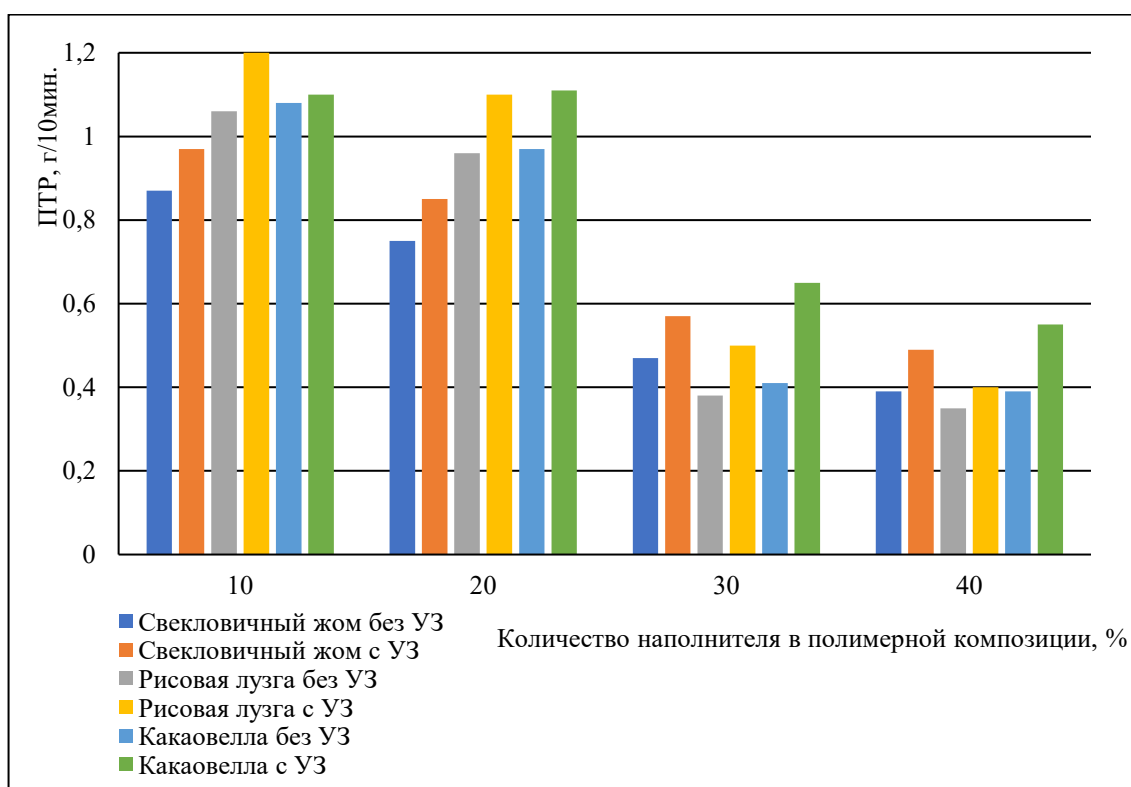


Рисунок 3.1 – Влияние наполнителей и ультразвука на ПТР полиэтилена, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2%

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

Сравнивая значения ПТР для полимерных композиций, полученных с УЗ обработкой и без, можно отметить, что увеличение количества отходов АПК в полиэтилене, независимо от вида, приводит к снижению ПТР композиций [87]. Влияние УЗ обработки расплавов приводит к увеличению данного показателя на 30 % по сравнению с контрольными образцами (рисунок 3.1).

Далее полимерные композиции были исследованы по физико-механическим свойствам (рисунки 3.2-3.3).

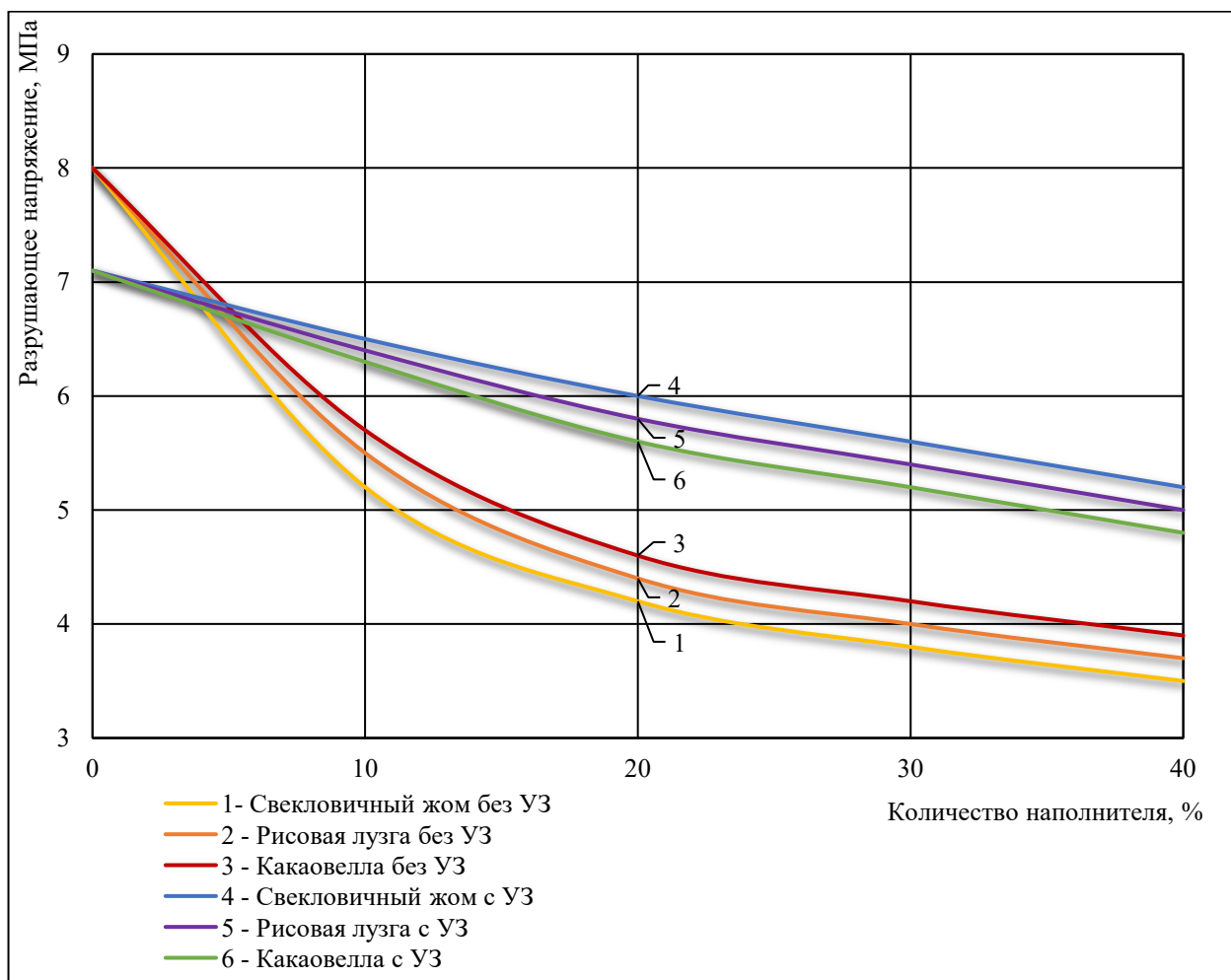


Рисунок 3.2 – Влияние наполнителей и ультразвука на разрушающее напряжение пленок на основе полиэтилена, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2%

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

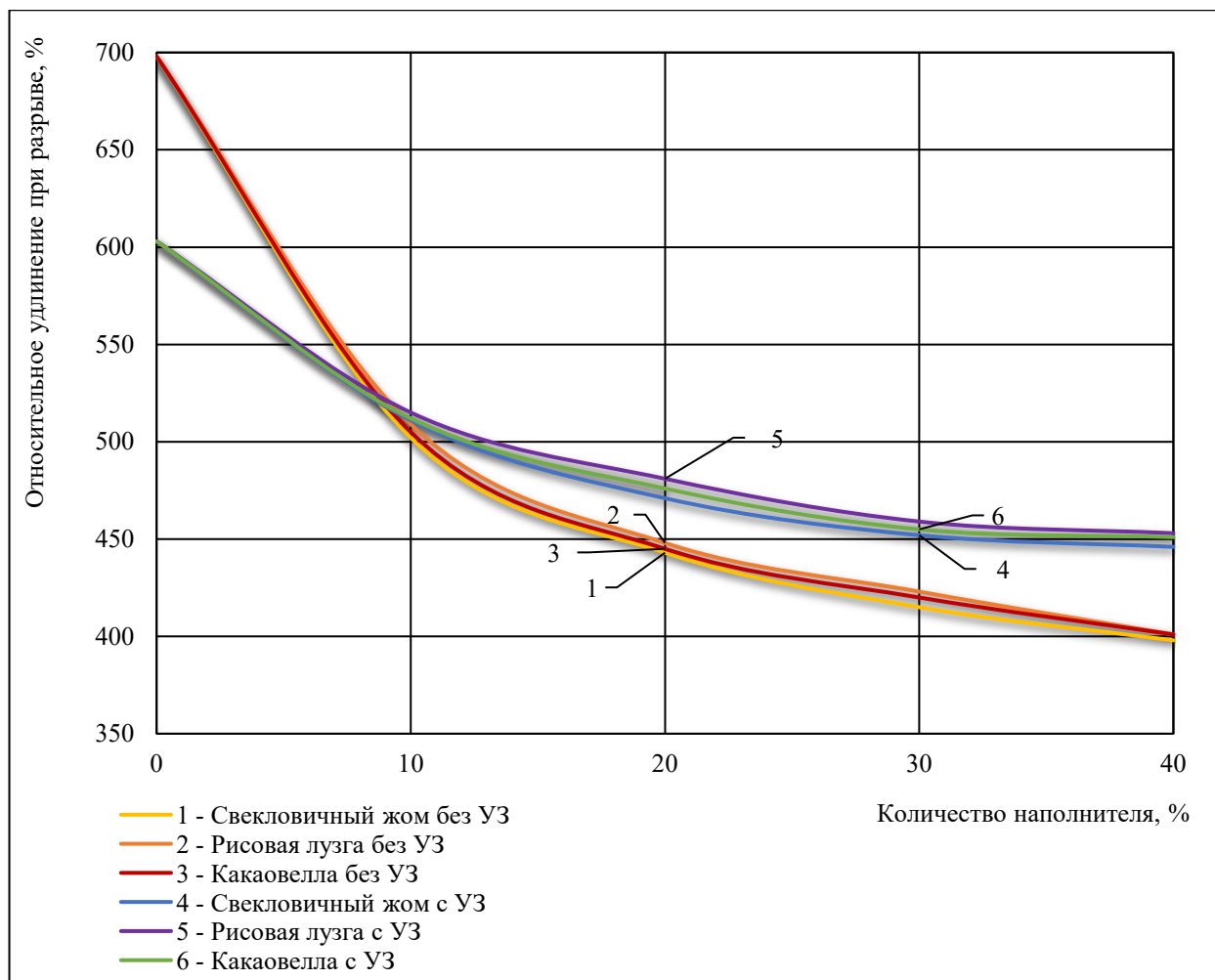
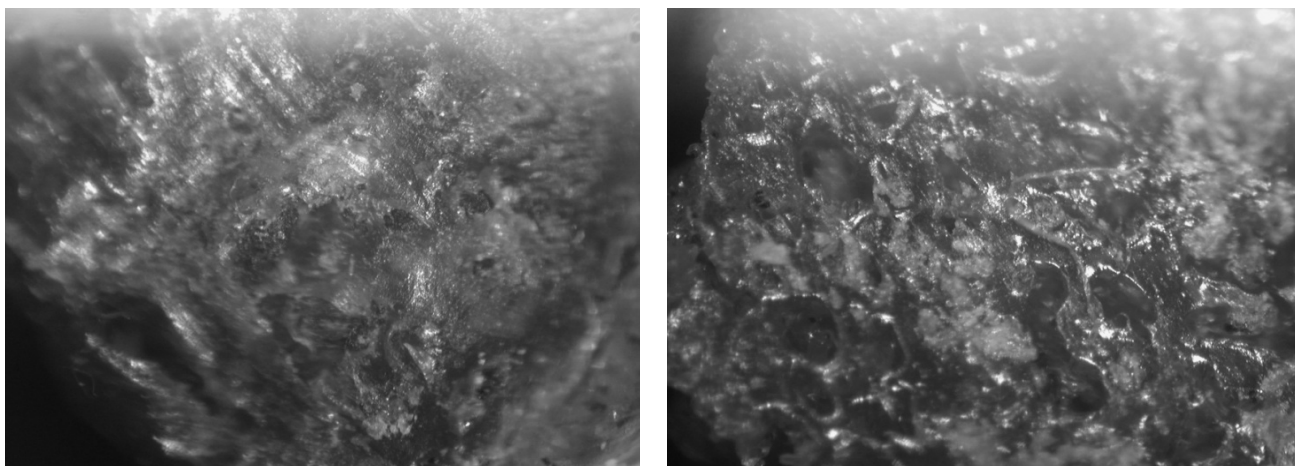


Рисунок 3.3 – Влияние наполнителей и ультразвука на относительное удлинение при разрыве пленок на основе полиэтилена, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2%

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

При исследовании физико-механических свойств (рисунки 3.2-3.3) 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 3.4).

Для проверки данного предположения применяли метод сканирующей электронной микроскопии. Результаты исследования представлены на рисунке 3.4.



а

б

Рисунок 3.4 – 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 (рисунок 3.4 б) показало, что у пленок, полученных из композиций с УЗ обработкой при экструзии, наблюдается равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице (рисунок 3.4 а). Это связано с тем, что УЗ обработка, уменьшая вязкость расплава полимера, способствует более равномерному диспергированию наполнителя, что не противоречит теории распределения компонентов полимерных смесей, описанных В.Н. Кулезневым.

Очевидно, что равномерное распределение наполнителя в ПЭ может повлиять на водопоглощение образцов. На рисунках 3.5-3.6 приведены результаты исследования изменения массы полимерных композиций при контакте с водой.

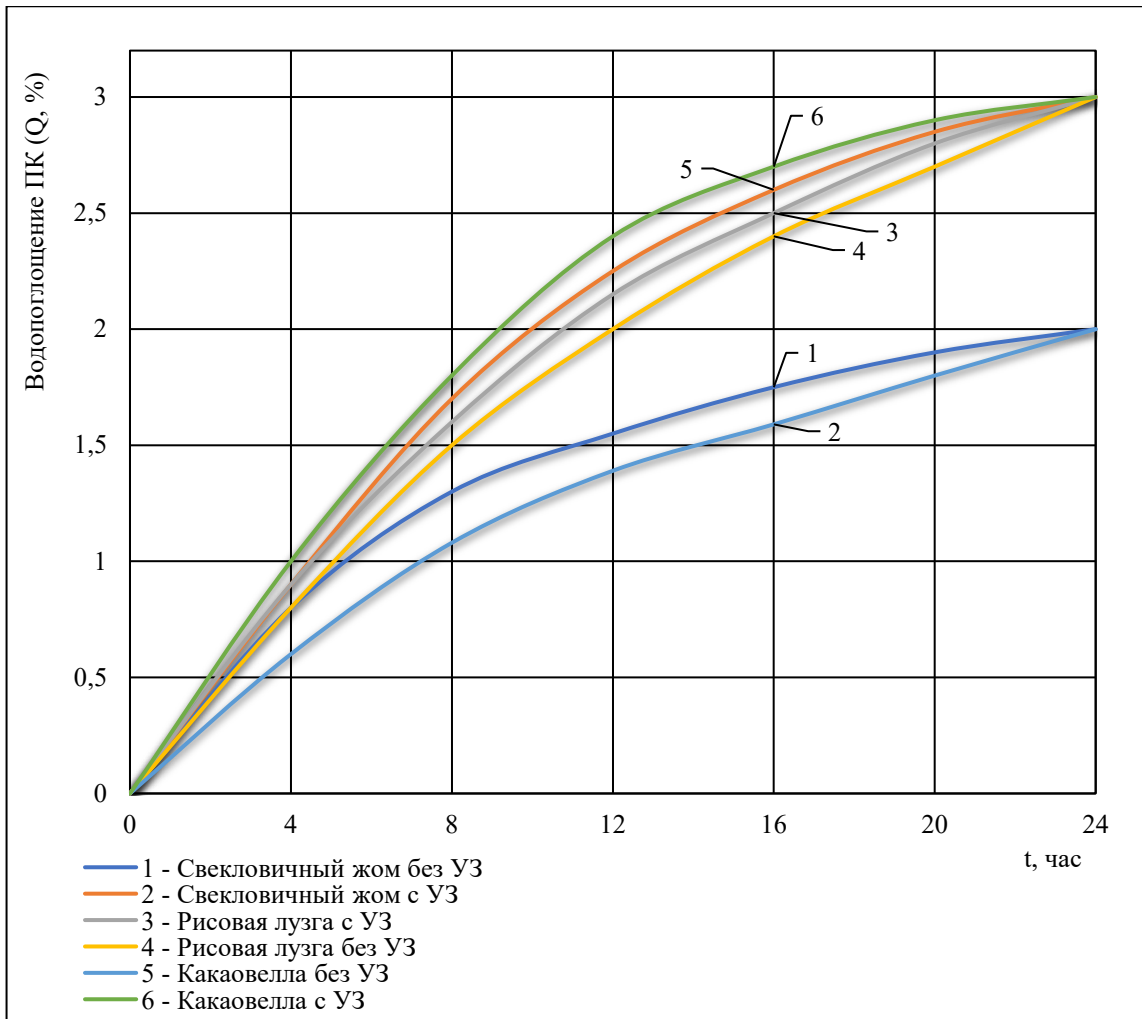


Рисунок 3.5 – Влияние вида наполнителя и ультразвуковой обработки на кинетику водопоглощения пленок, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2%

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

Можно отметить, что образцы ПК, полученные с УЗ, имеют значение водопоглощения в 2 раза выше, чем у контрольных образцов, данная тенденция хорошо заметна за время экспозиции 180 суток (рисунок 3.6).

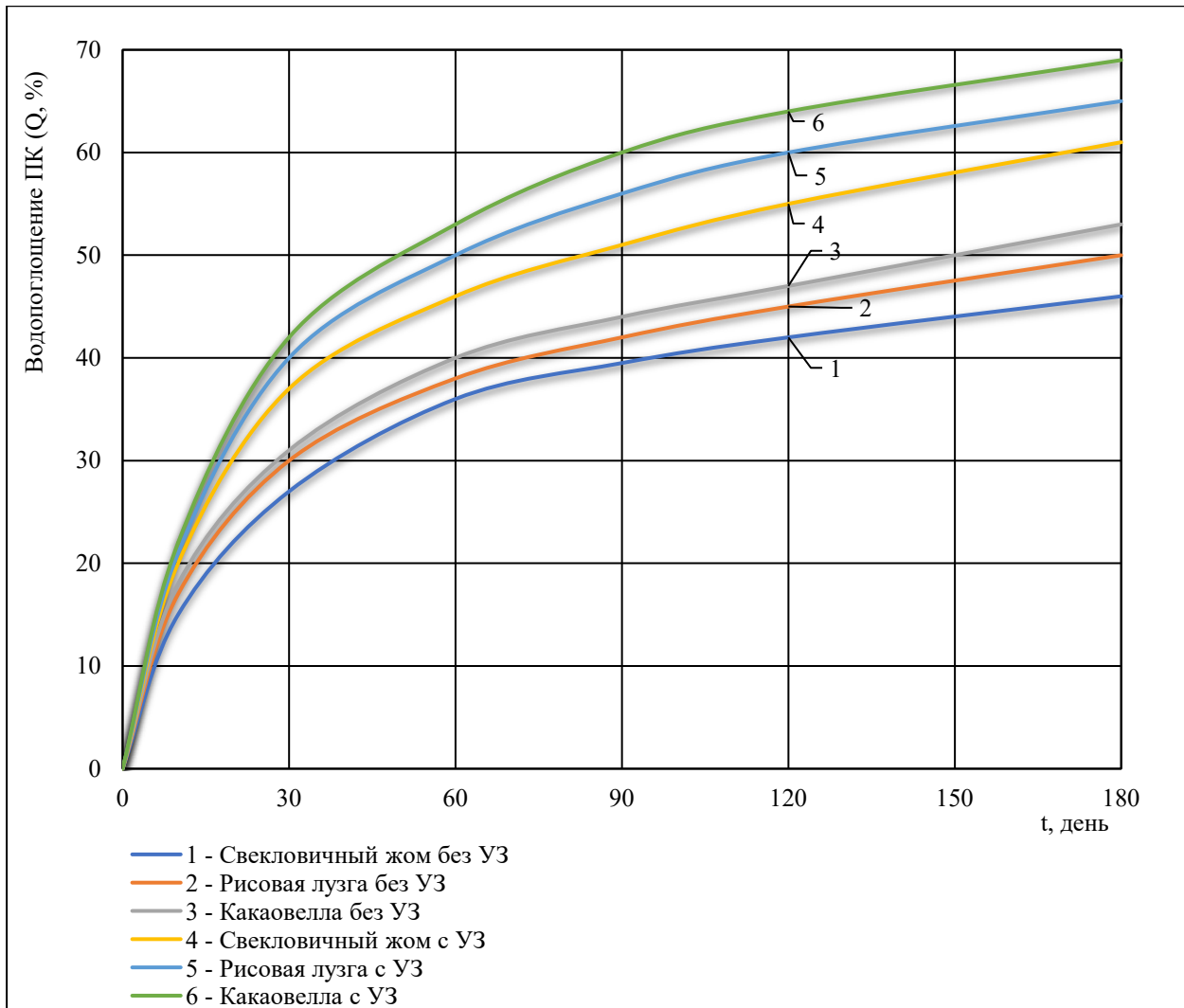


Рисунок 3.6 – Влияние вида наполнителя и ультразвуковой обработки на кинетику водопоглощения пленок, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2%

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

Из экспериментальных данных, полученных при определении водопоглощения образцов с отходами АПК, можно определить и рассчитать по формуле скорость водопоглощения:

$$V = \frac{Q_2 - Q_1}{t_2 - t_1}, \%/\text{час} \quad (3.1)$$

где Q_2 – показатель водопоглощения ПК за t_1 , %;

Q_1 – показатель водопоглощения ПК за t_2 , %;

t_1 – время водопоглощения при Q_1 ;

t_2 – время водопоглощения при Q_2 .

В таблицах 3.1, 3.2 представлены значения скорости водопоглощения ПК.

Таблица 3.1 – Скорость водопоглощения за 24 часа

Наименование наполнителя	Использование УЗ технологии	Скорость водопоглощения, %/час
Свекловичный жом	без УЗ	0,0875
Свекловичный жом	с УЗ	0,1625
Рисовая лузга	без УЗ	0,175
Рисовая лузга	с УЗ	0,16875
Какаоветла	без УЗ	0,09875
Какаоветла	с УЗ	0,15

Таблица 3.2 – Скорость водопоглощения за 180 дней

Наименование наполнителя	Использование УЗ технологии	Скорость водопоглощения, %/сутки
Свекловичный жом	без УЗ	0,13±0,05
Свекловичный жом	с УЗ	0,17±0,05
Рисовая лузга	без УЗ	0,21±0,06
Рисовая лузга	с УЗ	0,33±0,05
Какаоветла	без УЗ	0,3±0,06
Какаоветла	с УЗ	0,35±0,05

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 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 [97].

Комплексные исследования пленочных образцов для определения способности к биоразложению проводили методом Штурма (рисунок 3.7) и методом компостирования (рисунок 3.8).

На рисунке 3.7 показана зависимость скорости биоразложения полимерных пленок, модифицированных отходами АПК, полученных с УЗ обработкой полимерного расплава и без нее, от времени экспозиции, которое составляло 28 суток. Для оценки образцов был использован критерий скорости биоразложения, определяемый как первая производная индекса биоразлагаемости.

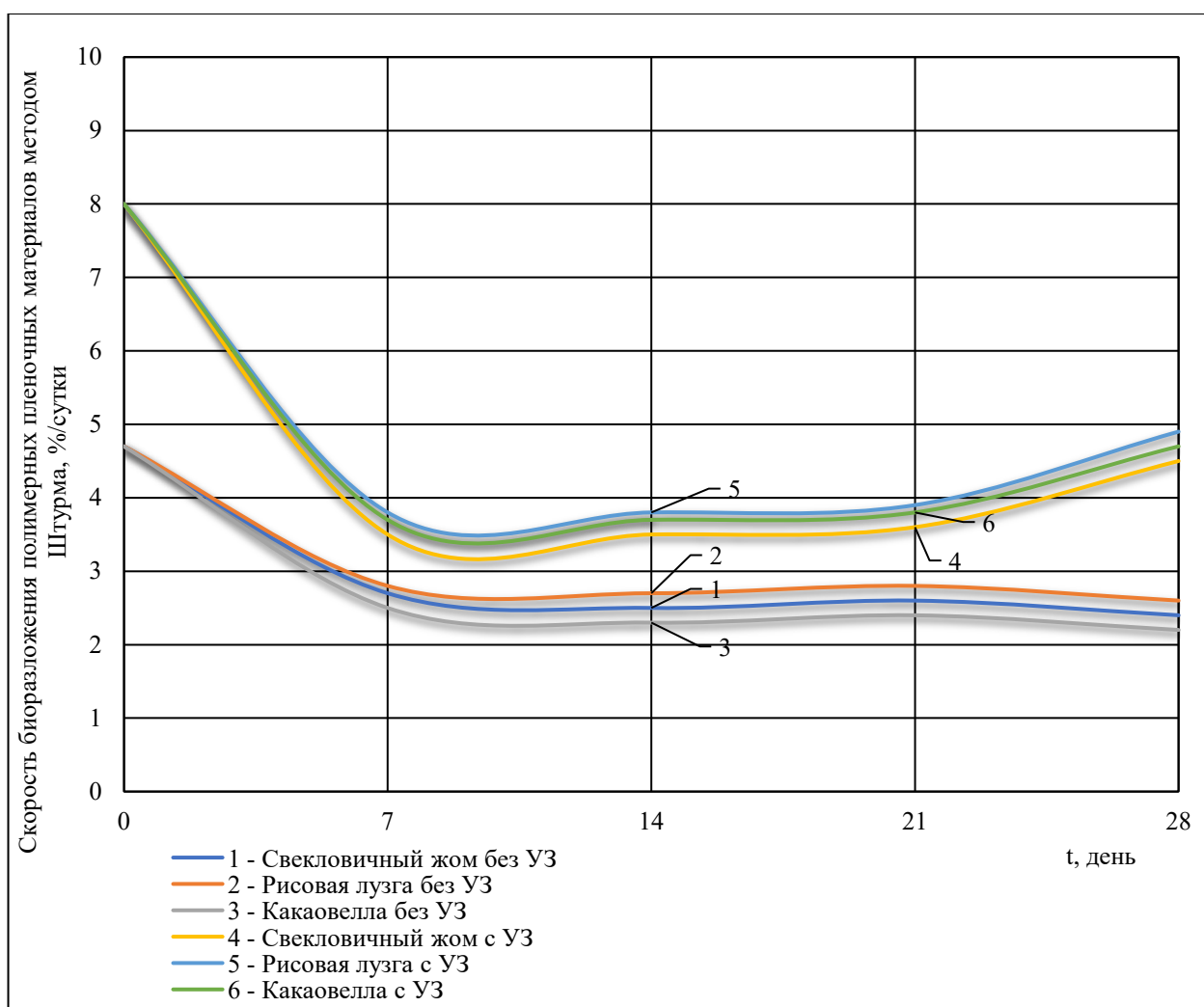


Рисунок 3.7 – Влияние наполнителей и УЗ обработки на скорость биоразложения пленок, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2 %

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

Метод Штурма основан на оценке активности жизнедеятельности бактерий по выделению CO₂. Чем больше CO₂, тем выше скорость биоразложения. При проведении исследований за сравнительный эталон принималась контрольная колба с биогумусом без материала, что исключало влияние питательной среды самого биогумуса. За скорость биоразложения принимали % увеличения CO₂, выделившегося в результате жизнедеятельности микроорганизмов в колбе с образцом, по сравнению с эталоном.

Из рисунка 3.7 видно, что за 28 дней образцы, полученные из композиций с УЗ обработкой, имеют значения значительно выше, чем у контрольных образцов, что свидетельствует о их более высокой способности к биоразложению.

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 3.8).

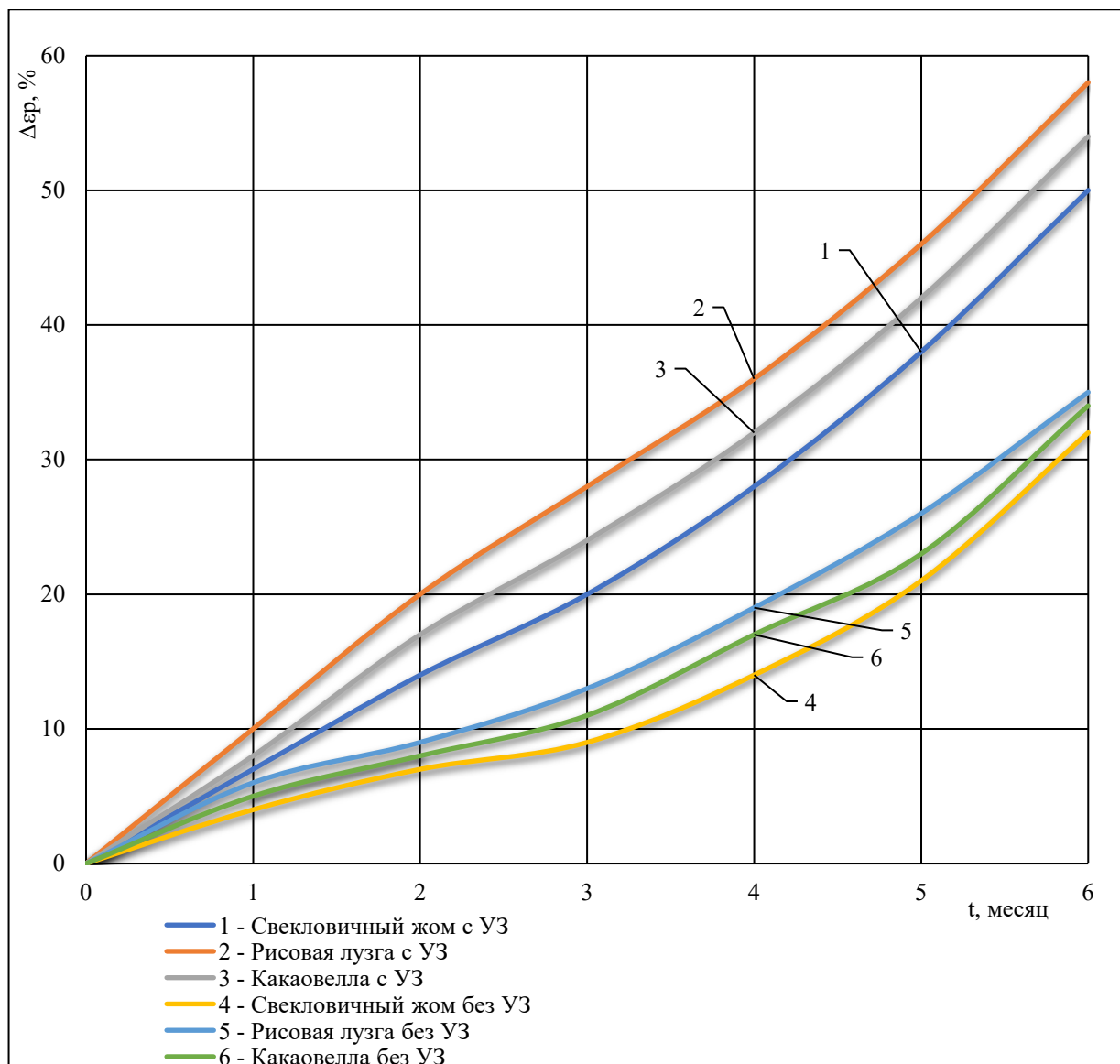
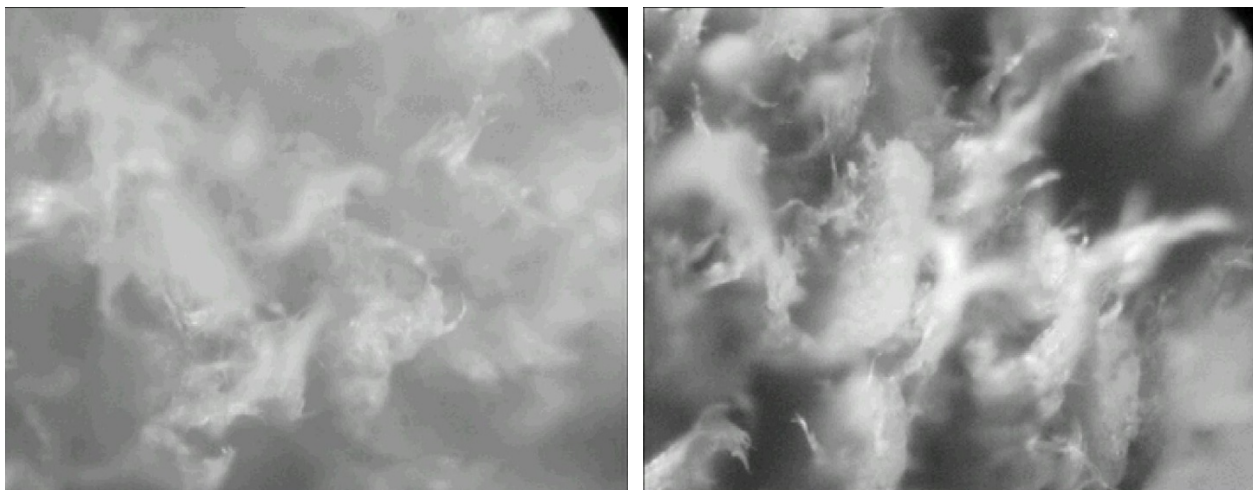


Рисунок 3.8 – Влияние времени компостирования на изменение относительного удлинения при разрыве пленок, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (отходы АПК) – 40%, бентонит – 2 %

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

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 [87].

На рисунке 3.9 представлены фотографии поверхности образцов полимерных пленок после компостирования (рисунок 3.9 а, б).



а

б

Рисунок 3.9 – Фотографии поверхности полиэтиленовых пленок до и после компостирования, следующего состава: ПЭ – 58%, наполнитель (рисовая лузга) – 40%, бентонит – 2%. Увеличение 250 раз

Видно, что первоначальная структура образцов, содержащих рисовую лузгу, более однородная (рисунок 3.9 а), а образовавшиеся после компостирования пустоты (темные участки на фотографиях, рисунок 3.9 б) свидетельствуют о биоразложении пленки в условиях постоянной температуры, влажности и действия микроорганизмов [87].

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» [87].

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

На основании проведенного анализа научно-технической литературы установлено, что крахмал считается одним из наиболее перспективных наполнителей для создания биоразлагаемых полимерных композиций, при этом большое внимание уделяется и термопластичному крахмалу. Однако работы по исследованию влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций, содержащих модифицированный крахмал, ранее не проводились. В связи с этим было проведено исследование влияния УЗ обработки расплавов ПК на основе полиэтилена и модифицированного крахмала (МК) на эксплуатационные свойства полученных образцов и их способность к биоразложению [36].

В работе исследованы реологические свойства наполненных крахмалом композиций, а также физико-механические свойства пленок на их основе. На рисунке 3.10 представлены значения ПТР расплавов в зависимости от их состава и способа обработки (с УЗ и без УЗ воздействия) [36].

Изучение влияния УЗ на эксплуатационные свойства и способность к биоразложению ПК на основе ПЭ и крахмала построено на той же схеме, что и в предыдущем разделе.

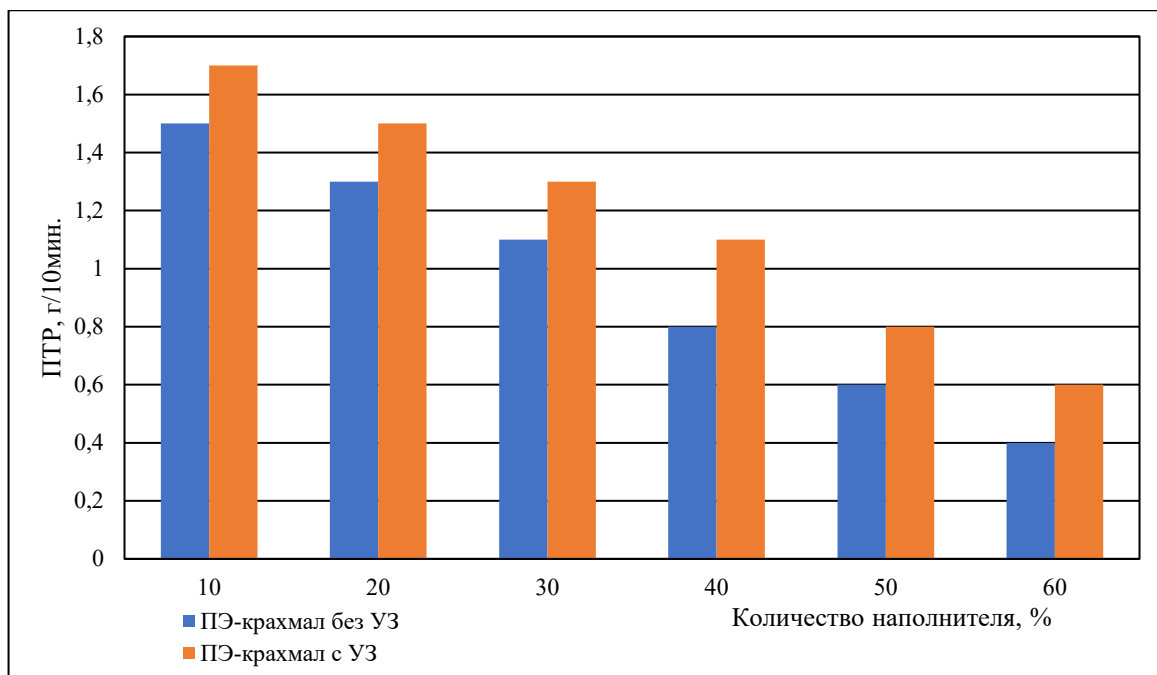


Рисунок 3.10 – Влияние крахмала и ультразвука на ПТР полиэтилена

Примечание: погрешность значений не более 5 %.

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 3.10). При этом стоит отметить аналогичную зависимость для расплавов, содержащих отходы АПК (рисунок 3.1).

На рисунках 3.11, 3.12 представлены зависимости разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве пленок, содержащих крахмал, соответственно.

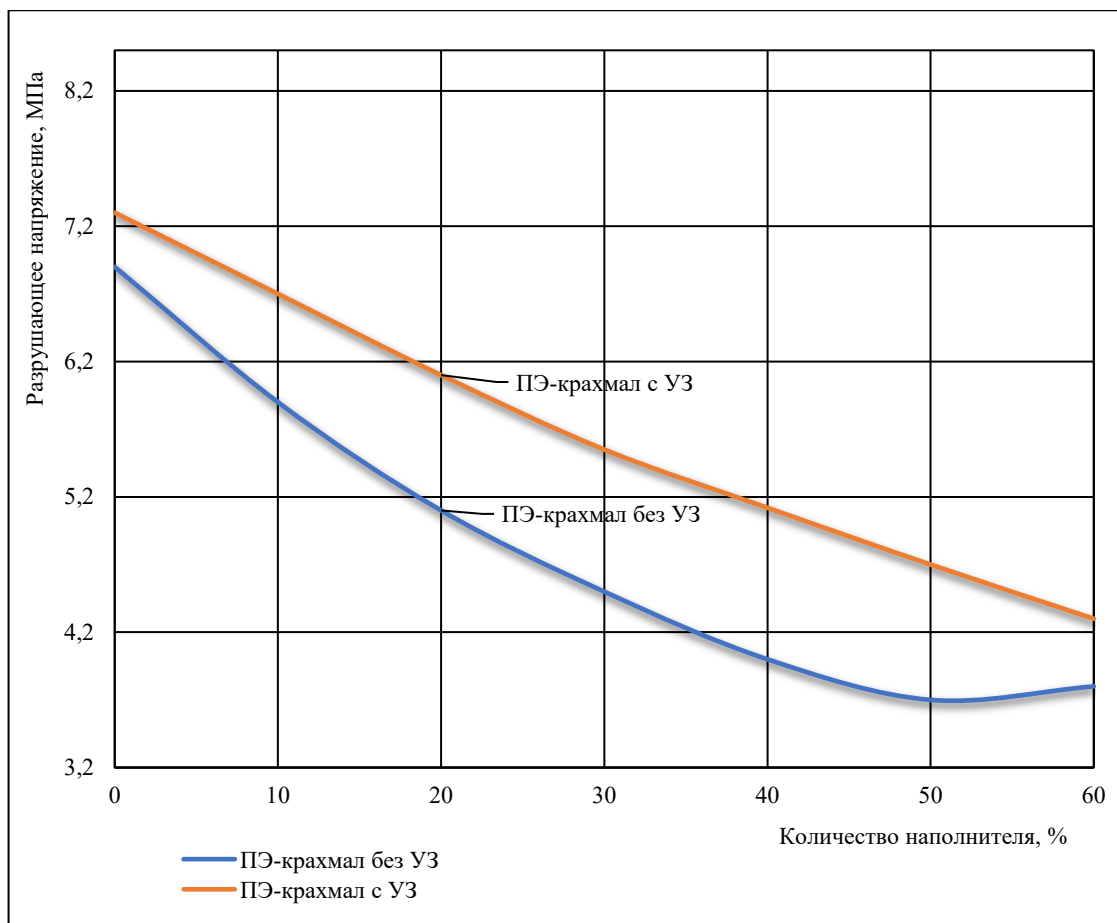


Рисунок 3.11 – Влияние крахмала и ультразвука на разрушающее напряжение пленок на основе полиэтилена

Примечание: погрешность значений не более 5 %.

При равном содержании крахмала в образцах, полученных с УЗ и без УЗ воздействия, можно отметить, что УЗ обработка расплавов ПК приводит к увеличению разрушающего напряжения при растяжении по сравнению с материалами, полученными без УЗ.

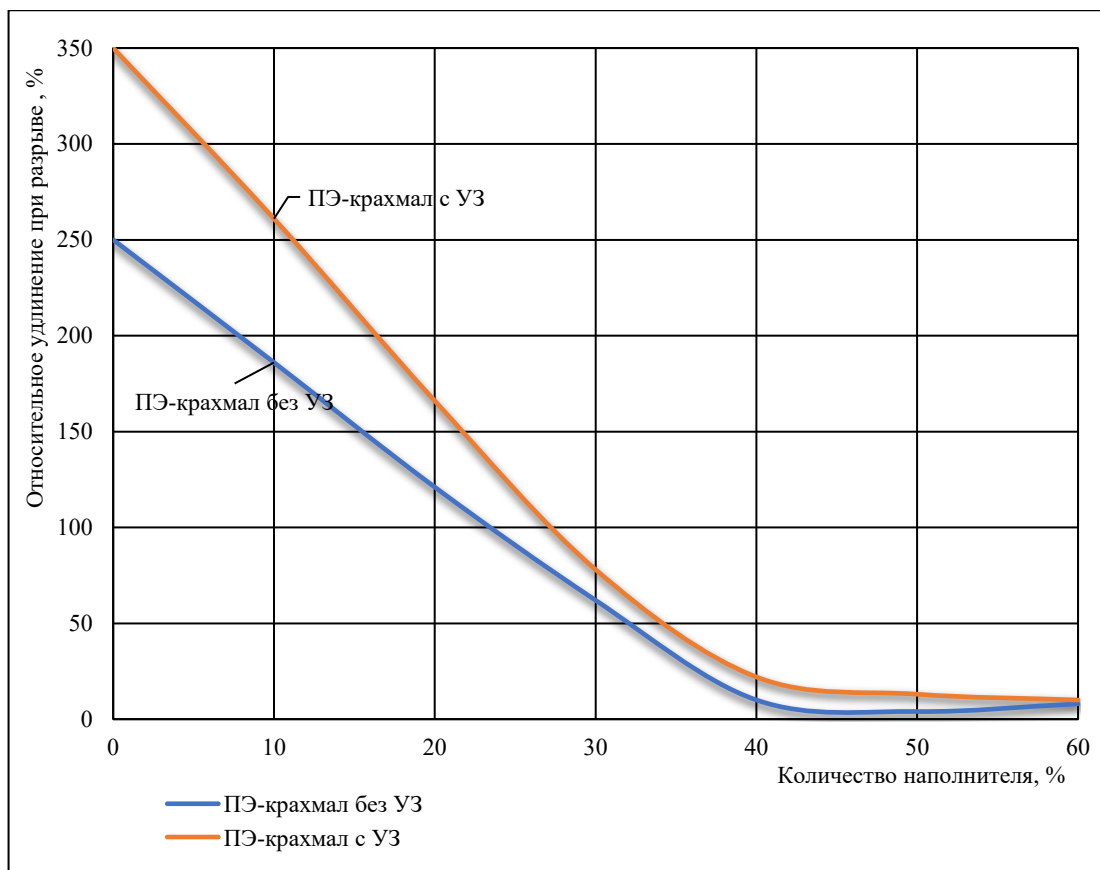


Рисунок 3.12 – Влияние крахмала и ультразвука на относительное удлинение при разрыве пленок на основе полиэтилена

Примечание: погрешность значений не более 5 %.

При сравнении значений относительного удлинения при разрыве пленок, полученных с УЗ воздействием на расплав и без него (рисунок 3.12), 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 [36].

Эффект влияния УЗ на равномерность распределения частиц наполнителя был подтвержден исследованием структуры полученных пленок (рисунок 3.13 а, в, д).

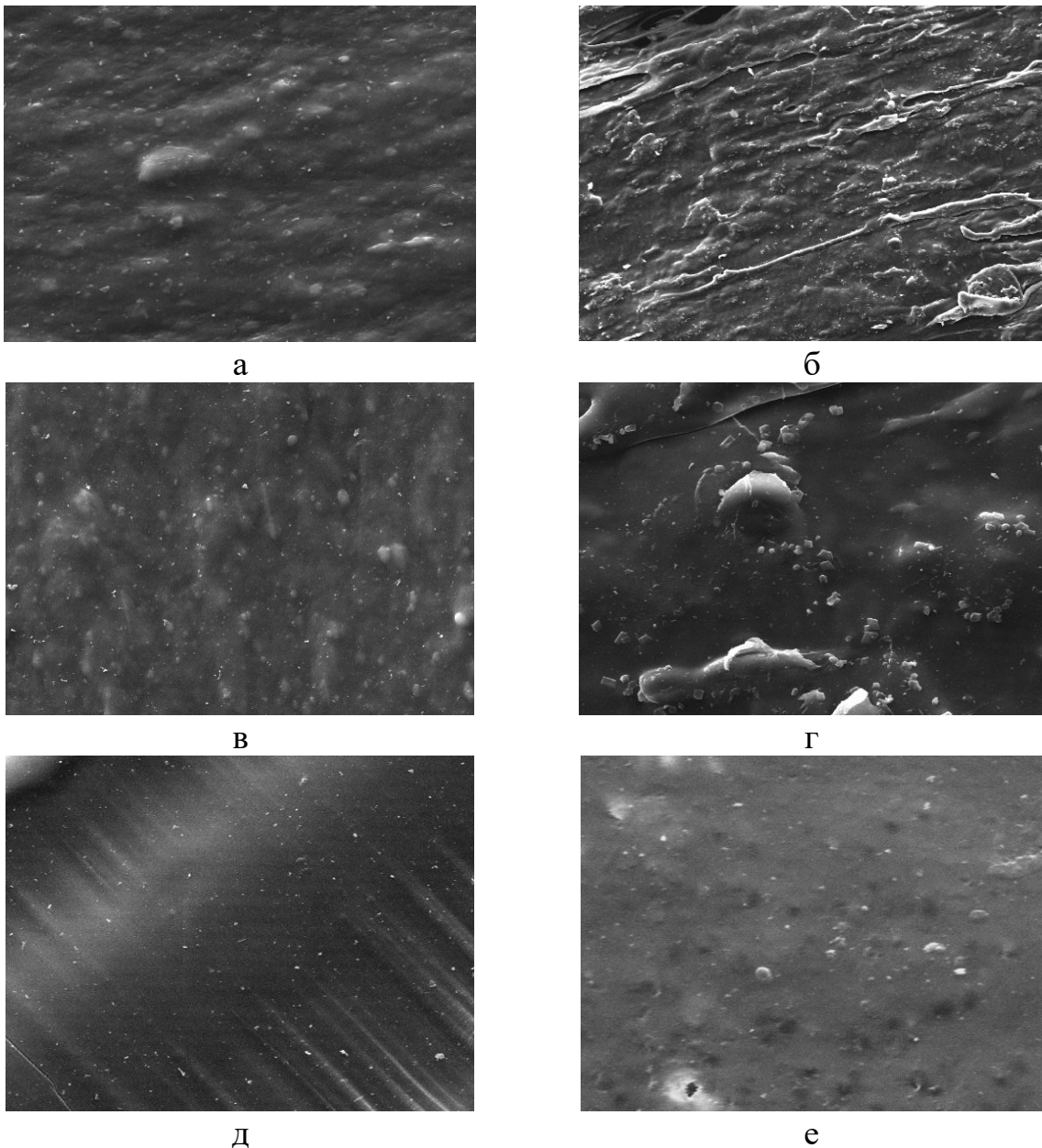


Рисунок 3.13 – Фотографии поверхности пленок на основе ПЭ и крахмала (Увеличение 70000 раз.), следующего состава ПК: а – ПЭ – 40%, МК – 60% с УЗ; б - ПЭ – 40%, МК – 60% без УЗ; в - ПЭ – 60%, МК – 40% с УЗ; г - ПЭ – 60%, МК – 40% без УЗ; д - ПЭ – 70%, МК – 30% с УЗ; е - 70%, МК – 30% без УЗ

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.

Следующим этапом было определение изменения массы полимерных композиций при контакте с водой (рисунок 3.14).

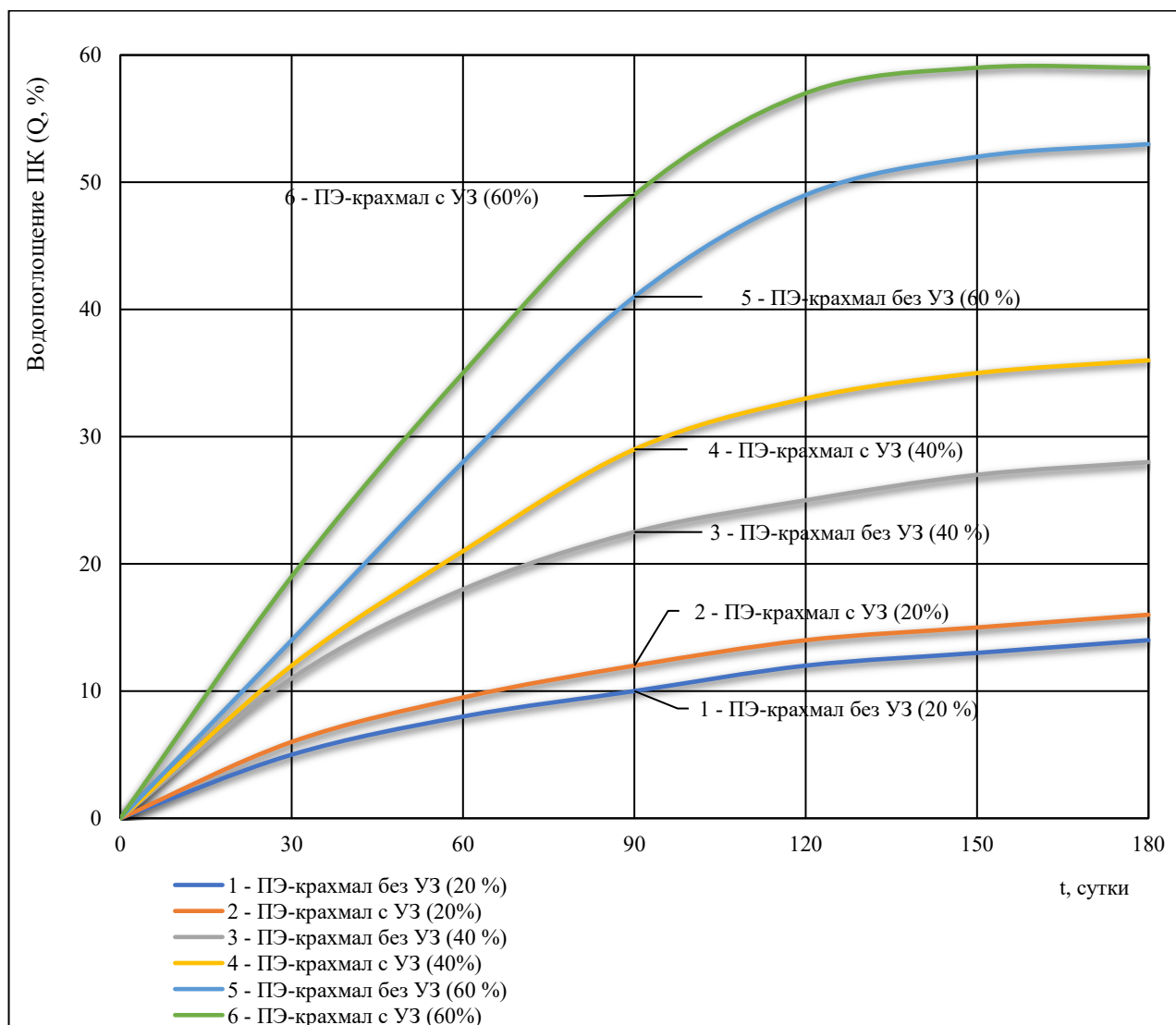


Рисунок 3.14 – Влияние крахмала и ультразвуковой обработки на кинетику водопоглощения пленок (180 дней)

Примечание: погрешность значений не более 5 %.

Хорошо заметно, что УЗ обработка расплавов ПК увеличивает значения водопоглощения. Следует отметить, что за 180 суток водопоглощение ПК на основе ПЭ и крахмала, полученных с УЗ обработкой, выше на 8-10% по сравнению с контрольными образцами.

Динамика скорости биоразложения всех составов ПК методом компостирования приведена в приложении 1.

В таблице 3.3 приведены исследования всех составов ПК.

Таблица 3.3 – Результаты исследований ПК методом компостирования

Наименование полимера в ПК, (способ получения ПК с использованием УЗ или без УЗ/количество крахмала в ПК, %)	Водопоглощение, % (24часа)	Водопоглощение, % (180 суток)
ПЭ, (без УЗ/10)	1	14
ПЭ, (УЗ/10)	1	16
ПЭ, (без УЗ/20)	1	17
ПЭ, (УЗ/20)	2	19
ПЭ, (без УЗ/30)	2	28
ПЭ, (УЗ/30)	3	36
ПЭ, (без УЗ/40)	2	34
ПЭ, (УЗ/40)	3	47
ПЭ, (без УЗ/50)	3	53
ПЭ, (УЗ/50)	4	59
ПЭ, (без УЗ/60)	3	56
ПЭ, (УЗ/60)	4	62
ПЭ без наполнителя, без УЗ	0 (не изменилась масса)	0,1
ПЭ без наполнителя, УЗ	0 (не изменилась масса)	0,8

Из экспериментальных данных, полученных при определении водопоглощения полимерных композиций, можно определить и рассчитать по формуле (3.1) скорость водопоглощения за 180 суток (таблица 3.4):

Таблица 3.4 – Скорость водопоглощения за 180 суток

Содержание крахмала в ПК, %	Использование УЗ технологии	Скорость водопоглощения, %/сутки
10	без УЗ	0,5±0,05
10	с УЗ	0,52±0,05
20	без УЗ	0,62±0,05
20	с УЗ	0,75±0,06
30	без УЗ	0,80±0,07
30	с УЗ	0,88±0,08
40	без УЗ	1,43±0,09
40	с УЗ	3,62±0,05
50	без УЗ	1,88±0,08
50	с УЗ	2,88±0,09
60	без УЗ	3,38±0,08
60	с УЗ	3,75±0,07

Особенно хорошо заметно увеличение скорости водопоглощения для ПК, модифицированных ультразвуком, при содержании крахмала в ПЭ 40 и 50%.

Таким образом, 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 [17, 133] и более равномерное распределение частиц наполнителя вследствие снижения вязкости расплава на стадии его экструдирования.

На рисунках 3.15, 3.16 приведены результаты исследования скорости биоразложения образцов методом Штурма и методом компостирования соответственно.

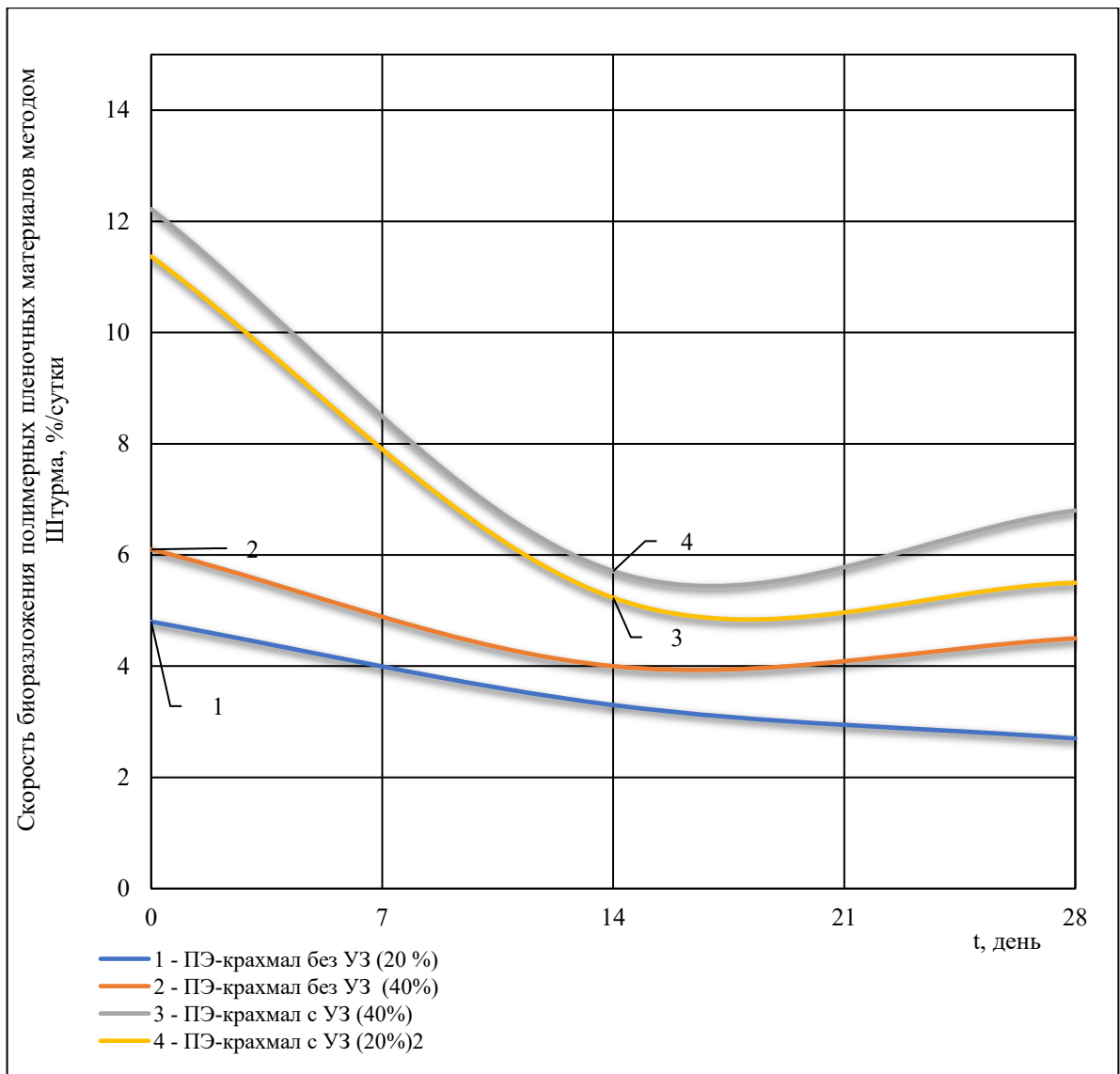


Рисунок 3.15 – Влияние крахмала и ультразвука на кинетику скорости биоразложения пленок

Примечание: погрешность значений не более 5 %.

Динамика скорости биоразложения методом Штурма всех составов ПК приведена в приложении 2.

Для образцов, полученных из расплавов с УЗ обработкой и без нее, методом Штурма установлено, что значения скорости биоразложения для первых гораздо выше. Тенденция увеличения эффекта биоразложения очевидна также при увеличении в пленке содержания крахмала. Видно, что кривая для пленки, содержащей 40 % крахмала (кривая 3 рисунок 3.15) расположена выше, чем у

пленки, с содержанием крахмала 20 %. За 28 дней экспозиции скорость биоразложения пленок, содержащих 40% крахмала, составляла 5% в сутки.

В таблице 3.5 приведены исследования всех составов ПК.

Таблица 3.5 – Результаты исследований ПК методом Штурма

Наименование полимера в ПК, (способ получения ПК с использованием УЗ или без УЗ/количество крахмала в ПК, %)	Начальная скорость биоразложения полимерных пленочных материалов, %/сутки	Скорость биоразложения полимерных пленочных материалов за 14 дней, %/сутки	Скорость биоразложения полимерных пленочных материалов за 28 дней, %/сутки
ПЭ, (без УЗ/10)	5,5	3,5	3,8
ПЭ, (УЗ/10)	4,75	4,25	3,8
ПЭ, (без УЗ/20)	4,8	3,5	3,5
ПЭ, (УЗ/20)	5,5	3,5	2,7
ПЭ, (без УЗ/30)	8,76	4,71	5,08
ПЭ, (УЗ/30)	8,91	5,01	5,78
ПЭ, (без УЗ/40)	11,37	5,23	6,11
ПЭ, (УЗ/40)	12,22	5,71	6,28
ПЭ, (без УЗ/50)	12,51	6,42	7,42
ПЭ, (УЗ/50)	16,25	6,42	7,94
ПЭ, (без УЗ/60)	19,52	6,78	8,21
ПЭ, (УЗ/60)	22,51	6,78	8,46
ПЭ без наполнителя, без УЗ	4,50	2,32	1,11
ПЭ без наполнителя, УЗ	4,52	2,3	1,14

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 3.16 и в таблице 3.6 приведены результаты изменения относительного удлинения пленок в процессе компостирования.

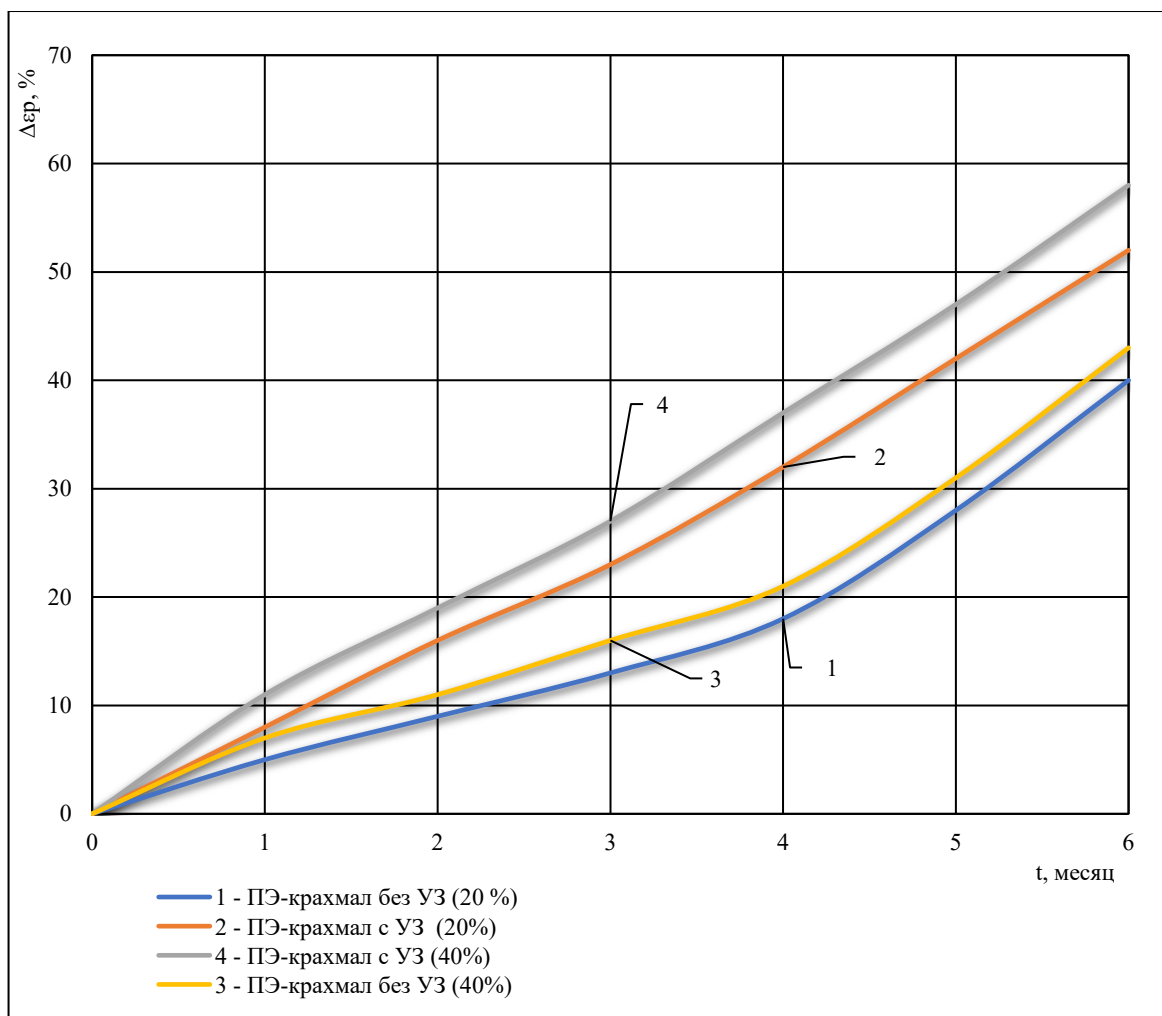


Рисунок 3.16 – Влияние времени компостирования на изменение относительного удлинения при разрыве пленок, модифицированных крахмалом

Примечание: погрешность значений не более 5 %.

Динамика изменения относительного удлинения при разрыве от времени компостирования всех составов ПК приведена в приложении 3.

В таблице 3.6 приведены исследования всех составов ПК.

Таблица 3.6 – Изменение относительного удлинения при разрыве полимерных композиций после компостирования

Количество крахмала в ПК, % / способ получения ПК с использованием УЗ или без УЗ	Изменение относительного удлинения при разрыве полимерных композиций после компостирования, %	
	за 3 месяца	за 6 месяцев
ПЭ, (без УЗ/10)	60±2	51±4
ПЭ, (УЗ/10)	68±3	56±5
ПЭ, (без УЗ/20)	62±2	53±4
ПЭ, (УЗ/20)	70±4	59±5
ПЭ, (без УЗ/30)	77±2	69±5
ПЭ, (УЗ/30)	65±3	56±4
ПЭ, (без УЗ/40)	34±5	79±7
ПЭ, (УЗ/40)	32±3	74±4
ПЭ, (без УЗ/50)	92±5	82±6
ПЭ, (УЗ/50)	89±3	81±4
ПЭ, (без УЗ/60)	103±5	89±6
ПЭ, (УЗ/60)	93±3	82±4
ПЭ без наполнителя, без УЗ	11±1	9±1
ПЭ без наполнителя, УЗ	7±1	5±1

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 появления кислородсодержащих групп в полимере и равномерного распределения наполнителя.

На основании проведенных исследований можно отметить аналогичную закономерность, полученную для ПК на основе отходов АПК.

Наряду с вышеизложенными исследованиями большое значение сегодня придается направлению создания многокомпонентных полимерных смесей для получения материалов с ускоренным биоразложением. Учитывая факты проведенных исследований на основе ПК, содержащих отходы АПК и крахмала, целесообразно введение биоразлагаемых полимеров в композиции на основе ПЭ и крахмала при воздействии УЗ на их расплавы.

3.3 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) [13]. С учетом термодинамической несовместимости полимеров (ПЭ и ПКЛ) содержание поликапролактона в композиции составило не более 10%.

На рисунках 3.17, 3.18 и в таблицах 3.7, 3.8 представлены показатели физико-механических свойств пленок, полученных из смесевых композиций ПЭ-ПКЛ, полученные из расплавов, обработанных УЗ и без него.

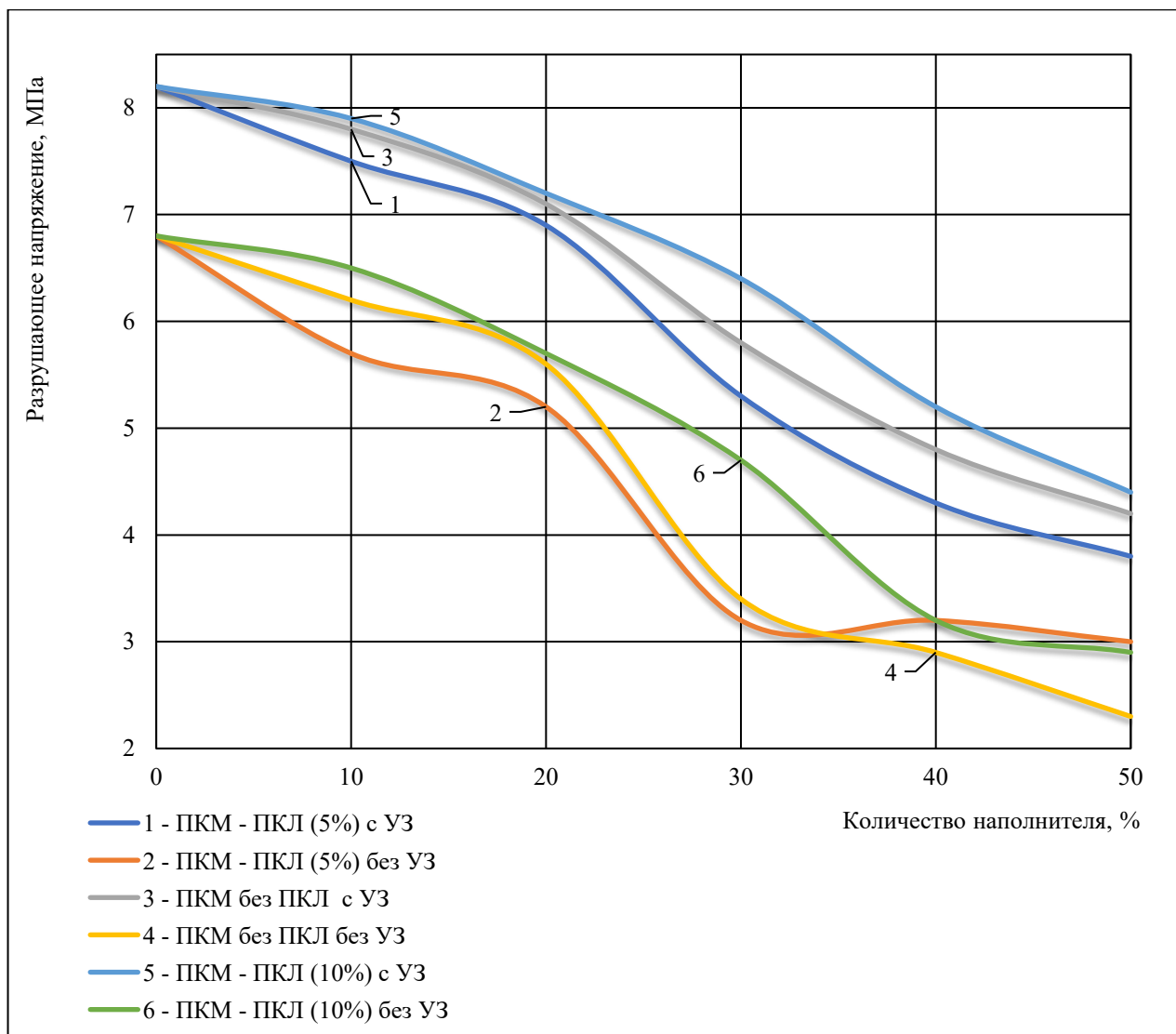


Рисунок 3.17 – Влияние поликапролактона, крахмала и ультразвука на разрушающее напряжение пленок, следующего состава: ПЭ – 60%, МК – 40% для композиций ПК без ПКЛ; ПЭ – 55%, МК – 40%, ПКЛ – 5% для композиций ПК-ПКЛ (5%); ПЭ – 50%, МК – 40%, ПКЛ – 10% для композиций ПК-ПКЛ (10%)

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

В таблице 3.7 приведены исследования всех составов ПК.

Таблица 3.7 – Средние значения разрушающего напряжения в ПК

№ п/п	Состав ПК, %			Разрушающее напряжение, МПа
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
С УЗ обработкой				
1.	75	20	5	6,9

№ п/п	Состав ПК, %			Разрушающее напряжение, МПа
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
2.	65	30	5	4,0
3.	55	40	5	4,6
4.	45	50	5	4,2
5.	70	20	10	7,2
6.	60	30	10	6,4
7.	50	40	10	5,2
8.	40	50	10	4,4
9.	80	20	0	7,1
10.	70	30	0	3,9
11.	60	40	0	4,2
12.	50	50	0	3,8
Без УЗ обработки				
13.	75	20	5	5,2
14.	65	30	5	3,2
15.	55	40	5	3,2
16.	45	50	5	3,0
17.	70	20	10	5,9
18.	60	30	10	4,7
19.	50	40	10	3,2
20.	40	50	10	2,9
21.	80	20	0	5,6
22.	70	30	0	3,4
23.	60	40	0	2,9
24.	50	50	0	2,3

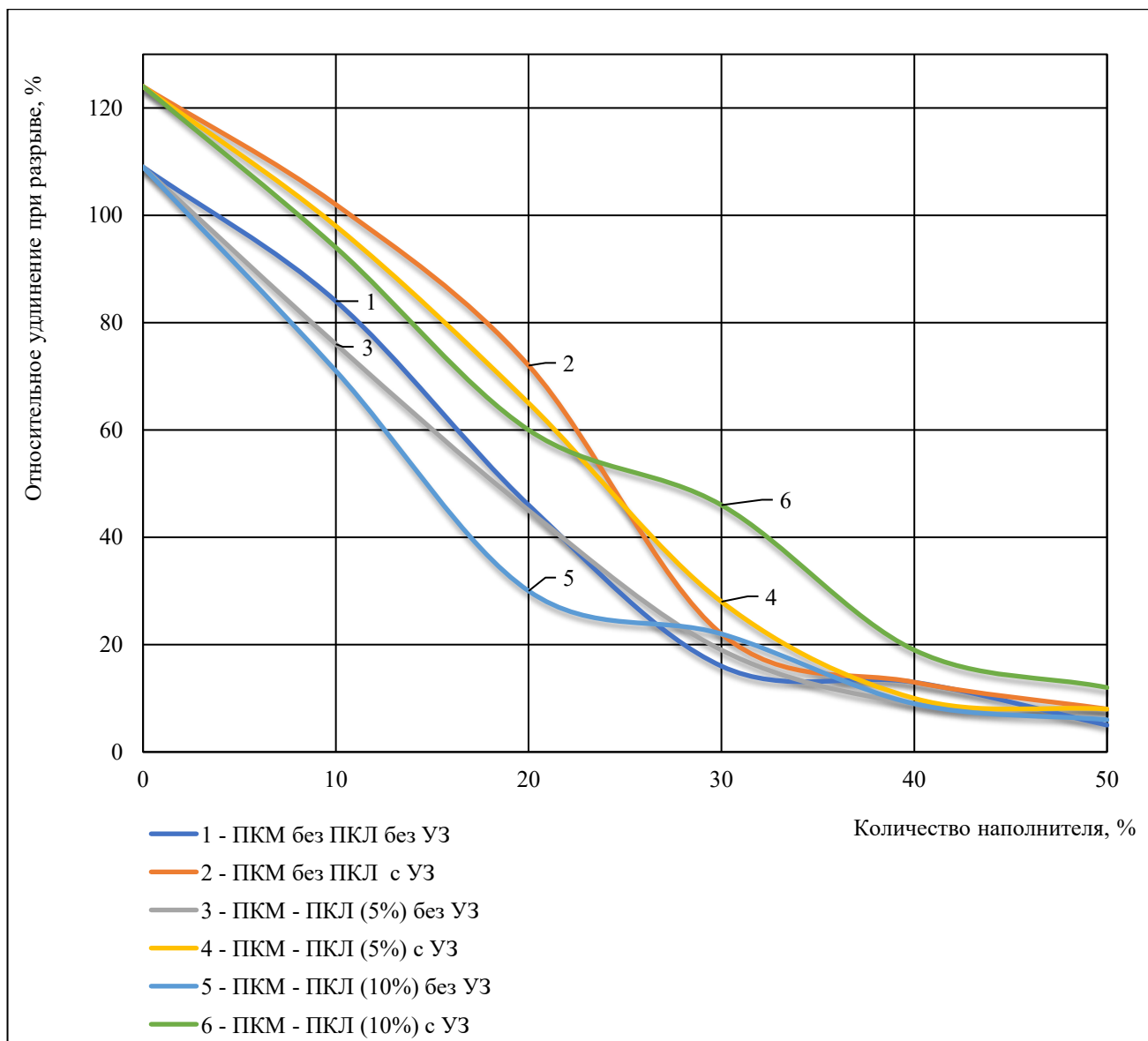


Рисунок 3.18 – Влияние поликапролактона, крахмала и ультразвука на относительное удлинение при разрыве пленок, следующего состава: ПЭ – 60%, МК – 40% для композиций ПК без ПКЛ; ПЭ – 55%, МК – 40%, ПКЛ – 5% для композиций ПК-ПКЛ (5%); ПЭ – 50%, МК – 40%, ПКЛ – 10% для композиций ПК-ПКЛ (10%)

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

В таблице 3.8 приведены исследования всех составов ПК.

Таблица 3.8 – Средние значения относительного удлинения при разрыве в ПК

№ п/п	Состав ПК, %			Относительное удлинение при разрыве, %
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
С УЗ обработкой				
1.	75	20	5	65
2.	65	30	5	28
3.	55	40	5	10
4.	45	50	5	8
5.	70	20	10	60
6.	60	30	10	46
7.	50	40	10	19
8.	40	50	10	12
9.	80	20	0	72
10.	70	30	0	22
11.	60	40	0	13
12.	50	50	0	8
Без УЗ обработки				
13.	75	20	5	45
14.	65	30	5	19
15.	55	40	5	9
16.	45	50	5	8
17.	70	20	10	30
18.	60	30	10	22
19.	50	40	10	9
20.	40	50	10	6
21.	80	20	0	46
22.	70	30	0	16
23.	60	40	0	13
24.	50	50	0	5

Использование ультразвуковой обработки приводит к увеличению деформационно-прочностных показателей пленок по сравнению с контрольными образцами. Так, например, разрушающее напряжение для образцов, содержащих 60% 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 в совокупности с УЗ обработкой, приводит к увеличению разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве пленок примерно на 15-20%. Вероятно, ПКЛ выступает в роли пластификатора, который улучшает переработку исследованных композиций. Это хорошо коррелирует со значениями ПТР, которые имеют тенденцию к увеличению с повышением количества ПКЛ в полимерной смеси (рисунок 3.19).

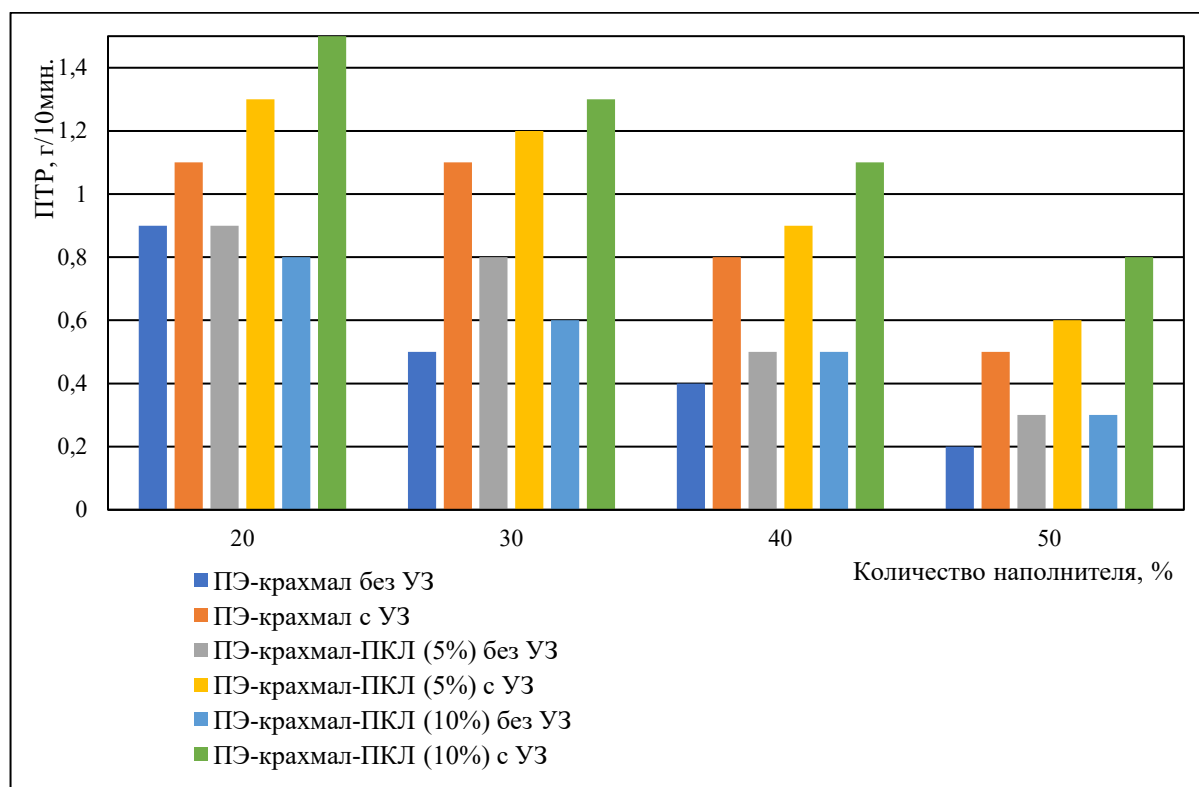


Рисунок 3.19 – Влияние поликапролактона, крахмала и ультразвука на ПТР полиэтилена, следующего состава: ПЭ – 60%, МК – 40% для композиций ПК без ПКЛ; ПЭ – 55%, МК – 40%, ПКЛ – 5% для композиций ПК-ПКЛ (5%); ПЭ – 50%, МК – 40%, ПКЛ – 10% для композиций ПК-ПКЛ (10%)

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

Далее проводили исследования водопоглощения ПК с ПКЛ и крахмалом (рисунки 3.20, 3.21, таблицы 3.9, 3.11).

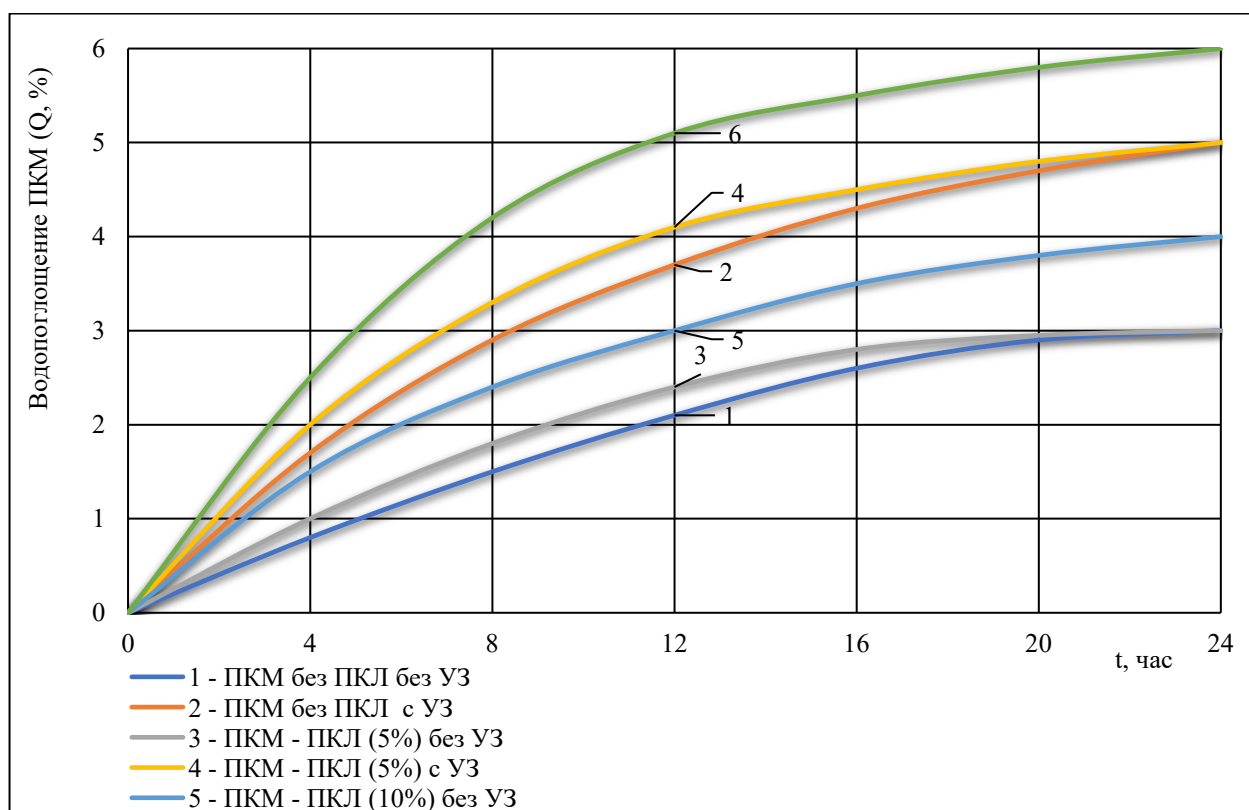


Рисунок 3.20 – Влияние поликапролактона, крахмала и ультразвуковой обработки на кинетику водопоглощения пленок (24 часа), следующего состава: ПЭ – 60%, МК – 40% для композиций ПК без ПКЛ; ПЭ – 55%, МК – 40%, ПКЛ – 5% для композиций ПК-ПКЛ (5%); ПЭ – 50%, МК – 40%, ПКЛ – 10% для композиций ПК-ПКЛ (10%)

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

В таблице 3.9 приведены исследования всех составов ПК.

Таблица 3.9 – Средние значения водопоглощения ПК

№ п/п	Состав ПК, %			Водопоглощение ПК за 24 часа, %
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
С УЗ обработкой				
1.	75	20	5	3

№ п/п	Состав ПК, %			Водопоглощение ПК за 24 часа, %
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
2.	65	30	5	4
3.	55	40	5	5
4.	45	50	5	6
5.	70	20	10	3
6.	60	30	10	5
7.	50	40	10	6
8.	40	50	10	7
9.	80	20	0	3
10.	70	30	0	4
11.	60	40	0	5
12.	50	50	0	6
Без УЗ обработки				
13.	75	20	5	2
14.	65	30	5	3
15.	55	40	5	3
16.	45	50	5	3
17.	70	20	10	3
18.	60	30	10	3
19.	50	40	10	4
20.	40	50	10	4
21.	80	20	0	1
22.	70	30	0	2
23.	60	40	0	3
24.	50	50	0	3

Следует отметить, что на значения водопоглощения ПК больше влияет количество крахмала, а не ПКЛ в смеси, и воздействие УЗ при получении образцов.

У контрольных образцов водопоглощение ниже, чем у ПК, полученных с УЗ обработкой расплава.

Из экспериментальных данных, полученных при определении водопоглощения образцов ПК, можно определить и рассчитать по формуле (3.1) скорость водопоглощения за 24 часа (таблица 3.10):

Таблица 3.10 – Скорость водопоглощения за 24 часа

№ п/п	Состав ПК, %			Скорость водопоглощения, %/час
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
С УЗ обработкой				
1.	75	20	5	0,16
2.	65	30	5	0,21
3.	55	40	5	0,26
4.	45	50	5	0,29
5.	70	20	10	0,17
6.	60	30	10	0,25
7.	50	40	10	0,29
8.	40	50	10	0,32
9.	80	20	0	0,15
10.	70	30	0	0,2
11.	60	40	0	0,25
12.	50	50	0	0,3
Без УЗ обработки				
13.	75	20	5	0,07
14.	65	30	5	0,16
15.	55	40	5	0,19
16.	45	50	5	0,23
17.	70	20	10	0,08
18.	60	30	10	0,12

№ п/п	Состав ПК, %			Скорость водопоглощения, %/час
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
19.	50	40	10	0,18
20.	40	50	10	0,19
21.	80	20	0	0,6
22.	70	30	0	0,11
23.	60	40	0	0,16
24.	50	50	0	0,21

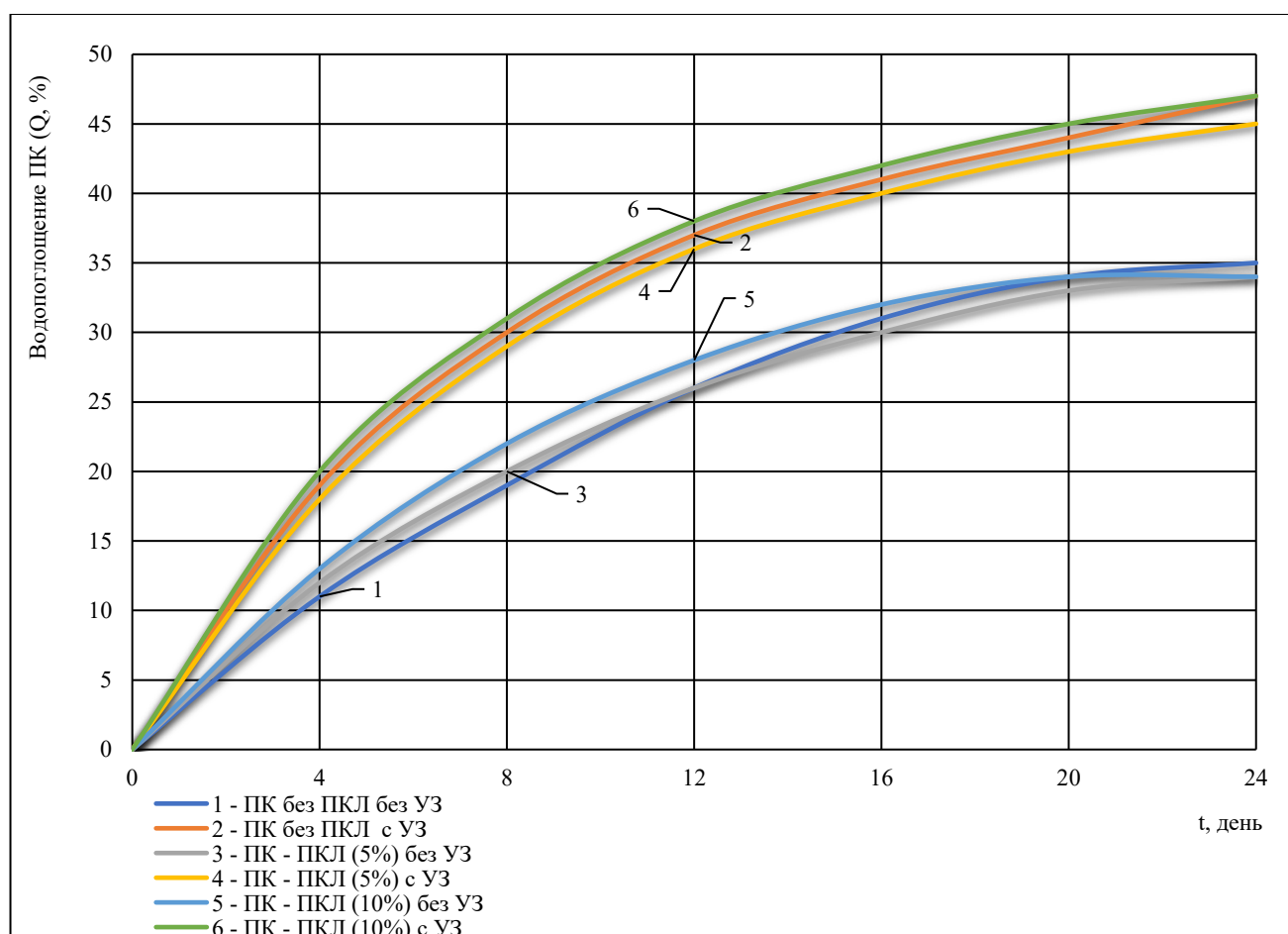


Рисунок 3.21 – Влияние поликапролактона, крахмала и ультразвуковой обработки на кинетику водопоглощения пленок (24 дня), следующего состава: ПЭ – 60%, МК – 40% для композиций ПК без ПКЛ; ПЭ – 55%, МК – 40%, ПКЛ – 5% для композиций ПК-ПКЛ (5%); ПЭ – 50%, МК – 40%, ПКЛ – 10% для композиций ПК-ПКЛ (10%)

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

В таблице 3.11 приведены исследования всех составов ПК.

Таблица 3.11 – Средние значения водопоглощения ПК

№ п/п	Состав ПК, %			Водопоглощение ПК за 24 дня, %
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
С УЗ обработкой				
1.	75	20	5	18
2.	65	30	5	35
3.	55	40	5	45
4.	45	50	5	51
5.	70	20	10	19
6.	60	30	10	35
7.	50	40	10	47
8.	40	50	10	53
9.	80	20	0	19
10.	70	30	0	36
11.	60	40	0	47
12.	50	50	0	52
Без УЗ обработки				
13.	75	20	5	12
14.	65	30	5	25
15.	55	40	5	34
16.	45	50	5	38
17.	70	20	10	11
18.	60	30	10	24
19.	50	40	10	34
20.	40	50	10	39
21.	80	20	0	10
22.	70	30	0	22

№ п/п	Состав ПК, %			Водопоглощение ПК за 24 дня, %
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
23.	60	40	0	35
24.	50	50	0	38

Из экспериментальных данных, полученных при определении водопоглощения образцов ПК, можно определить и рассчитать по формуле (3.1) скорость водопоглощения за 24 дня (таблица 3.12).

Таблица 3.12 – Скорость водопоглощения за 24 дня

№ п/п	Состав ПК, %			Скорость водопоглощения, %/день
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
С УЗ обработкой				
1.	75	20	5	2,09
2.	65	30	5	2,15
3.	55	40	5	2,25
4.	45	50	5	2,3
5.	70	20	10	2,1
6.	60	30	10	2,15
7.	50	40	10	2,25
8.	40	50	10	2,3
9.	80	20	0	2
10.	70	30	0	2,11
11.	60	40	0	2,25
12.	50	50	0	2,3
Без УЗ обработки				
13.	75	20	5	1,66
14.	65	30	5	1,7
15.	55	40	5	1,75

№ п/п	Состав ПК, %			Скорость водопоглощения, %/день
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
16.	45	50	5	1,8
17.	70	20	10	1,7
18.	60	30	10	1,75
19.	50	40	10	1,88
20.	40	50	10	1,9
21.	80	20	0	1,55
22.	70	30	0	1,6
23.	60	40	0	1,88
24.	50	50	0	1,9

Определение водопоглощения смесевой композиции ПЭ-ПКЛ-крахмал (рисунки 3.20, 3.21) 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 3.22, таблица 3.13) 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.

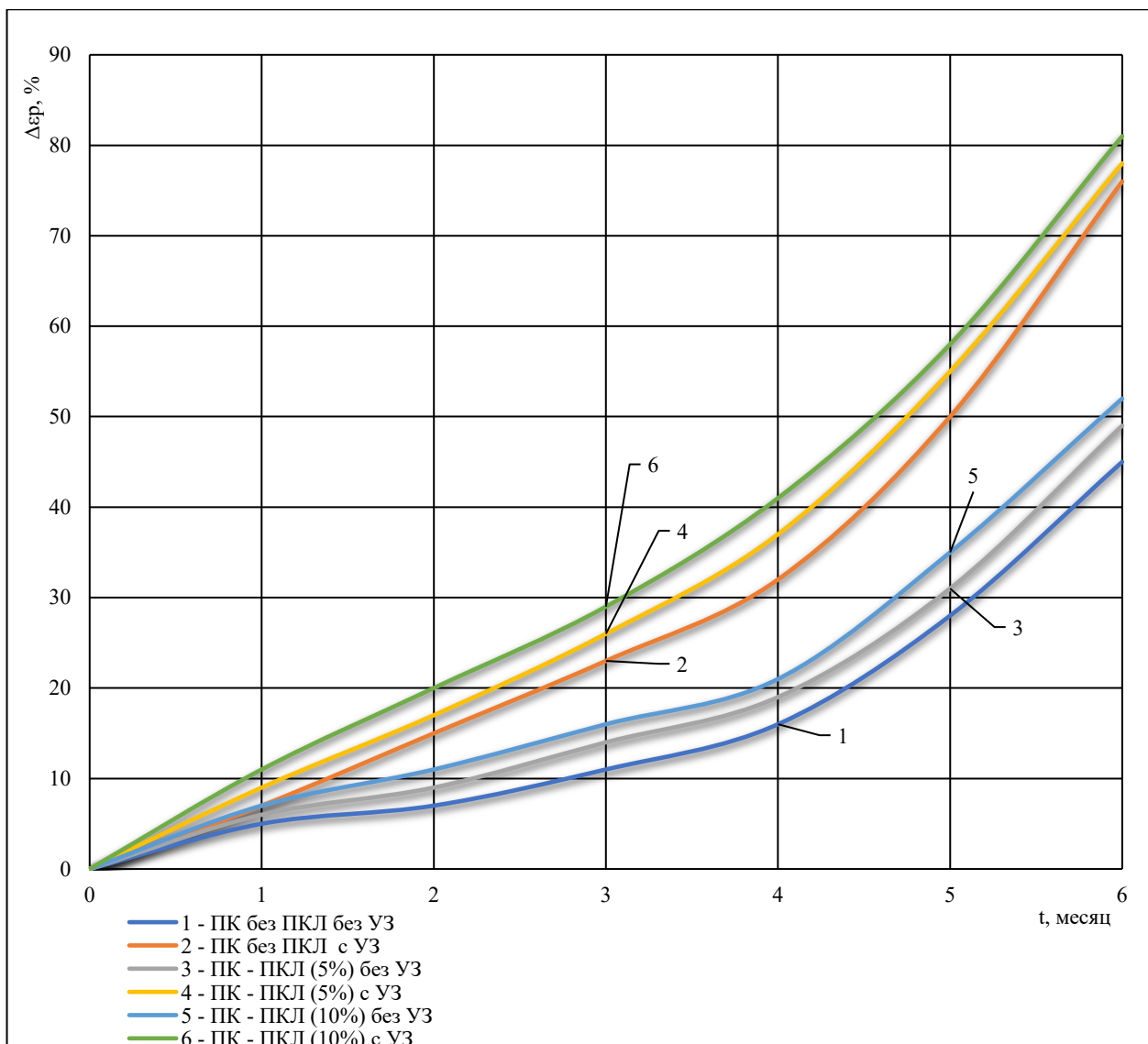


Рисунок 3.22 – Влияние времени компостирования и УЗ на изменение относительного удлинения при разрыве пленок, следующего состава : ПЭ – 60%, МК – 40% для композиций ПК без ПКЛ; ПЭ – 55%, МК – 40%, ПКЛ – 5% для композиций ПК-ПКЛ (5%); ПЭ – 50%, МК – 40%, ПКЛ – 10% для композиций ПК-ПКЛ (10%)

Примечание: погрешность значений не более 10 %.

В таблице 3.13 приведены результаты изменения относительного удлинения при разрыве полимерных композиций после компостирования в течение 6 месяцев для образцов, полученных с ультразвуковой обработкой расплава.

Таблица 3.13 – Изменение относительного удлинения при разрыве полимерных композиций после компостирования в течение 6 месяцев

№ п/п	Состав ПК, %			Изменение относительного удлинения при разрыве полимерных композиций после компостирования, %
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
С УЗ обработкой				
1.	75	20	5	38±2
2.	65	30	5	51±2
3.	55	40	5	56±5
4.	45	50	5	62±5
5.	70	20	10	42±2
6.	60	30	10	64±3
7.	50	40	10	63±3
8.	40	50	10	69±3
9.	80	20	0	32±2
10.	70	30	0	47±2
11.	60	40	0	52±5
12.	50	50	0	58±5
Без УЗ обработки				
13.	75	20	5	24±2
14.	65	30	5	31±2
15.	55	40	5	35±5
16.	45	50	5	42±5
17.	70	20	10	34±2
18.	60	30	10	40±3
19.	50	40	10	48±3
20.	40	50	10	58±3
21.	80	20	0	22±2
22.	70	30	0	28±2

№ п/п	Состав ПК, %			Изменение относительного удлинения при разрыве полимерных композиций после компостирования, %
	ПЭВД	Крахмал	ПКЛ	
23.	60	40	0	32±5
24.	50	50	0	39±5

Таким образом, установлено, что введение ПКЛ в ПК на основе ПЭ и крахмала, полученных с УЗ обработкой расплавов, ускоряет процесс биодеструкции материала на 20-30%.

3.4 Прогнозирование сроков разложения ПК с ускоренным сроком биоразложения

Для формирования ассортимента ПК с ускоренным сроком биоразложения (ПК УБ) целесообразно выбрать перспективные композиции для производства опытно-промышленной партии образцов.

На основании проведенных экспериментальных работ проведена оценка эксплуатационных свойств ПК УБ, полученных с использованием УЗ обработки.

Однако основным критерием ПК УБ является срок разложения. За период проведения исследований методом компостирования установлено, что большинство ПК УБ с содержанием природного наполнителя более 40% уменьшили относительное удлинение при разрыве примерно на 40-70%, что является положительным критерием для процесса биоразложения. На данном этапе работы была проведена оценка сроков разложения ПК УБ с использованием метода прогнозирования (метод прямой экстраполяции) с учетом зависимости изменения относительного удлинения при разрыве от срока компостирования.

На рисунке 3.23 представлена зависимость изменения относительного удлинения при разрыве ПК УБ от сроков разложения.

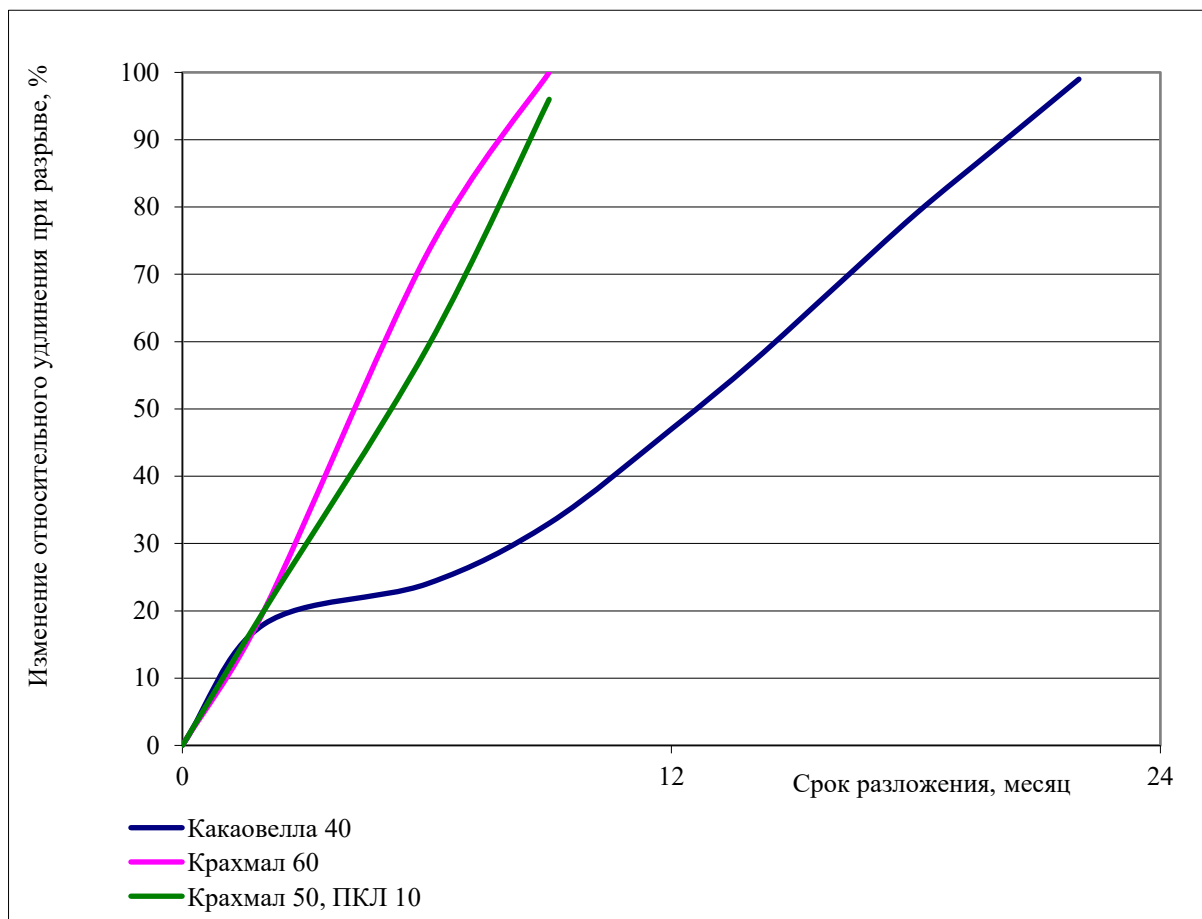


Рисунок 3.23 – Зависимость изменения относительного удлинения при разрыве ПК УБ от сроков разложения

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. Использование в ПК в качестве наполнителя отходов АПК в количестве 40%, позволяет получать биоразлагаемые полимерные материалы со сроком разложения 8 лет (таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Сроки разложения ПК УБ с учетом прогнозирования

№ п/п	Наименование наполнителя в ПК УБ, количество наполнителя, %	Срок разложения, год
1	Какаоветла, 40	8
2	Крахмал 60	3
3	Крахмал 50, ПКЛ 10	3,2
4	Крахмал 40	5
5	Крахмал 40, ПКЛ 10	4,5

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.

Заключение

Выполненная диссертационная научно-исследовательская работа позволяет сделать следующие 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, 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 $T_1 - 120\text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 - 130\text{ }^\circ\text{C}$, $T_3 - 150\text{ }^\circ\text{C}$, $T_4 - 160\text{ }^\circ\text{C}$; частота ультразвуковых колебаний 22,4 кГц. Выпущена опытно-промышленная партия биоразлагаемых полимерных материалов на разработанной опытно-промышленной установке ООО «Руспласт».

Список сокращений, приведенных в работе

ПЭ – полиэтилен

ПКЛ - поликапролактон

ПК – полимерная композиция

ПЭВД (ПЭНП) – полиэтилен высокого давления (низкой плотности)

ПЛА - полилактид

ПБЛ - полибутиролактон

МК - модифицированный крахмал

ПТР - показатель текучести расплавов

БПК – биоразлагаемая полимерная композиция

УЗ – ультразвуковая обработка расплавов полимерных композиций

ПК УБ – полимерная композиция с ускоренным сроком биоразложения

Список использованных источников литературы

1. Базунова, М.В. Изучение биодеструкции биоразлагаемых полимерных композитов на основе первичных и вторичных полиолефинов и природных наполнителей растительного происхождения / М.В. Базунова, Э.Р. Бакирова, А.А. Базунова, Е.И. Кулиш, В.П. Захаров // Вестник Технологического университета. - 2018. - Т. 21. - № 1. - С. 43-46.
2. Базунова, М.В. Моделирование процесса биodeградации полимерных композитов на основе вторичного полипропилена и природных наполнителей растительного происхождения / М.В. Базунова, Е.С. Хлобыстова, А.С. Васюкова, Е.И. Кулиш, В.П. Захаров, Р.К. Фахретдинов, Л.Р. Галиев // Вестник Башкирского университета. - 2018. - Т. 23. - № 1. - С. 56-60.
3. Смирнов, В.Ф. Влияние факторов биологической и физической природы на биodeградацию и физико-химические свойства композиций на основе поливинилхлорида и природных полимеров / В.Ф. Смирнов, А.А. Глаголева, А.Е. Мочалова, Л.А. Смирнова, О.Н. Смирнова, Н.А. Аникина // Пластические массы. - 2017. - № 7-8. - С. 47-50.
4. Роговина, С.З. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе синтетических и природных полимеров различных классов / С.З. Роговина // Высокомолекулярные соединения. Серия С. - 2016. - Т. 58. - № 1. - С. 68-80.
5. Любимцева, Е.С. Многокомпонентные биополимерные композиции и плёнки на их основе / Е.С. Любимцева, В.И. Чурсин // Дизайн и технологии. - 2017. - № 57 (99). - С. 65-73.
6. Закирова, А.Ш. Биodeградируемые пленочные материалы часть 2. Биodeградируемые пленочные материалы на основе природных, искусственных и химически модифицированных полимеров / А.Ш. Закирова, З.А. Канарская, О.С. Михайлова, С.В. Василенко // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - С. 114-119.

7. Григорьева, Е.А. Структура и свойства биоразлагаемых газонаполненных материалов на основе полиэтилена с природными наполнителями / Е.А. Григорьева, А.А. Попов, А.А. Ольхов, Н.Н. Колесникова // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. - 2017. - С. 279-280.

8. Григорьева, Е.А. Биодegradация пористых материалов на основе полиэтилена и природных наполнителей / Е.А. Григорьева, А.А. Попов, А.А. Ольхов, Н.Н. Колесникова // Биохимическая физика: сборник Труды XVI Ежегодной международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗы. - 2017. - С. 7-9.

9. Тертышная, Ю.В. Модификация полиэтилена биоразлагаемым природным полимером - полилактидом / Ю.В. Тертышная, М.В. Подзорова, А.А. Попов // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук. - 2016. - С. 390.

10. Хатко, З.Н. Полимерные композиции для пленок пищевого назначения (обзор) / З.Н. Хатко, А.А. Ашинова // Новые технологии. - 2016. - № 1. - С. 30-34.

11. Подзорова, М.В. Фотодеструкция смесей на основе полилактида. / М.В. Подзорова, Ю.В. Тертышная, П.В. Пантюхов, С.Г. Карпова, А.А. Попов // Тезисы докладов Международных конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций». - 2018. - С. 445.

12. Клинков, А.С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов / А.С. Клинков, П.С. Беляев, М.В. Соколов. - Тамбов: ТГТУ. – 2005.

13. Марчевский, П.Е. Разработка биоразлагаемых полимерных материалов на добавок, ускоряющих процесс биоразложения / П.Е. Марчевский, И.А. Волковицкий, И.А. Кирш, В.А. Романова, О.А. Банникова, О.В. Безнаева //

Современное состояние и перспективы развития упаковки в пищевой промышленности: сборник Материалы Конференции с международным участием. - 2018. - С. 57-60.

14. Биологически разрушаемая полимерная композиция: пат. 2714887. Рос. Федерация. № 2018141075, заявл. 22.11.2018; опубл. 20.02.2020. Бюл. № 5.

15. Биodeградируемая полимерная композиция с антимикробными свойствами на основе полиолефинов: пат. 2725644. Рос. Федерация. № 2019140919, заявл. 11.12.2019; опубл. 03.07.2020. Бюл. № 19.

16. Во Тхи, Хоай Тху. Модифицированные биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена: Дис: ... канд. техн. наук. 05.17.06 / Во Тхи Хоай Тху. – Москва, 2009.

17. Кирш, И.А. Установление закономерностей влияния ультразвукового поля на физико-химические свойства и структуру расплавов полимеров при их вторичной переработке: Дис: ... док-ра. хим. наук. 02.00.06 / Ирина Анатольевна Кирш. – Москва, 2017.

18. Клинков, А. С. Утилизация и переработка твёрдых бытовых отходов: учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.Г. Однолько, М.В. Соколов, П.В. Макеев, И.В. Шашков // Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», - 2015. – С. 188.

19. Власова, Г. Биоразлагаемые пластики в индустрии / Г. Власова, А. Макаревич// [Электронный ресурс] URL: www.himhelp.ru (дата обращения: 23.05.2020)

20. Рыбкина, С.П. Основные направления в области создания биоразлагаемых термопластов / С.П. Рыбкина, В.А. Пахаренко, Т.С. Шостак, В.В. Пахаренко // Пластические массы. - 2008. - № 10. - С. 47-53.

21. Фомин, В.А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В.А. Фомин, В.В. Гузев // Пластические массы. - 2001. - №2. - С.42.

22. Вильданов, Ф.Ш. Биоразлагаемые полимеры - современное состояние и перспективы использования / Ф.Ш. Вильданов, Ф.Н. Латыпова, П.А. Красуцкий, Р.Р. Чанышев // Башкирский химический журнал. - 2012. - Т. 19. - № 1. - С. 135-139.

23. Гаримова, Ф.Р. Исследование путей получения и свойств, потенциальных биоразлагаемых полимеров на основе полиэтилена / Ф.Р. Гаримова, А.Х. Каримова // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. - С. 121-123.
24. Штейнберг, Е.М. Биоразлагаемый материал на основе полиамида и натурального каучука / Е.М. Штейнберг, Л.А. Зенитова // Молодой ученый. - 2015. - №3. - С. 58-61.
25. Ольхов, А.А. Технологические свойства биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиэтилена и крахмала / А.А. Ольхов, Е.А. Григорьева, А.В. Хватов, А.А. Попов, Х.С. Абзальдинов // Вестник Технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 16. - С. 105-110.
26. Усачев, И.С. Исследование структуры и биоразрушаемости полимерных композиций с использованием модифицированного крахмала / И.С. Усачев, Д.А. Соломин, Д.Н. Лукин // Международная научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов отделения сельскохозяйственных наук Российской академии наук. - 2016. - № 1. - С. 393-398.
27. Готлиб, Е.М. Пути создания биоразлагаемых полимерных материалов и их получение на основе пластифицированных диацетатов целлюлозы / Е.М. Готлиб, К.В. Голованова, А.А. Селехова // М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. Казань: КНИТУ, - 2011. – 132 с.
28. Шибряева, Л.С. Разработка биоразлагаемых материалов для сельскохозяйственных технологий / Л.С. Шибряева, М.В. Подзорова, А.А. Попов // Биохимическая физика: сборник труды XV ежегодной международной молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗы. ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН. - 2016. - С. 114-117.
29. Рожкова, О.Д. Анализ основных свойств полимерных пленочных материалов для упаковывания изделий / О.Д. Рожкова // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. - 2020. - № 3. - С. 402-407.
30. Кондратов, А.П. Макроструктура анизотропных полимерных пленок с «памятью формы» / А.П. Кондратов, Е.П. Черкасов, А.Н. Утехин // Известия

Тулского государственного университета. Технические науки. - 2020. - № 5. - С. 513-523.

31. Чурсин, В.И. Структурирование биополимерных композиций и пленок на их основе / В.И. Чурсин // Пластические массы. - 2019. - № 11-12. - С. 38-42.

32. Ухарцева, И.Ю. Полимерные упаковочные материалы для пищевой промышленности: классификация, функции и требования (обзор) / И.Ю. Ухарцева, Е.А. Цветкова, В.А. Гольдаде // Пластические массы. - 2019. - № 9-10. - С. 56-64.

33. Кузин, И.А. Анализ рынка вторичного полимерного сырья / И.А. Кузин, А.Н. Васильев, В.В. Меньшиков // Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - Т. 31. - № 15 (196). - С. 54-55.

34. Кадырова, А.Т. Обзор современного рынка биоразлагаемых полимерных материалов / А.Т. Кадырова, Р.З. Хайруллин // Научный альманах. - 2017. - № 3-3 (29). - С. 394-397.

35. Биоразлагаемые полимеры - новый класс полимерных аналогов. Все о пленках. Отраслевой сервер Unipack.ru, - 2012. - С. 41-45

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

37. Харькова, Е.М. Исследование структуры и способности к окислительному разложению полимер-полимерных композиций на основе крахмала и полиэтилена, полученных методом полимеризационного наполнения / Е.М. Харькова, Д.И. Менделеев, М.А. Гусева, Б.Ф. Шклярчук, В.А. Герасин, Е.М. Антипов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 2017. - Т. 59. - № 5. - С. 393-401.

38. Shahlari, Mahin. Biodegradable Polymer /Clay Nanocomposites Based on Poly (Butylene Adipate-co-Terephthalate) and Poly (Lactic Acid) // American Institute of Chemical Engineers. November 2008. hdl:10355/32635.

39. Буряк, В.П. Биополимеры - наше будущее / В.П. Буряк // Полимерные материалы. - 2012. - № 8. - С. 8-12.

40. Роговина, С.З. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полилактида и целлюлозы / С.З. Роговина, К.В. Алексанян, А.А. Косарев, Н.Е. Иванушкина, Э.В. Прут, А.А. Берлин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. - 2016. - Т. 58. - № 1. - С. 43-52.

41. Жорина, Л.А. Биоразлагаемые композиции на основе полиэфиров поли-(3-гидроксibuтирата) и полилактида, получаемых из растительного сырья / Л.А. Жорина, С.З. Роговина, Э.В. Прут, О.П. Кузнецова, А.В. Грачев, Н.Е. Иванушкина, А.Л. Иорданский, А.А. Берлин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2020. - Т. 62. - № 4. - С. 263-270.

42. Воронцов, Н.В. Особенности фото- и термоокисления композитов на основе композитов полипропилена и полиамида / Н.В. Воронцов, А.Л. Марголин, А.А. Попов, Т.В. Монахова // В книге: Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IX Международная конференция Российского химического общества имени Д. И. Менделеева, посвященная 150-летию Российского химического общества имени Д. И. Менделеева: тезисы докладов. - 2018. - С. 90-91.

43. Тертышная, Ю.В. Биоразлагаемые нетканые материалы из поли-3-гидроксibuтирата и полилактида / Ю.В. Тертышная, Н.С. Левина, Л.С. Шибряева, А.А. Попов // В книге: четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». - 2018. - С. 188-191.

44. Шляхтин, А.В. Влияние среды на реакционную способность мономеров в синтезе полилактидов и сополимеров акрилонитрила: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.03, 02.00.06. – Москва, 2014. С. 23-35.

45. Зуйкова, О.Ю. Аналитический контроль стадии деполимеризации полимолочной кислоты / О.Ю. Зуйкова // Перспективы развития фундаментальных наук: материалы XIII Международной конференции студентов, аспирантов и

молодых ученых: в 7 т. Томск, 26–29 апреля 2016 г. Томск: ТПУ. - 2016. - Т. 2. - С. 172-174.

46. Говядин, И.К. Исследование свойств древесно-полимерного композита на основе PLA / И.К. Говядин, А.Н. Чубинский // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. - 2020. - № 2 (374). - С. 129-145.

47. Симонов-Емельянов, И.Д. Расчет составов дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с различными типами решеток и параметрами структур / И.Д. Симонов-Емельянов // Пластические массы. - 2020. - № 1-2. - С. 4-7.

48. Ольхов, А.А. Биопластики на основе термопластов / А.А. Ольхов, А.Л. Иорданский // Энциклопедия инженера-химика. - 2014. - № 12. - С. 17-23.

49. Danilchuk, T.N. and Ganina V.I. Prospects of using extremely low doses of physical factors impact in food biotechnology / T.N. Danilchuk, V.I. Ganina // Foods and Raw Materials. - 2018. - vol. 6. - no. 2. - P. 305-313.

50. Бычук, М.А. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксибутирата и поли-ε-капролактона: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / Бычук Мария Александровна. – Москва, 2016. С. 18-24.

51. Кадырова, А.Т. Обзор современного рынка биоразлагаемых полимерных материалов / А.Т. Кадырова, Р.З. Хайруллин // Научный альманах. - 2017. - № 3-3(29). - С. 394-397.

52. Подденежный, Е.Н. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала (обзор) / Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, А.А. Алексеенко, Н.Е. Дробышевская, О.В. Урецкая // Пестник гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. - 2015. - №2 (61). - С. 31-41.

53. Бычук М.А. Получение и свойства полимерных пленок на основе поли-3-гидроксибутирата и поли-ε-капролактона: Дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / Бычук Мария Александровна. – Москва, 2016.

54. Кирш, И.А. Исследование влияние ультразвука на реологические свойства полимеров различной химической природы для создания нового способа

повторной переработки полимерных композиций / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Г.Е. Заиков // Вестник казанского технологического университета. - 2015. - Т.18. - Вып.4. - С.182-186.

55. Кринари, Е.В. Дизайн упаковки с использованием полимерных материалов / Е.В. Кринари // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - Т. 17. - Вып. 1. - С. 175-177.

56. Гарифуллина, Л.И. Биоразложение полимерных пленочных материалов (обзор) / Л.И. Гарифуллина, Н.И. Ли, Р.М. Гарипов, А.К. Миннахметова // Вестник Технологического университета. - 2019. - Т. 22. - № 1. - С. 47-53.

57. Крутько, Э.Т. Технология биоразлагаемых полимерных материалов: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 02 04 «Технология пластических масс» / Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук, А.И. Глоба // Минск : БГТУ, - 2014. - 105 с.

58. Feuilleley, P. et al. Degradation of Polyethylene Designed for Agricultural Purposes. Journal of polymers and Enronment. - 2005. - № 13. - P. 349-355.

59. Варьян, И.А. Модификация полиэтилена низкой плотности и сополимера этилена с винилацетатом добавками натурального каучука / И.А. Варьян, Е.Е. Масталыгина, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // Новые материалы. Сборник материалов. - 2016. - С. 65.

60. Тешаева, М.Ш.К. Добавки для получения полимерных материалов и их переработки / М.Ш.К. Тешаева, А.О. Жураев, С.Ш. Исмагов, З.М.К. Камолова // Вопросы науки и образования. - 2018. - № 1 (13). - С. 18-20.

61. Дудочкина, Е.А. Влияние концентрации и способа ввода модифицирующих добавок на структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций / Е.А. Дудочкина, Д.И. Лямкин, Г.Ф. Рудаков, А.Н. Жемерикин, П.А. Черкашин // Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - Т. 31. - № 13 (194). - С. 94-95.

62. Ольхов, А.А. Структура и свойства биополимерных волокнистых материалов полигидроксibuтират-металлокомплексы порфирина / А.А. Ольхов,

П.М. Тюбаева, Ю.Н. Зернова, А.С. Курносков, С.Г. Карпова, А.Л. Иорданский // Российский химический журнал. - 2019. - Т. 63. - № 2. - С. 17-25.

63. Бахаева, А. Н. Оксо-биоразлагаемые полимеры как материал для создания современной упаковки / А.Н. Бахаева, С.К. Ивановский // Молодой ученый. - 2015. - №5. - С. 122-124.

64. Бахаева, А.Н. Обзор оксо-биоразлагаемых добавок используемых для утилизации упаковочных материалов / А.Н. Бахаева, С.К. Ивановский // Молодой ученый. - 2015. - №10. - С. 156-158.

65. Дербишер, Е.В. Применение вычислительных методов для создания и выбора полимерных композиций с заданными свойствами / Е.В. Дербишер, В.Е. Дербишер // Математическая физика и компьютерное моделирование. - 2019. - Т. 22. - № 1. - С. 35-53.

66. Ананьев, В.В. Модификация полимерных отходов для создания биоразлагаемых полимерных материалов / В.В. Ананьев, И.А. Кирш, Ю.А. Филинская, М.И. Губанова, Е.П. Чуткина, В.В. Колпакова, Г.Н. Панкратов, А.М. Гаврилов, З.Г. Скобельская // Пластические массы. - 2008. - № 3. - С. 50-53.

67. Казьмина, Н.А. Разработка композиционных термопластичных материалов на основе крахмалсодержащего сырья: Дис: ... канд. техн. наук: 05.17.06/ Казьмина Наталия Анатольевна. – Москва, 2002.

68. Полимерные нанокompозиты / ред. М. Ю-Винг, Ю. Жонг-Женг ; пер. А.Е. Грахов. – Москва : РИЦ Техносфера, - 2011. – 688 с. – (Мир материалов и технологий). – Режим доступа: по подписке. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=115690> (дата обращения: 27.04.2020). – ISBN 978-5-94836-203-8. – Текст : электронный.

69. Казанцев, В.Д. Исследование полиэтилена низкого давления с биоразлагаемой добавкой / В.Д. Казанцев, Л.Н. Терскова // Юный ученый. - 2015. - №3. - С. 125-127.

70. Алексанян, К.В. Создание биоразлагаемых композиционных материалов для производства упаковки изделий краткосрочного назначения / К.В.

Алексамян // Осенний финал «У.М.Н.И.К» РАН. Сборник тезисов. Москва. - 2014. - С. 34.

71. Скрыбин, Г.А. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение / Г.А. Скрыбин // М.: Наука. - 2002. - С. 12-24.

72. Касьянов, Г.И. Современные способы получения и применения биополимера хитозана / Г.И. Касьянов, Е.Г. Кубенко // Наука. Техника. Технологии. - 2016. - №4. - С. 91-103.

73. Шибряева, Л.С. Особенности структуры кристаллических областей биodeградируемых композиций поли-3-гидроксibuтирата с хитозаном / Л.С. Шибряева, О.В. Шаталова, А.В. Кривандин, Ю.В. Тертышная, Ю.В. Соловова // Журнал прикладной химии. - 2017. - Т. 90. - № 9. - С. 1187-1198.

74. Маслова, М.В. Разработка биodeградируемых матриц на основе гидрогелей хитозана и гиалуроновой кислоты / М.В. Маслова // Проектная культура и качество жизни. - 2018. - № 10. - С. 67-77.

75. Иорданский, А.Л. Биоразлагаемые магнитоанизотропные композиты на основе поли(3-гидроксibuтирата) и хитозана для контролируемого высвобождения лекарственных веществ / А.Л. Иорданский, А.В. Бычкова, О.Н. Сорокина, А.Л. Коварский, Р.Ю. Косенко, В.С. Маркин, К.З. Гумаргалиева, С.З. Роговина, А.А. Берлин // Доклады Академии наук. - 2014. - Т. 457. - № 1. - С. 61.

76. Прут, Э.В. Новые полимерные композиты на основе кератина и полиэтилена / Э.В. Прут, Р.С. Смыковская, О.П. Кузнецова, Ю.И. Дерябина, В.Г. Волик, А.А. Берлин // Доклады Академии наук. - 2017. - Т. 473. - № 3. - С. 317-319.

77. Просеков, А.Ю. Технология получения биоразлагаемых полимерных материалов для пищевой промышленности / А.Ю. Просеков // Международная научно-практическая конференция, посвященная памяти Василия Матвеевича Горбатова. - 2017. - № 1. - С. 270-273.

78. Кадыров, Ш.Т. Оценка возможности использования добавок натурального каучука для получения биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов / Ш.Т. Кадыров, Р.З. Хайруллин // Научный альманах. - 2017. - № 3-3 (29). - С. 398-401.

79. Асякина, Л.К. Исследование устойчивости к внешним воздействиям биоразлагаемых полимерных материалов / Л.К. Асякина, Л.С. Дышлюк, О.О. Бабич // Современные научные исследования и разработки. - 2017. - № 5 (13). - С. 36-37.

80. Масталыгина, Е.Е. Факторы, определяющие биоразлагаемость композиций на основе полиолефиновых целлюлозосодержащих наполнителей / Е.Е. Масталыгина, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // Перспективные материалы. - 2015. - № 9. - С. 39-52.

81. Литвяк, В.В. Перспективы производства современных упаковочных материалов с применением биоразлагаемых полимерных композиций / В.В. Литвяк // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. - 2019. - № 2. - С. 84-94.

82. Кирш, И.А. Модификация вторичного полиэтилентерефталата кремнийорганическими соединениями для производства нитей / И.А. Кирш, М.Г. Балыхин, Ю.В. Бабин, О.А. Банникова, О.В. Безнаева, В.А. Романова // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. - 2018. - № 5 (377). - С. 95-99.

83. Чалых, Т.И. Регулирование физико-механических свойств вторичного полиэтилентерефталата путем химической и физической модификации / Т.И. Чалых, И.А. Кирш, В.В. Ананьев, Г.Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т.18. - Вып. 7. - С.79-82.

84. Кирш, И.А. Модификация вторичного полиэтилентерефталата кремнийорганическими соединениями для производства нитей / И.А. Кирш, М.Г. Балыхин, Ю.В. Бабин, Б.О.А. Банникова, О.В. Безнаева, В.А. Романова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2018. - № 5. - С. 95-99.

85. Суворова, А.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А.И. Суворова, И.С. Тюкова // Успехи химии. - 2000. - С. 495-502.

86. Трегубов, Н.Н. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н.Н. Трегубов, Е.Я. Жарова, А.И. Жушман, Е.К. Сидорова // под. ред. Трегубова Н.Н. - М.: Легкая промышленность. - 1981. - 472 с.

87. Кулезнев, В.Н. Смеси полимеров / В.Н. Кулезнев. - М.:Химия, 1980. - 304с.
88. Липатов, Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С. Липатов. - Киев: Наукова Думка, 1980. - 456с.
89. Fritz, H. Der Einsatz von Stärke bei der Modifizierung syntetischer Kunststoffe / H. Fritz, W. Widmann // Starch/Sterke. - 1993. - v. 45.-№ 9.- S. 314-322
90. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Справочное пособие под ред. В. Каца и Д.В. Милавски. - М.: Химия, 1981. - 736с.
91. Антоненко, О.И. Термодинамика взаимодействия в наполненных бинарных смесях полимеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 01.04.19 / О.И. Антоненко. - Киев, 1991. - 22 с.
92. Краус, С.В. Гранулирование крахмалопродуктов и реологические характеристики гранулятов / С.В. Краус, А.Л. Пешехонова, О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова // Хранение и переработка сельхозсырья. - 1997. - №7. - С.34-37
93. Мастальгина, Е.Е. Модификация изотактического полипропилена добавками полиэтилена низкой плотности и порошковой целлюлозы / Е.Е. Мастальгина, О.В. Шаталова, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов, А.В. Кривандин // Материаловедение. – 2015. - №7. – С.34-42
94. Ананьев, В.В. Отходы пищевой промышленности – перспективное сырье для биоразлагаемых упаковочных композиций / В.В. Ананьев, И.А. Кирш, В.В. Колпакова, Г.Н. Панкратов., А.М. Гаврилов. З.Г. Скобельская. А.А. Чевокин. Н.Д. Лукин, В.Г. Костенко, В.А. Шуляк, М.А. Киркор, А.В. Евдокимов, А.Г. Смусенок // Пищевая промышленность. – 2008. - № 6. - С.16-19
95. Чуткина, Е.П. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе отходов АПК / Е.П. Чуткина, И.А. Кирш // Пластические массы. - №5. – 2010. - С.45-48
96. Суворова, А. И. Биоразлагаемые системы: термодинамика, реологические свойства и биокоррозия / А. И. Суворова, И. С. Тюкова //Высокомолекулярные соединения. Серия А, Серия Б. – 2008. – Т. 50. – №. 7. – С. 1162-1171

97. Ананьев, В.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учебное пособие/ В.В. Ананьев, М.И. Губанова, И.А. Кирш, Г.В. Семенов, Г.К. Хмелевский. – М.: МГУПБ, 2006. – 110 с.
98. Власов, С. В. Биоразлагаемые полимерные материалы / С. В. Власов, А. А. Ольхов //Полимерные материалы. – 2006. – №. 7. – С. 23-26
99. Шериева, М. Л. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала / М. Л. Шериева, Г. Б. Шустов, Р. А. Шетов //Пластические массы. – 2004. – №. 10. – С. 29-31
100. Маркин, В.С. Контроль состава новых полимерных композиций на основе натурального каучука и бактериального поли(3-гидроксibuтирата). Метод ИК-спектроскопии/ В.С. Маркин, А.П. Иорданский, Л.Р. Люсова, Е.Э. Потапов // Каучук и резина. – 2006. - №4. – С.17-19
101. Ольхов, А.А. Технологические свойства биодеструктируемых материалов на основе диацетата целлюлозы и соевой муки / А.А. Ольхов, А.В. Хватов, А.А. Попов, Г.Е. Заиков, Х.С. Абзальдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т.19. - №1. – С.75-79
102. Полимерная композиция для получения биodeградируемых формованных изделий: пат. 2096379 Italia; заявл. 05.04.92; опубл. 10.11.97, Бюл. №23. 5с.
103. Способ получения термопластических композиций на основе пластифицированного крахмала и полученные композиции: пат. 2524382 Рос. Федерация. № 2010136737/05; заявл. 29.01.2009; опубл. 10.03.2012, Бюл. №7. 26с.
104. Биоразлагаемые многофазные композиции на основе крахмала: пат. 2476465 Рос. Федерация. № 2009114686/05; заявл. 26.09.2007; опубл. 10.11.2010, Бюл. №31. 13с.
105. Способ получения термопластических композиций, основанных на пластифицированном крахмале и полученные композиции: пат. 2523310 Рос. Федерация. № 2010136736/05; заявл. 29.01.2009; опубл. 20.07.2014, Бюл. №20. 29с.

106. Биологически разрушаемая термопластичная композиция на основе крахмала: пат. 2180670 Рос. Федерация. № 2000100058/04; заявл. 06.01.2000; опубл. 20.03.2002, Бюл. №3. 6с.

107. Биологически разрушаемая термопластичная композиция на основе природных полимеров: пат. 2174132 Рос. Федерация. № 2000116003/04; заявл. 23.06.2000; опубл. 27.09.2001, Бюл. №7. 6с.

108. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кирилович, Ю.Е. Носовский. - М.: Химия, 1982. - 198с.

109. Кирш, И.А. Модификация свойств биodeградируемых полимерных композиций при воздействии ультразвука на их расплавы / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Г.Е. Заиков // Вестник Казанского научно-исследовательского технологического университета. – 2015. - т.9. - вып.4. - С.74-77

110. Биологически разрушаемая термопластичная композиция с использованием отходов кондитерской промышленности: пат. 2349612 Рос Федерация. № 2007141897/04; заявл. 14.11.2007; опубл. 20.03.2009, Бюл. № 8. 5с.

111. Биологически разрушаемая термопластичная композиция: пат. 2363711 Рос Федерация. № 2008107138/04; заявл. 28.02.2008; опубл. 10.02.2009, Бюл. № 22. 6с.

112. Полимерная композиция для получения биodeградируемых формованных изделий из расплава: пат. 2408621 Рос Федерация. № 2008138385/05; заявл. 26.09.2008; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 10. 6с.

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

114. Хуснуллин, А.Г. Влияние степени биодеструкции на перерабатываемость композиций на основе вторичного полипропилена и лужги

подсолнечника / А.Г. Хуснуллин, М.В. Базунова, А.А. Базунова, Е.И. Кулиш, В.П. Захаров // Вестник Башкирского университета. - 2019. - Т. 24. - № 2. - С. 345-350.

115. Магомедов, Г.О. Микробиологическая безопасность порошка из какаоветлы для использования в кондитерских изделиях повышенной пищевой ценности / Г.О. Магомедов, И.В. Плотникова, Н.П. Зацепилина, А.В. Кривошеева // ТППП АПК. 2016. №3 (11). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/mikrobiologicheskaya-bezopasnost-poroshka-iz-kakaovelly-dlya-ispolzovaniya-v-konditerskih-izdeliyah-povyshennoy-pischevoy-tsennosti> (дата обращения: 20.05.2020).

116. Сабетова, А.А. Направления использования вторичных отходов свеклосахарного производства / А.А. Сабетова, М.В. Девина // ТППП АПК. 2017. №5 (19). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/napravleniya-ispolzovaniya-vtorichnyh-otodov-sveklosaharnogo-proizvodstva> (дата обращения: 20.05.2020).

117. Минкин, В.А. Совершенствование процессов использования побочных продуктов уборки и переработки корнеплодов сахарной свеклы: Дис. ... канд. техн. наук: 05.20.01 / Минкин Владимир Александрович. – Тамбов, 2013.

118. Дремичева, Е.С. Использование отходов сельского хозяйства для очистки сточных вод промышленных предприятий / Е.С. Дремичева // Экология и промышленность России. - 2019. - Т. 23. - №4. - С. 16-19.

119. Гребенкина, А.В. Перспективные направления утилизации рисовой лузги / А.В. Гребенкина, Н.В. Шишова, Т.А. Литвинова, Т.П. Косулина // Научные труды КубГТУ. - 2017. - № 7. - С. 177-184.

120. Хамад Сааде, Исмаил. Регулирование структуры полиэтилена с целью улучшения стабильности его свойств в процессе эксплуатации: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Хамад Сааде Исмаил. – Москва, 1984.

121. Басов, Н.И. Новые вида пластмасс и области их применения / Н.И. Басов, И.И. Фелипчук, В.К. Скуратов. - Москва: [б. и.], 1963. - 37 с.

122. Барамбойм, Н.К. Механохимия полимеров. / Под. ред. Н.К. Барамбойм. - М.: Химия, - 1978. - 364 с.

123. Басов, Н.И. Техника переработки пластмасс / Под. ред. Н.И. Басова, В. Броя. - М.: Химия, - 1985. - 527с.
124. Ухарцева, И.Ю. Методы контроля свойств полимерных упаковочных материалов для пищевых продуктов (обзор) / И.Ю. Ухарцева, Е.А. Цветкова, В.А. Гольдаде // Пластические массы. - 2020. - № 1-2. - С. 48-56.
125. Кирш, И.А. Установление зависимости влияния ультразвука на расплавы ПКМ и их функционально-технологические характеристики / И.А. Кирш, Ю.В. Бабин, В.В. Ананьев, И.С. Тверитникова, В.А. Романова, О.А. Банникова, О.В. Безнаева // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. - 2019. - № 2 (380). - С. 85-90.
126. Кирш, И.А. Изучение влияния ультразвуковой обработки на реологические свойства полимеров при их многократной переработке / И.А. Кирш, Т.И. Чалых, В.В. Ананьев, Д.А. Согрина, Д.А. Помогова // Пластические массы. - 2014. - № 11-12. - С.45-48.
127. Басов, Н.И. Виброформование полимеров / Н.И. Басов, С.А. Любартович, В.А. Любартович. - Л.: Химия, - 1979. - 174 с.
128. Волков, С.В. Сварка пластмасс ультразвуком / С.В. Волков, Б.Я. Черняк. - М.: Химия, - 1986. - 282 с.
129. Гладких, П.А. Борьба с вибрациями и шумом в машиностроении / П.А. Гладких. - Москва: Машиностроение, - 1966. - 100 с.
130. Ефремов, Н.Ф. Тара и её производство : учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 261201.65 - «Технология и дизайн упаковочного производства» / Н.Ф. Ефремов ; М-во образования и науки Российской Федерации, Федеральное агентство по образованию, Московский гос. ун-т печати. - Москва: Московский гос. ун-т печати. - 2009.
131. Кирш, И.А. Ультразвуковая обработка расплавов полимеров различной химической природы / И.А. Кирш, Т.И. Чалых // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2015. - № 3. - С. 65-69.

132. Beznaeva, O. Surface structure of electret polymeric materials in different process conditions by corona discharge / O. Beznaeva, I. Kirsh, O. Bannikova // Amazonia Investiga. - 2018. - Vol. 14. - №4. - P. 31-38.

133. Помогова, Д.А. Влияние ультразвукового воздействия на структуру и свойства полиолефиновых смесей: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Помогова Дарья Александровна. – Москва, 2019.

134. Хмелев, В.Н. Влияние ультразвукового кавитационного воздействия на характеристики полимерных композиционных материалов / В.Н. Хмелев, Р.Н. Голых, А.В. Шалунов, Р.А. Лопатин, В.Д. Минаков, К.Е. Сырников, П.В. Петреков, Д.В. Генне // Научно-технический вестник Поволжья. - 2018. - № 8. - С. 62-64.

135. Кирш, И.А. Изучение свойств полиолефиновых композиций при воздействии ультразвука на их расплавы / И.А. Кирш, Д.А. Помогова, А.Е. Чалых, И.С. Тверитникова // Пластические массы. - 2018. - № 5-6. - С. 5-8.

136. Каблов, В.Ф. Исследование свойств биоразлагаемых полимерных композиций на основе полиэтилена / В.Ф. Каблов, И.Н. Хлобжева, Ю.С. Щербатых // Известия Волгоградского государственного технического университета. - 2020. - № 5 (240). - С. 93-98.

137. Хуснуллин, А.Г. Изучение перерабатываемости композиций на основе первичных и вторичных полипропилена и полиэтилена и лузги подсолнечника / А.Г. Хуснуллин, М.В. Базунова, Р.Ю. Лаздин, Е.И. Кулиш, В.П. Захаров // Вестник Башкирского университета. - 2019. - Т. 24. - № 2. - С. 311-317.

138. Дудочкина, Е.А. Исследование возможности использования смесей модифицирующих добавок для улучшения технологических и механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых композиций / Е.А. Дудочкина, Д.И. Лямкин, Г.Ф. Рудаков, А.Н. Жемерикин, П.А. Черкашин // Успехи в химии и химической технологии. - 2017. - Т. 31. - № 13 (194). - С. 92-93.

139. Григорьева, Е.А. Биодеструктурируемые материалы на основе вспененного полиэтилена / Е.А. Григорьева, А.А. Попов, А.А. Ольхов, А.В. Хватов, Н.Н. Колесникова // Биохимическая физика. труды XV ежегодной международной

молодежной конференции ИБХФ РАН-ВУЗы: сборник ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН. - 2016. - С. 44-46.

140. Григорьева, Е.А. Биоразлагаемые материалы на основе газонаполненного полиэтилена низкой плотности / Е.А. Григорьева, А.В. Хватов, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов, А.А. Ольхов // Проблемы идентификации, качества и конкурентоспособности потребительских товаров. сборник статей IV Международной конференции в области товароведения и экспертизы товаров: сборник Юго-Западный государственный университет. - 2015. - С. 122-128.

141. Румянцев, А.Н. Полимерные композиционные материалы и их применение на практике / А.Н. Румянцев, В.Н. Филиппов // Вестник Псковского государственного университета. Серия: Естественные и физико-математические науки. - 2019. - № 14. - С. 116-121.

142. Псарев, Д.Н. Способы получения полимерных композиционных материалов / Д.Н. Псарев, В.В. Зайцев // Наука и Образование. - 2019. - № 4. - С. 273.

143. Сербин, С.А. Изучение физико-механических свойств полимерных композиционных материалов, полученных на основе вторичных полиолефинов / С.А. Сербин, Я.А. Тиманцев, К.А. Яковлева, Н.В. Костромина, В.Н. Ивашкина // Успехи в химии и химической технологии. - 2018. - Т. 32. - № 6 (202). - С. 153-155.

144. Колосова, А.С. Современные методы получения полимерных композиционных материалов и изделий из них / А.С. Колосова, М.К. Сокольская, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2018. - № 8. - С. 123-129.

145. Колосова, А.С. Современные полимерные композиционные материалы и их применение / А.С. Колосова, М.К. Сокольская, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2018. - № 5-1. - С. 245-256.

146. Петрова, А.П. Методы испытаний и исследований термореактивных связующих для полимерных композиционных материалов (обзор) / А.П. Петрова,

Р.Р. Мухаметов, М.В. Шишимиров, Б.Ф. Павлюк, И.В. Старостина // Труды ВИАМ. - 2018. - № 12 (72). - С. 62-70.

147. Делюкин, Н.Ю. Перспективы применения полимерных композиционных материалов / Н.Ю. Делюкин // Colloquium-journal. - 2018. - № 12-6 (23). - С. 10-11.

148. Жураев, А.О. Получение композиционных полимерных материалов для сухих пищевых продуктов / А.О. Жураев, С.Ш. Исматов, М.Ш.К. Тешаева // Вопросы науки и образования. - 2018. - № 1 (13). - С. 8-9.

149. Мустафаева, Р.Э. Технологические аспекты получения и исследования высокопрочных полимерных композиционных материалов / Р.Э. Мустафаева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2017. - Т. 60. - № 10. - С. 82-86.

150. Сокольская, М.К. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов / М.К. Сокольская, А.С. Колосова, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов // Фундаментальные исследования. - 2017. - № 10-2. - С. 290-295.

151. Колосова, А.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / М.К. Сокольская, А.С. Колосова, И.А. Виткалова, А.С. Торлова, Е.С. Пикалов // Фундаментальные исследования. - 2017. - № 10-3. - С. 459-465.

152. Ключникова, Н.В. Полимерный композиционный материал на основе модифицированного полиимида / Н.В. Ключникова, С.А. Гордеев, М.Д. Гордиенко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. - 2017. - № 12. - С. 126-129.

153. Белик, Е.С. Оценка эффективности биодеградациии полимерных композиционных материалов / Е.С. Белик, Л.В. Рудакова, Ю.В. Куликова, М.В. Бурмистрова, Н.Н. Слюсарь // Вестник Нижневартковского государственного университета. - 2017. - № 4. - С. 111-118.

154. Комарова, Н.Г. Композиционные материалы на основе вторичного полимерного сырья / Н.Г. Комарова // Аллея науки. - 2017. - Т. 2. - № 16. - С. 209-212.

155. Попов, А.А. Биоразлагаемые композиционные полимерные материалы / А.А. Попов // Биотехнология: состояние и перспективы развития: сборник материалы IX международного конгресса. - 2017. - С. 50-51.

156. Колчина, О.Е. Обзор методов переработки отходов полимерных материалов / О.Е. Колчина // Образование и наука в современном мире. Инновации. - 2019. - № 2 (21). - С. 220-224.

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

158. Мжачих, И.Е. Разработка модифицированных композиций на основе вторичного полистирола / И.Е. Мжачих, Д.Р. Орозбекова, П.Н. Шель, В.М. Аристов, П.М. Путилина // Успехи в химии и химической технологии. - 2018. - Т. 32. - № 6 (202). - С. 89-91.

159. Пантюхов, П.В. Термоокислительная деструкция биоразлагаемых полимерных материалов / П.В. Пантюхов, А.К. Зыкова, Е.Е. Масталыгина, В.В. Ананьев, А.А. Попов // Плехановский научный бюллетень. - 2018. - № 1 (13). - С. 71-75.

160. Мехоношина, А.В. Исследование способности полимерных композитных материалов к биодеструкции / А.В. Мехоношина, Э.Х. Сакаева // Химия. Экология. Урбанистика. - 2018. - Т. 2018. - С. 211-215.

161. Сакаева, Э.Х. Исследование биодеструкции отходов полимерных материалов / Э.Х. Сакаева, А.В. Мехоношина // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. - 2017. - № 1. - С. 97-105.

162. Сулова, Т.Н. Микробиологические аспекты деструкции композиций на основе полиэтилена высокой плотности и полисахарида амилозы и

амилопектина / Т.Н. Сулова, Л.Ф. Мухтарова, Г.В. Гилаева, С.О. Шилин, И.И. Салахов // Вестник Технологического университета. - 2016. - Т. 19. - № 4. - С. 142-144.

163. Чуйков, А.М. Исследование процессов деструкции полимерных композитов при механотермическом воздействии / А.М. Чуйков, А.В. Мещеряков, С.С. Чернодуб // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. - 2016. - Т. 2. - № 1 (7). - С. 359-360.

164. Пантюхов, П.В. Термоокислительная деструкция биоразлагаемых полимерных материалов / П.В. Пантюхов, А.К. Зыкова, Е.Е. Масталыгина, В.В. Ананьев, А.А. Попов // Плехановский научный бюллетень. - 2018. - № 1 (13). - С. 71-75.

165. Луканина, Ю.К. Биоконпозиции ПЭНП - добавки, ускоряющие биодеструкцию / Ю.К. Луканина, А.В. Хватов, Н.Н. Колесникова, А.А. Попов // Биотехнология: состояние и перспективы развития: сборник материалы VIII Московского Международного Конгресса. ЗАО «Экспо-биохим-технологии», РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2015. - С. 369-370.

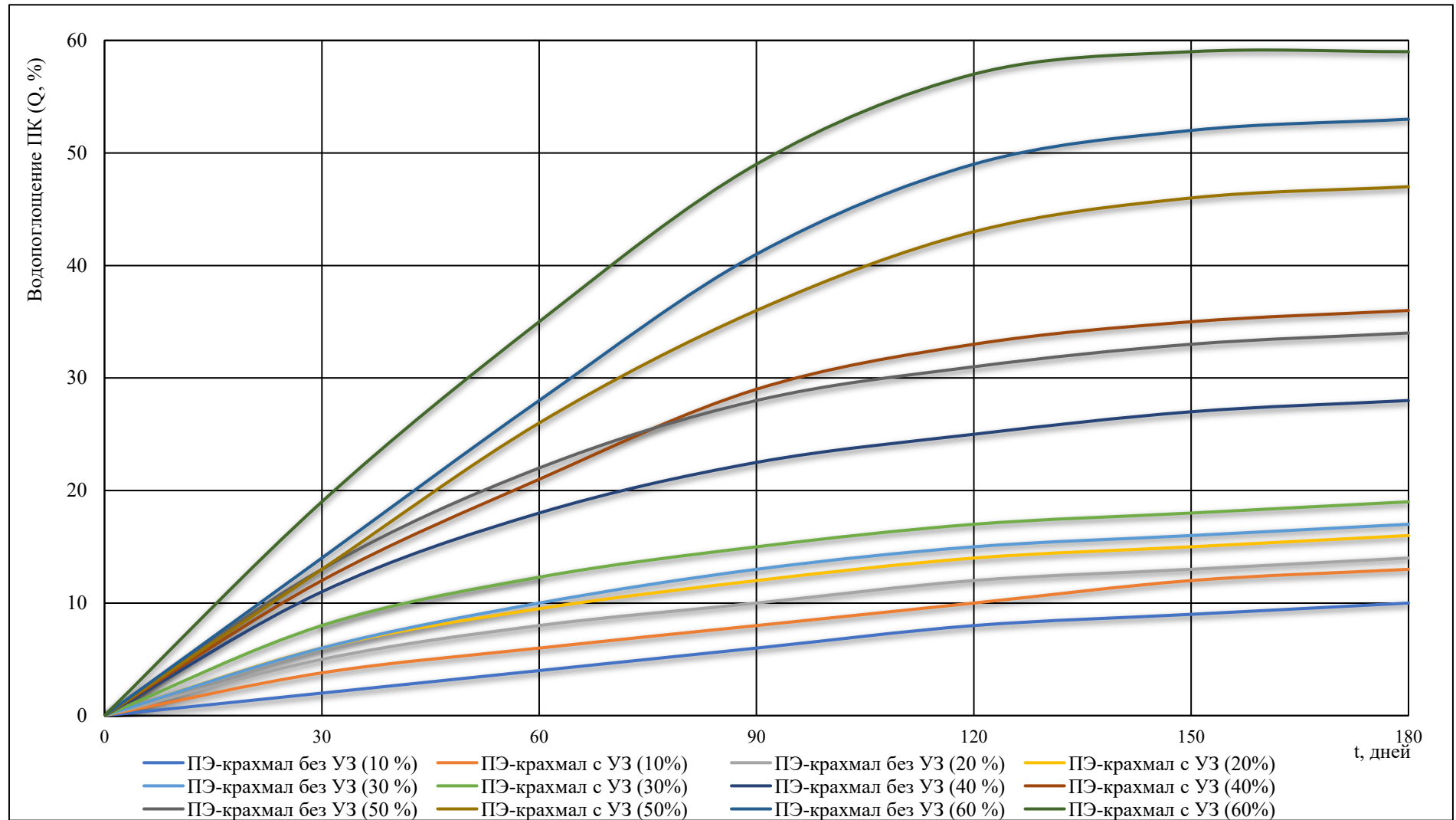
166. 80 міжнародної наукової конференції молодих учених, аспірантів і студентів “Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті”, 10–11 квітня 2014 р. – К.: НУХТ, 2014 р. – Ч.4. – С. 528.

167. Нго Хонг, Нгиа. Комплексная переработка отходов рисового производства с получением материалов для очистки газовых и жидких сред: Дис. ... канд. техн. наук: 03.02.08 / Нго Хонг Нгиа. ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 2020.

168. Банникова, О.А. Влияние технологических параметров процесса экструзионного ламинирования на свойства комбинированного материала «полиэтилен-бумага»: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Банникова Ольга Анатольевна. – Москва, 2012.

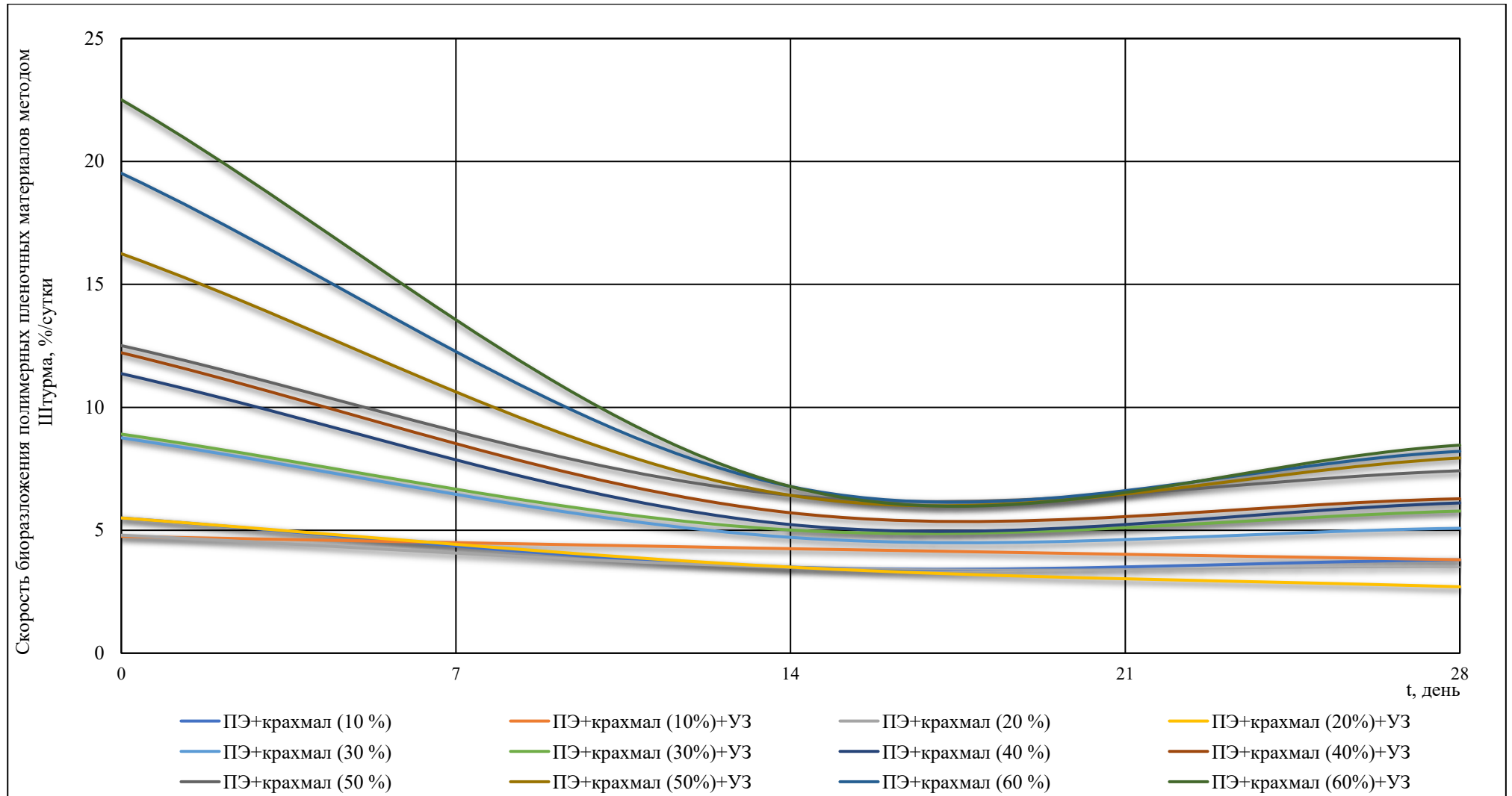
169. Богатова, И.Б. Получение биосинтетических полимерных упаковочных материалов - решение проблемы полимерного мусора / И.Б. Богатова // Вестник волжского университета им. В.Н. Татищева. - 2015. - № 1(23). - С. 95-100.

Приложение 1. Динамика скорости биоразложения ПК методом компостирования.



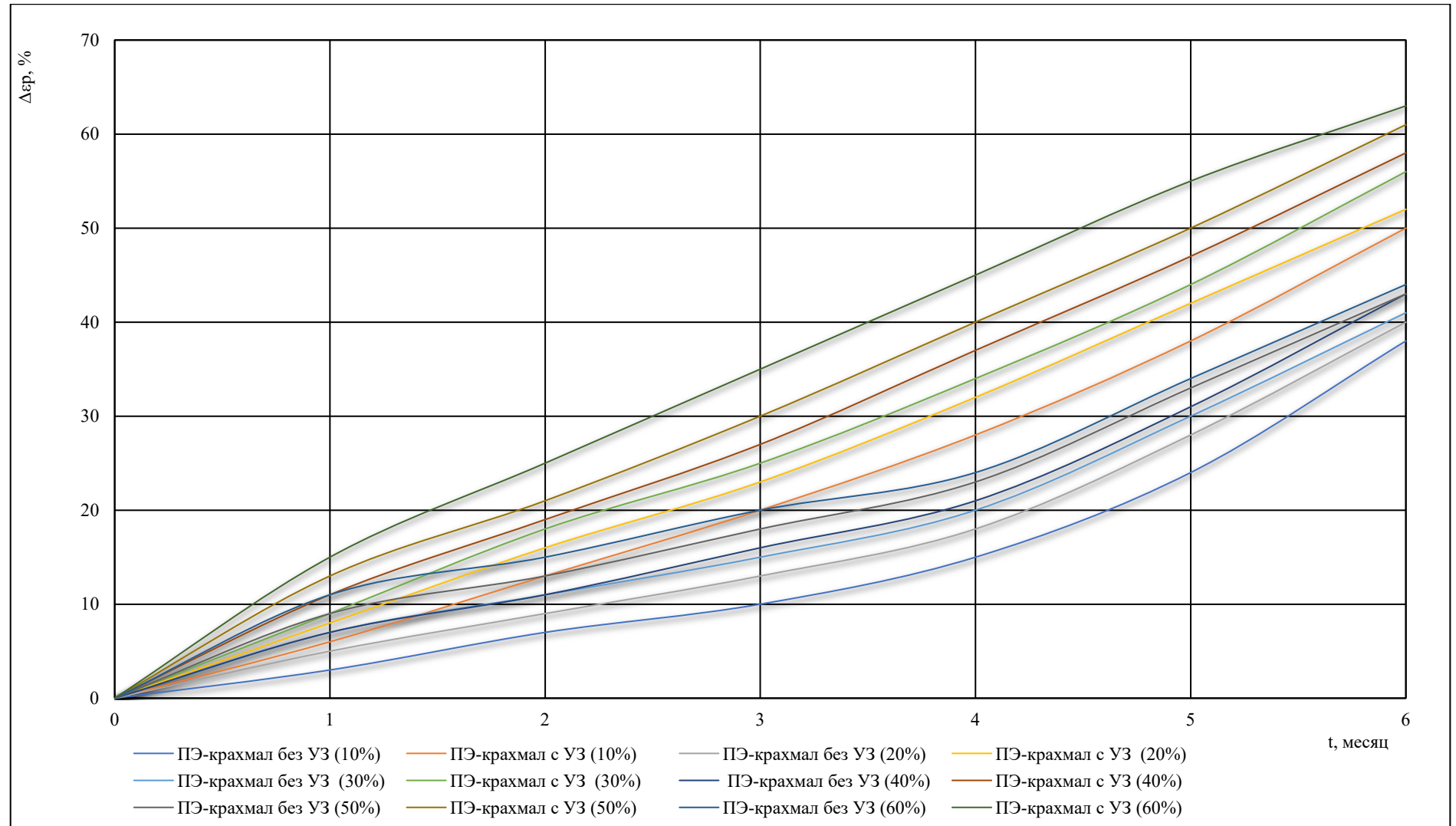
Примечание: погрешность значений не более 5 %.

Приложение 2. Динамика скорости биоразложения ПК методом Штурма.



Примечание: погрешность значений не более 5 %.

Приложение 3. Динамика изменения относительного удлинения при разрыве от времени компостирования



Примечание: погрешность значений не более 5 %.

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Руспласт»

А.А. Сюкрин

«18» марта 2020 г.



АКТ

об изготовлении опытно-промышленных образцов ПКМ УБ

На предприятии ООО «Руспласт» в период с 10 марта по 17 марта 2020г. изготовлены опытно-промышленные образцы полимерных композиций с ускоренным биоразложением (гранулы ПКМ УБ).

1. Гранулы полимерных композиционных материалов с ускоренным биоразложением (далее - Объекты испытаний). Объект испытания – гранулы ПКМ УБ на основе полиэтилена и крахмала (состав ПКМ УБ: термопластичный крахмал 60 % (масс.), ПЭ 39 % (масс.) и процессинговая добавка 1 % (масс.). Состав термопластичного крахмала: кукурузный крахмал 70 % (масс.), водный раствор сорбитола 10 % (масс.), глицерин 20 % (масс.). Состав процессинговой добавки: Ирганокс 1010 – 0,1 % (масс.), Иргифос 168 - 0,4 % (масс.), Динамар – 0,1 % (масс.), стеарат цинка – 0,4 % (масс.)) в количестве 5 партий, полученные в соответствии с ТР № 3 от 03.03.2020 г.

2. Состав объектов испытаний с учетом количества партий:

№ партии	Состав ПКМ УБ, %			Количество образцов, кг
	Полиэтилен высокого давления	Термопластичный крахмал	темостабилизатор Ирганокс 1010	
1	39	60	1	25
2	39	60	1	25
3	39	60	1	25
4	39	60	1	25
5	39	60	1	25

Вывод

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

Руководитель направления товарной группы «Биопластик»
ООО «Руспласт»



Лунев В.В.

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Руспласт»

А.А. Сюкрин

«8» сентября 2020 г.



ПРОТОКОЛ
испытаний опытно-промышленных образцов ПКМ УБ

№ П-1

«8» сентября 2020г.

1. **Объект испытания:** опытно-промышленные образцы гранул ПКМ УБ, полученные по ТР № 3 от 03.03.2020 г. Партия № 1 на ООО «Руспласт» и образцы пленки из гранул ПКМ УБ, полученные по ТР №4 от 03.03.2020 г. Партия № 1 ООО «Метаклей».
2. **Цель испытания:** проверка соответствия объекта испытания Техническим требованиям к опытно-промышленным образцам ТЗ проекта. Испытания проводятся в соответствии с Программой и методиками испытаний опытно-промышленных образцов ПКМ УБ № 02-ПМ от 03.03.2020 г.
3. **Дата начала испытания:** «18» марта 2020 г.
4. **Дата окончания испытания:** «8» сентября 2020 г.
5. **Место проведения испытания:** ФГБОУ ВО «МГУПП» ЦКП «Перспективные упаковочные решения и технологии рециклинга» Лаборатория композитных материалов.
6. **Результаты испытания**

Объект испытания – гранулы и пленка ПКМ УБ на основе полиэтилена и крахмала, полученные по ТР № 3 и 4 от 03.03.2020г. Состав ПКМ УБ: термопластичный крахмал 60 % (масс.), ПЭ 39 % (масс.) и процессинговая добавка 1 % (масс.). Состав термопластичного крахмала: кукурузный крахмал 70 % (масс.), водный раствор сорбитола 10 % (масс.), глицерин 20 % (масс.). Состав процессинговой добавки: Ирганокс 1010 – 0,1 % (масс.), Иргафос 168 - 0,4 % (масс.), Динамар – 0,1 % (масс.), стеарат цинка – 0,4 % (масс.).

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

полиэтилена высокого давления и бетулина (экстракта коры березы)» ЛР №1 от 03.06.2019 г.							
Проверка подготовки объекта испытаний		2.3	4.2	4.2	соответствует		соответствует
Размер гранул	мм	4.3.8	4.3.1	4.3.1	Не более 10		3 соответствует
Показатель текучести расплава	г/10 мин	4.3.1	4.3.2	4.3.2	Не менее 0,01		0,6 соответствует
Толщина пленки	мкм	4.3.8	4.3.1.1	4.3.1.1	не более 100 мкм	±2	50 соответствует
Разрушающее напряжение при растяжении	МПа	4.3.1	4.3.3	4.3.3	Не менее 3		4,2 соответствует
Относительное удлинение при разрыве	%	4.3.1	4.3.4	4.3.4	Не менее 5		73 соответствует
Водопоглощение	%	4.3.1	4.3.5	4.3.5	Не менее 1		4 соответствует
Срок разложения (по ускоренному методу)	год	4.3.1	4.3.6	4.3.6	Не более 5		3,2 соответствует

7. **Замечания и рекомендации:** замечаний нет.

8. Выводы

8.1. Испытания проведены в соответствии Программой и методиками испытаний (опытно-промышленных образцов УБ) № 02-ПМ от 03.03.2020 г. Объект испытания гранулы и пленка ПКМ УБ на основе полиэтилена и крахмала, полученные по ТР № 3 и 4 от 03.03.2020г. Состав ПКМ УБ: термопластичный крахмал 60 % (масс.), ПЭ 39 % (масс.) и процессинговая добавка 1 % (масс.). Состав термопластичного крахмала: кукурузный крахмал 70 % (масс.), водный раствор сорбитола 10 % (масс.), глицерин 20 % (масс.). Состав процессинговой добавки: Ирганокс 1010 – 0,1 % (масс.), Иргафос 168 - 0,4 % (масс.), Динамар – 0,1 % (масс.), стеарат цинка – 0,4 % (масс.) (партия № 1) соответствует требованиям п. 4.3.1 Технических требований к опытно-промышленным образцам ТЗ проекта. Объект испытаний выдержал испытание.

Испытание проводили

Старший научный сотрудник
лаборатории композитных материалов
Ассистент кафедры «Прикладная механика и
инжиниринг технических систем»
Младший научный сотрудник
лаборатории композитных материалов


О.А. Банникова

И.С. Тверитникова

В.А. Романова