

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Васильев Илья Юрьевич

**СОЗДАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
СИНТЕТИЧЕСКИХ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ПРИДАНИЕМ ИМ
СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМОСТИ**

Специальность 2.6.11.

Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, профессор
Владимир Владимирович Ананьев

Москва 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	9
1.1 Применение нативного крахмала для изготовления биоразлагаемых полимерных материалов.....	18
1.2 Технология изготовления биоразлагаемых полимерных материалов и возможности ее модификации ультразвуком.....	30
1.3 Методы исследования способности материалов к биоразложению в условиях окружающей среды.....	35
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
2.1 Объекты исследования.....	41
2.2 Методы исследования.....	42
2.3 Методика получения экспериментальных образцов.....	47
ГЛАВА 3 АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КРАХМАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СПОСОБНОСТИ К БИОРАЗЛОЖЕНИЮ.....	55
3.1 Исследование структуры и свойств термопластичных крахмалов.....	55
3.2 Структура и свойства композиций ПЭНП/термопластичный крахмал.....	76
3.3 Влияние рецептурно-технологических факторов пленочных композитов на биоразложение.....	86
ВЫВОДЫ.....	101
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	104
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	105
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Увеличение объемов производства полимерных материалов одноразового использования сопряжено с проблемой возникновения не контролируемого количества отходов, которые требуют не только отдельного сбора и сортировки, но и научно-обоснованных подходов к их утилизации и переработке. В связи с этим одним из актуальных направлений в области полимерной химии является разработка и создание биоразлагаемых материалов.

В настоящее время существуют разные подходы к приданию полимерным изделиям функции биоразложения, среди которых основными являются применение природных полимеров, а также модификация синтетического крупнотоннажного сырья биоразлагаемыми добавками. При выборе того или иного направления, применительно к его практическому применению, необходимо, прежде всего, исходить из доступности полимерного сырья и модификаторов, а также возможности их переработки на действующих предприятиях отрасли.

Наиболее распространенным классом высокомолекулярных соединений, которые применяются для производства изделий одноразового использования (посуда, упаковочные пленки и др.) являются полиолефины, а самым доступным на Российском рынке модификатором биоразложения – крахмал.

Степень разработанности темы. Проблемами разработки биоразлагаемых полимерных материалов занимались такие отечественные и зарубежные ученые как В.В. Колпакова, Н.Д. Лукин, З.М. Бородина, А.А. Берлин, Е.Е. Масталыгина, А.А. Попов, С.З. Роговина, А.М. Kausar, I. Ahmad, M.H. Eisa и др. В работах авторов изучены структура и свойства, а также способность к биоразложению дисперсно–наполненных систем на основе различных синтетических полимеров и полисахаридов (полиэтилен–крахмал, полипропилен–крахмал, полилактид–крахмал). Практически во всех работах отмечены технологические трудности прямого смешения крахмала с расплавами синтетических полимеров, для нивелирования которых В.В. Сербин, М.Л. Фридман, С.П. Пешковский, В.В.

Ананьев, И.А. Кирш и др. использовали ультразвуковое воздействие на полимерные композиции, как правило, в процессе их подготовки к переработке. При этом, не всегда достигался требуемый уровень биоразложения готовых изделий.

Исходя из вышесказанного, продолжение работ, направленных на поиск новых модификаторов и новых вариантов ультразвуковой обработкой смесевых композиций на основе синтетических и природных полимеров, направленных на улучшение их термодинамической и технологической совместимости, а также придания способности к биоразложению является актуальным.

Цель работы – разработка рецептурно-технологических параметров получения термопластичных крахмалов и их применение в смесевых композициях с полиэтиленом низкой плотности для создания полимерных материалов, обладающих способностью к биодеструкции.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие задачи:

1. Обоснована возможность совместного применения глицерина и моноглицерида в качестве пластифицирующих добавок для перевода крахмала в термопластичное состояние.

2. Проведены исследования эффективности применения новых пластифицирующих систем по сравнению с традиционными пластификаторами – сорбитолом, глицерином.

3. Изучено влияние состава композиций на основе нативных крахмалов (кукурузного, горохового, рисового) и новых пластифицирующих систем на технологические параметры их переработки в экструдере для получения термопластичных компаундов.

4. Исследованы условия совмещения термопластичных крахмалов с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП) в процессе экструзии.

5. Изучена возможность применения и определены параметры ультразвуковой обработки, необходимые для диспергирования и равномерного распределения термопластичных крахмалов в расплаве ПЭНП в процессе экструзии.

6. Проанализировано влияние рецептурно-технологических факторов и условий ультразвуковой обработки на структуру и свойства пленок на основе смесевых композиций термопластичного крахмала с полиэтиленом низкой плотности.

7. Исследована способность разработанных материалов к биодеструкции под действием факторов окружающей среды.

Методология и методы исследования. Методология диссертационной работы базируется на теоретических закономерностях в области получения и исследования структуры и свойств полимерных материалов. В работе использованы научные теоретические представления основы о создании биоразлагаемых композиционных материалов, а также метод их физической модификации ультразвуковой обработкой.

Научная новизна работы.

1. Впервые установлена возможность перевода нативного крахмала в термопластичное состояние, путем его модификации новой пластифицирующей системой на основе смеси глицерина с моноглицеридом высших жирных кислот растительного происхождения (МГД).

2. Предложена рецептура и технологические параметры получения термопластичных компаундов на основе крахмала, глицерина и моноглицерида высших жирных кислот растительного происхождения (МГД) методом экструзионного смешения.

3. Впервые проведена ультразвуковая обработка смесевой композиции на основе полиэтилена низкой плотности и разработанных термопластичных крахмалов при их переработке через расплав. Доказано, что воздействие ультразвука приводит к увеличению технологической совместимости полимеров, а также уменьшению размеров и лучшему диспергированию частиц термопластичных крахмалов в экструдруемых пленках.

4. Доказано комплексное влияние термопластичных компаундов и ультразвукового воздействия на их смесевые композиции с полиэтиленом низкой плотности, приводящее к получению пленок со способностью к биоразложению.

Теоретическая значимость. Результаты исследований расширяют представления о способах модификации материалов на основе природных и синтетических полимеров с целью получения изделий способных к биоразложению. Предложенные подходы к физической модификации смесевых композиций на основе синтетических и природных полимеров ультразвуковой обработкой создают предпосылки для разработки новых рецептур, технологических способов и технических приемов их переработки для получения биоразлагаемых полимерных материалов.

Практическая значимость работы. Разработаны рецептуры и технология получения композиционных пленочных материалов, обладающих способностью к биоразложению, на основе ПЭНП и термопластичных крахмалов различного происхождения с высокими показателями эксплуатационных свойств и способностью к биоразложению. Установлены режимы ультразвуковой обработки расплавов смесевых композиций в процессе экструзии, приводящие к диспергированию и равномерному распределению термопластичного крахмала в полиэтиленовой матрице.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ «Конкурс на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре» № 19-33-90284\19 по теме «Создание пленочных композиций на основе синтетических и природных полимеров с приданием им свойства биоразлагаемости».

Совместно с ООО «Руспласт» получена опытно-промышленная партия биологически разрушаемых гибридных композиций (БГК) на основе ПЭНП и термопластичных крахмалов (кукурузного, горохового и рисового)

Получены 2 патента на изобретения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Условия перевода нативного крахмала с моноглицеридом высших жирных кислот растительного происхождения (МГД) и глицерином в термопластичное состояние для изготовления полимерных материалов способных к биодеструкции.

2. Рецептура и технологические параметры изготовления термопластичного крахмала экструзионным смешением с глицерином и моноглицеридом.

3. Условия технологической совместимости термопластичных крахмалов (60мас.%) с ПЭНП (40 масс.%) при воздействии на них ультразвука в процессе экструзии.

4. Режим ультразвуковой обработки расплавов полимерных композиций полиэтилена и термопластичных крахмалов, обеспечивающий диспергирование агломерированных частиц крахмала и их равномерное распределение в полиэтиленовой матрице.

5. Показатели физико-механических свойств и сроки биологической деструкции биологически-гибридных композиций, в зависимости от вида нативного крахмала, концентрации термопластичного крахмала в БГК и режима ультразвуковой обработки при экструзии.

Личный вклад автора. Личный вклад диссертанта состоял в проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании положений и выводов, а также подготовке материалов для патентования и опубликования статей в научных изданиях. Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично или при непосредственном его участии.

Степень достоверности научных положений и выводов. Достоверность научных положений и выводов обусловлена многократной воспроизводимостью результатов, полученных с использованием современных аттестованных методов исследования и статистической обработкой полученных результатов. Полученные результаты не противоречат базовым основам полимерных наук.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты работы доложены (тезисы опубликованы) и обсуждены на: Научно-технической конференции «СНТК Московского Политеха – 2017», Москва, 2017г.; Научной конференции Института принтмедиа и информационных технологий «СНК Московского Политеха 2018», Москва, 2018г; Международной научной конференции «СНК Московского Политеха – 2019», Москва, 2019г;. XIII

Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов организаций в сфере сельскохозяйственных наук, Углич, 2019г; Международной конференции «Биотехнология: состояние и перспективы развития», Москва, 2019г; Юбилейной IXX открытой международной научной конференции «СНК-2020» в рамках 155-летия Московского политехнического университета, Москва, 2020г; Международной конференции «Innovations In Publishing, Printing And Multimedia Technologies», Каунас, 2020г; IXXI открытой международной научной конференции «СНК-2021», Москва, 2021г; Международной конференции «Innovations In Publishing, Printing And Multimedia Technologies», Каунас, 2021г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ: 4 из которых – в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и включены в международную базу цитирования SCOPUS, 6 статей опубликованы в материалах различных научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 53 рисунка, 11 таблиц. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов по работе, приложений. Список литературы включает 231 наименование. Приложение представлено на 2-х страницах.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мировое производство синтетических пластмасс увеличивается с каждым годом. Полимерные материалы используют во многих отраслях легкой промышленности, и особенно в упаковочной индустрии [1]. Полимерные пленки, использованные для упаковки пищевых продуктов, пластиковую посуду, жесткую полимерную тару в большинстве случаев, используют одноразово, и после применения утилизируют [2]. Такого рода «полимерный мусор» не разлагается в течение длительного времени и, накапливаясь на свалках или полигонах, загрязняет окружающую среду [3, 4]. Одним из наиболее приемлемых и уже решаемых способов устранения данной проблемы является создание и использование биоразлагаемых полимерных материалов на основе природных полимеров, не причиняющих вред окружающей среде и здоровью человека [5].

На сегодняшний день разработан новый подход к изготовлению биоразлагаемых полимерных материалов путем производства изделий, которые сохраняют физико-механические характеристики только в течение периода эксплуатации [6], а затем подвергаются физико-химическим, химическим, биологическим и деструктивным процессам под воздействием факторов окружающей среды, легко включаясь в процессы метаболизма природных биосистем [7].

Биоразлагаемые полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, способные разрушаться в присутствии активных биологических организмов, и соответствующих условиях [8]. В активной среде биоразлагаемые полимеры претерпевают значительные структурные изменения молекулярной массы, механических характеристик [9], а также сами способствуют образованию питательной среды для роста микроорганизмов [10]. В таких средах обычно протекают процессы гидролиза и фотохимического разрушения биоразлагаемых полимеров [11]. Материалы распадаются на компоненты, участвующие в естественном цикле: вода, углекислый газ, биомасса [12]. Биоразлагаемые

полимеры способны к биодegradации в течение короткого времени, в отличие от традиционных полимеров, полученных из нефтехимического сырья [13].

Существует несколько подходов изготовления биоразлагаемых материалов, среди которых можно выделить следующие направления [14-18]:

1. Использование полимеров природного происхождения.
2. Использование полимеров с функциональными группами, подвергающиеся распаду под действием фото- или окси-разложения.
3. Использование биополимеров – полимеры, подвергающиеся распаду под действием специальных штаммов микроорганизмов.
4. Использование биоразлагаемых полимерных материалов – композиции, дисперсно-наполненные органическими наполнителями (крахмал, целлюлоза, монтмориллонит, хитозан).

В настоящее время доля биоразлагаемых материалов в России составляет примерно 5% от общего количества производимого полимерного сырья и изделий на их основе – 335 млн. тонн ежегодно. Согласно последним данным Европейского института биопластиков (European Bioplastics) [19] и научно-исследовательского института nova-Institute (Хюрт, Германия) [20], которые являются ведущими организациями в области исследования биопластиков, глобальные производственные мощности по выпуску биоразлагаемых материалов увеличиваются: с 2018 года примерно с 2,11 млн. тонн до приблизительно 2,82 млн. тонн к 2024 году.

Первые разработки по созданию биоразлагаемых материалов начались еще в 70-80-х годах двадцатого века. Основным компонентом для их изготовления использовали сою [21]. Незначительное количество работ, проведенных в этот же период, посвящены получению полимерных материалов с наполнителем в виде целлюлозы и лигнина [22-26]. Позже, стали применять наполнитель в виде крахмала [27-32].

Современная полимерная промышленность производит большое количество полимерного сырья, в том числе и биоразлагаемые полимеры. Среди них

выделяют: PLA – полимолочная кислота [33], PBAT – полибутилен адипат/терефталат [34], PBS – полибутилен сукцинат [35], PHA – полигидроксиалканоаты [36], а также композиционные материалы на основе полисахаридов [37-40]. Наибольший интерес вызывает первый и последний полимеры.

PLA – это продукт конденсации молочной кислоты, линейный алифатический полиэфир [41]. Этот полимер может быть получен как биотехнологическим способом, так и химическим. Одним из способов получения полимера является полимеризация циклического производного с сернистой кислотой – ангидросульфита [42]. Однако это приводит к образованию продукта с молекулярной массой до 25000 у.е. Вторым способом получения полимолочной кислоты является поликонденсация молочной кислоты. Поликонденсация осуществляется при высокой температуре (240°C) и в отсутствие катализатора приводит к образованию олигомеров ($M_n < 10000$ у.е) [43]. Полученные олигомеры могут быть переработаны в полимер при взаимодействии с различными сшивающими агентами: бис(трихлорметил)карбонатом, карбонилдиимидазолом, дициклогексилкарбодиимидом, диизоцианатами. Однако указанные реагенты весьма токсичны и образованные ими побочные продукты сложно удалить [44].

Одним из промышленных способов производства PLA 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].

PLA – полностью биоразлагаемый полимер, биодеструкция которого проходит в два этапа [49]. Сначала эфирные группы подвергают гидролизу водой с выделением мономера и других низкомолекулярных веществ, затем биомасса подвергается ассимиляции микроорганизмами. Деструкция полимера осуществляется от одного до нескольких месяцев [50]. PLA характеризуется высокой степенью стереорегулярности, что придает ему высокую степень

кристалличности, а также высоким показателем текучести: у большинства марок PLA – показатель текучести расплава (ПТР) от 15г/10мин. и выше, что ограничивает его использование при производстве полимерных пленок рукавно-выдувным методом экструзии. Существенный недостаток PLA – дороговизна, из-за чего в полимерной промышленности используется ограниченно.

Еще одним направлением производства биоразлагаемых полимеров являются использование полигидроксиалканоатов (PHA) – это алифатические полиэфиры на основе гидроксикарбоновых кислот [51]. 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 [52]. В настоящее время идентифицировано более 150 видов PHA [53]. Однако большинство разновидностей полигидроксиалканоатов получены в лабораторных условиях и не используются в промышленном производстве [54, 55].

PBAT – еще один биоразлагаемый полимер, включающий сложные сополиэфиры [34, 56]. PBAT по химическому строению относят к статистическому сополимеру с низкой степенью кристалличности, что связано с его строением [57].

Однако из-за высокой стоимости, данные полимеры не имеют широкого применения, что является существенным недостатком. Применение таких полимеров для изготовления биоразлагаемых полимерных материалов, ориентированных для пищевой и/или сельскохозяйственной промышленности, повлечет увеличение себестоимости готового изделия, что не позволит конкурировать уже с традиционно-существующими синтетическими полимерами [58].

Перспективным направлением создания биоразлагаемых полимерных материалов является использование природных полимеров, в частности полисахаридов [59-65]. Это обуславливается следующими факторами: неисчерпаемой сырьевой базой [66], возможностью использования различных видов нативного крахмала: кукурузный, картофельный, рисовый, гороховый, пшеничный [67]; невысокой себестоимостью, а также относительно невысокими затратами на их производство [68]. Биоразлагаемые композиционные материалы, в составе

которых присутствует модифицированный крахмал [69], возможно изготавливать на экструзионном оборудовании, которое предназначено для отлива полиолефиновых полимерных пленочных материалов, что не повлечет за собой переоснащение технологического оборудования [70].

Преимущественно в России производят несколько типов нативных крахмалов: кукурузный – 32,9% от общего объема всех производимых типов крахмалов; картофельный – 29,8%; пшеничный – 10,9%, рисовый и гороховый, которые в совокупности составляют 16,4%, модифицированный крахмал – 10%. При этом динамика объема производства нативного крахмала в России увеличивается и в период с 2018 по 2023г. составляет от 347 тыс. тонн до 489 тыс. тонн в год [72].

Большое количество научных работ [73-77] посвящено разработкам и изготовлению биоразлагаемых полимерных материалов на основе синтетических полимеров и нативных крахмалов [78-85]. Анализируя результаты научных работ, установили, что смесевые композиции на основе полиолефинов и нативных крахмалов не характеризуются и/или ограниченно характеризуются свойством биоразлагаемости. Из-за высокой поверхностной энергии нативный крахмал склонен к агломерации, что негативно сказывается на свойствах готовых экспериментальных образцов. Также стоит учитывать, что некоторые методы получения полимерных композиции (смешение на вальцах, прессование), возможно осуществить только в лабораторных условиях, что не позволяет воспроизвести эксперимент на промышленном оборудовании, что является недостатком для таких композиций.

Авторы статьи [86-92] нашли решение данной проблемы путем перевода нативного крахмала в термопластичную форму при этом изготавливали смесевые композиции на основе нативного крахмала, сорбитола и глицерина, в результате чего получали термопластичный крахмал (ТПК) [93-98], после чего смешивали с полиэтиленом и, используя плоскощелевой метод экструзии, отливали композиционные пленки. Как показывают результаты исследования, происходит более равномерное распределение термопластичного крахмала в полимерной

матрице, однако температура экструзионной переработки полимерных композиций составляет 150°C, что влияет на исходные свойства термопластичного крахмала (вспенивание, начальная деструкция нативного крахмала). В результате чего полимерные композиции характеризуются дефектами, что влияет на свойства и качество получаемых полимерных композиций.

Авторами выявлено [99], что применение сорбитола для изготовления термопластичного крахмала [100] подходит не для всех типов нативных крахмалов, вследствие чего ухудшаются эксплуатационные свойства готовых полимерных пленочных композиций [101-103].

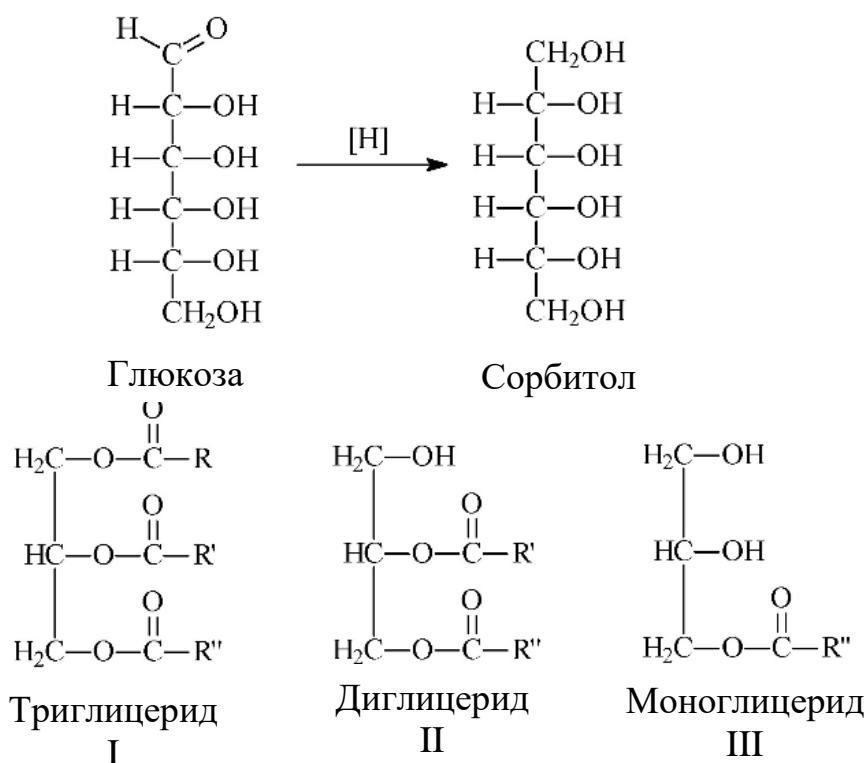


Рисунок 1.1 – Химический процесс получения моноглицерида

Авторы статьи [104] нашли решение, заменив шестиатомный спирт сорбитола $[\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2-\text{OH}]$ для изготовления термопластичного крахмала, на моноглицерид (МГД) – $[\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{R}]$ (рис.1.1) [105], что повлияло на улучшение органолептических, физико-химических показателей, снижение периода биоразложения, вследствие увеличения сродства всех компонентов термопластичного крахмала с синтетическим полимером [106].

Еще одним, набирающим популярность направлением создания полимеров, способных к разложению является технология введения в структуру полимеров молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фото- и окси-разложению полимера [107-110]. Данный метод представляется наиболее простым и относительно дешевым методом решения части экологических проблем. Особенно важно, чтобы добавки, вводимые в полимер, были безопасны при использовании получаемых из композиции изделий [111]. Одно из главных требований, предъявляемых к биоразлагаемым полимерным материалам, – безвредность биоразлагаемых материалов для окружающей среды и человека, которая должна подтверждаться международными сертификатами на соответствие принятым в сфере компостирования и биodeградации международным нормам (EN 13432 – европейский стандарт, ASTM D 6400 – американский, Green PLA – японский) [112].

Желательно также, чтобы добавку можно было использовать для модификации ряда полимеров. Наиболее популярными среди оксо-добавок являются амфифильные полимерные металлокомплексы. По сравнению с солями металлов переходного ряда (Mn, Co, Cu, Ni, Fe) токсичность полимерных металлокомплексов значительно снижена [113].

Амфифильные полимеры благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений (ВМС) и электролитов, завоевали прочное положение во многих областях промышленности, науки, техники и медицины [114]. Большое значение имеет применение полимерных металлокомплексов в качестве активаторов разложения, вводимых в полимерные пленки, в силу их низкой токсичности, хорошей совместимости с гидрофобной матрицей полиолефинов и окислительной активности [115].

Авторы статьи [116, 107] провели ускоренное испытание по воздействию ультрафиолетового излучения на полимерные композиционные материалы (ПКМ).



(а)

(б)

(в)

Рисунок 1.2 - Внешний вид ПКМ на основе ПЭНП/ОРД = 95/5 мас.%

а – ПЭНП:ОРД, 30 часов УФ-излучения, б – ПЭНП:ОРД, 60 часов УФ-излучения,

в – ПЭНП:ОРД, 96 часов УФ-излучения

Облучение исходной пленки на основе ПЭНП в течение 30 часов не привело к существенному изменению свойств образца, по внешним характеристикам пленка осталась прежней, механические свойства после облучения практически не изменились. Для ПКМ на основе ПЭНП и ОРД, содержащего 5 мас.% модификатора, снижение механических свойств после 30 часов облучения составило от 15-30% от исходной величины, при этом изменение внешнего вида не наблюдали (**рис. 1.2а**). Первые изменения внешнего вида ПКМ на основе ПЭНП и ОРД при 5 мас.%, соответственно, наблюдали после 60 часов УФ-воздействия. Снижение механических свойств при этом составило от 30-55% от исходной величины (**рис. 1.2б**). По истечению 96 часов облучения произошло полное разрушение образца (**рис. 1.2в**).

Использование модификатора данного типа обеспечивает процесс деструкции следующим образом [117]: в полимер поступает продеградант, который выступает в качестве катализатора, способствующего относительно быстрому разрушению длинных молекулярных цепей.

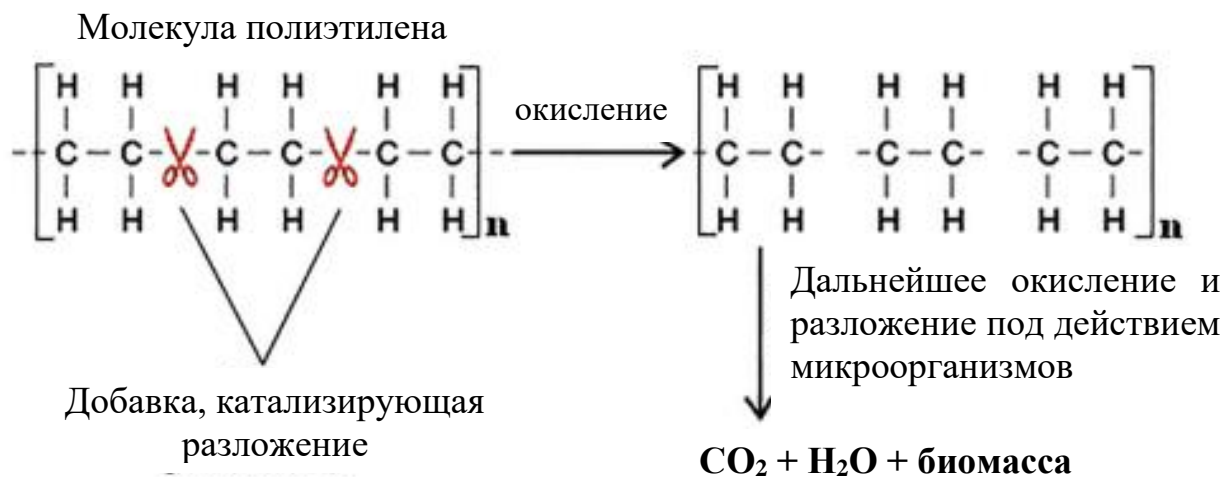


Рисунок 1.3 – Механизм действия добавки d_2w на примере деструкции ПЭ

Данный деграндент представляет собой соль металла, вызывающую разрушение углеродных связей в молекулярных цепочках - таким образом, активируется распад. Длинные цепочки разрушаются, в результате чего образуется большое количество коротких молекулярных цепочек. Молекулярная масса стремительно уменьшается до показателя менее 40 тысяч у.е. На этой стадии гибкая полимерная упаковка и/или жесткая пластиковая тара становится хрупкой и быстро расщепляется на «хлопьевидные» фракции. Короткие цепочки способны легче гидратироваться, подвергаться окислению, а также действию микроорганизмов (стадия биологического распада), в результате образуется углекислый газ, вода и побочные вещества (сложные эфиры, карбоновые кислоты, этанол (этиловый спирт), альдегиды, кетоны). Побочные вещества со временем усваиваются микроорганизмами [118, 119].

В ходе анализа научных публикаций [120-124], выявили ряд существенных недостатков композиционных материалов на основе синтетических полимеров и амфифильного полимерного металлокомплекса: при утилизации композиции выделяют вредные канцерогенные вещества, что в последующем влияет на ингибирование роста колоний микроорганизмов; в процессе фотохимической деструкции композиционные материалы разрушаются с образованием большого количества «хлопьевидных» остатков, которые не подвержены процессу

дальнейшего разложения; среди всех разновидностей используемых оксодобавок, лишь модификатор на основе железа не подавляет рост микроорганизмов, что затрудняет работу с такими композициями [125-127].

Исходя из всего вышеизложенного, главной целью инновационных разработок по созданию биоразлагаемых материалов является подбор компонентов, технологических параметров и оборудования, при использовании которых возможно изготавливать биоразлагаемые полимерные материалы, сочетающие высокий уровень реологических, эксплуатационных, физико-химических свойств, а также высокий «индекс биоразложения» с определенным периодом регулирования срока деструкции готового изделия, не причиняя вред окружающей среде и здоровью человека [128].

1.1 Применение нативного крахмала для изготовления биоразлагаемых полимерных материалов

Крахмал – природный полисахарид, содержащийся в различных органах растений и их плодах, вырабатывается в мире в больших количествах и используется для технических, пищевых, фармакологических и других целей [129].

В зависимости от климатических условий в разных странах выращивают характерные для них крахмалоносы: кукурузу, маниок, сорго, пшеницу, рис, ячмень, рожь, батат, картофель, тапиок и др. [130].

В России крахмал производят главным образом из кукурузы, картофеля, пшеницы, ячменя, сорго, гороха, риса, ржи. Ежегодное производство в сельском хозяйстве разных видов крахмалоносов позволяет вырабатывать широкий ассортимент крахмала, обладающего разными свойствами [131].

Крахмал – продукт фотосинтеза: он образуется путем поглощения растениями световой энергии и усвоения диоксида углерода и воды. Он является полимером глюкозы, которая образуется и существует в разных формах. Преобладающей из них является циклическая пиранозная форма. Превращение открытой формы D-глюкозы в циклическую α -D-глюкозу сопровождается

образованием кислородного мостика -O- между первым и пятым атомами углерода (рис.1.4) [132].

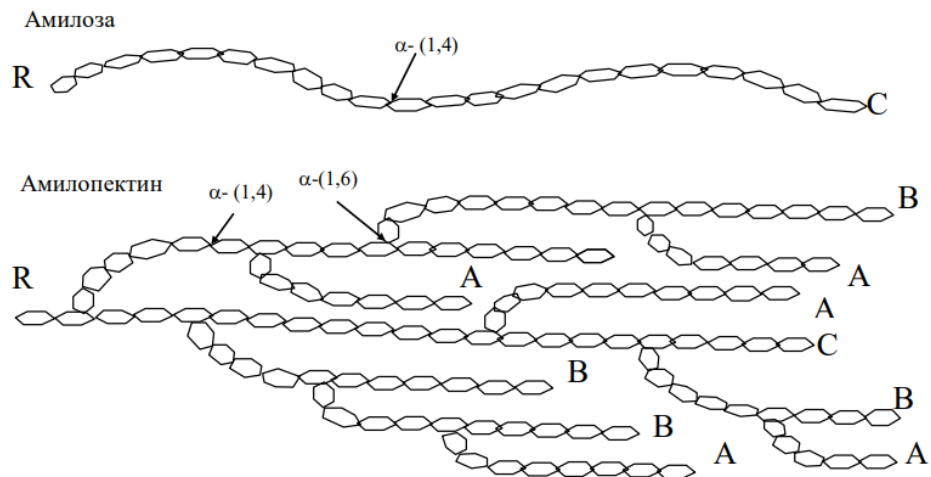
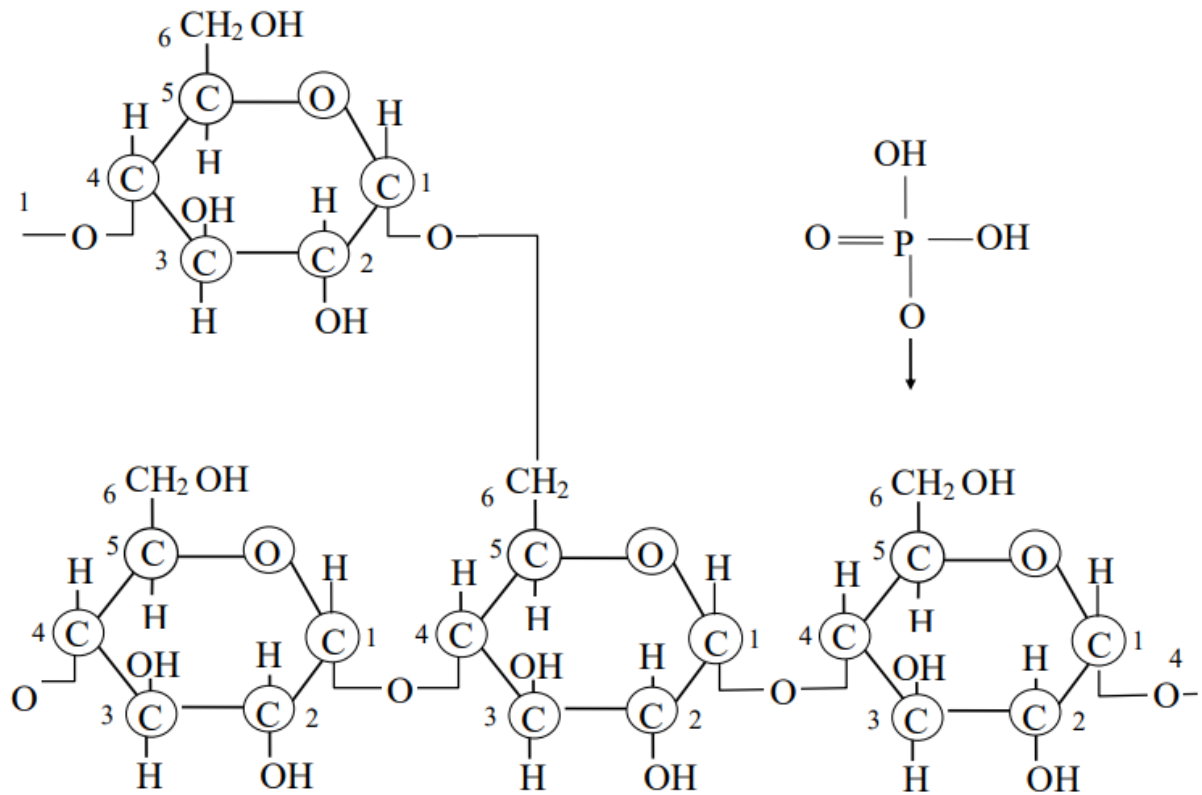


Рисунок 1.4 – Химическая структура молекул крахмала

1-6 – атомы углерода, $-\text{CH}_2\text{OH}$ – реакционноактивная группа, α -(1,4)-гликозидные связи между глюкозными остатками, α -(1,6)-гликозидные связи разветвления крахмала, А,В,С – ветви амилопектина, R – редуцирующий конец молекулы

В молекулах полисахаридов нативного крахмала наиболее реакционноспособной является гидроксильная (-ОН-) группа у 6-го атома углерода, присоединяющая боковые цепи полисахаридов [133].

Полимеризация молекул глюкозы – сложный биохимический процесс, который происходит в основном с образованием двух структур полисахаридов: линейной – амилозы и ветвистой – амилопектина (рис.1.5).

Амилопектин имеет разветвленное строение и состоит из тех же глюкозных остатков, что и амилоза (в основном α -1,4-D-связи), но имеет и боковые цепи, присоединенные в точках ответвления через α -1,6-связи.

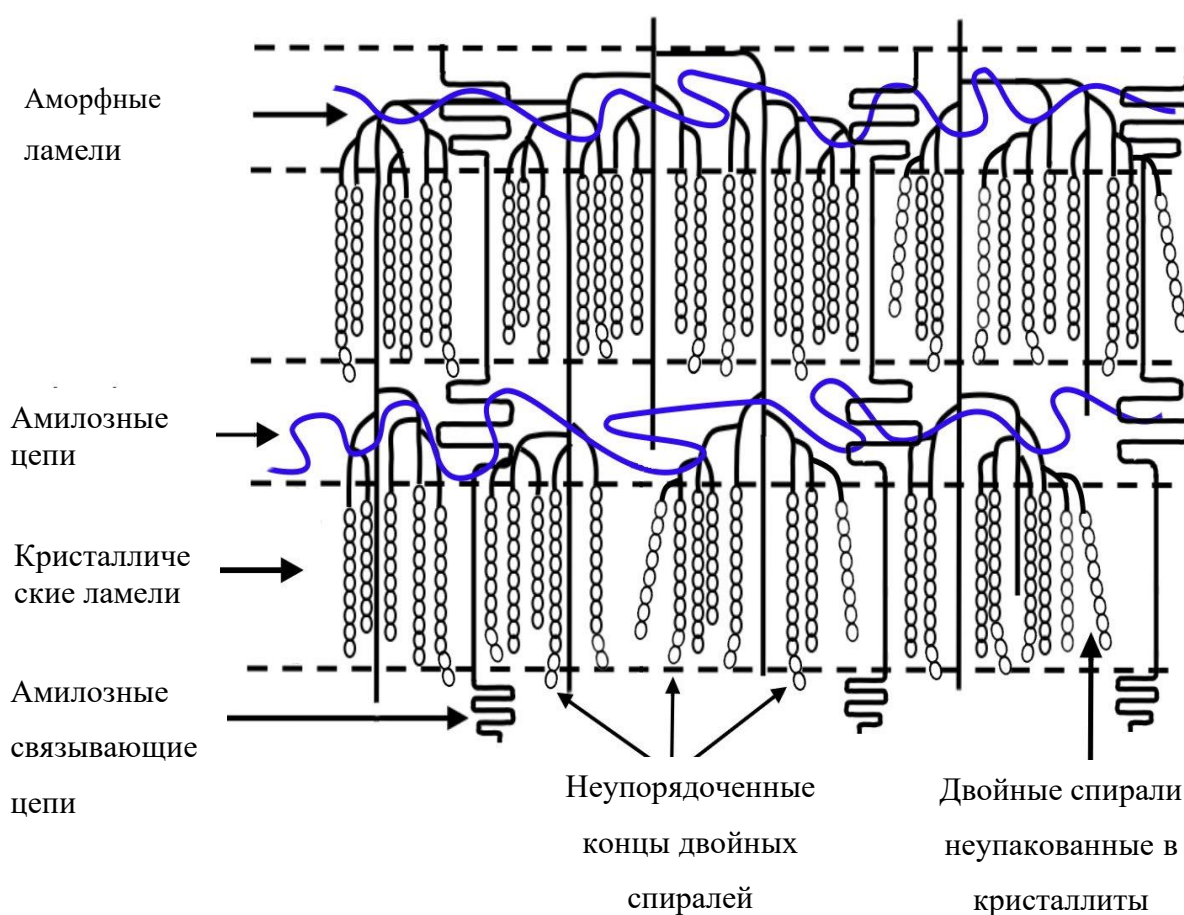


Рисунок 1.5 – Структура зерна крахмала

Основным ферментом, действующим в нескольких изоформах по образованию и формированию кристаллитов крахмала, является GBSS (starch granule bound synthase) - зернообразующая синтаза [134]. В этом процессе

участвуют также и ферменты SSS, SBE и SDBE, поэтому механизм формирования зерен с различными соотношениями амилозы и амилопектина, кристаллической и аморфной частей крайне сложен (**рис. 1.6**). Представление о формировании двойных спиралей амилозных цепей и кластерных (гроздевых) амилопектиновых образований в крахмале развил *D. French* [135]. По его теории, биосинтез крахмала происходит на поверхности зерен, а молекулы амилозы и амилопектина ориентированы перпендикулярно ей и в противоположных направлениях. Так, на поверхности зерен у амилозы находится редуцирующий конец, а у амилопектина, наоборот, - нередуцирующие концы, которые могут дальше ветвиться и удлиняться ферментом SBE. У амилозы в этом случае цепь удлиняется под действием фермента SSS, поэтому молекулы амилозы и амилопектина трудно совместимы и могут быть фракционированы при определенных условиях. Зерна нативных крахмалов имеют кольца роста, которые представляют собой чередующиеся слои различной плотности, кристалличности и сопротивляемости химическим и ферментным воздействиям. Широкие слои образуются в результате альтернативного наполнения и отвода молекул в пластидах с последовательным отложением больших нерастворимых и малых растворимых молекул; при этом в плотных слоях превалируют высокомолекулярные фракции амилопектина [136]. Степень кристалличности зерен крахмала находится в пределах 14-42% и зависит от соотношения содержания амилозы и амилопектина (**рис.1.6**). Короткие цепи в молекуле амилопектина образуют двойные спирали, которые формируют кристаллические ламели (кристаллиты). Свободные двойные спирали и кристаллиты создают полукристаллы.

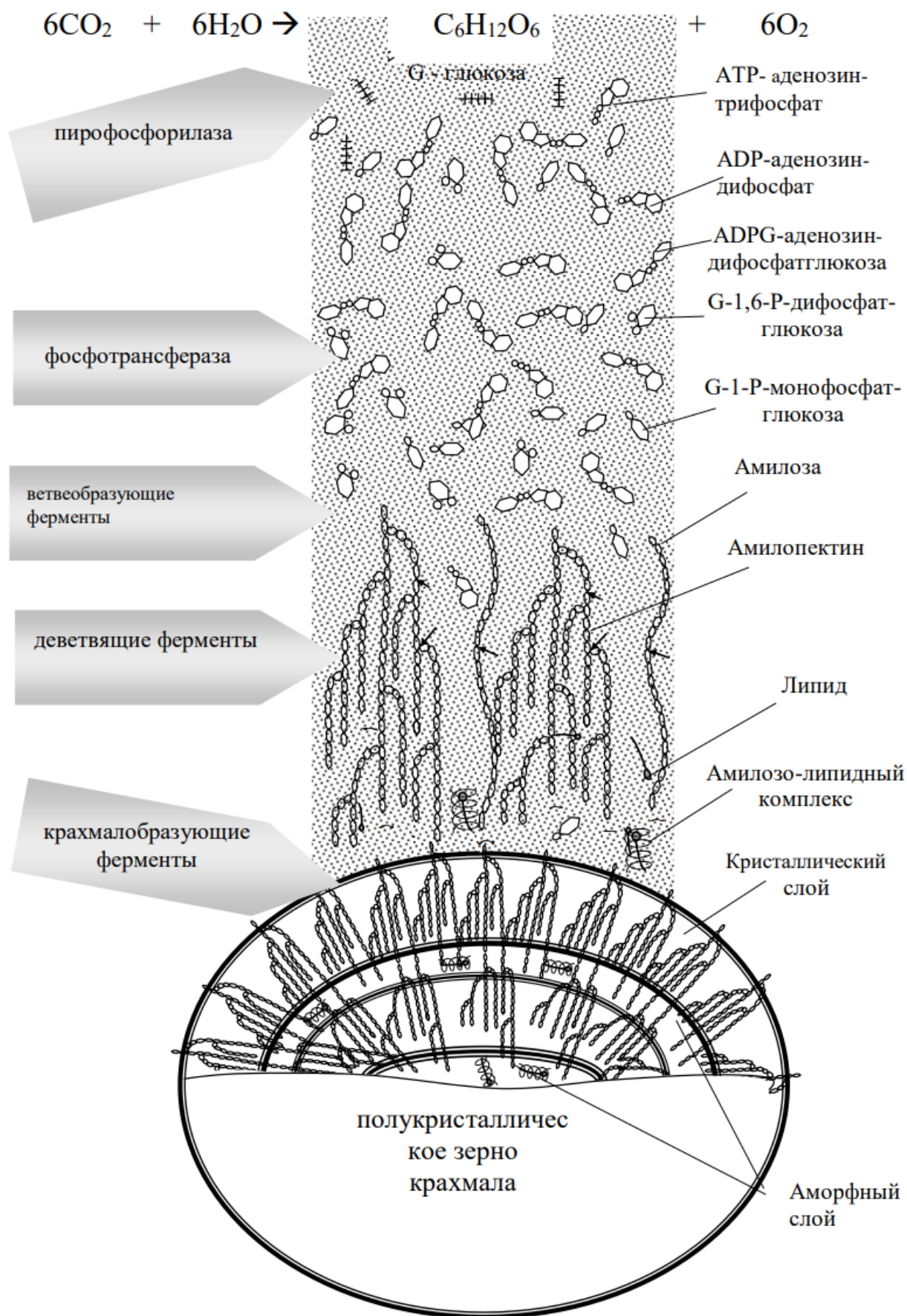


Рисунок 1.6 – Схема синтеза и образования зерна крахмала

Остальные молекулы амилозы и длинные цепи амилопектина формируют аморфную часть крахмальных зерен. При синтезе амилопектина и его кристаллизации незначительное количество фосфатов остается связанным с гидроксильной группой 6-го атома углерода, их содержание в нативном крахмале достигает 0,2%. Амилозе присуще при образовании спиралей захватывать находящиеся в цитозоле липиды (**рис.1.7**). Содержание связанных липидов в крахмалах зерновых и зернобобовых культур составляет 0,2 – 1,3% [137].

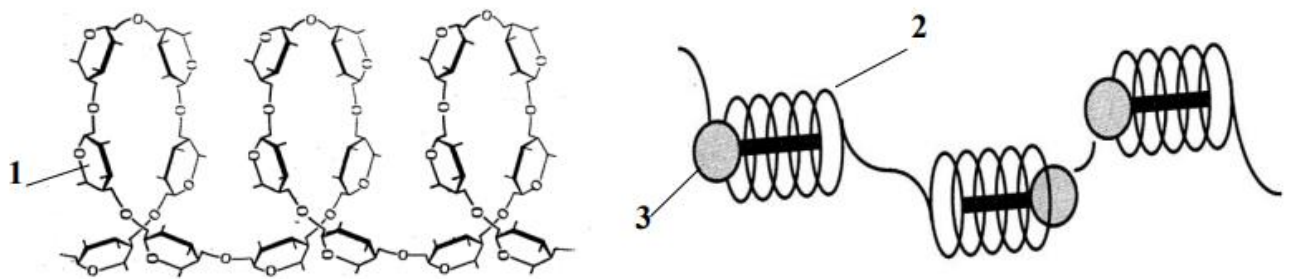


Рисунок 1.7 – Одинарная спираль, образованная глюкозными остатками амилозы, и амилозо-липидный комплекс [137]: 1-глюкозный остаток, 2-спираль, 3-липид

При формировании и росте зерен крахмала в кристаллической их части линейные цепи амилозы образуют одиночные спирали по 6 глюкозных остатков в каждом витке (**рис.1.7**) и создают структуру V_h (**рис.1.8**), а боковые цепи амилопектина образуют двойные спирали с плотной (**рис.1.8**, структура А) и разреженной (**рис.1.8**, структура В) укладкой [138]. Амилоза и амилопектин формируют структурный комплекс зерен, который состоит из кристаллической и аморфной частей (**рис.1.6**). Кроме того, в самих слоях амилопектиновые молекулы имеют ритмическое чередование рядов гроздей при толщине ряда 70Å (7 нм) и толщине самого слоя около $2000\text{-}4000\text{Å}$ [139]. В кристаллической части амилопектина каждая двойная спираль имеет внутренний диаметр $3,5\text{Å}$, что не позволяет молекуле воды размещаться внутри неё; наружный диаметр спирали составляет $10,3\text{Å}$. Двойные спирали соединяются в большую гроздь с разной плотностью упаковки.

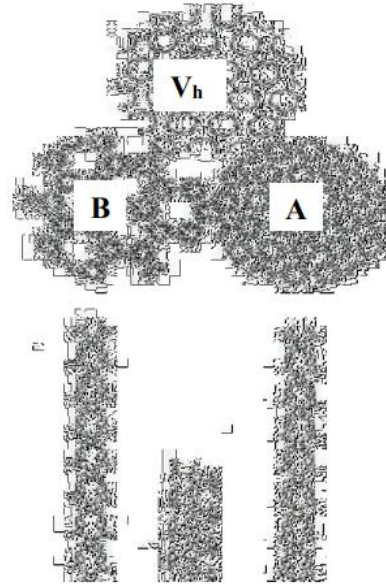


Рисунок 1.8 – Трехмерная структура кристаллитов крахмала типа А, В и V_h

Длина некристаллической части ветвистой грозди амилопектина равна 20-22 \AA , тогда как кристаллической - 50-66 \AA . В целом длина молекулы амилопектина составляет 1200 - 4000 \AA и является интегральной частью обеих структур – аморфной и кристаллической [139,140]. Такую модель кристаллитов крахмала впервые предложили *A.Sarko* и *H. Wu* [141]. Она представлена на **рис.1.8**, где А-форма кристаллов крахмала образована двойными спиралями боковых ветвей амилопектина с плотной упаковкой (такая форма присуща зерновым крахмалам - пшеницы, ржи, ячменя, овса, кукурузы); В-форма полиморфной части зерен свойственна картофельному крахмалу с более разреженной структурой упаковки ламелей и, следовательно, содержит большее количество связанных молекул воды; V_h –форма состоит из одинарных спиралей амилозы и, как правило, включает липиды. Последний тип упаковки встречается у нативных крахмалов пшеницы, ржи, гороха, но образуется в основном при термообработке и ретроградации крахмала. В зернах нативного крахмала имеются и смешанные кристаллические структуры (А+В), называемые С-формой, что характерно для горохового крахмала.

Крахмал разных видов различается как по составу, так и по содержанию амилозы и амилопектина. В нативном крахмале оно обычно составляет:

амилопектина – 75–85%, амилозы – 15–25%. Однако в природе имеются растения, в крахмальных зернах которых доля амилопектина достигает 100% (крахмал восковидной кукурузы), амилозы – до 75% (крахмал высокоамилозной кукурузы).

Свойства крахмала зависят не только от соотношения амилозы и амилопектина, но и от степени и вида кристалличности зерен крахмала.

Для промышленного производства крахмала большое значение имеют морфологические и гранулометрические особенности крахмальных зерен перерабатываемого крахмалсодержащего сырья. Форма и размеры зерен существенно влияют на выбор способов извлечения крахмала из растительного сырья. В соответствии с законом Стокса, чем больше размер зерен, тем быстрее они осаждаются. Судя по гранулометрическому составу (**рис.1.9**), для крахмала ржи, пшеницы и ячменя характерно бимодальное распределение зерен по размерам, выраженное наличием двух фракций – крупнозернистой и мелкозернистой. Такое распределение зерен оказывает влияние не только на технологические процессы их извлечения, но и на структуру, содержание амилозы, термодинамические и реологические характеристики крахмала [142].

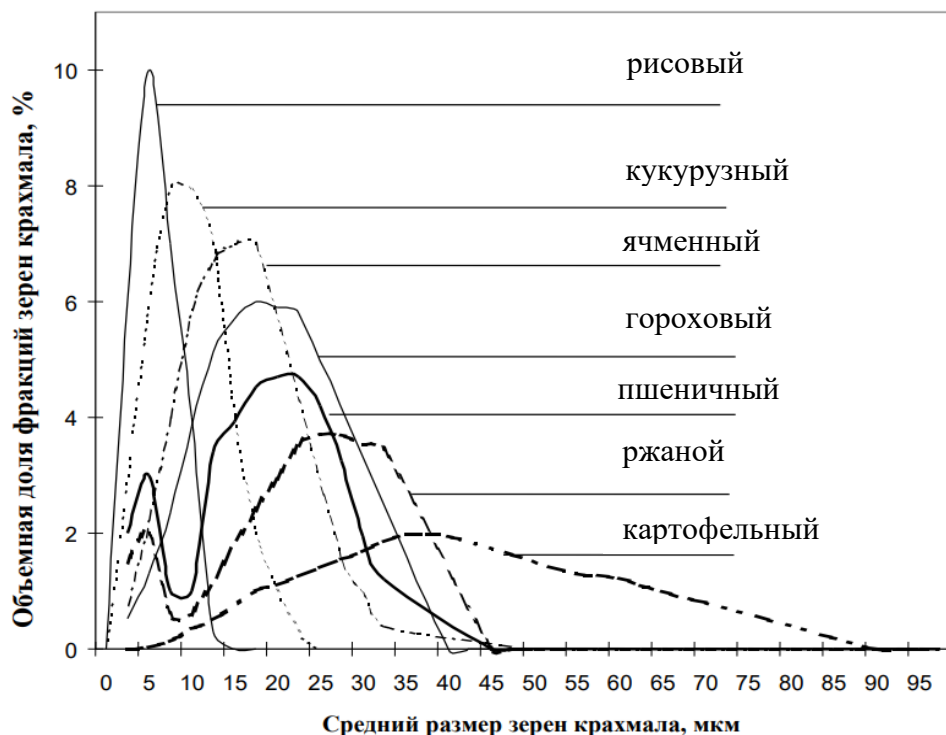


Рисунок 1.9 – Распределение зерен нативных крахмалов по среднему размеру [143]

Вид крахмала и соответствующий ему размер зерен в значительной степени определяют его структурную упорядоченность.

Форма зерен крахмала (**рис.1.10**) – самая разная: круглая, овальная, линзообразная, многогранная. Круглая и овальная формы зерен присущи крахмалам корнеклубнеплодов, гороха, мягкой пшеницы, мучнистых сортов кукурузы. Многогранную и неправильную форму зерен имеют крахмалы твердой пшеницы, восковидной и кремнистой кукурузы, риса, ячменя. Это связано с условиями образования и развития зерен: они формируются в белковой матрице при низкой влажности и сдавливаются во время созревания зерна [143].

Форма и размеры зерен имеют существенное значение при определении способов извлечения крахмала и установлении параметров разделяющих ситовых и осаждающих центрифугальных аппаратов. Как уже было оговорено выше, в соответствии с законом Стокса, чем больше размер зерен, тем быстрее они осаждаются. На этом законе построена методика седиментационного анализа фракционного состава зерен крахмала. Мелкие и неправильной формы зерна имеют большее гидравлическое сопротивление и осаждаются медленнее, что требует при извлечении крахмала многократного ситования и значительного увеличения фактора разделения центрифуг.

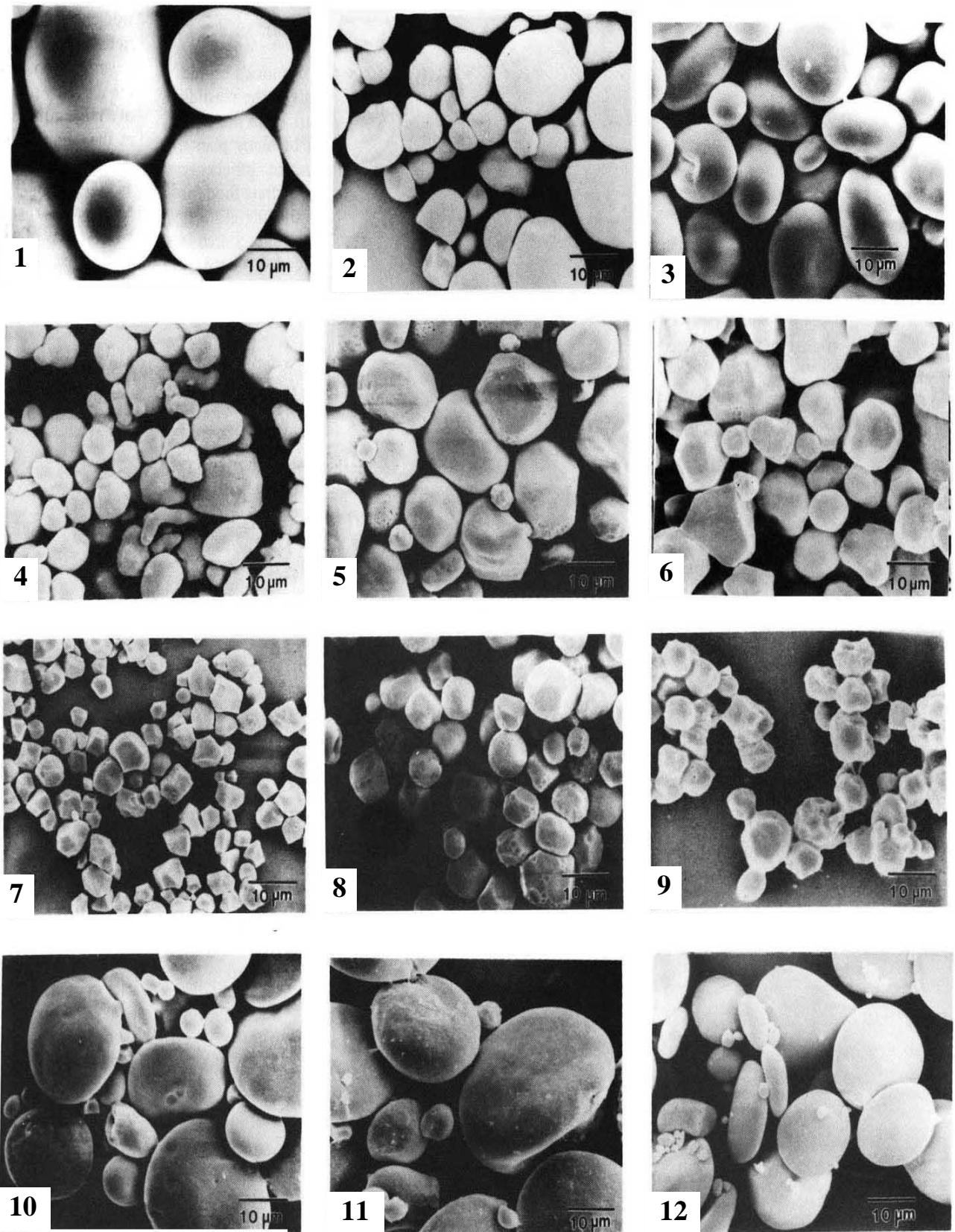


Рисунок 1.10 – Микрофотографии зёрен крахмала при увеличении в 1500 раз [143]:

1 – картофель, 2 – тапиок, 3 – горох, 4 - кукуруза восковидная, 5 – сорго,
6 – кукуруза, 7 – рис, 8 – просо, 9 – гречиха, 10 – пшеница, 11 – рожь, 12 – ячмень

Наиболее важным свойством крахмала является способность его зерен при повышении температуры набухать в воде с образованием вязкого коллоидного раствора - клейстера, что характеризует его как гидрофильный высокополимер. Около 6% воды в сухом крахмале связано по первичным гидроксилам водородной связью. При набухании вода проникает в макромолекулы, разрушает водородные связи и увеличивает объем зерен крахмала [144, 145].

В процессе нагревания структура суспензированных в воде крахмальных зерен изменяется. Вначале при медленном поглощении воды происходит ограниченное набухание зерен, и повышение вязкости суспензии не наблюдается. Крахмальные зерна сохраняют свой внешний вид и двойное лучепреломление. При охлаждении суспензии и высушивании крахмальных зерен каких-либо изменений в них не обнаруживается.

При повышении температуры крахмальной суспензии с 55 до 65°C начинается вторая фаза набухания. Крахмальные зерна увеличиваются в объеме в несколько раз, сорбируя большое количество воды и теряя структуру, и способность к двойному лучепреломлению. Крупные зерна всех видов крахмала набухают быстрее и клейстеризуются легче, чем мелкие.

При дальнейшем нагревании суспензии наступает третья стадия набухания крахмальных зерен. В этот период они разрушаются или прекращают увеличиваться в объеме. При этом крахмальные зерна принимают вид бесформенных мешочков, из которых выщелочена более растворимая часть. Каждый вид крахмала имеет отличную от других температуру клейстеризации.

Если нативный крахмал способен при гидротермической обработке изменять свои свойства (клеястеризоваться), данный процесс можно использовать для изготовления термопластичных крахмалов на основе нативных крахмалов для биоразлагаемых полимерных композиций.

Охлаждение полученного коллоидного раствора даже с небольшим содержанием крахмала приводит к образованию прочного геля ввиду заполнения всего объема набухшими мешочками из крахмальных зерен. Этот процесс называется клейстеризацией.

При температуре 120°C и выше происходит растворение амилопектина и некоторая деструкция молекул крахмала. Поэтому смешение нативного крахмала с синтетическими полимерами, в частности, с неполярными полиолефинами в процессе экструзии приведет к образованию дефектности получаемых композиций. Во избежание данного процесса необходимо перевести нативный крахмал в термопластичную форму [146].

Крахмал по химическому составу и строению относится к нередуцирующим углеводам. Химическая формула крахмала - $(C_6H_{10}O_5)_n$ свидетельствует о том, что его основой является глюкозный остаток $C_6H_{10}O_5$.

Основной химической реакцией является гидролиз крахмала. Он протекает при каталитическом действии кислот до конечного продукта - глюкозы $(C_6H_{10}O_5)_n + n H_2O = n C_6H_{12}O_6$.

Схема постепенного гидролиза крахмала в присутствии кислот, являющихся катализаторами, или при его ферментативном гидролизе имеет вид [147]:

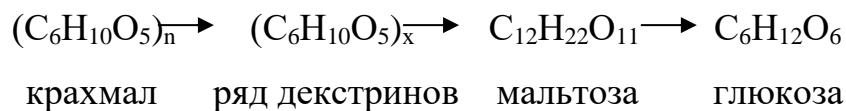


Рисунок 1.11 – Схема гидролиза крахмала

Быстрое нагревание крахмала вызывает расщепление его молекулы до декстринов, которые имеют меньшую молекулярную массу, но тот же химический состав. В зависимости от размера молекул их называют амилодекстринами, эритродекстринами или ахродекстринами.

Добавление в крахмальный клейстер даже незначительного количества раствора йода приводит к интенсивному синему окрашиванию исчезающему при нагревании и вновь появляющемуся при охлаждении. По изменению окраски йодного раствора судят о глубине осахаривания крахмала при производстве крахмальной патоки. Йодная реакция настолько чувствительна, что появляется в растворе крахмала в разведении 1:500000. Реакция воздействия йода протекает в две стадии. Первая стадия характеризуется комплексообразованием, что

обусловлено началом воздействия йода на полисахариды. На второй стадии происходит процесс адсорбции йода. Эта стадия непродолжительна.

По мере уменьшения молекулярной массы, получаемые декстрины изменяют цвет окрашивания с йодом в следующей последовательности: сине-фиолетовое, красно-фиолетовое, красно-оранжевое, оранжевое и желтое [148-150].

1.2 Технология изготовления биоразлагаемых полимерных материалов и возможности ее модификации ультразвуком

Практически все изделия на основе синтетических полимеров изготавливаются традиционными методами переработки: литье под давлением, экструзия, термо-вакуумное формование, выдувное формование и т.д. Такие изделия предназначены как для одноразового, так и многократного использования.

Как показывают научные исследования [185-189], появилось много оригинальных статей и тематических обзоров, посвященных исследованию деструкции биоразлагаемых полимерных композиций, которые изготавливают из синтетических биополимеров или природных полимеров, позиционируемых в качестве изделий, предназначенных для одноразового применения. Однако, авторы публикаций рассматривают процесс деструкции таких композиций в виде отдельных образцов пленок или полимерных пластинок, получаемые методами, не характерными для промышленного производства, а именно: полива из раствора или горячего прессования. То есть изготавливают и определяют свойства не реальных образцов, которые можно воспроизвести на промышленном оборудовании, а лабораторных образцов полимерных материалов, которые, в свою очередь, имеют различную толщину и характеризуются полной изотропией свойств, что недопустимо для полимерных материалов, предназначенных для упаковочной отрасли [190].

Наиболее приемлемыми способами изготовления биоразлагаемых полимерных материалов является экструзия (плоскощелевая или рукавная с раздувом).

Экструзия – непрерывный технологический процесс получения изделий определенной формы путем продавливания расплава полимера через формующее отверстие. Методом экструзии изготавливают и перерабатывают в основном термопластичные полимеры: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) и др. и получают на их основе – полимерные пленки. Поскольку процесс экструзии осуществляется непрерывно, он является наиболее прогрессивным, так как позволяет производить изделия с небольшими трудовыми и энергетическими затратами при незначительных потерях материалов. При изготовлении изделий методом экструзии в полимерах протекают в основном физические процессы, например переход полимера из одного физического или фазового состояния в другое. К химическим процессам, протекающим при экструзии, можно отнести термическую и механическую деструкцию полимеров, обусловленную высокими температурами, когда температура переработки достигает температуры разложения полимера, и большими сдвиговыми напряжениями, возникающими при течении расплава полимера в рабочих зонах экструдера и формующего элемента (головки) [191, 103, 104]. При обеспечении определенных технологических параметров химические процессы могут быть сведены к минимуму или полностью исключены. Основным элементом шнекового экструдера является шнек (червячный элемент), общий вид которого изображен на **рис. 1.12**.

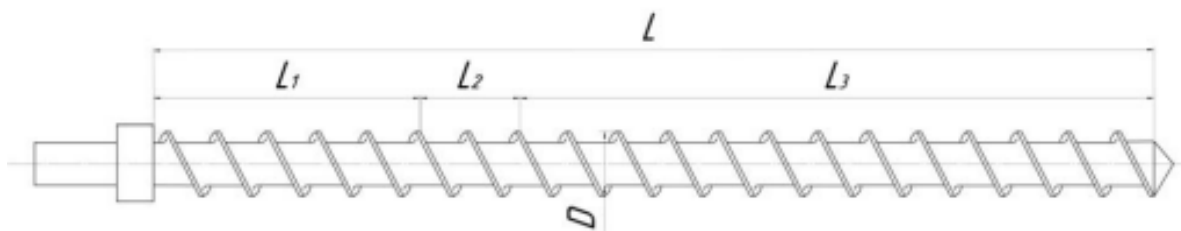


Рисунок 1.12 – Схема шнекового механизма: L1 – зона загрузки (зона питания), L2 – зона пластикации, L3 – зона дозирования

В экструзионном оборудовании выделяют три рабочие зоны: загрузки (питания), пластикации и дозирования. Такое разделение носит несколько условный характер, поскольку отсутствуют четкие границы раздела; например, переход полимера из стеклообразного физического состояния в вязкотекучее начинается в зоне загрузки, а заканчивается в зоне дозирования. Тем не менее в существующих конструкциях экструдеров имеется геометрическое разделение на зоны, обусловленное размерами шнека и его геометрией. Истинную границу зон в зависимости от состояния полимера можно установить экспериментально или математическими расчетами с учетом конкретных условий работы оборудования. За зону загрузки обычно принимают длину шнека от загрузочного отверстия до места появления слоя расплава на поверхности цилиндра или шнека. Зона пластикации – это участок шнека от начала появления расплава до полного плавления слоя гранул или неполного плавления, но разрушения оставшегося твердого слоя гранул на части, распределения его в расплаве и перехода на движение расплава за счет вязкого течения. В зоне дозирования происходит окончательное плавление оставшихся частиц, выравнивание температуры расплава полимера по сечению и его гомогенизация, т.е. тщательное перемешивание расплава и придание ему однородных свойств за счет сдвиговых деформаций вязкого течения в каналах шнека. Кроме трех основных зон по длине шнека могут присутствовать дополнительные зоны, назначение которых определяется конкретным технологическим процессом. Наиболее часто встречается зона дегазации, в которой на расстоянии 1-3 витков происходит резкое увеличение объема винтовых каналов, что способствует удалению из расплава газообразных включений [192].

Одна из причин ограниченного введения дисперсного наполнителя в полимерные системы – это плохое диспергирование и смешение в процессе экструзии. При разработке биоразлагаемых полимерных материалов на основе синтетических полимеров дисперсно-наполненных органическими наполнителями необходимо учитывать как количество введенного наполнителя, так и его распределение в полимерной матрице при формировании структуры в процессе

отлива пленок. Для улучшения распределения органического наполнителя в процессе экструзии используют шнеки, которые обеспечивают гомогенизацию смесей при отливе полимерных пленок. Гомогенизация расплава в зоне дозирования значительно возрастает при использовании шнеков со смесительными насадками на их конце (**рис. 1.13**) [193].



Рисунок 1.13 – Различные варианты конструкций шнеков [193]: а – с гладким наконечником, б – наконечник оснащен смесительным узлом с выступающими шипами, в – шнек, снабженный улучшенным смесительным узлом; г – смесительный узел с поперечными отверстиями на витках нарезки шнека

Для переработки полиэтилена и других синтетических полимеров применяют конструкцию с выступающими профильными шипами, которые разбивают поток, обеспечивают интенсивное перемешивание расплава и одновременно выравнивают температуру по сечению. При изготовлении полимерных пленок, когда нужна высокая степень гомогенизации, применяют шнеки, на конце которых кроме выступающих шипов имеется зона с продольными пазами, (**рис. 1.13в**). Пазы на конце шнека выполнены не сквозными, поэтому расплав из питающих пазов через узкий радиальный зазор перетекает в рядом расположенные, таким образом все не расплавившиеся частички в узком зазоре за счет высокой скорости и напряжений сдвига разрушаются и плавятся. Для исключения деструкции полимера, оставшегося при остановке экструдера, продольные пазы желательно выполнять винтовыми или наклонными,

расположенными под углом около 45° , чтобы в конце работы почти весь расплав выдавливался из канавок. Необходимо учитывать, что для обеспечения течения расплава в продольных пазах затрачивается давление и это приводит к снижению производительности экструдера. Весьма эффективно обеспечивает гомогенизацию конструкция, шнек которой имеет поперечные фигурные отверстия в выступах нарезки. За счет многократного перетекания расплава из одного витка в соседний расплав интенсивно перемешивается (рис. 1.13г). Конструкции с продольными пазами и с выступающими шипами не целесообразно использовать при переработке нетермостойких полимеров [194]. В этих случаях применяется шнек с гладким коническим наконечником (рис. 1.13а).

Использование наполнителей для модификации свойств полимеров имеет широкое применение в процессах их переработки, причем с уменьшением размеров частиц наполнителей, их влияние проявляется в большей степени. Это связано с увеличением относительной доли полимера, вовлеченного во взаимодействие с частицами на границе раздела фаз.

При использовании микронных или наноразмерных частиц эта доля настолько значительна, что свойства переходного слоя, сформированного на границе фаз, может стать определяющей и изменить свойства полимерной матрицы.

Высокая поверхностная энергия наноразмерных частиц способствует образованию агломерации, что окажет влияние на свойства готовых композитов и в этом случае не проявится потенциальная модификация свойств наполнителя.

При хорошем диспергировании и равномерном распределении наноразмерных частиц объемы модифицированного слоя при формировании композита из расплава полимера могут быть высокими, что их определяющий размер станет больше, чем среднее расстояние между частицами. В этом случае частицы могут «мешать друг другу» (как при росте кристаллических областей в полимере с высокой степенью кристалличности) и результирующий эффект может существенно снижаться. Поэтому для наноразмерных частиц должна

существовать оптимальная концентрация частиц, обеспечивающая максимальную модификацию свойств матрицы полимера.

Исследованиям в области ультразвукового воздействия на растворы полимеров уделялось большое внимание, но изучение влияния энергии ультразвукового воздействия на расплавы полимеров и/или композитов изучено не до конца. Авторы работ отмечают, что влияние ультразвука на расплавы полимеров приводит к изменению ряда комплекса свойств, таких как изменение вязкости [195], температуры плавления и стеклования [196-200], адгезионных и деформационно–прочностных свойств [196, 201-207], изменению молекулярной массы полимеров, молекулярно–массового распределения [208-212], изменению кристалличности полимеров [195, 196, 213].

По анализу литературных источников влияние энергии ультразвуковых колебаний на расплавы композитов для изготовления биоразлагаемых полимерных материалов на основе ПЭ и термопластичных крахмалов ранее не изучалось, что представляет научный интерес для данного исследования.

1.3 Методы исследования способности материалов к биоразложению в условиях окружающей среды

Для оценки способности полимерных материалов к деструкции применяются как методы, соответствующие реальным условиям деградации в окружающей среде, так и модельные эксперименты с воздействием на материал ограниченного числа факторов. Наиболее широко применяемые методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов приведены в **табл. 1.1**.

С целью заражения полимерных материалов микроорганизмами производится их инокуляция чистыми или смешанными культурами грибов и бактерий, а также средами, имеющими большую микробную обсемененность (компосты). Как правило, такие испытания проводятся при определенных условиях (температура, влажность, рН и т.д.), что выражается в большей скорости биодеструкции материалов по сравнению с натурными испытаниями. Кроме того,

можно исследовать биоразлагаемость полимерных материалов в условиях, приближенных к реальным, например, в почве, пресной или морской воде. Основным недостатком таких тестов является их низкая воспроизводимость, особенно в случае натуральных испытаний в условиях окружающей среды. Комплексные и неопределенные условия среды затрудняют оценку вклада каждого фактора в процесс биоразрушения материалов. Как правило, почвенные тесты проводятся в комплексе с экспериментами в модельных средах. Наряду с оценкой биодеградация материалов под действием биологических факторов исследуется способность материалов к деструкции под воздействием агрессивных сред, повышенных температур (термодеградация), УФ-облучения (фотодеградация) и т.д. Ускоренные методы термического и фотоокисления моделируют процесс окислительной деструкции материалов, происходящий в окружающей среде в течение нескольких лет. Для мониторинга деградации полимеров используются различные показатели:

1. Потеря массы материала;
2. Аккумуляция биомассы (определение скорости роста микроорганизмов);
3. Скорость поглощения кислорода и скорость выделения углекислого газа (аэробная деградация) или метана (анаэробная деградация);
4. Изменение поверхности материала (механическое повреждение);
5. Изменение механических и физических свойств материала;
6. Изменение химического состава материала.

Таблица 1.1 – Методы исследования биоразлагаемости полимерных материалов

№ п/п	Наименование метода	Сущность метода	Стандарт
1.	Микологический тест	Определение устойчивости материала к воздействию культур плесневых грибов	ISO 846 ASTM G 21-90 ASTM G 21-96 ГОСТ Р МЭК 60068 ГОСТ 9.049-91
2.	Бактериальный тест	Определение устойчивости материала к воздействию культур бактерий	ISO 846 ASTM G 22-76
3.	Биоразлагаемость	Определение количества	ISO 10708

	нерастворимых веществ (BODIS (BOD of insoluble chemicals))	поглощенного кислорода при аэробной деградации плохо растворимых веществ в твердой среде (4 месяца)	OECD 301 D
4.	Тест в свободном пространстве при 25/50°C (Headsp 25°C / Headsp 50°C)	Определение количества выделившегося углекислого газа при инкубации материала, инокулированного смешанной популяцией микроорганизмов в герметичном сосуде в среде минеральных солей при 25/50°C в течение 48 дней	ASTM D5988-96 OECD 301 A
5.	Метод Штурма (Sturm test)	Определение выделившегося углекислого газа в процессе деградации материала в жидкой среде (до 6 месяцев)	ISO 9439 ISO 14852 DIN EN 29439 ASTM D 5209 OECD 301 B
6.	Определение выделившегося углекислого газа (аэробный тест в компосте)	Определение выделившегося углекислого газа в процессе деградации материала в компосте на основе органической фракции твердых бытовых отходов (6 месяцев)	ISO 14855 ASTM D 6400
7.	Определение поглощенного кислорода (аэробный тест в компосте)	Определение поглощенного кислорода в процессе деградации материала в компосте на основе органической фракции твердых бытовых отходов или активированного ила (6 месяцев)	ISO 14851 ASTM D 5271 OECD 301 C GB/T 19276.1 JIS K 6950
8.	Анаэробный тест	Определение выделившегося метана и степени разложения в процессе анаэробной деградации материала в присутствии городских сточных вод или в компосте на основе органической фракции твердых бытовых отходов (15, 30, 60 дней)	ISO 14853 ISO 15985 ASTM D5210
9.	Определение степени разложения в компосте	Определение степени разложения (потери массы) материала при повышенной температуре в модельном лабораторном или промышленном компосте (3 месяца)	ISO 16929 ISO 20200 BS EN 14045
10.	Почвенный тест	Определение поглощенного кислорода или выделившегося углекислого газа в процессе деградации материала в природной почве верхнего слоя полей и/или лесов (6 месяцев)	ISO 17556 DIN 53739 ГОСТ 9.060-75 (синтетические ткани)

Наиболее часто определяемой характеристикой процесса биоразложения является показатель потери материалом массы. При воздействии на материал ограниченного числа факторов (температуры, ультрафиолетового излучения, определенного штамма микроорганизмов) показатель потери массы является достаточно информативным. Степень биодegradации может определяться по интенсивности развития на материале микробиологической флоры. Скорость аккумуляции (прироста) биомассы может определяться путем визуального осмотра образцов невооруженным глазом или с помощью микроскопа. По результатам визуальной оценки материалу присваивается степень биообращения согласно стандартизованной или установленной исследователем шкале. Также может определяться масса прироста по разнице масс материалов с микробиологической флорой и без неё. Для более точной оценки интенсивности развития микроорганизмов на материале измеряется скорость поглощения кислорода и скорость выделения углекислого газа (аэробная деградация) или метана (анаэробная деградация) с помощью различных методов. Наибольшее распространение получил метод Штурма, в основе которого лежит измерение скорости ассимиляции исследуемого материала в водном растворе в присутствии грибной или бактериальной микрофлоры, регистрируемой по кинетике выделения углекислого газа в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Количество выделившегося углекислого газа определяется титрометрическими методами [213]. По количеству выделившегося углекислого газа или поглощённого кислорода судят о степени минерализации материала в результате использования его микроорганизмами в качестве источника питания. Микроскопические грибы, являющиеся основными биодеструкторами полимерных материалов, способны вызвать их механическое разрушение и последующую фрагментацию [214]. После испытаний материалов на биоразлагаемость может проводиться исследование поверхности материала на предмет трещин, эрозий и других механических повреждений. Биодegradация материалов приводит к изменению его физико-механических (разрывной и ударной прочности, жесткости, твердости), электрических (диэлектрическая прочность, сопротивление изоляции) и

оптических свойств, поэтому устойчивость к биодеструкции может оцениваться по варьированию этих характеристик. При изучении процессов биodeградации также может проводиться мониторинг изменения фазовой морфологии полимерной матрицы (степени кристалличности, подвижности в аморфных областях и т.д.), гидрофильности поверхности и других характеристик. Обычно механические свойства полимерных материалов определяются длиной его макроцепей. Снижение молекулярной массы полимера может сильно сказаться на ухудшении его прочностных характеристик. Также снижение прочности может быть связано с повреждением полимерной матрицы или наполнителя грибами-деструкторами [215].

Таким образом, в Главе 1 представлен литературный обзор по теме диссертационной работы. Рассмотрены основные направления развития биоразлагаемых материалов, позиционируемых для изготовления полимерных изделий разного срока эксплуатации.

Обозначена роль исходного сырья для изготовления биоразлагаемых материалов, таких как синтетические полиолефины, в частности полиэтилен, природные полисахариды – крахмал. Приведена актуальность использования нативного крахмала в качестве модификатора для придания полиэтилену свойства биоразлагаемости, которая зависит первоначально от их термодинамической совместимости.

Приведено подробное описание структуры нативных крахмалов, их морфологические и гранулометрические свойства. Показана целесообразность использования нативных крахмалов для создания биоразлагаемых материалов, характеризующихся меньшим размером частиц и пределом фракционного диапазона.

Основными проработанными литературными источниками являлись обзоры, статьи и патенты как зарубежных, так и российских авторов. Большое количество работ посвящено исследованиям, направленным на изготовление биоразлагаемых материалов с использованием в качестве модификатора для биоразложения нативного кукурузного крахмала. Отмечено, что одна из наиболее

важных причин ограниченного использования других видов нативных крахмалов в качестве модификатора для изготовления биоразлагаемых материалов является низкое диспергирование наполнителя в расплаве полимера, а также термодинамическая несовместимость с большинством термопластичных полимеров.

Авторами также отмечено, что для улучшения совместимости компонентов необходимо использовать различные подходы, связанные с химической, физико-химической и структурной модификацией как исходных компонентов, так и смесевых составов, на основе которых изготавливают биоразлагаемые материалы. Одним из наиболее приемлемых методов является ультразвуковое воздействие на расплав полимера в процессе смешения с наполнителем при экструзии.

Следует отметить предельно малое количество публикаций зарубежных и российских ученых по изучению ультразвукового воздействия на биоразлагаемые материалы, что является актуальным для данной работы.

Все рассматриваемые в Главе 1 вопросы, необходимы для достижения цели, поставленной в работе, а также в проведение экспериментальных исследований и подтверждения выдвинутых положений.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются смесевые композиции на основе полиолефина и термопластичных крахмалов различного происхождения.

В качестве компонента для полимерной матрицы для создания полимерных композиций выбран полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), что обуславливается следующими причинами: ПЭНП является наиболее распространённым и относительно дешёвым полимерным сырьем. Характеризуется широким применением для изготовления товаров с коротким жизненным циклом (упаковочная продукция, сельскохозяйственные товары), а также их большой долей в рециклинге пластмасс.

Подбор подходящей марки ПЭНП производили согласно технологическим и эксплуатационным характеристикам, указанным в технической документации на соответствующую марку полиолефина. Основное внимание уделяли следующим критериям:

- массовое производство;
- универсальность области применения;
- экономическая доступность;
- возможность контакта с продуктами питания;
- реологические характеристики расплава полимера, соответствующие для плоскощелевого метода экструзии.

Учитывая указанные требования, в качестве исходного компонента полимерной матрицы для создания композиционных материалов подобрали промышленно производимый полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 11503-070 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (Россия) [216], средняя молекулярная масса использованного ПЭНП – $1.8 \cdot 10^4$ у.е.

Выбор наполнителей-модификаторов для полимерной матрицы, инициирующих биоразложение композиций в окружающей среде, представляет

собой одну из основных задач в работе, поскольку при этом учитывали следующие требования:

- низкая себестоимость и доступность;
- экологическая безопасность продуктов биоразложения;
- высокая температура термической деструкции;
- быстрое биоразложение в условиях окружающей среды.

В качестве эталонных наполнителей-модификаторов для создания термопластичных крахмалов и полимерных композиций выбрали:

- крахмал кукурузный, произведенный ООО «Крахмалопродукт» г. Орел, (Россия) в соответствии с ГОСТ 32159-2013 [217];
- крахмал рисовый, произведенный в соответствии с ГОСТ Р 51953 (Россия) [218];
- крахмал гороховый, произведенный согласно ГОСТ 7698-93 (Россия) [219];
- глицерин марки ПК-94 производства компании «ТЦ Вымпел» (Россия) в соответствии с ГОСТ 6824-96 [220];
- моноглицериды дистиллированные (МГД), произведенные компанией ООО «РусХимтрейд» (Россия) по техническим условиям ТУ 10-1197-95 [221].

Выбор наполнителей-модификаторов также связан с тем, что в научных исследованиях (по анализу публикаций) рисовый и гороховый крахмалы для изготовления термопластичных крахмалов и полимерных композиций в смесях с ПЭНП не применяли, поэтому они представляют интерес для изготовления биологически разрушаемых гибридных композиций (БГК) на их основе.

2.2 Методы исследования

Поставленные в работе задачи решали традиционными и современными методами исследования с привлечением широкого спектра оборудования лаборатории разработки полимерных и композиционных материалов, лаборатории испытаний полимерных пленок, а также кафедры инновационных материалов принтмедиаиндустрии ФГАОУ ВО Московского политехнического

университета. Основные расчеты, графики и диаграммы были выполнены с помощью программного обеспечения Microsoft Office.

Определение реологических свойств полиолефина, термопластичных крахмалов и БГК, в частности показатель текучести расплава композиций определяли на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 (ТОЧМАШПРИБОР, Россия) при 190 °С и нагрузке 2,16 кг, в соответствии с ГОСТ 11645-86 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов» [222]. Анализ изменения ПТР в зависимости от соотношения термопластичного крахмала в матрице ПЭНП позволил не только выявить изменение реологических характеристик, но и показать возможность переработки разработанных композиций на стандартном технологическом оборудовании.

Морфологию поверхности исследуемых композиционных пленочных материалов изучали с помощью высокоразрешающего автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа JSM-7500F (JEOL, Япония).

Физико-механические свойства композиционных пленочных материалов определяли с помощью испытательной машины РМ-50 производства компании «МашПласт» (Россия), оснащенной компьютерным интерфейсом с программным обеспечением «StretchTest». Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) полиолефина, термопластичных крахмалов и БГК измеряли при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $50 \pm 5\%$ по методу, изложенному в ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение» [223]. Предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки не превышал $\pm 1\%$. Предельные отклонения по диаметру стренги и площади пленочного образца составляли $\pm 0,2$ мм и 2-3% соответственно. Среднее значение определяли по 10 измерениям. Испытания проводили при скорости деформации образцов 100 мм/мин. Образцы пленок для испытаний получали с помощью вырубного устройства, форма образцов соответствовала типу 1В (EN ISO 527-3) [224].

Определение водопоглощения исследуемых композиционных пленок проводили в соответствии с ГОСТ 4650-80 «Пластмассы. Методы определения

водопоглощения» [225]. Высокие показатели водопоглощения материалов способны повысить биодоступность для микроорганизмов растворимых и подверженных гидролизу веществ, содержащихся в композите. Кинетику поглощения образцами дистиллированной воды исследовали при стандартных условиях $23\pm 2^\circ\text{C}$. Через определенные временные интервалы образцы извлекали из воды, промокали фильтровальной бумагой, взвешивали и помещали обратно. Эксперимент проводили до достижения материалами равновесного водопоглощения. Исходя из доли растворимой в воде фракции композитов была определена степень водопоглощения с учетом растворимой фракции наполнителей в составе композитов.

Для оценки динамики биоразложения БГК применяли метод компостирования с применением метода прогнозирования по ГОСТ Р 57225-2016 «Пластмассы. Определение степени разложения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях» [226]. Образцы помещали в специальные лотки с биогурусом при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ и влажности $70\pm 10\%$ и выдерживали от месяца до полугода. Степень биоразложения полимерных композиций оценивали по изменению физико-механических свойств: разрушающему напряжению при растяжении (σ_p) и относительному удлинению при разрыве (ε_p).

При определении срока биоразложения использовали также 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» [227].

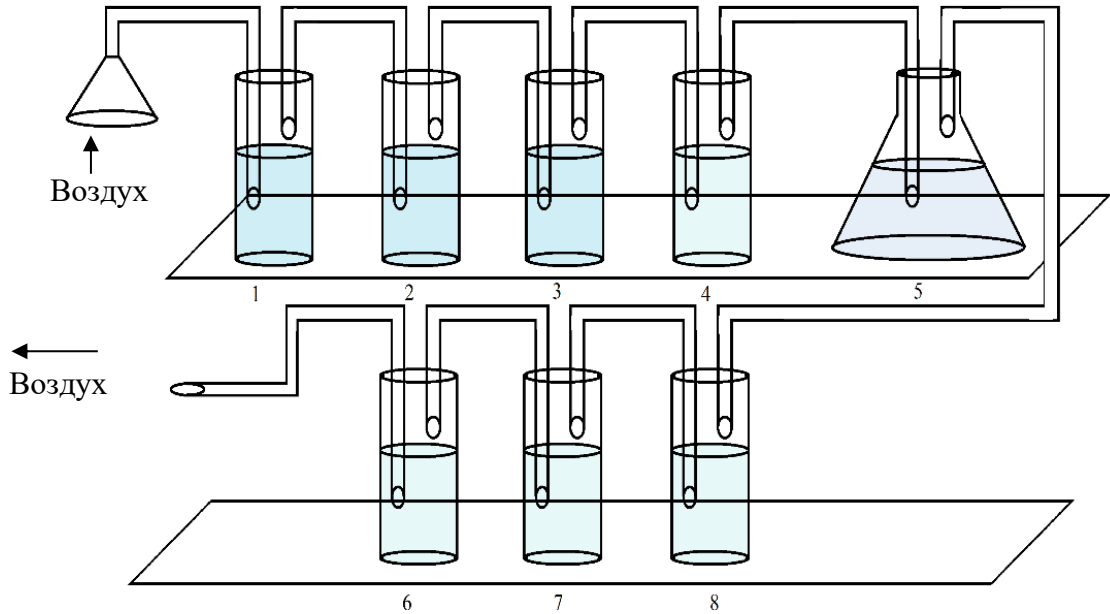


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки модифицированного метода Штурма

1, 2, 3 – емкости с раствором NaOH, 4, 6, 7, 8 – емкости с раствором Ba(OH)₂,
5 – реакционный сосуд с магнитной мешалкой - емкость с биогурусом



Рисунок 2.2 – Образец термопластичного крахмала в инокуляте установки Штурма

Метод Штурма основан на оценке активности жизнедеятельности микроорганизмов по выделению углекислого газа (CO₂). Чем больше выделяется CO₂, тем интенсивнее осуществляется скорость биоразложения. При проведении исследований за эталон принимали контрольную колбу с биогурусом без

лабораторного образца, что исключало влияние питательной среды самого биогумуса. За скорость биоразложения принимали % увеличения CO_2 , выделившегося в результате жизнедеятельности микроорганизмов в колбе с образцом, по сравнению с эталоном. Время экспозиции составляло 49 суток. Для оценки использовали критерий скорости биоразложения, который определяли как первую производную «индекса биоразлагаемости» композиционных пленочных материалов.

Исследование структуры материалов, а также определение степени развития микроорганизмов на композиционных материалах проводили с помощью метода оптической микроскопии. Микрофотографии образцов были получены с помощью оптического микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) с программным обеспечением Axio Vision при увеличении $\times 50$ и $\times 200$ в проходящем и отраженном свете.

Изучение химической структуры БГК осуществляли методом Фурье ИК–спектрологии на приборе ФСМ-1201 (Россия) с приставкой МНПВО с разрешением в $1,0 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне волновых чисел $375\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ согласно ГОСТ 57939-2017 «Композиты полимерные. Инфракрасная спектрология. Общие принципы» [228]. Метод инфракрасной спектрологии также использовали в работе для анализа химического состава термопластичного крахмала в смесях с ПЭНП, а также контроля изменений химического состава образцов под действием таких факторов, как окисление, воздействие культур плесневых грибов и комплексное воздействие в условиях почвенного грунта.

Теплофизические свойства термопластичных крахмалов и БГК определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 NETZSCH (Germany) в интервале температур от 20 до 200°C при скорости сканирования - 10 град/мин и навеске образца $11 \pm 1 \text{ мг}$. Температурную шкалу и энтальпию плавления калибровали по стандартному образцу индия (температура плавления $T_{nl} = 156,6^\circ\text{C}$, удельная теплота плавления $\Delta H = 28,44 \text{ Дж/г}$). Температуру плавления T_{nl} определяли по экзотермическому максимуму пика

плавления на термограммах ДСК. Теплоту плавления образцов ΔH_i рассчитывали по площади пика плавления, ограниченного базовой линией согласно ГОСТ 55134-2012 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Общие принципы» [229].

Надмолекулярную структуру нативных и термопластичных крахмалов исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Дифракционные кривые записывали на рентгеновском дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss, Jena, Germany) с использованием медного ($\text{CuK}\alpha$) излучения, фильтрованного никелем. Все кривые снимались в абсолютно идентичных условиях, в шаговом режиме дискретного сканирования. Шаговый режим сканирования, в отличие от непрерывного, обеспечивает высокую информативность и точность метода рентгенофазового анализа: возможность прецизионного определения положения дифракционных рефлексов. Рентгенограммы исследуемых образцов записывали в режиме «на отражение». Степень кристалличности рассчитывали по отношению интенсивностей I_k/I_o , где I_k – интенсивность дифракции рентгеновских лучей на кристаллических областях; I_o – общая интенсивность дифракции рентгеновских лучей.

2.3 Методика получения экспериментальных образцов

Изготовление термопластичного крахмала. Одной из составляющих новизны данного исследования является замена сорбитола на моноглицерид, используемый в качестве пластификатора для изготовления термопластичного крахмала.

Сухой нативный крахмал различного происхождения (кукурузный, гороховый и рисовый) (рис. 2.3), загружали в емкость лабораторного диспергатора, в которую с помощью дозатора поочередно подавали глицерин и пластификатор моноглицерид (МГД), до достижения соотношения компонентов в смесевом составе крахмал/глицерин/МГД, при концентрациях которых, полученные из них термопластичные крахмалы, в процессе исследования

демонстрировали оптимальные эксплуатационные свойства по критерию определения физико-механических свойств. Аналогичным образом изготавливали композиты с пластификатором сорбитолом. Данные представлены в табл. 2.1-2.3.

Нативный крахмал, глицерин и пластификатор тщательно перемешивали в течение 20-30 минут при частоте вращения диспергатора около 30 оборотов/мин. При этом получали однородную пастообразную массу. Стадии изготовления смесового состава для термопластичного крахмала приведены ниже.



Рисунок 2.3 – Процесс изготовления термопластичного крахмала

Таблица 2.1 – Состав термопластичного кукурузного крахмала

№ п/п	мас. %		
	крахмал	глицерин	сорбитол/МГД
1.	67	30	3
2.	65	30	5
3.	63	30	7
4.	60	30	10
5*.	55	30	15
6.	50	30	20

Таблица 2.2 – Состав термопластичного горохового крахмала

№ п/п	мас. %		
	крахмал	глицерин	сорбитол/МГД
1.	67	30	3
2.	65	30	5
3.	63	30	7
4.	60	30	10
5*.	55	30	15
6.	50	30	20

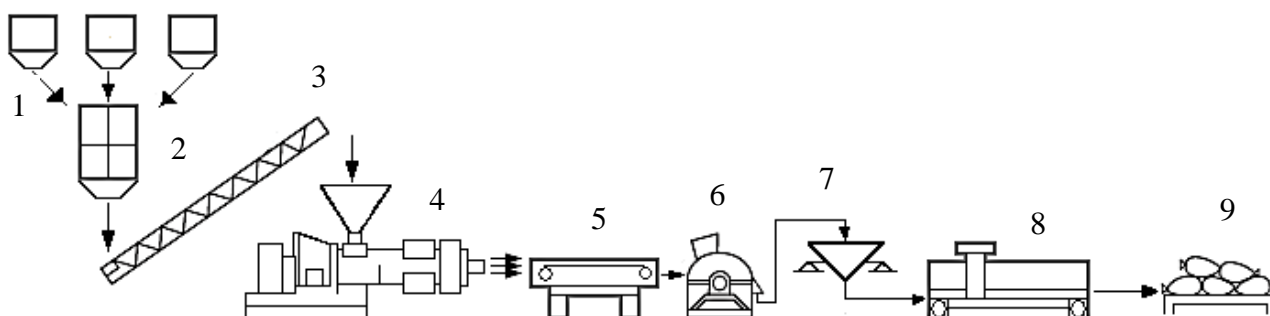
Таблица 2.3 – Состав термопластичного рисового крахмала

№ п/п	мас. %		
	крахмал	глицерин	сорбитол/МГД
1.	67	30	3
2.	65	30	5
3.	63	30	7
4*.	60	30	10
5.	55	30	15
6.	50	30	20

*в таблицах 2.1-2.3 выделены оптимальные составы термопластичных крахмалов по критерию определения физико-механических свойств.

Полученную смесь пластицировали в лабораторном шнековом экструдере, после чего продавливали через цилиндрическое отверстие головки экструдера. Температурные режимы изготовления термопластичного крахмала представлены в табл. 2.4. Получаемые на выходе стренги охлаждали и дробили на гранулы размером 2-4 мм при частоте вращения дробящего устройства 60 оборотов/мин. Гранулы ТПК сушили в вакуумном шкафу при температуре 60°C. Технологическая схема изготовления ТПК представлена на рис. 2.4.

Крахмал глицерин МГД

**Рисунок 2.4** – Технологическая схема изготовления ТПК

1 – загрузочный бункер, 2 – диспергатор, 3 – шнековый транспортер,
4 – экструдер, 5 – охлаждающая ванна, 6 – гранулирующее устройство,
7 – весы, 8 – мешкозашивочная машина, 9 – готовая продукция ТПК

Таблица 2.4 – Температурные режимы изготовления ТПК

Наименование композиции	Температура по зонам цилиндра, °С							
	Зона экструдера							
	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона
	с моноглицеридом				с сорбитолом			
кукурузный	77	80	83	83	80	83	87	90
гороховый	77	80	83	83	80	83	87	90
рисовый	77	80	83	83	80	83	87	90

Изготовление биологически разрушаемых гибридных композиций.

Гранулы, полученные на основе разных видов термопластичных крахмалов, смешивали с ПЭНП в лабораторном двухшнековом экструдере, оснащённом узлом ультразвуковой обработки расплавов композитов, при соотношениях ПЭНП/ТПК от 90/10 до 40/60 мас.% и получали биологически разрушаемые гибридные композиции (БГК) в виде стренг. Температурные режимы процесса экструзии приведены в **табл. 2.5** и **2.6**.

Таблица 2.5 – Температурные режимы изготовления БГК

Наименование БГК	Температура по зонам цилиндра, °С				
	Зона экструдера				
	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона	5 зона
	с моноглицеридом				
ПЭНП и кукурузный ТПК	90	115	125	130	130
ПЭНП и гороховый ТПК	90	105	115	125	125
ПЭНП и рисовый ТПК	90	115	125	130	130

Таблица 2.6 – Температурные режимы изготовления БГК

Наименование БГК	Температура по зонам цилиндра, °С				
	Зона экструдера				
	1 зона	2 зона	3 зона	4 зона	5 зона
	с сорбитолом				
ПЭНП и кукурузный ТПК	105	115	130	145	150
ПЭНП и гороховый ТПК	105	115	145	150	155
ПЭНП и рисовый ТПК	105	115	130	145	150

Диаметр шнеков экструдера - 16 мм. Частота вращения шнеков составляла от 50 до 60 оборотов/мин. Стренги разрезали в грануляторе на гранулы размером около 2 мм при частоте вращения режущего элемента 40 оборотов/мин. Схема двухшнекового экструдера представлена на **рис. 2.5**.

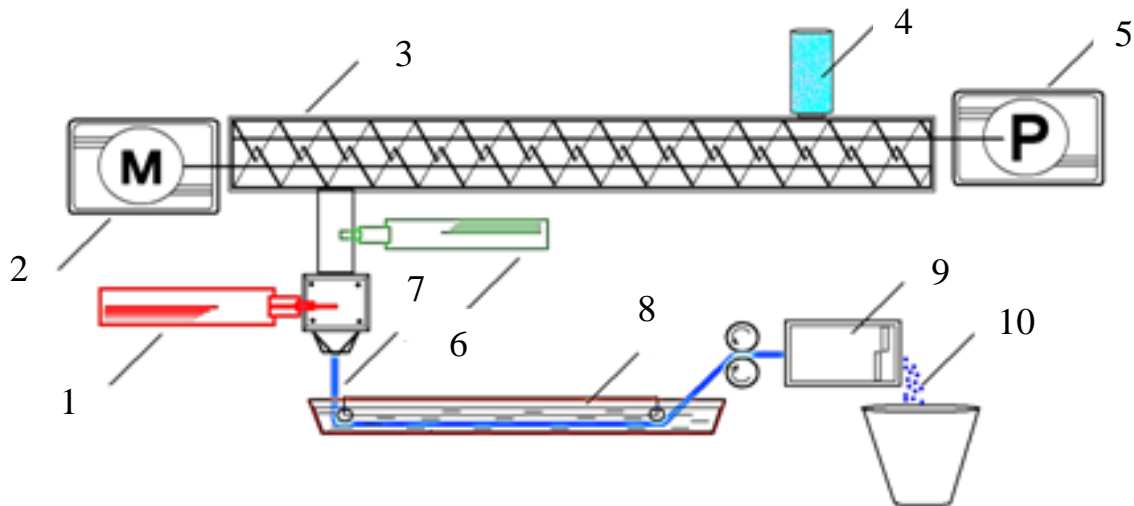


Рисунок 2.5 – Схема установки для получения гранул композита

1 – ультразвуковая приставка, 2 – двигатель, 3 – двухшнековый экструдер, 4 – загрузочный бункер, 5 – редуктор, синхронизированный с двигателем, 6 – датчик давления, 7 – стренга, 8 – охлаждающая ванна, 9 – гранулятор, 10 – гранулы композита

Затем гранулы, полученные на двухшнековом экструдере, загружали в лабораторный одношнековый экструдер с барьерным шнеком (**рис.2.7**) диаметром 12 мм, также снабженный узлом ультразвуковой обработки расплава, и экструдировали через плоскощелевую головку шириной 130 мм. При этом барьерный шнек обеспечивал хорошую гомогенизацию смесей на основе ПЭНП и ТПК, и, соответственно, высокое качество готовых композиционных пленок. Частоту вращения шнека варьировали от 50 до 60 оборотов/мин.

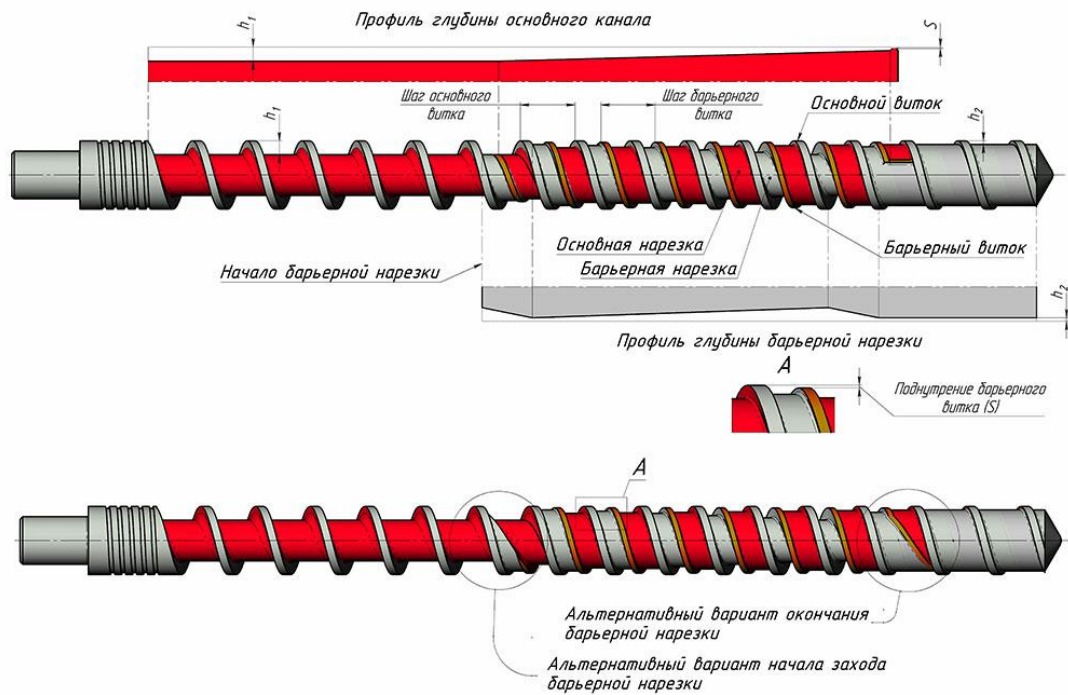


Рисунок 2.6 – Конструкционная схема барьерного шнека плоскощелевого экструдера



Рисунок 2.7 – Выходной элемент барьерного шнека плоскощелевого экструдера

Выходящий из головки расплав принимали на охлаждаемые приемные валы, протягивали при помощи протяжного устройства, и сматывали в рулоны, получая композиционный пленочный материал. Схема плоскощелевого одношнекового экструдера представлена на **рис. 2.8**.

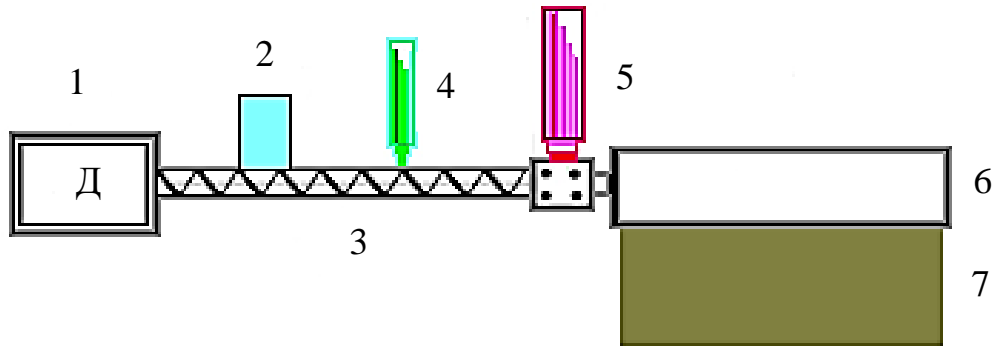


Рисунок 2.8 – Схема экструзионной установки

1 – двигатель, 2 – загрузочный бункер, 3 – шнек, 4 – датчик давления,
5 – ультразвуковая приставка, 6 – плоскощелевая головка, 7 – расплав готовой
композиции

Особенность представленного технологического процесса получения БГК состоит в том, что расплавы композитов в процессе получения композиционных пленок подвергали воздействию ультразвуковых колебаний, причем обработку расплавов композитов ультразвуком проводили непосредственно в экструдере при помощи узла ультразвуковой обработки, представляющего собой магнитострикционный преобразователь с титановым волноводом. Для отвода тепла от узла ультразвуковой обработки он оснащен водяными трубками. Схема узла ультразвуковой обработки представлена на **рис. 2.9**.

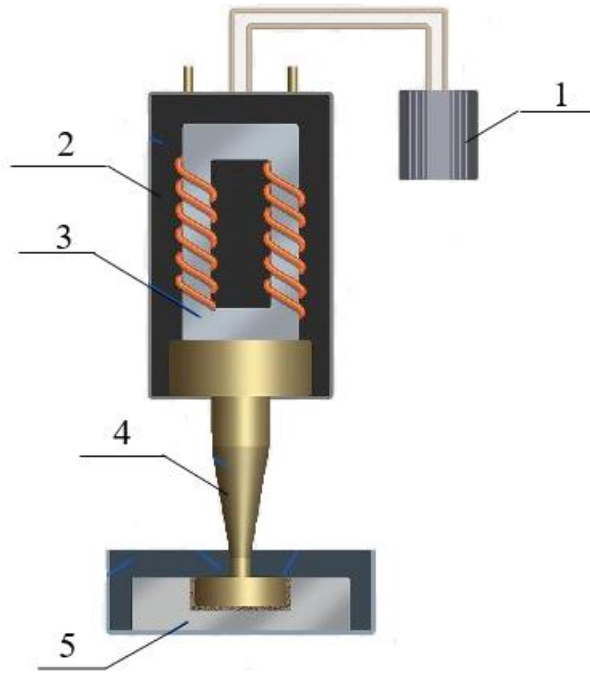


Рисунок 2.9 – Схема узла ультразвуковой обработки

1 – генератор тока ультразвуковой частоты, 2 – преобразователь ультразвуковых колебаний, 3 – концентратор (волновод), 4 – излучатель, 5 – экструзионная головка

Узел ультразвуковой обработки установлен между шнековой зоной и экструзионной головкой (рис.2.8). Волновод узла ультразвуковой обработки погружен непосредственно в расплав композита. Узел ультразвуковой обработки оснащен генератором колебаний частотой 22 кГц, амплитуда колебаний торца волновода - около 10 мкм. При изготовлении композиционных пленок использовали следующий режим обработки расплава: частота 22 кГц, мощность - 1,0 кВт. При меньшей мощности ультразвуковой установки структурных изменений при формировании композиционных пленок в процессе экструзии не наблюдали. При большей мощности ультразвуковой установки расплавы композитов начинали вспениваться при выходе из плоскощелевой головки из-за начальной деструкции термопластичного крахмала, в результате чего, в композиционных пленках возникали сквозные отверстия.

ГЛАВА 3 АНАЛИЗ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КРАХМАЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СПОСОБНОСТИ К БИОРАЗЛОЖЕНИЮ

3.1. Исследование структуры и свойств термопластичных крахмалов

Так как цель диссертационной работы заключается в разработке биоразлагаемых композиционных пленочных материалов на основе смесей ПЭНП и ТПК различного происхождения, а также в анализе их способности к биоразложению, работу разделили на две части. В первой части диссертационной работы подобрали концентрационные соотношения для изготовления термопластичных крахмалов и биоразлагаемых композиционных полимерных пленочных материалов в смеси с ПЭНП, определили режимы экструзионной переработки БГК, оценили влияние композиционного состава биоразлагаемых материалов на структурные параметры, реологические, механические свойства, термодинамические характеристики. Во второй части работы определили способность композиционных пленок к биоразложению.

Для изготовления полимерных композитов на основе смесей полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и термопластичного крахмала (ТПК) различного происхождения необходимо, чтобы термопластичный крахмал характеризовался термодинамическим сродством с полиэтиленом низкой плотности, и в процессе экструзионной переработки не изменял своих свойств: не вспенивался и не деструктировал, что оказывало бы влияние на качество получаемых композиционных пленочных материалов и ухудшало свойства готовых композитов.

Во втором разделе, в п. 2.3 представлены смесевые составы термопластичных крахмалов (табл. 2.1.-2.3) с выбором оптимального по критерию определения физико-механических свойств, которые в последующем использовали в смеси с полиэтиленом низкой плотности для изготовления биологически разрушаемых гибридных композиций (БГК).

На рис. 3.1-3.3. представлены механические свойства термопластичных крахмалов при использовании пластификаторов МГД и сорбитола при разных соотношениях компонентов.

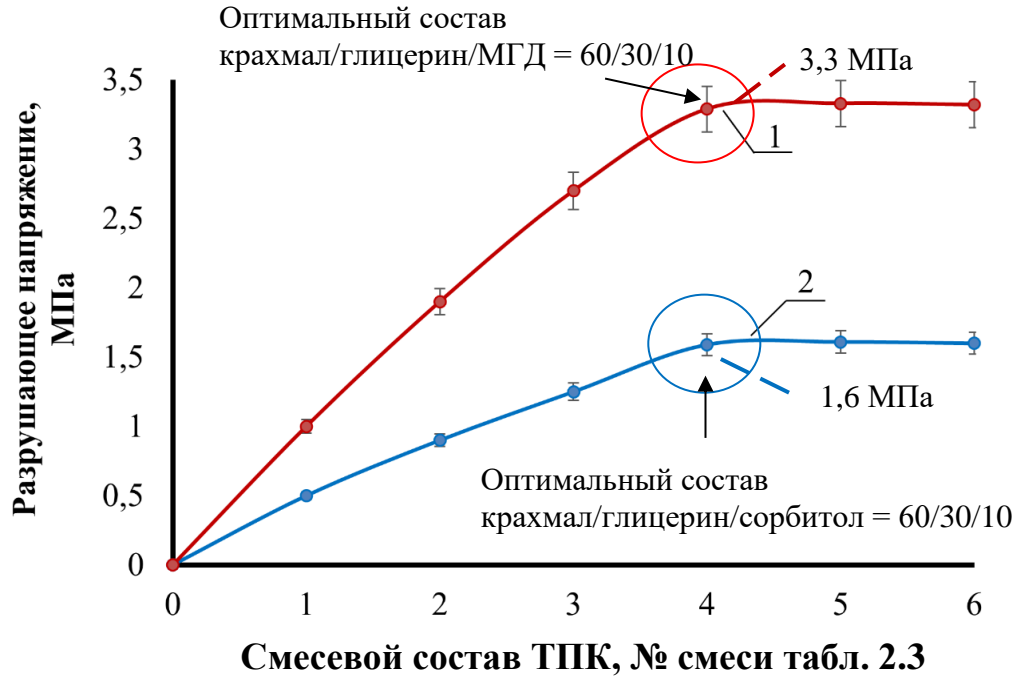


Рисунок 3.1 – Влияние пластификатора на механические свойства рисового ТПК:

1 – моноглицерид, 2 – сорбитол

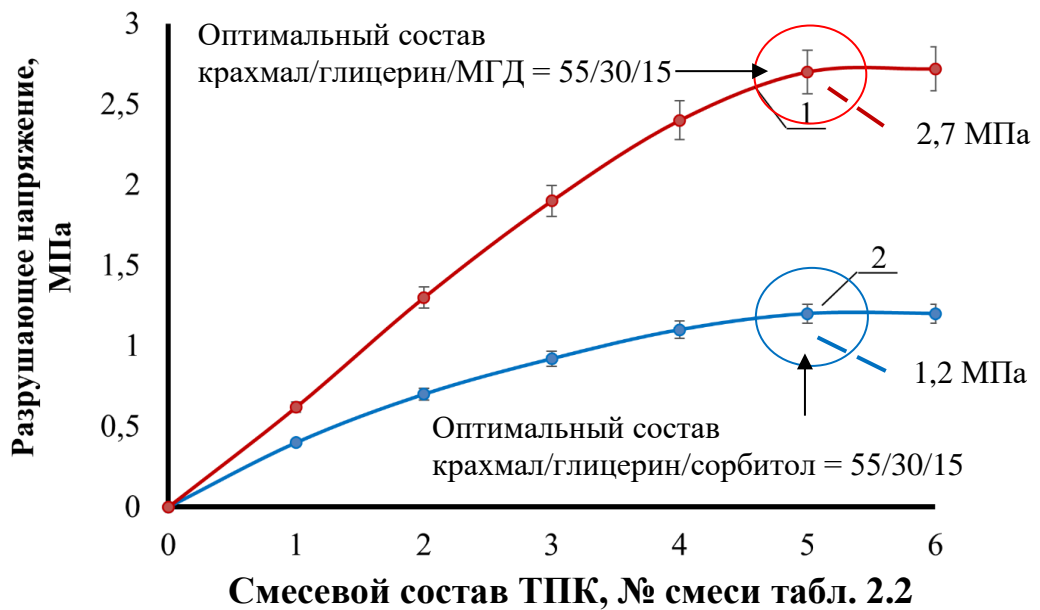


Рисунок 3.2 – Влияние пластификатора на механические свойства горохового

ТПК:

1 – моноглицерид, 2 – сорбитол

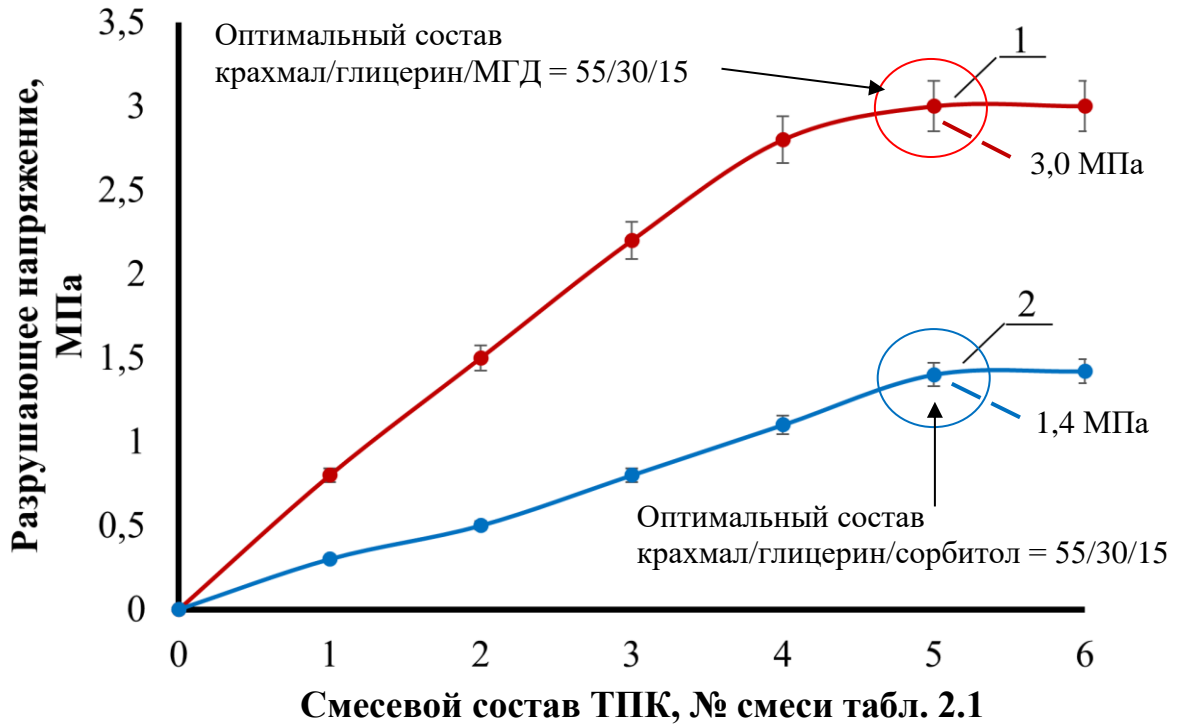


Рисунок 3.3 – Влияние пластификатора на механические свойства кукурузного ТПК:

1 – моноглицерид, 2 – сорбитол

Как видно из представленных данных, прочностные свойства при использовании пластификатора – моноглицерида выше для всех видов термопластичных крахмалов, в отличие от тех, в состав которых вводили сорбитол.

Оптимальное соотношение компонентов, при которых рисовый термопластичный крахмал, наполненный пластификатором моноглицеридом демонстрирует желаемые прочностные свойства крахмал/глицерин/МГД = 60/30/10 (табл.2.3) и характеризуется разрушающим напряжением - 3,3 МПа, при уменьшении содержания крахмала и увеличении количества моноглицерида в смеси с глицерином термопластичного крахмала, изменение механических свойств не наблюдали. Термопластичный крахмал, полученный при этом же содержании компонентов, но с сорбитолом, характеризуется разрушающим напряжением – 1,6 МПа.

Для горохового термопластичного крахмала оптимальное соотношение компонентов крахмал/глицерин/МГД составляет 55/30/15 (табл.2.2), также как и для кукурузного термопластичного крахмала (табл. 2.1). При этом гороховый термопластичный крахмал, наполненный моноглицеридом характеризуется разрушающим напряжением – 2,7 МПа, и – 1,2 МПа при использовании сорбитола.

Для кукурузного термопластичного крахмала, наполненного моноглицеридом, разрушающее напряжение составляет 3,0 МПа, при использовании сорбитола – 1,4 МПа.

Известно [230], что содержание не менее 30 мас.% природного наполнителя в композиции с синтетическим полимером достаточно для придания последнему начальных свойств биоразложения, однако этот процесс может протекать не интенсивно и содержание наполнителя в пленочных композитах может быть увеличено. Также стоит учитывать, что для получения пленочных образцов композитов синтетических полимеров, как правило, содержание наполнителя 30 мас.% является критическим [231], так как наполнение термопластичного полимера твёрдыми грубыми дисперсными и волокнистыми веществами более 30 мас.% приводит к значительному ухудшению технологических и эксплуатационных свойств материалов.

В процессе исследования эксплуатационных свойств термопластичных крахмалов разных смесевых составов, определили, что при использовании пластификаторов сорбитола и моноглицерида, последний демонстрировал эксплуатационные свойства выше. Скорее всего, смесевые составы с моноглицеридом термопластичных крахмалов при изготовлении пленочных композитов в смесях с ПЭНП будут оказывать влияние на их эксплуатационные свойства.

На рис. 3.4 видно, что максимальное содержание термопластичного крахмала при использовании пластификатора моноглицерида в композиционных пленках достигает 60 мас.% и характеризуется разрушающим напряжением при максимальной концентрации ТПК – 4,7 МПа.

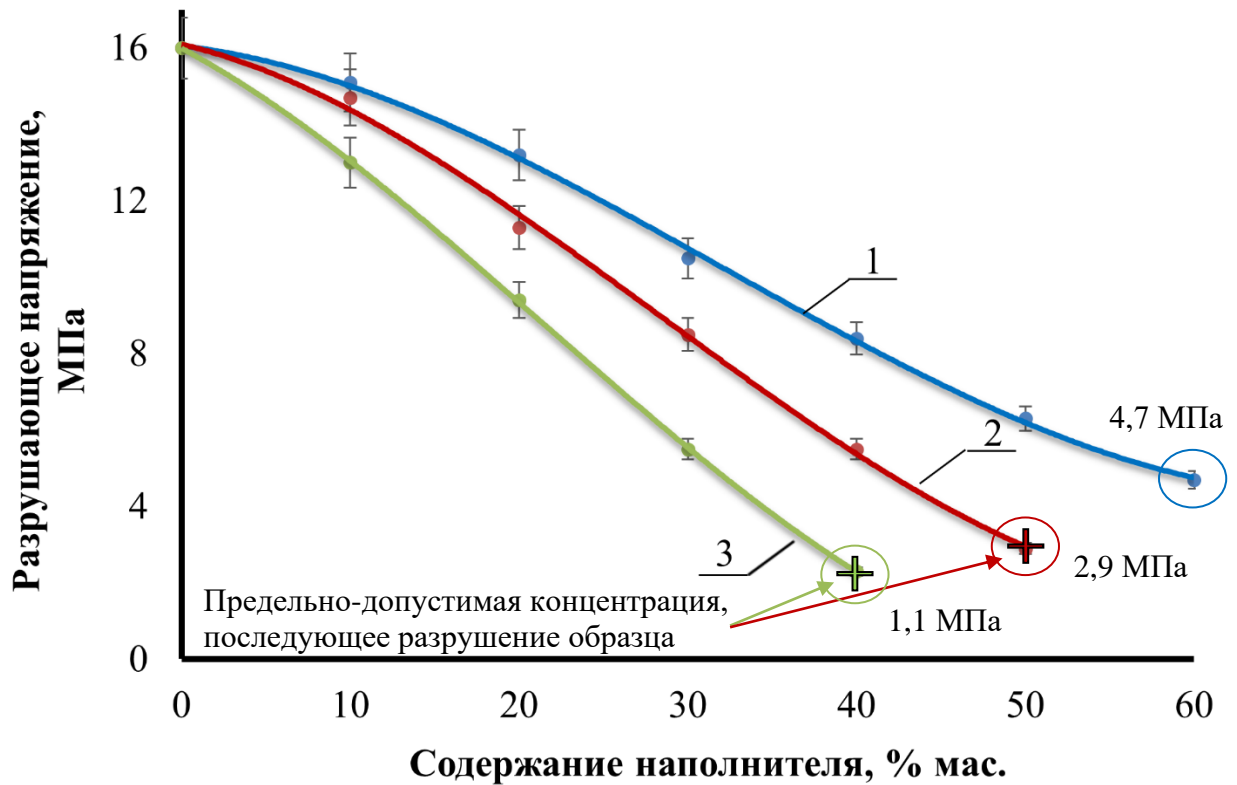


Рисунок 3.4 – Прочностные свойства композиционных пленок:

- 1 – ПЭНП и рисовый ТПК с МГД, 2 – ПЭНП и рисовый ТПК с сорбитолом,
3 – ПЭНП и рисовый крахмал

Для полимерных композитов, в состав которых вводили ТПК с сорбитолом, максимально-допустимая концентрация достигает 50 мас.% и характеризуется разрушающим напряжением 2,9 МПа. При увеличении содержания ТПК с сорбитолом в смеси с ПЭ выше 50 мас.%, композиционные пленки в процессе экструзии характеризовались видимыми дефектами: хрупкостью, сопровождающаяся ломкостью, а также сквозными отверстиями по всей площади полученных композиционных пленок, что не позволяло провести дальнейшее исследование.

Для композитов, полученных путем прямого смешения ПЭ с нативным крахмалом в процессе экструзии, максимально-допустимая концентрация составляет 40 мас.% и характеризуется разрушающим напряжением 1,1 МПа. Это обуславливается тем, что крахмал в процессе экструзии агломерирует, что также

вызывает видимые дефекты и влияет на качество получаемых композиционных пленок.

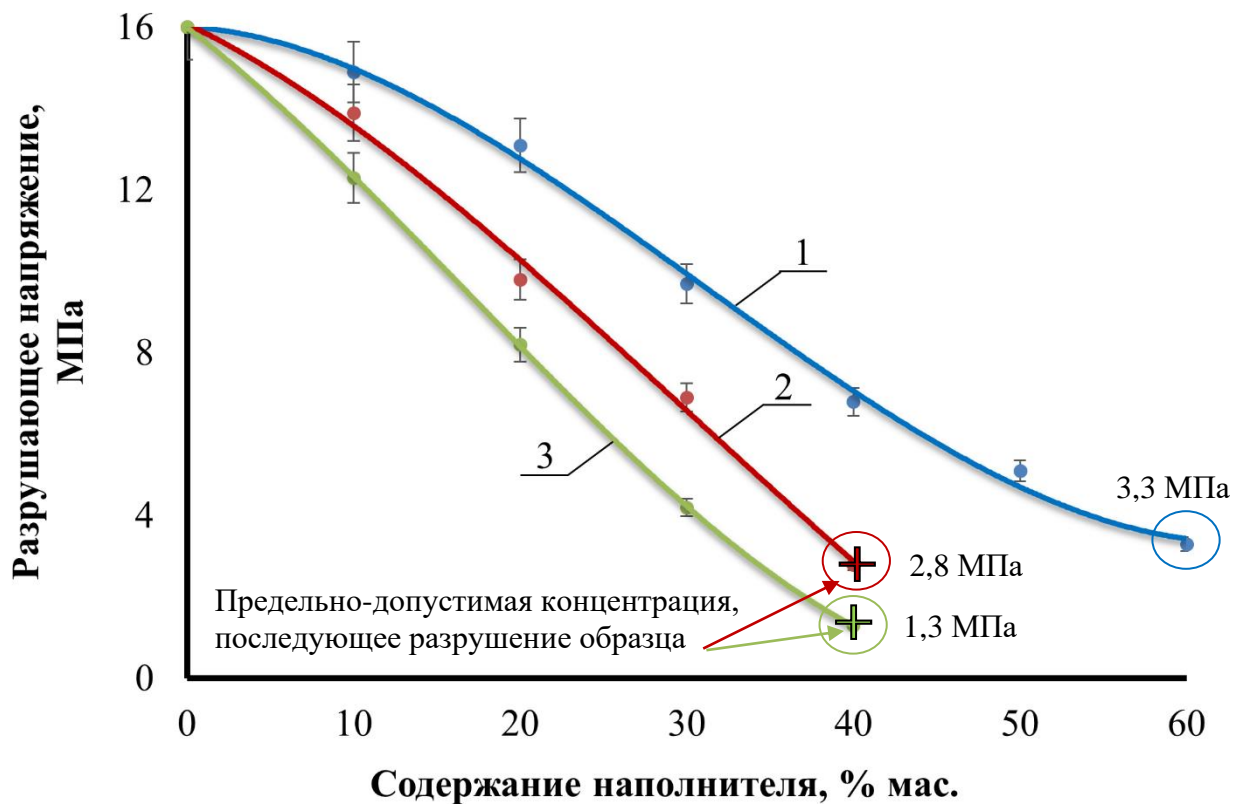


Рисунок 3.5 – Прочностные свойства композиционных пленок:

- 1 – ПЭНП и гороховый ТПК с МГД, 2 – ПЭНП и гороховый ТПК с сорбитолом, 3 – ПЭНП и гороховый крахмал

Для композиционных пленок, в состав которых вводили гороховый ТПК при использовании моноглицерида (**рис. 3.5**), максимально-допустимая концентрация составляет 60 мас.% и характеризуется разрушающим напряжением 3,3 МПа. Для композиционных пленок, полученных при использовании ТПК с сорбитолом, максимальная концентрация составляет 40 мас.% и характеризуется разрушающим напряжением 2,8 МПа.

Композиты, полученные путем прямого смешения ПЭ с нативным крахмалом, характеризуются разрушающим напряжением 1,3 МПа при максимально-допустимой концентрации 40 мас.%.

Снижение количества введенного горохового термопластичного крахмала в композиционные пленки обуславливается размером частиц крахмала, а также его большей склонности к агломерации.

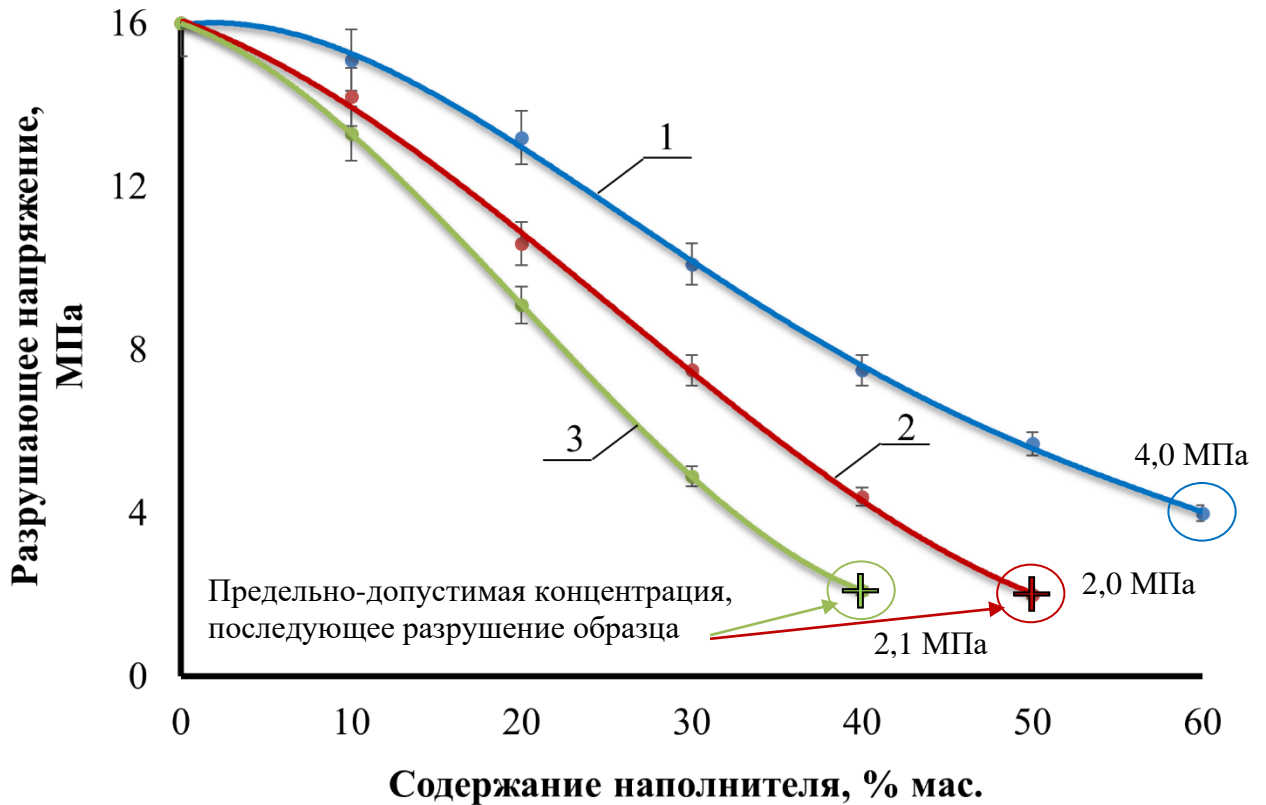


Рисунок 3.6 – Прочностные свойства композиционных пленок:

1 – ПЭНП и кукурузный ТПК с МГД, 2 – ПЭНП и кукурузный ТПК с сорбитолом, 3 – ПЭНП и кукурузный крахмал

Для композиционных пленок, в составе которых присутствует кукурузный термопластичный крахмал (**рис.3.6**), как и в предыдущих случаях, максимально-допустимая концентрация составляет 60 мас.% и характеризуется разрушающим напряжением 4,0 МПа. Для композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и кукурузного термопластичного крахмала с сорбитолом, максимально-допустимая концентрация составляет 50 мас.% и характеризуется разрушающим напряжением 2,0 МПа.

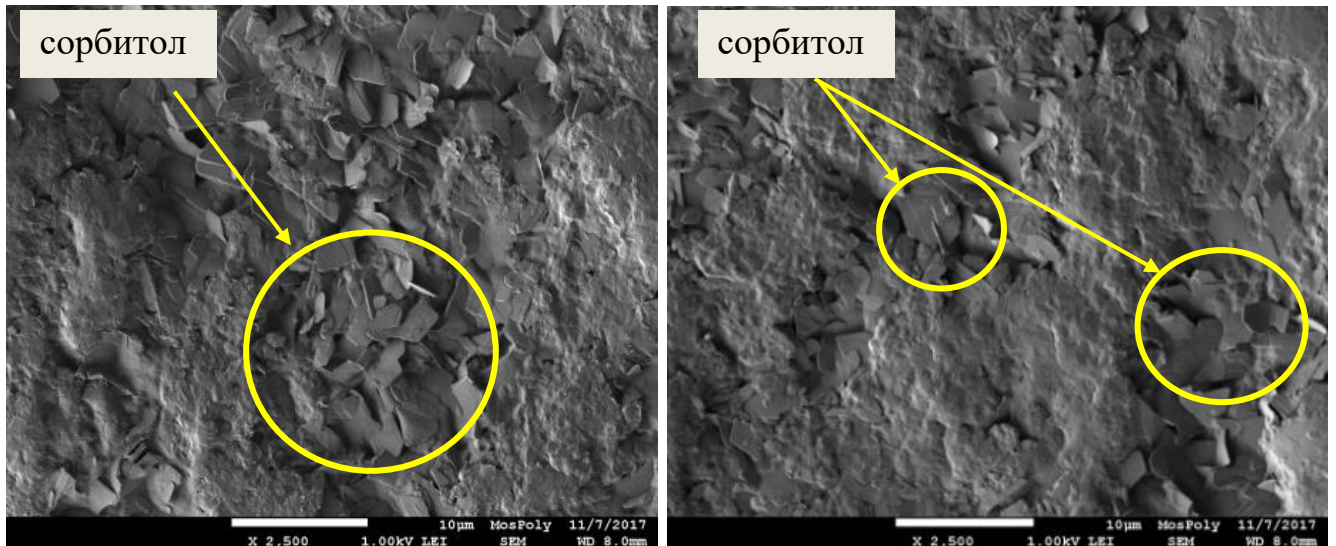
Композиты, полученные путем прямого смешения ПЭ с нативным крахмалом, характеризуются разрушающим напряжением 2,1 МПа при максимальной концентрации в 40 мас. %.

При проведении испытаний определили, что для пленочных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и нативных крахмалов различного происхождения, оптимальная концентрация составляет 30 мас. %, при допустимо-возможной в 40 мас. %, но даже при такой концентрации композиты характеризуются неудовлетворительными прочностными характеристиками. Для пленочных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и термопластичных крахмалов при использовании пластификатора сорбитола определили, что оптимальное содержание наполнителя варьируется в диапазоне от 30 ÷ 40 мас. %, при допустимо-возможной в 50 мас. %, но даже при этих концентрациях, полимерные композиты также характеризуются низкими прочностными свойствами. В данном случае применимость таких композитов является нецелесообразным для изготовления биоразлагаемых полимерных материалов, так как при эксплуатации в реальных условиях будут подвержены более быстрому разрушению при воздействии внешних факторов.

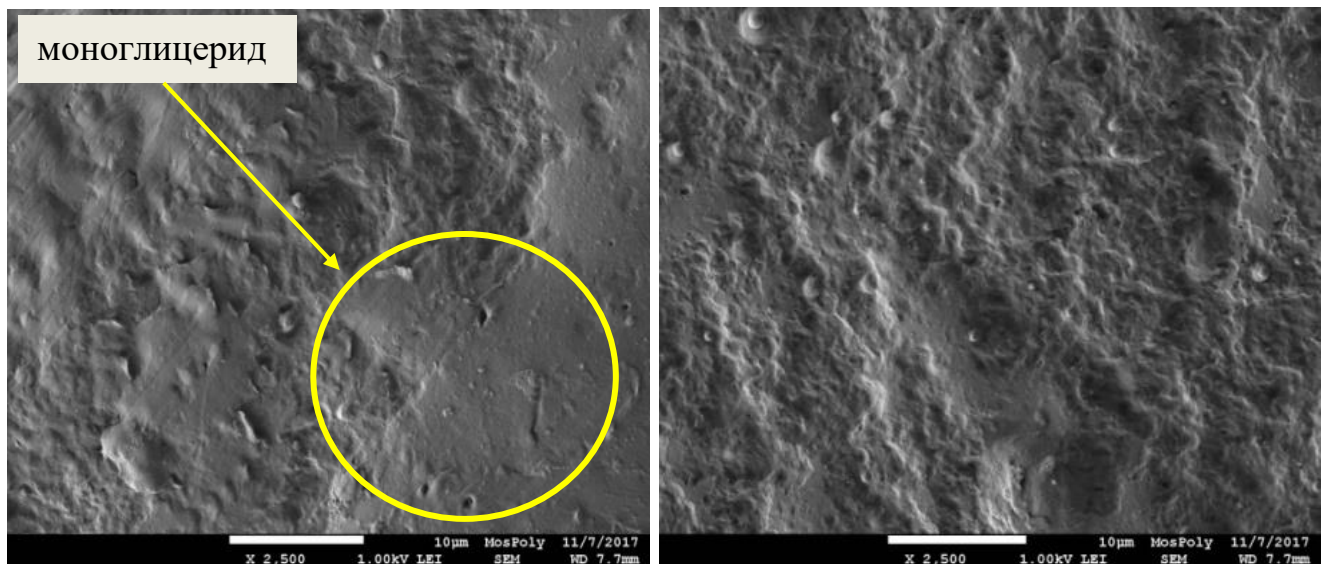
Для всех исследуемых пленочных композитов, в составе которых присутствует термопластичный крахмал с пластификатором моноглицеридом, в отличие от тех, в составе которых использовали сорбитол, механические свойства выше. Это обуславливается тем, что при использовании моноглицерида эфирная группа $-OCO-R$, расположенная в 1 или 2 положении в структуре глицерина с длинными алкильными радикалами (R), увеличивает совместимость крахмала с неполярным (гидрофобным) синтетическим полиэтиленом и действует как внутренний дополнительный пластификатор для полиэтилена совместно с глицерином. Моноглицерид, имеющий меньшую величину гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) (~5,3 против ~10 у сорбитола), а следовательно, и большее сродство к неполярному полиэтилену, усиливает дополнительное гидрофобное взаимодействие между моноглицеридом и полиэтиленом, что положительно сказывается на распределении компонентов между собой и

улучшает физико-механические показатели композиций. Моноглицерид гидрофобной частью более интенсивно, из-за пониженной величины ГЛБ, по сравнению с сорбитолом, взаимодействует с гидрофобной поверхностью полиэтилена. Гидрофильная часть через две спиртовые группы –ОН– реагирует с гидрофильными –ОН группами крахмала через водородные связи, ослабляя тем самым внутримолекулярные ковалентные связи внутри полиэтилена низкой плотности, в результате чего термопластичный крахмал более равномерно распределяется в матрице ПЭНП, чем в композициях, полученных при использовании термопластичного крахмала с пластификатором сорбитолом.

При изготовлении композиций смесевых составов термопластичных крахмалов, используя пластификатор сорбитол и моноглицерид, в обоих случаях формируется гетерофазная структура в процессе экструзии (**рис.3.7**). При использовании сорбитола, анализируя микрофотографии, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, формируется структура с четкой границей раздела фаз между компонентами крахмала и глицерина в системе термопластичного крахмала (**рис.3.7а**). При использовании моноглицерида, заметно более гомогенное распределение пластификатора между компонентами (**рис.3.7б**). Таким образом смесевой состав термопластичного крахмала на основе крахмала, глицерина и моноглицерида в процессе экструзии позволяет получить гомогенную композицию с оптимальными эксплуатационными характеристиками. Можно предположить, что такие композиции будут оказывать влияние на эксплуатационные свойства пленочных композитов в смесях с полиэтиленом низкой плотности, а также на свойство биоразлагаемости.



(а)



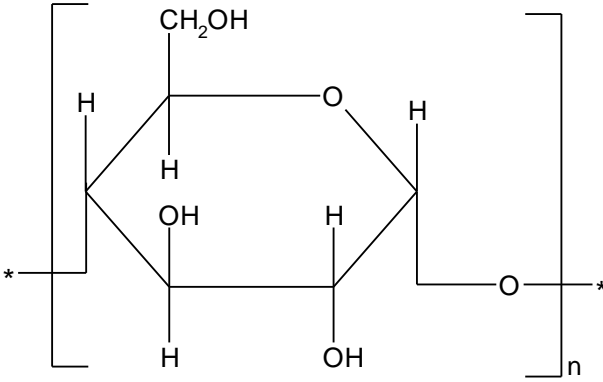
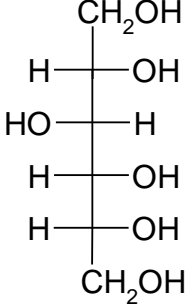
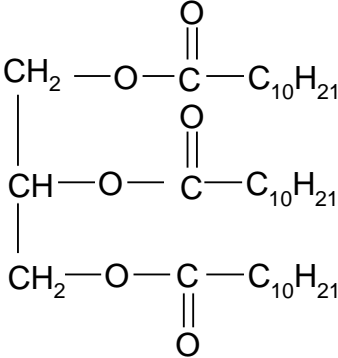
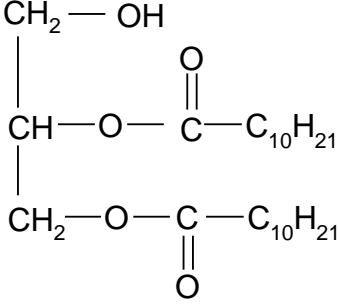
(б)

Рисунок 3.7 – СЭМ изображения ТПК при использовании:

а – сорбитол, б – МГД

Для подтверждения целесообразности использования моноглицерида взамен сорбитола для получения термопластичных крахмалов и пленочных композитов в смесях с ПЭНП, провели теоретический анализ (расчет) термодинамической совместимости и экспериментальную оценку взаимодействия компонентов (**табл.3.1**), которые используются при изготовлении биоразлагаемых пленочных композитов на основе полиэтилена низкой плотности и компонентов, предназначенных для изготовления термопластичных крахмалов.

Таблица 3.1 – Рассчитанные значения параметров растворимости полимеров и индигриентов для ТПК

Компонент	Структурная (графическая) формула повторяющегося звена полимера и жидкости	Значения параметра растворимости, $\text{МДж}^{0,5}/\text{М}^{1,5}$ *МОЛЬ
Полимер		
Полиэтилен	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	7,7-7,9
Крахмал		10,78
Ингредиенты ТПК		
Сорбитол		16,65
ТГД (растительный)		8,67
ДГД (растительный)		9,16

<p>МГД (растительный)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{C}_{10}\text{H}_{21} \\ \\ \text{O} \end{array}$	10,31
<p>ТГД (растительный)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH} - \text{O} - \text{C} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \end{array}$	8,47
<p>ДГД (растительный)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH} - \text{O} - \text{C} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \end{array}$	8,79
<p>МГД (растительный)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{O} \end{array}$	9,63
<p>ТГД (животного происхождения)</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH} - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	9,21

<p>ДГД (животного происхождения)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—O—C(=O)—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{—O—C(=O)—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array} $	9,66
<p>МГД (животного происхождения)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—O—C(=O)—(CH}_2\text{)}_7\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array} $	10,74
<p>ТГД (животного происхождения)</p>	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{—O—C—(CH}_2\text{)}_9\text{—CH=CH—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH—O—C(=O)—(CH}_2\text{)}_9\text{—CH=CH—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{—O—C(=O)—(CH}_2\text{)}_9\text{—CH=CH—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	8,84
<p>ДГД (животного происхождения)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—O—C(=O)—(CH}_2\text{)}_9\text{—CH=CH—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{—O—C(=O)—(CH}_2\text{)}_9\text{—CH=CH—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	9,17
<p>МГД (животного происхождения)</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—O—C(=O)—(CH}_2\text{)}_9\text{—CH=CH—(CH}_2\text{)}_5\text{—CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $	10,2

Глицерин	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH—OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} $	16,59
----------	---	-------

По рассчитанным значениям параметра термодинамической совместимости следует, что полиэтилен характеризуется термодинамической совместимостью с триглицеридом растительного происхождения, имеющий радикал из десяти атомов углерода ($\Delta\delta=0,77<1$), в триглицериде и в диглицериде растительного происхождения, имеющих радикал из семнадцати атомов углерода ($\Delta\delta=0,57<1$, $\Delta\delta=0,89<1$) и в триглицериде животного происхождения, имеющий радикал из семнадцати атомов углерода ($\Delta\delta=0,94<1$).

Полиэтилен не характеризуется термодинамической совместимостью с диглицеридом и моноглицеридом растительного происхождения, имеющих радикал из десяти атомов углерода ($\Delta\delta=1,26>1$, $\Delta\delta=2,41>1$), с моноглицеридом растительного происхождения, имеющий радикал из семнадцати атомов углерода ($\Delta\delta=1,73>1$), с триглицеридом, диглицеридом и моноглицеридом животного происхождения, имеющих радикал из одиннадцати атомов углерода ($\Delta\delta=1,31>1$, $\Delta\delta=1,76>1$, $\Delta\delta=2,84>1$) и с диглицеридом и моноглицеридом животного происхождения, имеющих радикал из семнадцати атомов углерода ($\Delta\delta=1,27>1$, $\Delta\delta=2,3>1$).

Крахмал не характеризуется термодинамической совместимостью с триглицеридом растительного происхождения ($\Delta\delta=2,11>1$), но характеризуется термодинамической совместимостью с моноглицеридом растительного происхождения, имеющий радикал из десяти атомов углерода ($\Delta\delta=0,47<1$), но не характеризуется термодинамической совместимостью с триглицеридом и диглицеридом растительного происхождения, имеющих радикал из десяти атомов углерода ($\Delta\delta=2,11>1$, $\Delta\delta=1,61>1$), а также в триглицериде, диглицериде и моноглицериде животного происхождения, имеющих радикал из семнадцати

атомов углерода ($\Delta\delta=2,31>1$, $\Delta\delta=1,99>1$, $\Delta\delta=1,15>1$), в триглицериде и диглицериде животного происхождения, имеющих радикал из одиннадцати атомов углерода ($\Delta\delta=1,57>1$, $\Delta\delta=1,12>1$) и в триглицериде и диглицериде животного происхождения, имеющих радикал из семнадцати атомов углерода ($\Delta\delta=1,94>1$, $\Delta\delta=1,61>1$).

Также расчеты показали, что полиэтилен и крахмал термодинамически не совместимы с сорбитолом ($\Delta\delta=8,75>1$, $\Delta\delta=5,87>1$). Сорбитол является многоатомным спиртом. Термодинамическая совместимость для этого компонента практически не изменяется, что говорит о том, что количество гидроксильных групп не влияет на термодинамическую совместимость. При замене одной гидроксильной группы на остаток высшей жирной кислоты, существенно меняется значение параметра растворимости, а именно, уменьшается.

Таким образом, для изготовления термопластичных крахмалов наиболее предпочтительным является моноглицерид растительного происхождения, состоящий из 10 атомов углерода, что подтверждается определением физико-механических свойств (**рис.3.1-3.3**) и сканирующей электронной микроскопией (**рис.3.7**).

Одним из параметров при выборе нативного крахмала для изготовления термопластичного крахмала и полимерных композиций при их использовании, являются их гранулометрические свойства и фракционный диапазон. Используя оптическую микроскопию, определили морфологию зерен крахмала и их размер. Данные представлены в **табл. 3.2.** и на **рис. 3.8.**

Как видно из представленных микрофотографий, морфология зерен крахмала разная, например, зерна картофельного крахмала имеют вытянутую овальную форму, которая получается из корнеклубнеплодов. Зерна кукурузного крахмала имеют многогранную, неправильную форму, такую же, как и зерна рисового крахмала. Зерна пшеничного и ржаного крахмала имеют округлую форму, это в свою очередь связано с условиями образования и развития зерен,

которые формируются в белковой матрице при низкой влажности и сдавливаются во время созревания зерна.

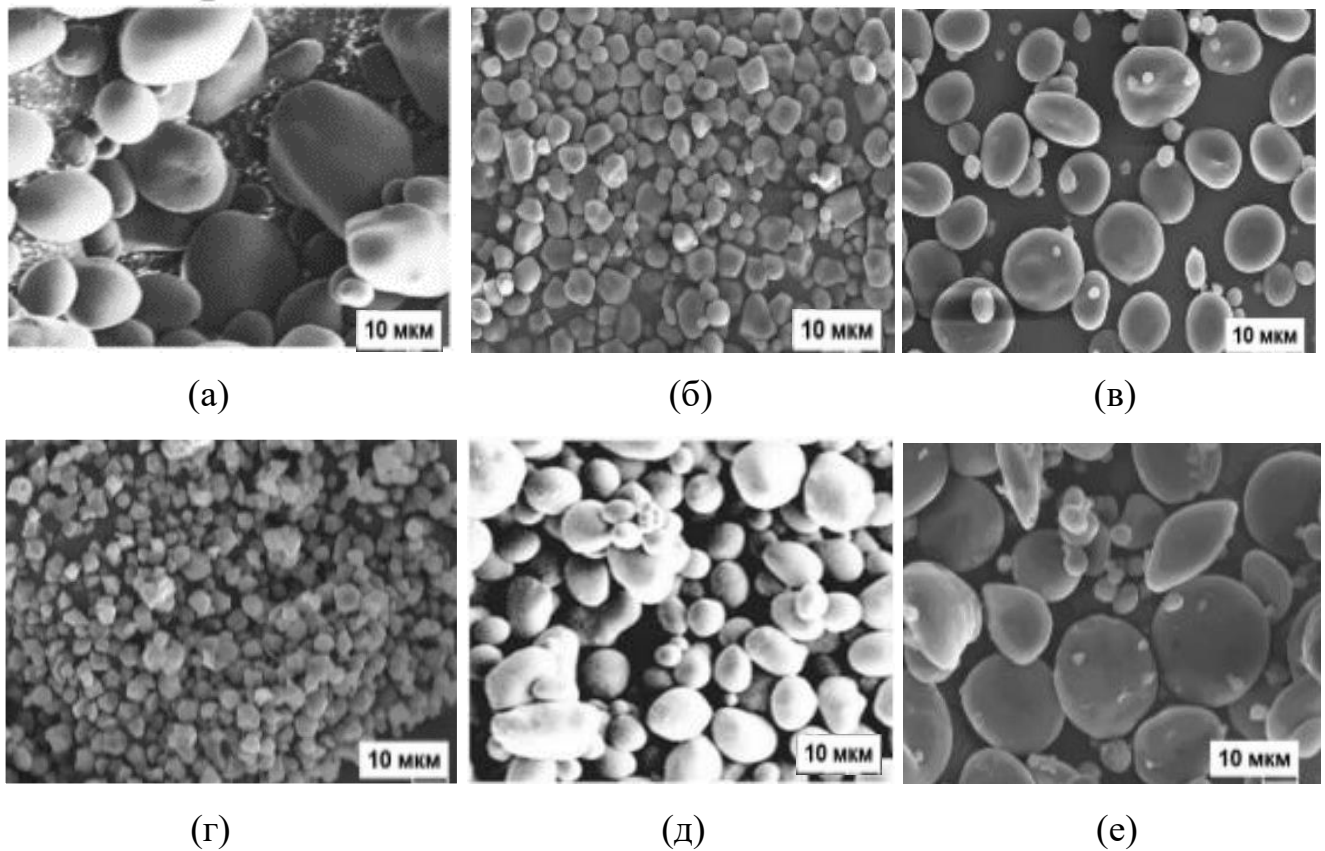


Рисунок 3.8 – Микрофотографии зерен крахмала:

а – картофельный, б – кукурузный, в – пшеничный, г – рисовый, д – гороховый, е – ржаной

Таблица 3.2 – Средний размер зерен нативного крахмала

Наименование показателя	Вид нативного крахмала					
	картофельный	кукурузный	пшеничный	рисовый	гороховый	ржаной
размер зерен, мкм	31,7(±1,2)	10,8(±0,4)	20,4(±1,9)	5,3(±0,3)	15,6(±1,6)	25,2(±2,4)

Анализируя данные, представленные в таблице, размер зерен крахмала различный. Важно, чтобы верхний предел фракционного диапазона был небольшим, иначе в результате экструзии можно получить пленочный композит с видимыми дефектами. Определив средний размер зерен, выбрали рисовый, кукурузный и гороховый крахмалы для изготовления ТПК и в последующем БГК.

Для подтверждения необходимости осуществления перевода нативного крахмала в термопластичную форму определили надмолекулярную структуру, используя рентгеноструктурный анализ, и теплофизические свойства нативных и термопластичных крахмалов. На **рис. 3.9.** представлены дифрактограммы нативных и термопластичных крахмалов с оптимальным соотношением компонентов, представленных в **табл. 2.1-2.3** (п. 2.3).

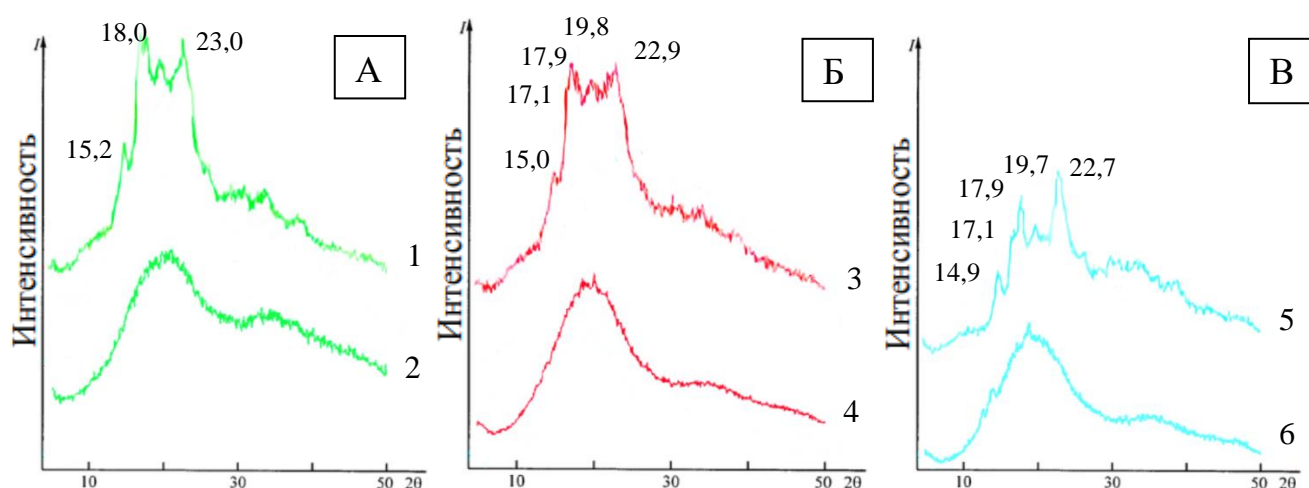


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы: А- нативного (1) и термопластичного кукурузного крахмала (2), Б – нативного (3) и термопластичного горохового крахмала (4), В – нативного (5) и термопластичного рисового крахмала (6)

Дифрактограмма нативного кукурузного крахмала содержит три максимума, а именно: при углах дифракции $2\theta = 15.2, 18.0$ и 23.0 град. Следует отметить невысокую интенсивность и разрешенность дифракционных рефлексов, что свидетельствует о малых размерах и дефектности кристаллитов кукурузного крахмала. Наряду с дискретным рассеянием от кристаллитов, на рентгенограмме присутствует большая доля диффузного рассеяния от неупорядоченной фазы крахмала - аморфное гало. Степень кристалличности нативного кукурузного крахмала составляет 20% (**табл. 3.3**).

Дифрактограмма нативного горохового крахмала характеризуется слабо выраженными дифракционными рефлексами при углах $2\theta = 15.0, 17.1, 17.9, 19.8$ и 22.9 град. Следовательно, нативный гороховый крахмал принадлежит к

полиморфной модификации А-типа. На рентгенограмме присутствует большая доля аморфного гало, обусловленного рассеянием от неупорядоченной фазы крахмала. При этом относительная степень кристалличности горохового крахмала (табл. 3.3) составляет только 19,8%.

Дифрактограмма рисового нативного крахмала также имеет выраженные рефлексы при углах $2\theta = 14.9, 17.1, 17.8, 19.7$ и 22.7 град., характерные для полиморфной модификации крахмала А-типа. Рисовый нативный крахмал отличается от других типов нативных крахмалов размерами кристаллитов, о чем свидетельствует различная ширина пиков, а также относительной степенью кристалличности, т.е. общей долей упорядоченной части, которая составляет 39,6% (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Надмолекулярная структура нативных крахмалов

Тип крахмала	Относительная степень кристалличности, %	Относительная степень аморфности, %
зерновой крахмал		
Кукурузный	20	80
Рисовый	39,6	60,4
зернобобовый крахмал		
Гороховый	19,8	81,1

Таким образом, нативные крахмалы различного происхождения имеют аморфно-кристаллическую структуру с разным соотношением упорядоченных и неупорядоченных кристаллитов (ламелей) амилозы и амилопектина, что будет оказывать влияние на изготовление термопластичного крахмала и биоразлагаемых пленочных композитов в смеси с ПЭНП в процессе экструзии, а также на их технологические свойства.

На рис. 3.10-3.12 представлены термограммы плавления нативных крахмалов и термопластичных крахмалов, полученных в смесях с глицерином и моноглицеридом.

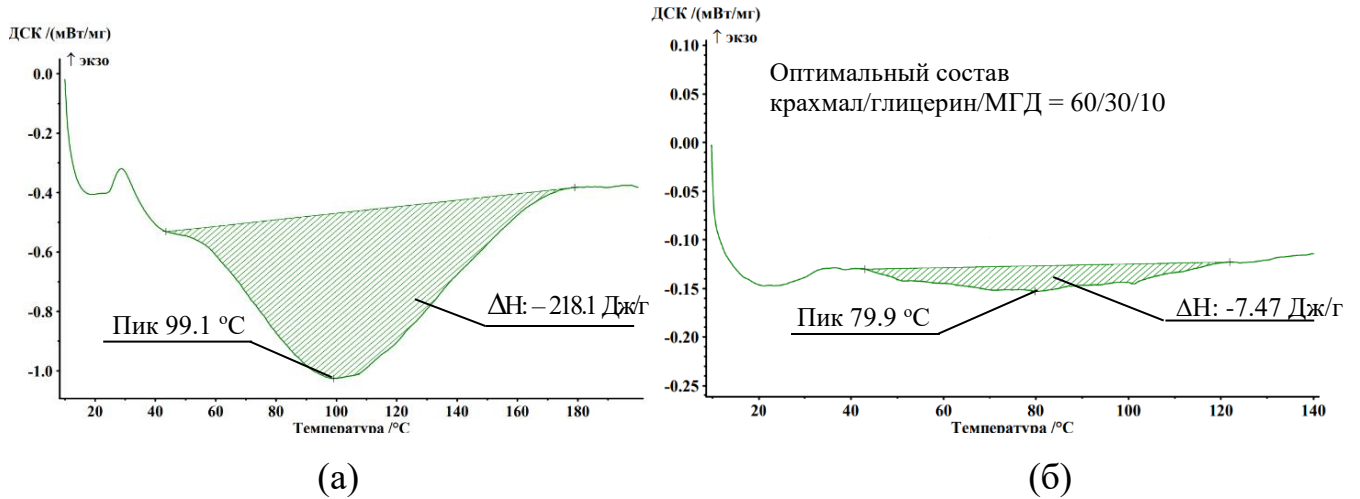


Рисунок 3.10 – Термограммы (ДСК) плавления: а – нативный рисовый крахмал, б – ТПК на основе рисового крахмала

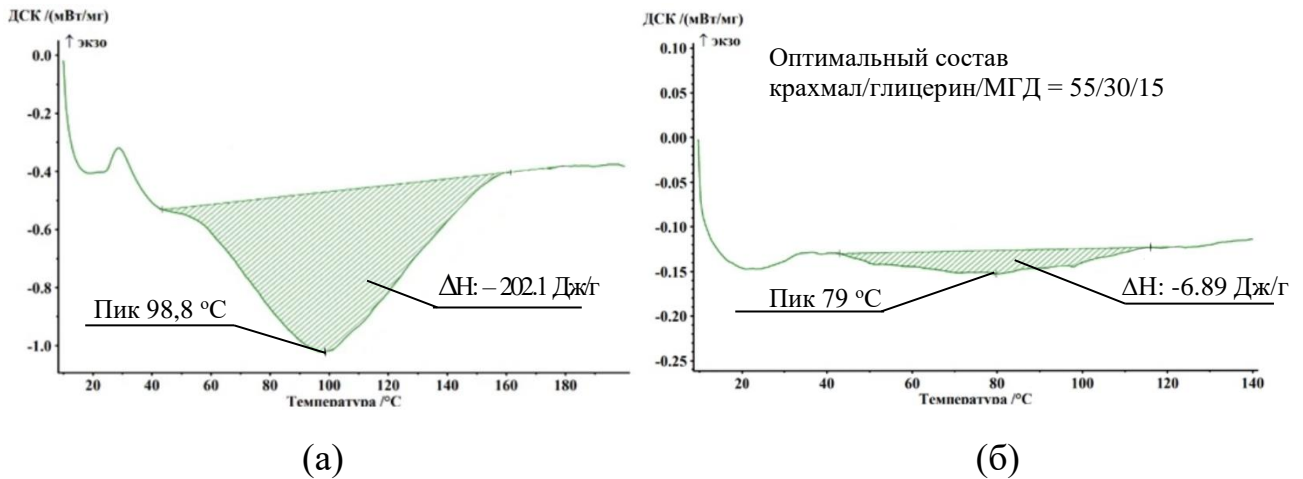


Рисунок 3.11 – Термограммы (ДСК) плавления: а – нативный кукурузный крахмал, б – ТПК на основе кукурузного крахмала

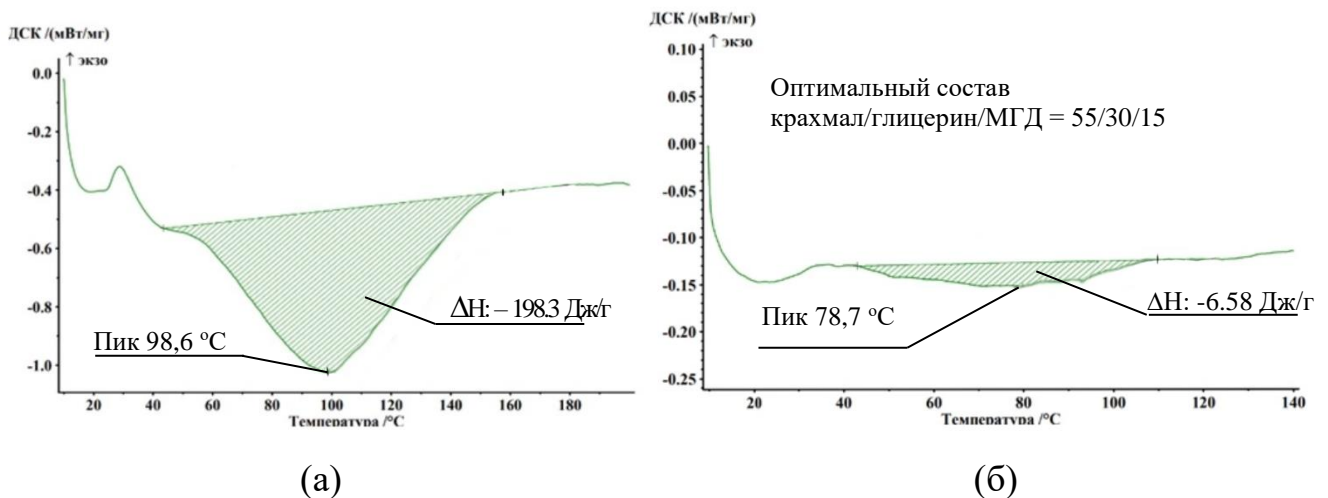


Рисунок 3.12 – Термограммы (ДСК) плавления: а – нативный гороховый крахмал, б – ТПК на основе горохового крахмала

Как видно из представленных термограмм, энтальпия плавления нативного рисового крахмала характеризуется максимумом эндотермического пика плавления при температуре 99.1°C , удельная энергия эндотермического процесса составляет 218.1 Дж/г. Для рисового термопластичного крахмала максимум эндотермического пика плавления составляет 79.9°C , а удельная энергия в 10 раз меньше (7.47 Дж/г).

Энтальпия плавления нативного кукурузного крахмала характеризуется максимумом эндотермического пика плавления при температуре 98.8°C , удельная энергия эндотермического процесса составляет 202.1 Дж/г. Для кукурузного термопластичного крахмала максимум эндотермического пика плавления составляет 79°C , а удельная энергия 6.89 Дж/г.

Для нативного горохового крахмала энтальпия плавления характеризуется максимумом эндотермического пика плавления при температуре $98,6^{\circ}\text{C}$, удельная энергия эндотермического процесса составляет 198.3 Дж/г. Для горохового термопластичного крахмала максимум эндотермического пика плавления составляет $78,7^{\circ}\text{C}$, а удельная энергия 6.58 Дж/г.

Различие энтальпии плавления и удельной энергии нативных крахмалов связано с разницей аморфно-кристаллических долей в структуре зерен крахмала. При переводе нативного крахмала в термопластичную форму надмолекулярная структура крахмала изменяется, о чем свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа (**рис. 3.9**). Отсутствие четких дифракционных рефлексов, признаков кристаллической структуры, размытый характер кривой указывают на полное разрушение кристаллитов нативных крахмалов в результате термической обработки (экструзии), при которой происходит необратимое разрушение зерен крахмала, в результате чего макромолекулы амилозы и амилопектина оказываются вне крахмального зерна и частично деструктируют (**рис. 3.13**), что подтверждается также определением теплофизических свойств термопластичных крахмалов, характеризующихся удельной энергией в десять раз ниже, чем для нативных крахмалов. Таким образом, термическая обработка вызывает принципиальную структурную модификацию нативных крахмалов: декристаллизацию

исходного нативного крахмала, что будет оказывать влияние на технологический процесс получения термопластичного крахмала – гомогенных расплавов композитов.

Чем меньше размер зерен крахмала, тем ниже энтальпия плавления зерен и максимальная динамическая вязкость, тем больше времени у крахмала для смешения с глицерином и МГД для приготовления ТПК и в последующем БГК. При смешении компонентов во время процесса экструзии такие композиции будут дольше сохранять исходные свойства, что положительно скажется на качестве получаемых композиционных пленок. Данный процесс доказывает целесообразность перевода нативного крахмала в термопластичную форму при использовании связующих пластификаторов – глицерина и моноглицерида.

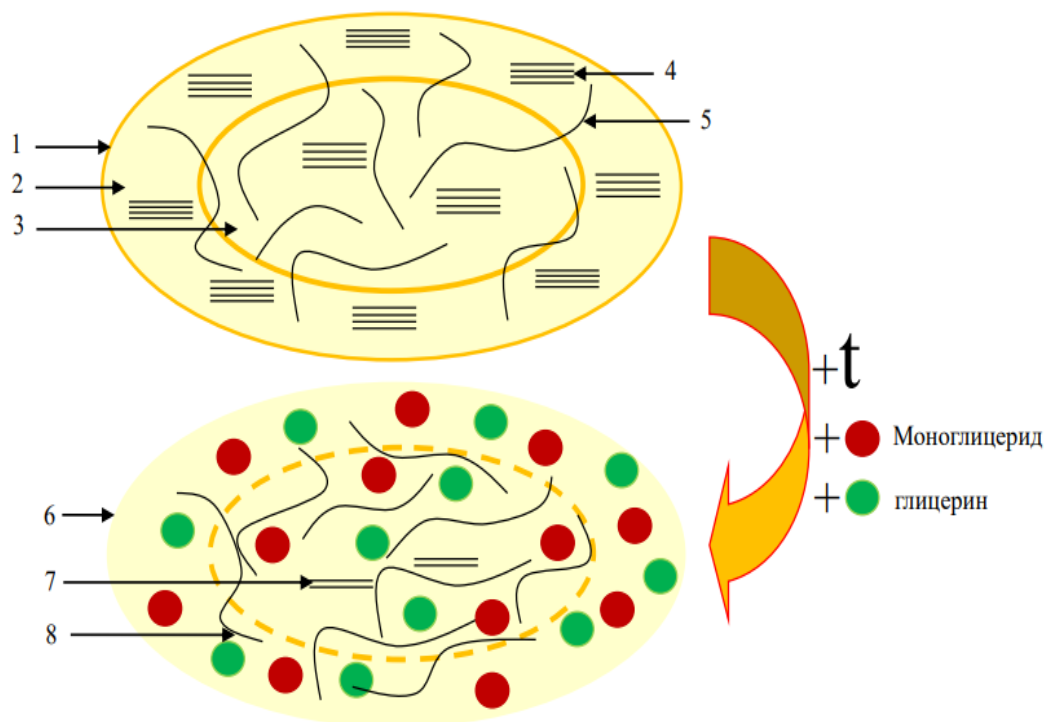


Рисунок 3.13 – Схема процесса перевода нативного крахмала в термопластичное состояние:

1 – зерно крахмала, 2 – кристаллическая структура, 3 – аморфная структура, 4 – кристаллические участки макромолекул амилозы, 5 – аморфные участки макромолекул амилопектина, 6 – деструкция зерна крахмала, 7 – частичная деструкция кристаллической амилозы, 8 – частичная деструкция амилопектина

3.2 Структура и свойства композиций ПЭНП/термопластичный крахмал

Для подбора режимов экструзионного изготовления биологически разрушаемых гибридных композиций (БГК) на основе ПЭНП и ТПК различного происхождения определили их реологические свойства по показателю текучести расплава (ПТР). Испытания проводили для композиций, полученных при воздействии и отсутствии ультразвуковых колебаний на расплавы композитов. В этих композициях массовая доля ТПК в БГК составляла 60 мас.%. Результаты представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – ПТР исходного ПЭНП, ТПК и БГК на их основе

№ п/п	Наименование композиции	ПТР, г/10мин	
		без воздействия УЗ	при воздействии УЗ
1.	Исходный ПЭНП	7,0±0.2	7,4±0.2
2.	ТПК на основе кукурузного крахмала	0,2±0.1	0,2±0.1
3.	ТПК на основе горохового крахмала	0,2±0.1	0,2±0.1
4.	ТПК на основе рисового крахмала	0,3±0.1	0,3±0.1
5.	БГК (ПЭНП и ТПК с кукурузным крахмалом)	1,4±0.2	2,5±0.2
6.	БГК (ПЭНП и ТПК с гороховым крахмалом)	1,1±0.1	2,1±0.1
7.	БГК (ПЭНП и ТПК с рисовым крахмалом)	1,7±0.2	2,8±0.2

Из данных, представленных в таблице видно, что вязкость термопластичных крахмалов высокая и такие композиции практически не обладают текучестью. При смешении термопластичных крахмалов с ПЭНП при максимальном соотношении ТПК/ПЭНП = 60/40 мас.%, текучесть расплавов БГК снижается, в среднем, на 80% по сравнению с ПЭНП. Это связано с тем, что происходит агломерация частиц крахмала в расплаве композита при образовании структуры БГК, а также обуславливается большими концентрациями вводимого термопластичного крахмала (рис. 3.14-3.15). При воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы композитов, текучесть БГК также снижается, в среднем, на 66%, что на 14% выше текучести расплавов БГК, для которых ультразвук не

применяли. Это связано с тем, что при экструзионной переработке ультразвуковые колебания разрушают агломерированные частицы термопластичного крахмала в процессе смешения с расплавом полимера, что способствует более равномерному распределению термопластичного крахмала в матрице ПЭНП (рис. 3.16-3.18). Значительное влияние ультразвуковых колебаний проявляется для БГК, в состав которой вводили гороховый ТПК, что обуславливается большим размером зерен горохового крахмала. Это означает, что влияние ультразвука наиболее эффективно для композиций, в составе которых присутствует нативный крахмал с большим размером зерен.

Снижение показателя текучести расплава может привести к снижению производительности экструзионного оборудования, что необходимо учитывать при изготовлении биоразлагаемых композиций.

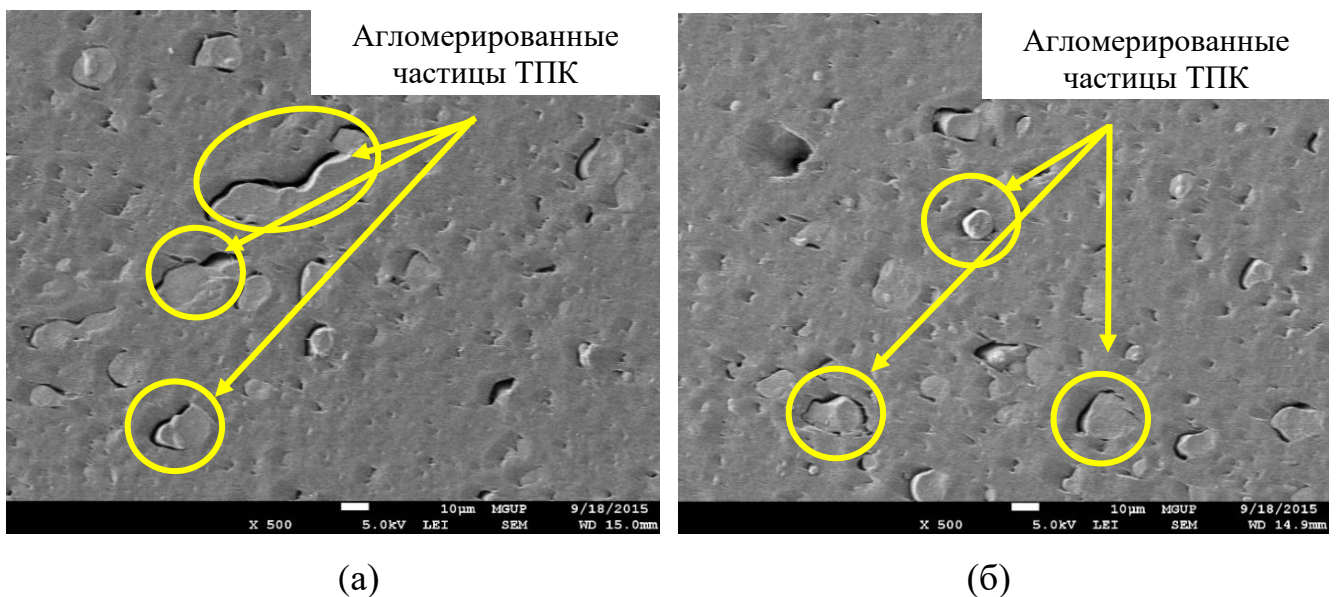


Рисунок 3.14 – СЭМ изображения поверхности композиционных пленок
Содержание ТПК – 60 мас. %: а – ПЭНП и кукурузный ТПК, б – ПЭНП и
гороховый ТПК

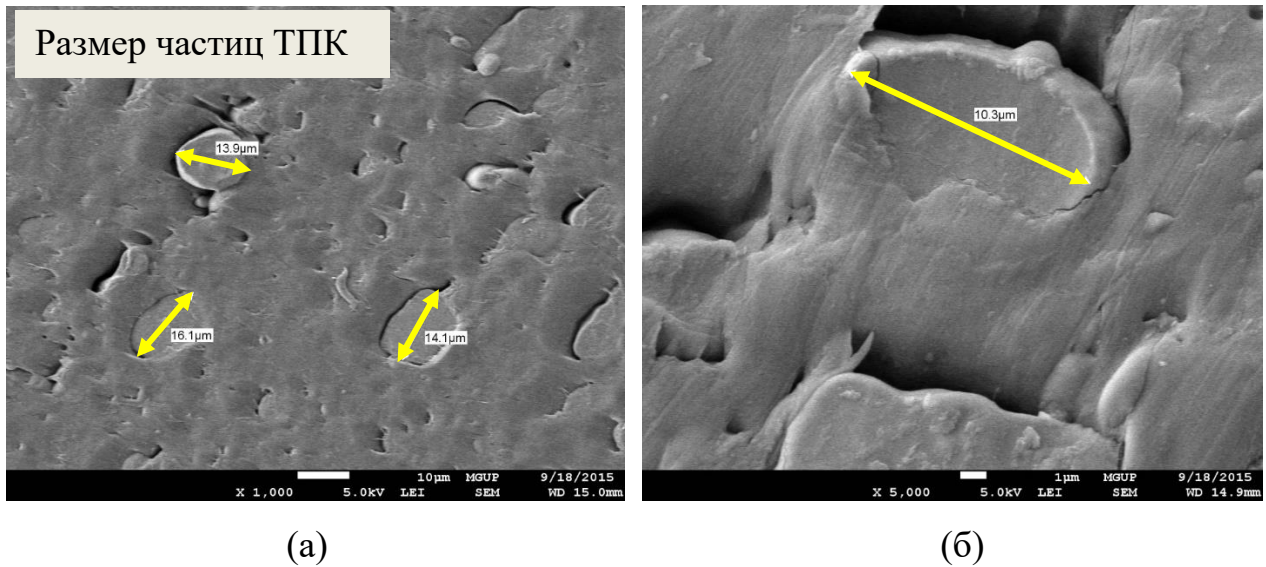


Рисунок 3.15 – Микрофотографии поверхности композиционных пленок
Содержание ТПК – 60 мас. %: а – ПЭНП и гороховый ТПК $\times 1000$ увеличение,
б – ПЭНП и рисового ТПК $\times 5000$ увеличение

На **рис. 3.14** и **3.15** видно, что структура БГК пленок, полученных без воздействия ультразвуковых колебаний, неоднородная. Имеются не расплавившиеся агломераты ТПК с четкой границей раздела фаз в виде «зерен». В свою очередь, агрегированные частицы ТПК не ухудшают качество полученных композиционных пленок.

Определили распределение частиц термопластичного крахмала в смеси полимерных композитов с полиэтиленом низкой плотности при ультразвуковом воздействии на их расплавы в процессе экструзии.

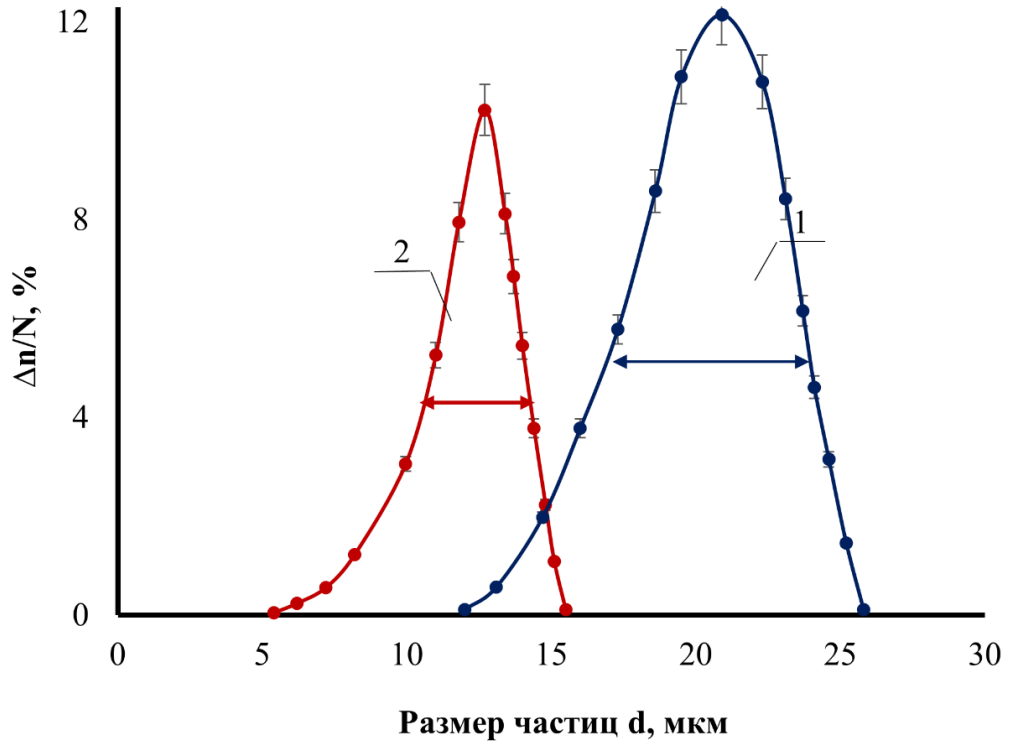


Рисунок 3.16 – Распределение частиц рисового ТПК в БГК при 60 мас.%
1 – без ультразвукового воздействия, 2 – при ультразвуковом воздействии

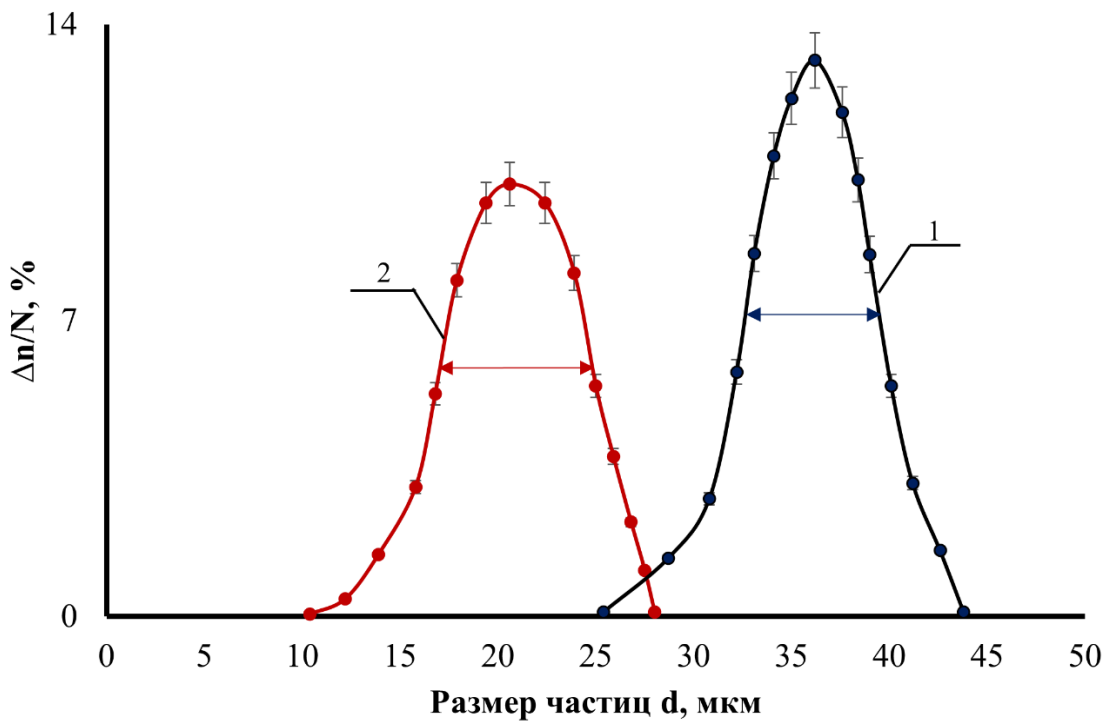


Рисунок 3.17 – Распределение частиц кукурузного ТПК в БГК при 60 мас.%
1 – без ультразвукового воздействия, 2 – при ультразвуковом воздействии

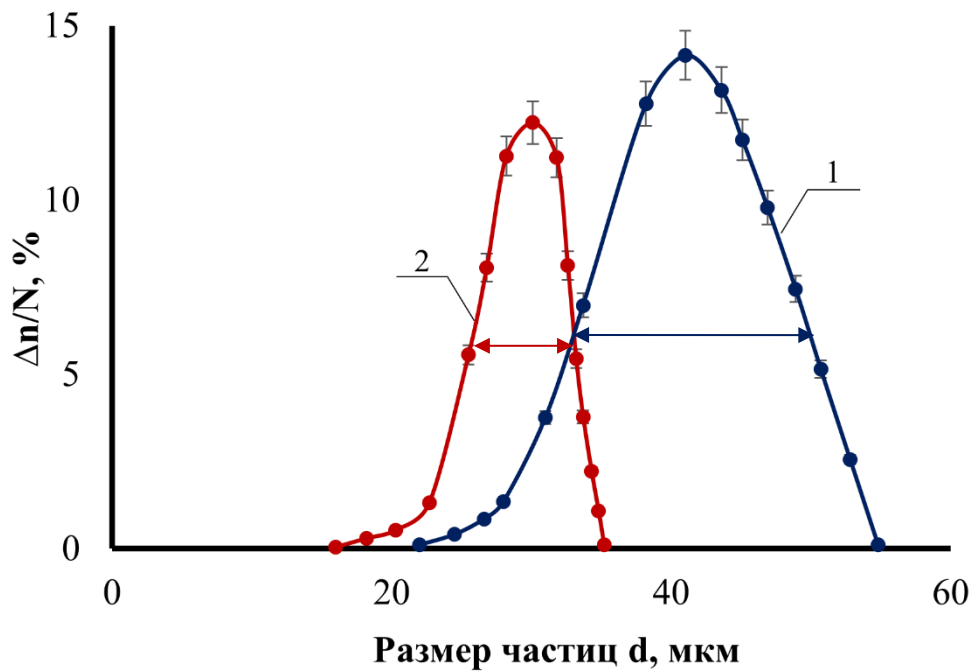


Рисунок 3.18 – Распределение частиц горохового ТПК в БГК при 60 мас.%
1 – без ультразвукового воздействия, 2 – при ультразвуковом воздействии

Как видно из представленных рисунков, частицы термопластичного крахмала характеризуются широким полифракционным распределением частиц по размерам. Для полимерных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и кукурузного термопластичного крахмала, распределение частиц варьируется в диапазоне от 25 ÷ 45 мкм, для полимерных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и рисового термопластичного крахмала от 10 ÷ 25 мкм, для полимерных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и горохового термопластичного крахмала от 20 ÷ 56 мкм, разница в размерах частиц ТПК обуславливается исходными размерами частиц крахмала. При воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы композитов, частицы термопластичного крахмала характеризуются более узким распределением по размерам: для полимерных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и кукурузного термопластичного крахмала, распределение частиц варьируется в диапазоне от 10 ÷ 28 мкм, для полимерных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и рисового термопластичного крахмала от 5 ÷ 15 мкм, для полимерных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и горохового термопластичного крахмала от

18 ÷ 38 мкм. Кавитационный поток (рис. 3.19), возникающий при воздействии ультразвуковых колебаний в процессе обработки расплавов композитов, дополнительно диспергирует агломерированные частицы термопластичного крахмала и их размер уменьшается, и распределение в структуре композиционных пленок осуществляется более равномерно.

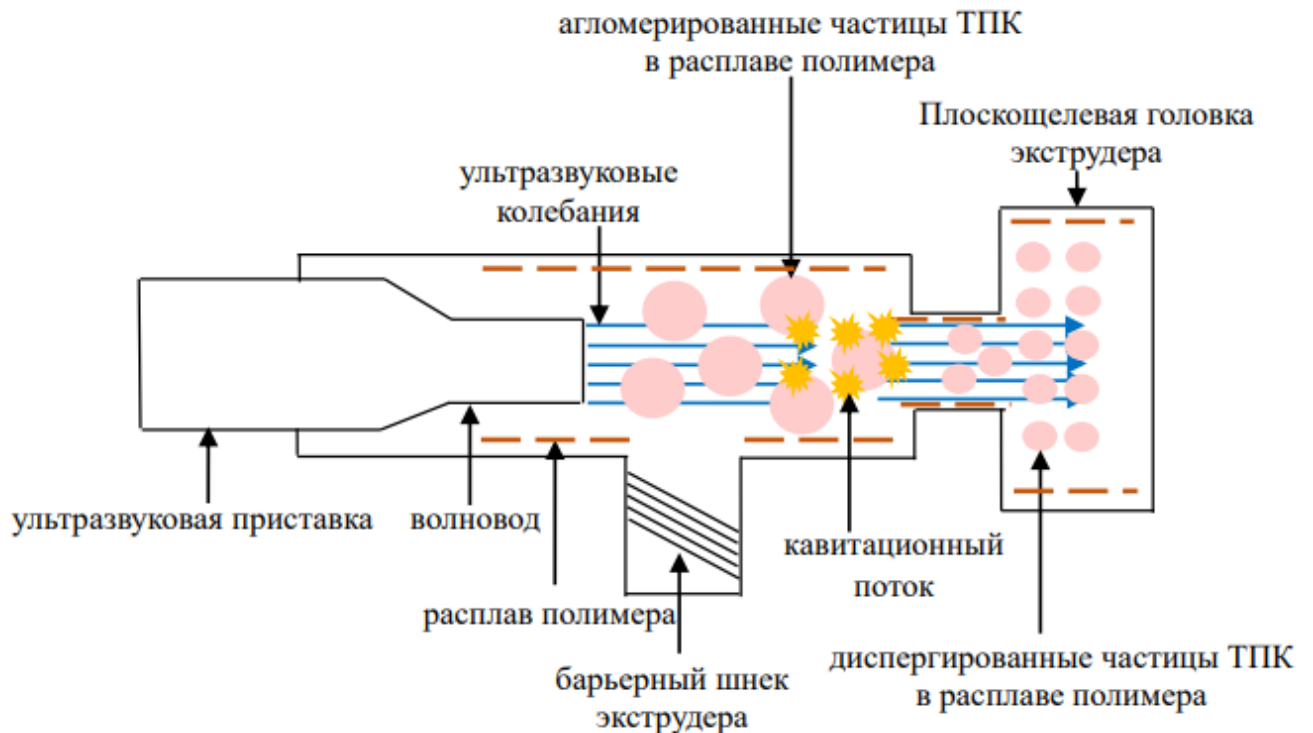


Рисунок 3.19. Влияние ультразвука на расплав композита при экструзии

Наиболее выраженные изменения в диспергировании частиц термопластичного крахмала в расплаве полимера при воздействии ультразвуковых колебаний в процессе экструзии наблюдали для композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и горохового термопластичного крахмала. Ожидается, что полученный эффект от воздействия ультразвуковых колебаний при экструзии на расплавы композитов будет оказывать влияние на физико-механические свойства композиционных пленок.

Для БГК, позиционируемых в качестве сырья для полимерной упаковки, важно достичь оптимальных эксплуатационных свойств. Для этой цели

определили их механические характеристики: разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p). При этом физико – механические свойства определяли для композиционных пленок, расплавы композитов которых обрабатывали ультразвуковыми колебаниями, в сравнении с контрольными образцами.

На рис. 3.20. и 3.21. представлены зависимости разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и термопластичных крахмалов различного происхождения.

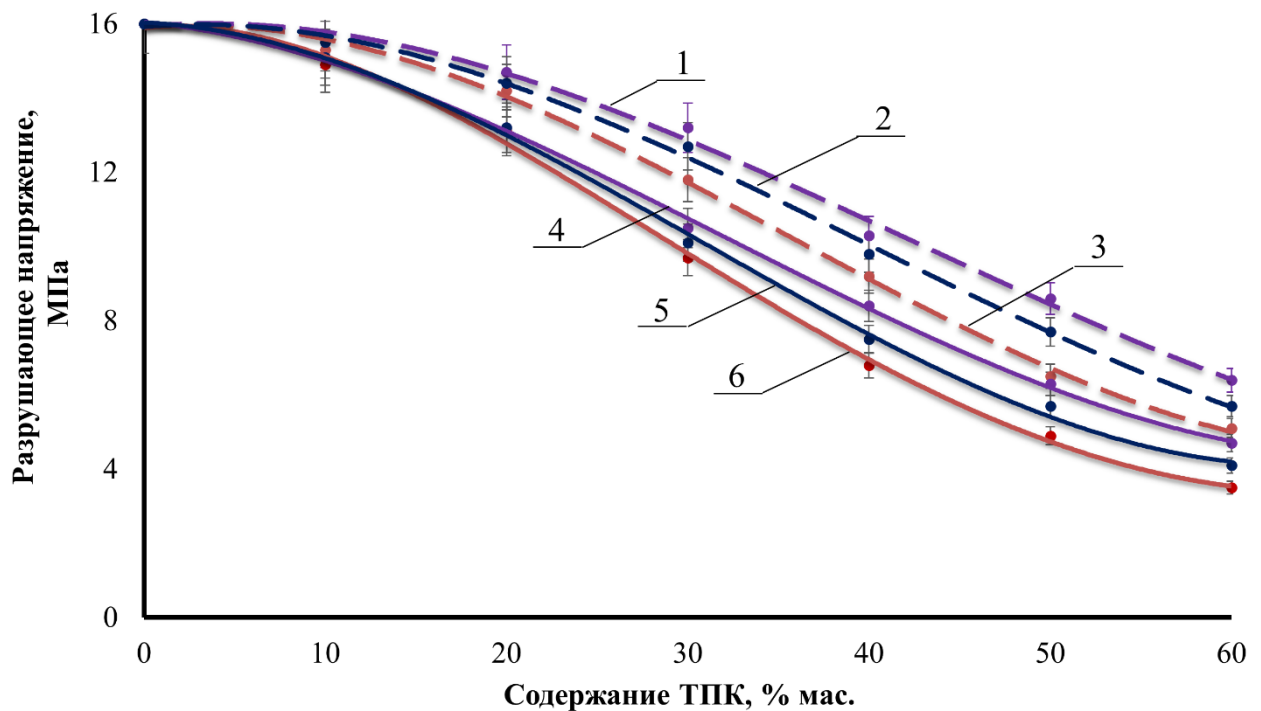


Рисунок 3.20 – Влияние ультразвука на прочностные свойства композиционных пленок

- с УЗ: 1 – ПЭНП и рисовый ТПК, 2 – ПЭНП и кукурузный ТПК,
 3 – ПЭНП и гороховый ТПК
 без УЗ: 4 – ПЭНП и рисовый ТПК, 5 – ПЭНП и кукурузный ТПК,
 6 – ПЭНП и гороховый ТПК

С увеличением содержания термопластичного крахмала в композитах до 10 мас.%, прочностные свойства снижаются незначительно, чем при более высоких концентрациях термопластичного крахмала в композитах, при этом в процессе экструзии композиционных пленок образуется гетерофазная структура «полимер-наполнитель».

При увеличении количества термопластичного крахмала в композитах до 30 мас.% прочностные свойства композиционных пленок снижаются в среднем на 33%, при увеличении концентрации термопластичного крахмала в композитах до 60 мас.% прочностные свойства изменяются в большей степени. Для композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и кукурузного ТПК прочностные свойства изменяются в среднем на 74%, для композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и горохового ТПК в среднем на 78%, для композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и рисового ТПК в среднем на 71%. Резкое снижение прочностных характеристик композиционных пленок может быть связано с тем, что введение в матрицу полимера термопластичного крахмала при концентрации 60 мас.% не только формирует в структуре композита неоднородность распределения термопластичного крахмала, которая вызвана склонностью к агломерации за счет высокой поверхностной энергии частиц крахмала, но и за счет того, что при высоких концентрациях вводимого термопластичного крахмала среднее расстояние частиц термопластичного крахмала в объеме полимера может снижаться и частицы могут «мешать друг другу», за счет чего происходит ослабление межмолекулярного взаимодействия между компонентами в системе полимер-наполнитель.

Деформационные свойства композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и кукурузного ТПК снижаются в среднем на 86%, для композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и рисового ТПК в среднем на 82%, для композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и горохового ТПК в среднем на 91%.

При введении наполнителя-термопластичного крахмала в полимерную матрицу, термопластичный крахмал первоначально распределяется в основном в аморфной части матрицы, которая характеризуется подвижностью макромолекул и влияет на эластичность композиционных пленок, а после, частично в кристаллической части матрицы, при этом плотность аморфной части матрицы полимера увеличивается. Также стоит отметить, что плотность кристаллических участков и плотность аморфных участков при введении наполнителя может быть различная, что обуславливается степенью кристалличности исходного полимера. Таким образом при введении термопластичного крахмала до 60 мас.% в композиционные пленки, существенно снижаются их деформационные свойства.

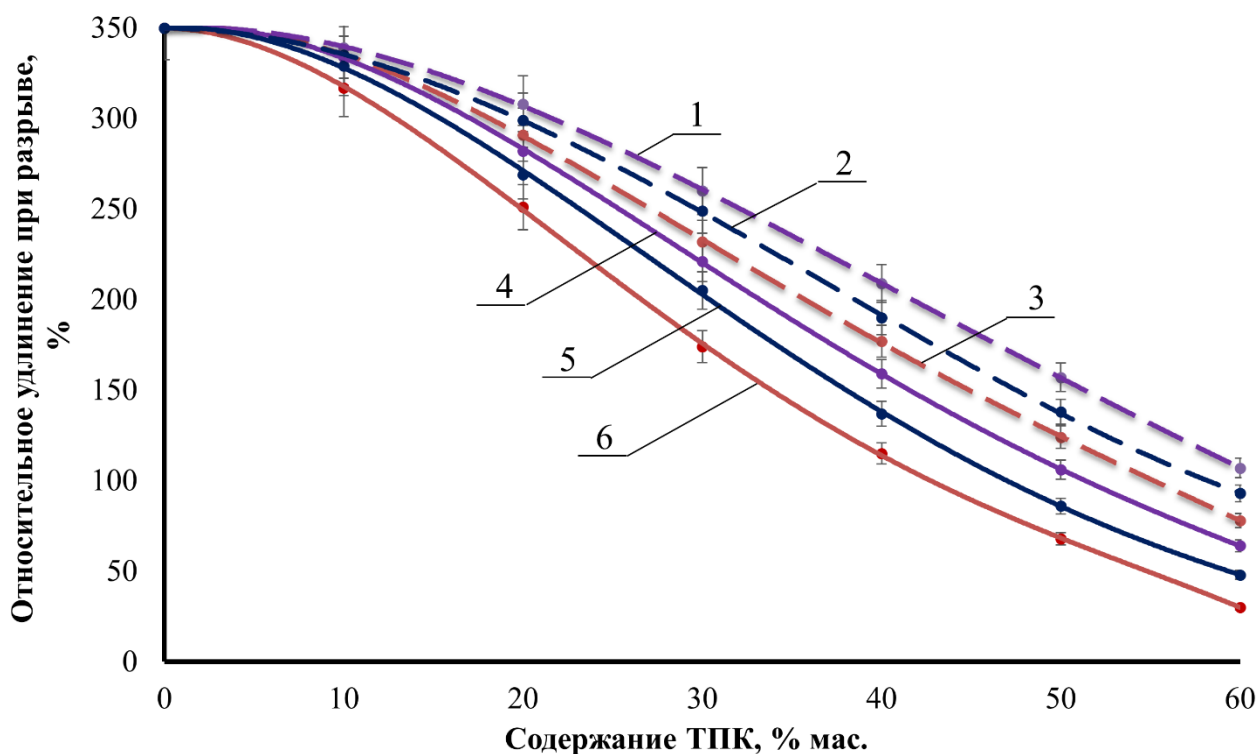


Рисунок 3.21 – Влияние ультразвуковой обработки на деформационные свойства композиционных пленок

с УЗ: 1 – ПЭНП и рисовый ТПК, 2 – ПЭНП и кукурузный ТПК,
3 – ПЭНП и гороховый ТПК

без УЗ: 4 – ПЭНП и рисовый ТПК, 5 – ПЭНП и кукурузный ТПК,
6 – ПЭНП и гороховый ТПК

Для композиционных пленок, расплавы композитов которых обрабатывали ультразвуковыми колебаниями, деформационно-прочностные свойства снижаются в меньшей степени. Разница между композитами до и после воздействия ультразвука, полученных в смеси ПЭ и рисового термопластичного крахмала в среднем: по разрушающему напряжению – 27% и удлинению при разрыве 40%. Наблюдаемый эффект, связан с тем, что дополнительное диспергирование термопластичного крахмала при воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы композитов в процессе экструзии влияет на его равномерное распределение в полимерной матрице полиэтилена. Для БГК на основе ПЭНП и горохового ТПК разница в деформационно-прочностных характеристиках составляет в среднем 62% и 31%, для БГК на основе ПЭНП и кукурузного ТПК в среднем – 48% и 28%. При этом типичная структура предварительно деформированных композиционных пленок приведена на **рис. 3.22.**, на котором хорошо видны характерные «тяжи» крахмала.

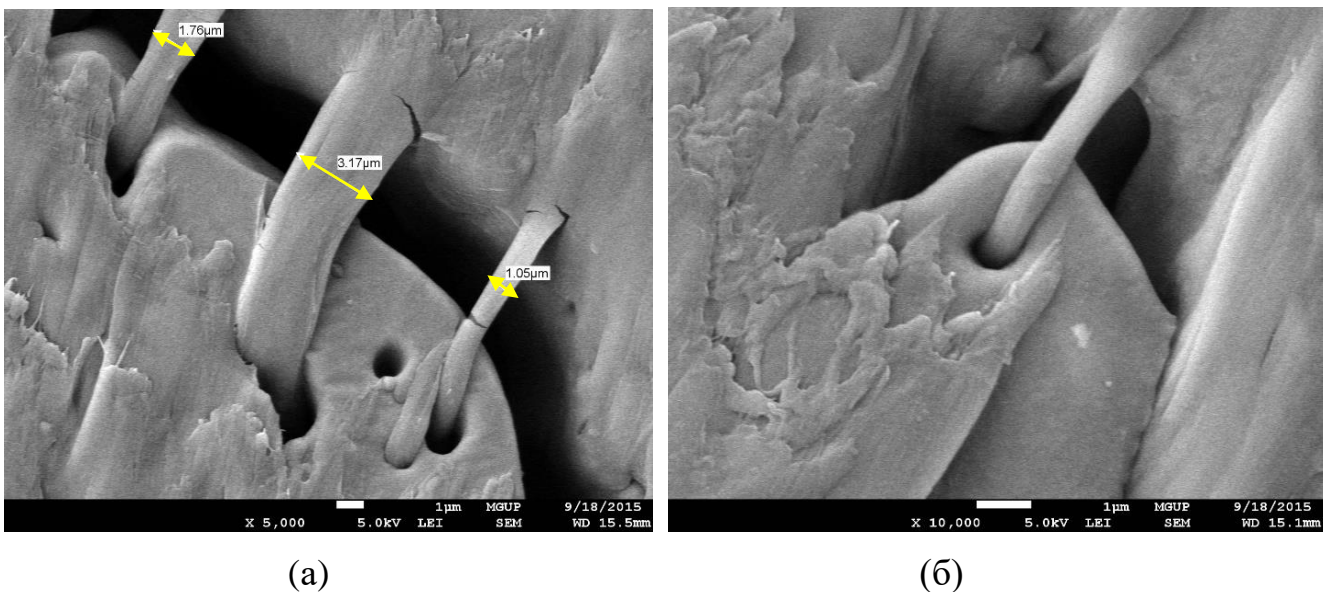


Рисунок 3.22 – СЭМ изображения деформированных композиционных пленок:
 а – ПЭНП и рисовый ТПК × 5000 увеличение, б – ПЭНП и кукурузный ТПК × 10000 увеличение

Применение ТПК различного происхождения для изготовления пленочных композитов в смеси с ПЭНП оказывает влияние и на толщину полученных из них

при одинаковых режимах экструзии (частота вращения шнека, скорость приемного устройства) композиционных пленок. При воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы композитов в процессе экструзии, композиционные пленки формируются более тонкими, в среднем на 22%. Наименьшую толщину имеют композиционные пленки, полученные на основе смесей ПЭНП и рисового термопластичного крахмала. Учитывая это, можно сделать заключение, что данная пленка является наиболее эффективной для изготовления полимерной упаковки, так как более тонкая пленка, характеризующаяся оптимальными значениями физико-механических показателей, после эксплуатации будет подвержена более интенсивной биологической деструкции в окружающей среде.

3.3 Влияние рецептурно-технологических факторов пленочных композитов на биоразложение

Комплексные исследования композиционных пленочных образцов для определения способности к биоразложению проводили методом компостирования и методом Штурма.

Степень биоразлагаемости образцов в процессе хранения в биогауме оценивали по изменениям показателей физико-механических свойств. Процесс биодеструкции зависит от нескольких факторов: протекающих химических процессов, а также фракционного и гранулометрического состава наполнителя, скорости вымывания из композиций фракций полимера и наполнителя, соотношения полиолефина и термопластичного крахмала в композите.

Определение процесса биоразложения в биогауме проводили при температуре 23°C и влажности земли, соответствующей $70 \pm 10\%$ от ее максимальной влагоемкости. Использовали грунт с чистыми тест-культурами плесневых грибов *Aspergillus brasiliensis*. По интенсивности развития плесневых грибов в агаризованной почвенной среде с содержанием 60 мас.% термопластичного крахмала в смеси с ПЭНП была определена

возможность использования термопластичного крахмала в качестве биоразлагаемого компонента для полимерных композиций, т.е. в качестве источника питания микроскопических грибов. Время компостирования составило месяц, три месяца и полгода. Образцы композиционных пленок и контрольные образцы помещали на подложку, предварительно заполнив небольшим количеством почвы, после чего покрывали полностью слоем почвы, при этом обеспечивали постоянный доступ воздуха к образцам во избежание подавления жизнедеятельности тест-культур плесневых грибов.

В качестве примера на **рис. 3.23.** и **3.24.** приведены результаты определения разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_p) для композиционных пленок, полученных при использовании смесевых составов ПЭНП и рисового термопластичного крахмала до и после ультразвукового воздействия на их расплавы композитов после месяца, трех месяцев, и полугодия нахождения в биогумусе.

В начальный период процесса биоразложения (месяц) прочностные свойства снижаются незначительно, что связано с началом развития роста колоний микромицетов тест-культур плесневых грибов (**рис. 3.25-1а**) и в данный период времени никаких структурных изменений в исследуемых композиционных пленках не происходит. С увеличением периода процесса биоразложения до трех месяцев, наблюдали снижение прочностных свойств в среднем на 16%, вследствие образования более рыхлой структуры, которая сопровождалась ростом колоний микромицетов и начальным образованием микротрещин (**рис. 3.25-1б**), характеризующих биodeградацию полиэтиленовой матрицы.

По истечении полугодия механические свойства снижаются в среднем на 30%, что связано с активным ростом колоний микромицетов (**рис. 3.25-1в**). Кроме того, на исследуемых композиционных пленках замечены не только следы микроорганизмов, но и кластеры, зараженные микроколониями тест-культур.

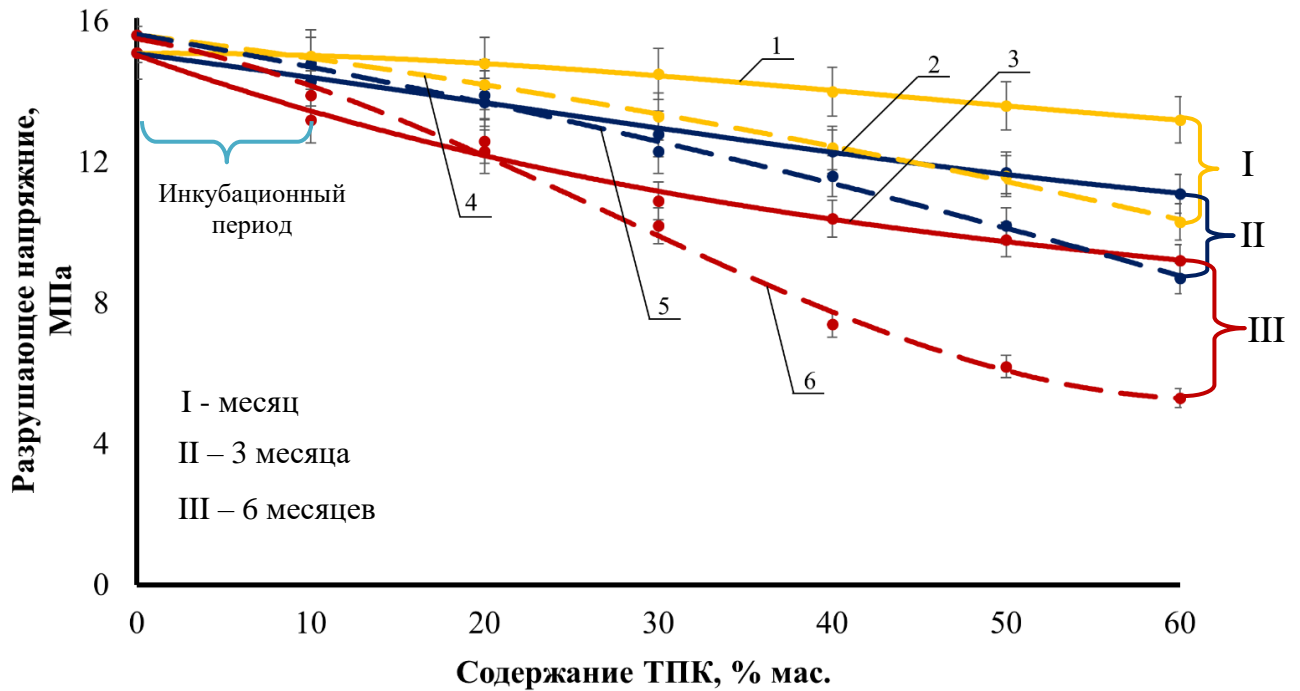


Рисунок 3.23 – Прочность БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК в разный период биоразложения

биоразложение, без воздействия УЗ на расплавы композитов: 1 – месяц, 2 – 3 месяца, 3 – 6 месяцев,
биоразложение, при воздействии УЗ на расплавы композитов: 4 – месяц, 5 – 3 месяца, 6 – 6 месяцев

Таким образом, одна группа микромицетов продуцирует субстрат для другой, что характеризуется более интенсивной деструкцией композитов и способствует образованию большего количества микротрещин. Это указывает на начальную стадию фрагментации полиэтиленовой матрицы и свидетельствует о протекании процесса биологической деструкции композиционных пленок. Так, для БГК на основе ПЭНП и кукурузного ТПК наблюдали снижение прочностных свойств в процессе биоразложения периодом до полугода в среднем на 26%, для БГК на основе горохового ТПК в среднем – 23%.

Для композиционных пленок на основе ПЭНП и рисового термопластичного крахмала, расплавы композитов которых подвергали воздействию ультразвуковых колебаний, снижение механических свойств по

истечения полугода и тем самым увеличение интенсивности биологической деструкции наблюдали в среднем на 49%. Для композиционных пленок на основе ПЭНП и кукурузного термопластичного крахмала в среднем на – 41%, для композиционных пленок на основе ПЭНП и горохового термопластичного крахмала в среднем на 36%.

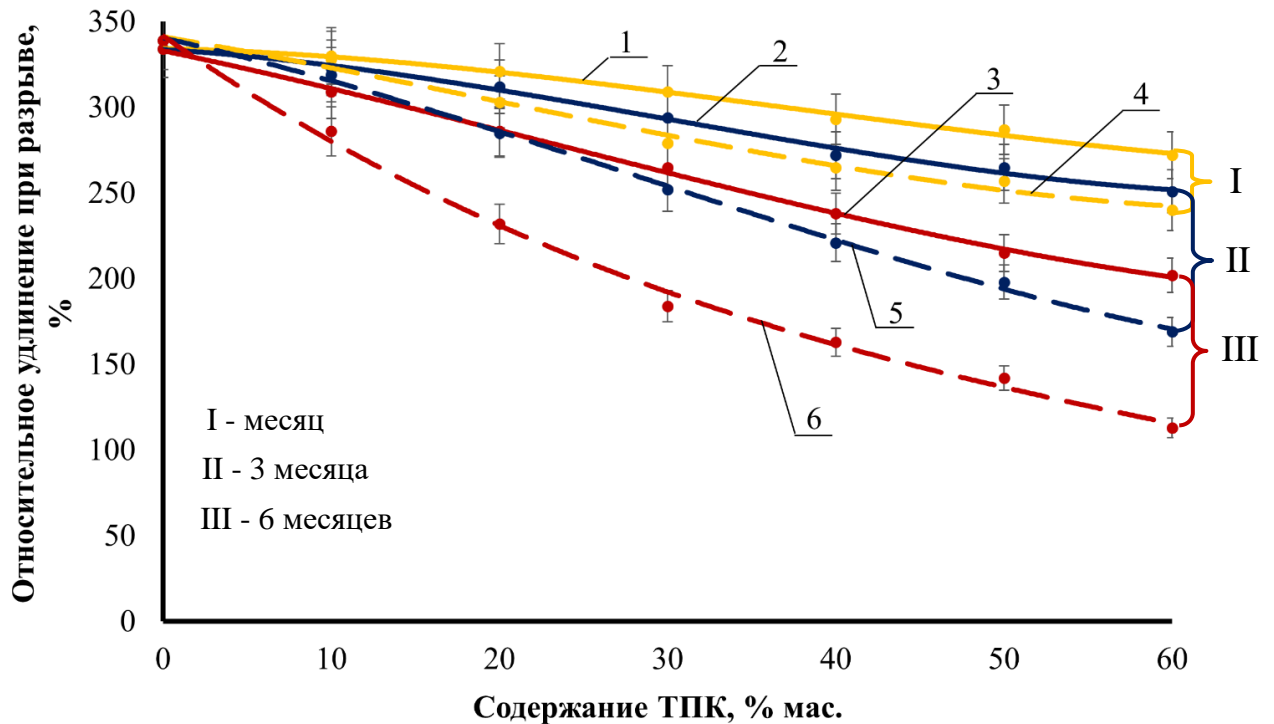


Рисунок 3.24 – Деформационные свойства БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК в разный период биоразложения

биоразложение, без воздействия УЗ на расплавы композитов: 1 – месяц,

2 – 3 месяца, 3 – 6 месяцев,

биоразложение, при воздействии УЗ на расплавы композитов: 4 – месяц,

5 – 3 месяца, 6 – 6 месяцев

Анализируя деформационные свойства, наблюдали аналогичную зависимость: с увеличением периода биоразложения до полугода для композиционных пленок на основе смесевых составов ПЭНП и рисового термопластичного крахмала снижение деформационных свойств происходило в среднем на 26%, для этих же композиций, расплавы которых обрабатывали

ультразвуковым воздействием – 53%. Для композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и кукурузного термопластичного крахмала деформационные свойства снижались на 21% и 46%, для пленочных композитов на основе смесей ПЭНП и горохового термопластичного крахмала на – 18% и 36%.

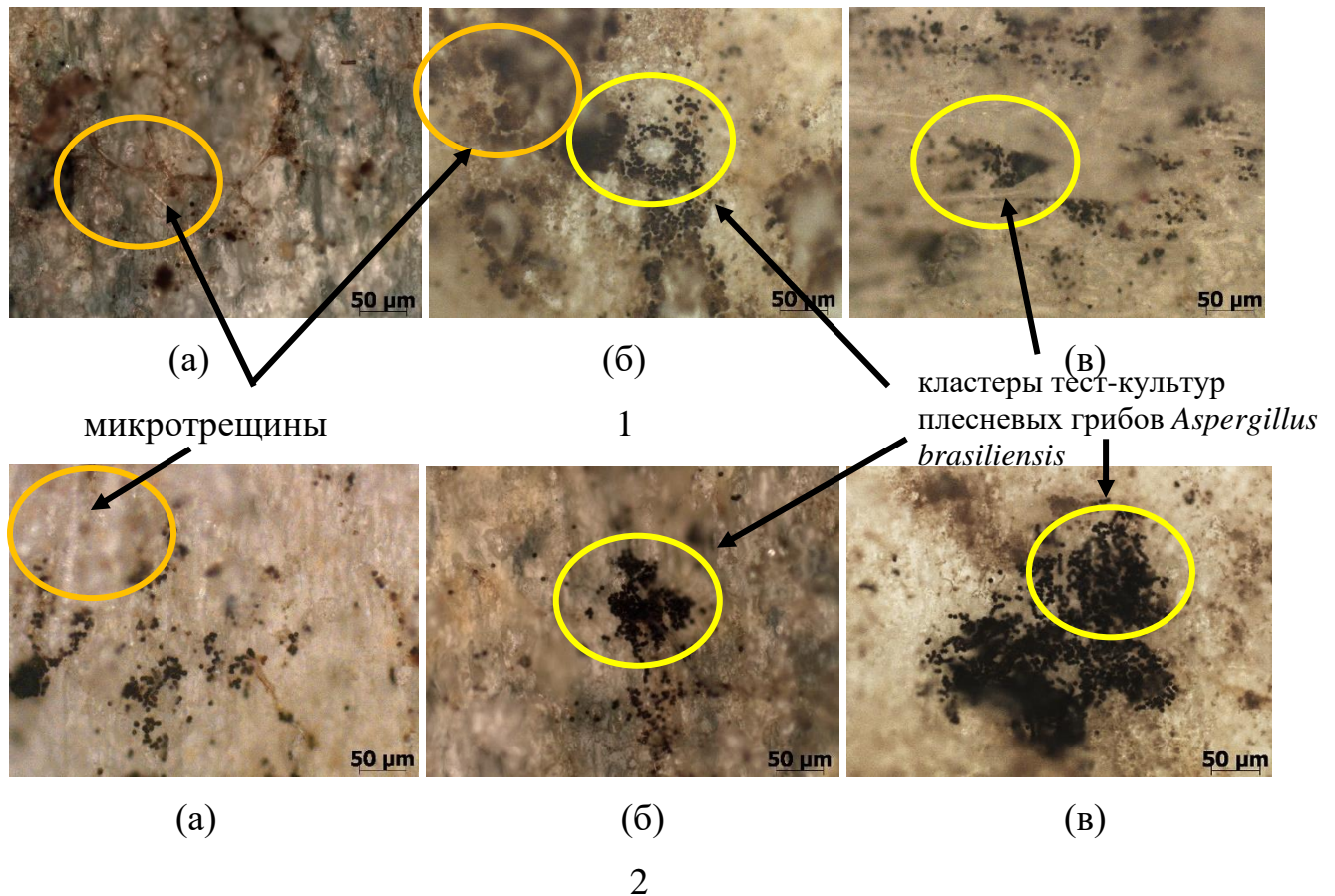


Рисунок 3.25 – Микрофотографии БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК – 60 мас.% после изъятия из биогумуса
а – месяц, б – три месяца, в – полгода
1 – без воздействия ультразвука, 2 – при воздействии ультразвука

По результатам испытания установлено, что плесневые грибы *Aspergillus brasiliensis* способны использовать термопластичный крахмал в смесевых композициях с ПЭНП в качестве источника углеродного питания. Наибольшей способностью к динамике роста тест-культур микромицетов плесневых грибов в почвенном грунте и тем самым увеличение интенсивности биодеструкции

обладают смесевые композиции ПЭНП и термопластичных крахмалов, расплавы композитов которых подвергали ультразвуковому воздействию в процессе экструзии.

В этом процессе наблюдали также снижение толщины композиционных пленок, что связано с их потерей массы. В качестве примера на **рис. 3.26** представлены результаты определения потери массы композиционных пленок от периода биоразложения, полученных на основе смесевых составов ПЭНП и термопластичных крахмалов, в которых массовая доля рисового термопластичного крахмала составляла от 40 до 60 мас.%, так как при данных концентрациях наблюдали наиболее интенсивный процесс биоразложения.

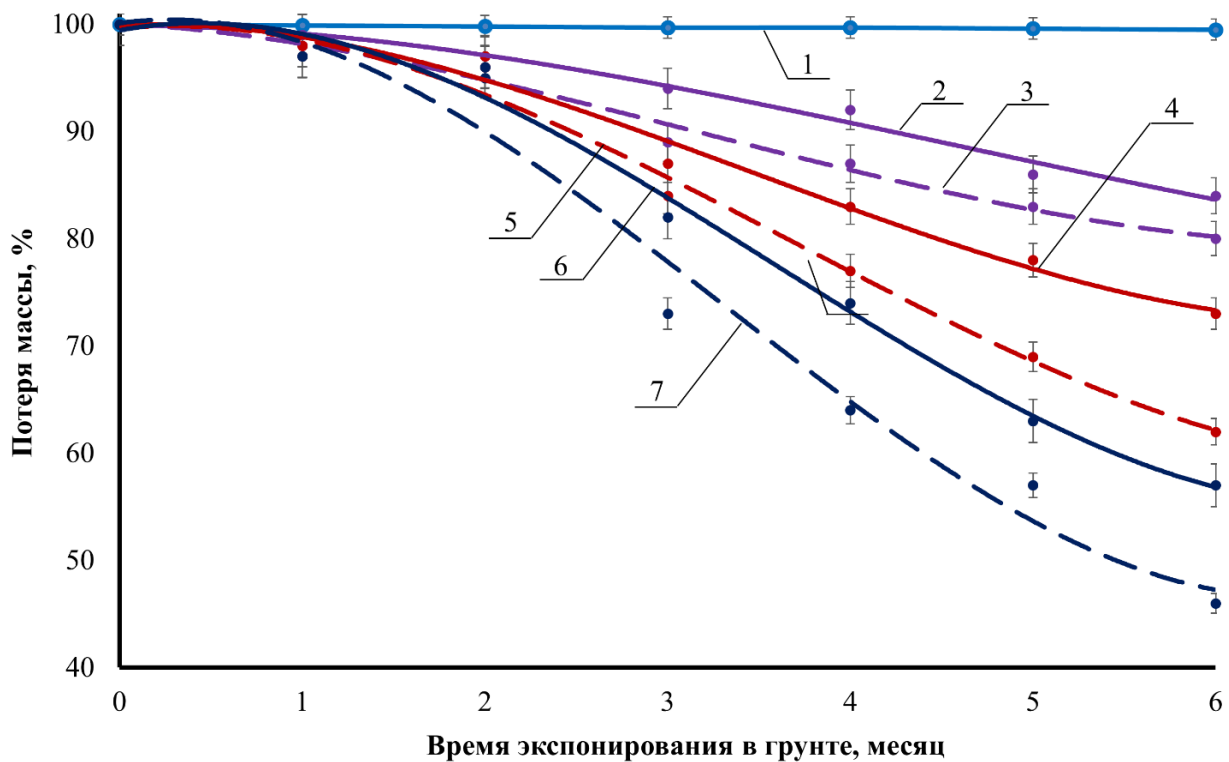


Рисунок 3.26 - Потеря массы БГК после 6 месяцев экспонирования в грунте с содержанием рисового ТПК в матрице ПЭ:

без УЗ воздействия на расплавы композитов (мас.%): 2 – 40, 4 – 50, 6 – 60
при УЗ воздействии на расплавы композитов (мас.%): 3 – 40, 5 – 50, 7 – 60

1 – ПЭНП

Для полимерных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и термопластичного крахмала на начальном участке экспонирования в грунте наблюдали низкую потерю массы, чем при дальнейшем экспонировании. Это обуславливается тем, что на данном этапе изменение массы происходит за счет вымывания легко доступных компонентов из композиций. При увеличении времени экспонирования до 4 месяцев, потеря массы осуществляется интенсивнее, что, по всей видимости, связано с протеканием биологического разрушения композиций. При дальнейшем увеличении времени экспонирования в грунте, скорость снижения массы композиций осуществляется намного интенсивнее, что связано не только с его биологическим разрушением под действием микровицетов почвы, но и с химической и механической деструкцией под действием факторов окружающей среды. Для полимерных композиций после 6 месяцев экспонирования в грунте, снижением массы, содержащих ТПК 40 мас.% осуществляется в среднем на 16%, для ТПК = 50 мас.% - 27%, для ТПК = 60 мас.% - 43%.

Для композиционных пленок, подвергшихся ультразвуковому воздействию в процессе экструзии, снижение потери массы заметно больше. Композиционные пленки, содержащие в своем составе ТПК = 60 мас.% характеризуются потерей массы в среднем на 54%, и разница до и после ультразвуковой обработки составляет – 20%. Для полиэтилена низкой плотности в процессе проведения испытания изменений потери массы не наблюдали.

Оценили водопоглощение композиционных пленок. Данный параметр является одним из важных свойств биоразлагаемых композиционных материалов так как косвенным образом характеризует их способность к биологической деструкции. Равномерное распределение термопластичного крахмала в полимерной матрице ПЭНП оказывает влияние на водопоглощение композиционных пленок. Наличие гидрофильных соединений в составе композиционного материала приводит к повышению их влаго- и водопоглощения. Все образцы из атмосферы сорбируют до 1 мас. % водяных паров без прямого контакта с жидкой фазой. Этого количества влаги в материалах недостаточно для

активного процесса биоразложения. Вода является необходимым компонентом для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Кроме того, проникая в поверхностные слои, и, диффундируя вглубь композиционного пленочного материала, вода может оказывать пластифицирующее действие на ТПК.

На **рис. 3.27**. приведены результаты определения кинетики водопоглощения пленочными композитами на основе смесей ПЭНП и рисового термопластичного крахмала.

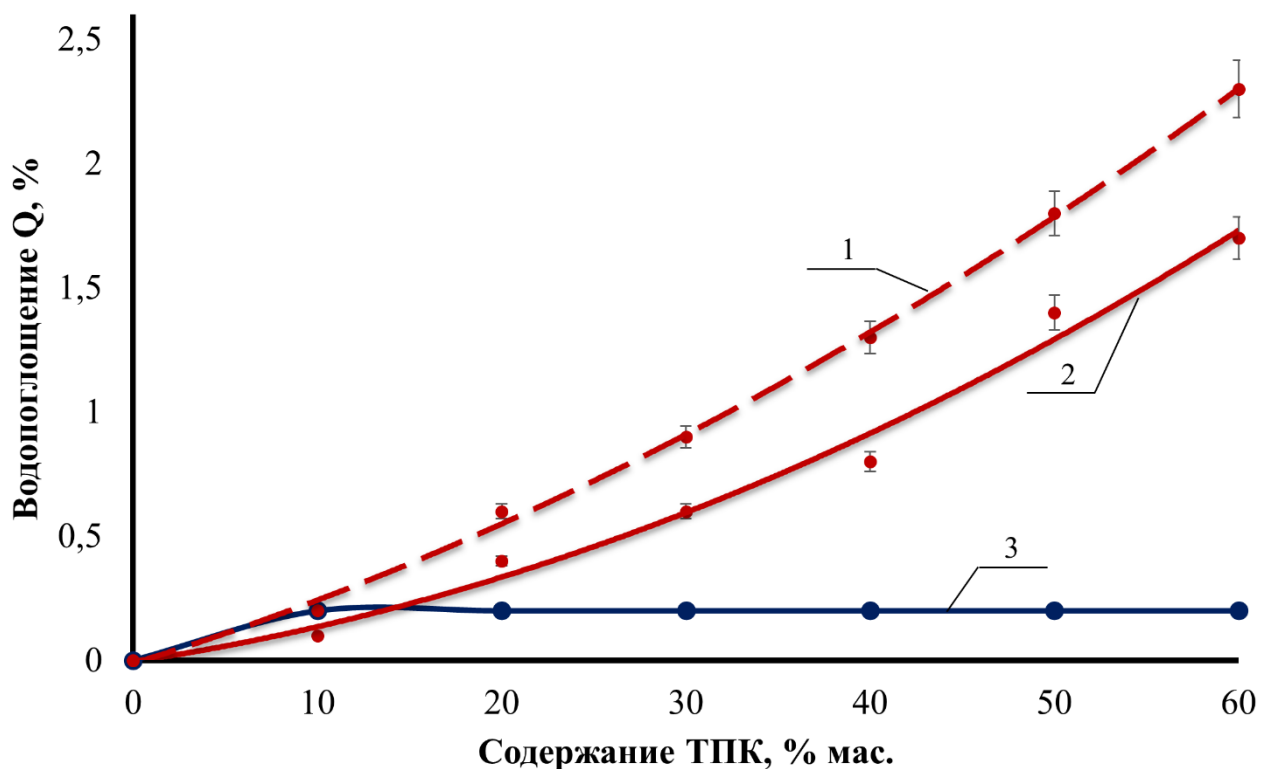


Рисунок 3.27 – Водопоглощение композиционных пленок ПЭНП с рисовым ТПК, сорбция воды 24 часа

1 – БГК при ультразвуковой обработке, 2 – БГК без ультразвуковой обработки,
3 – ПЭНП

Как видно, ПЭНП практически не поглощает воду, в то время как композиции, содержащие термопластичный крахмал, поглощают ее в значительном количестве. С увеличением содержания ТПК в композициях, увеличивается и их водопоглощение (**рис. 3.27**), что связано с гидрофильностью

термопластичного крахмала и образованием более рыхлой структуры матрицы ПЭНП, которая формируется в присутствии ТПК. Увеличение свободного объема между фазами ПЭНП и ТПК приводит к увеличению количества поглощенной воды.

Для композиционных пленок, расплавы композитов которых обрабатывали ультразвуком при экструзии, водопоглощение увеличивается в среднем на 26%, в отличие от композиционных пленок, для которых ультразвук не применяли. Это обусловлено увеличением степени диспергирования термопластичного крахмала и равномерного распределения в полимерной матрице полиэтилена. Гидрофобный радикал -R- моноглицеридов, в большей степени разрыхляет структуру полиэтилена с образованием увеличения межфазного объема между полиэтиленом и термопластичным крахмалом, в которые диффундирует вода, вызывая его биоразрушение.

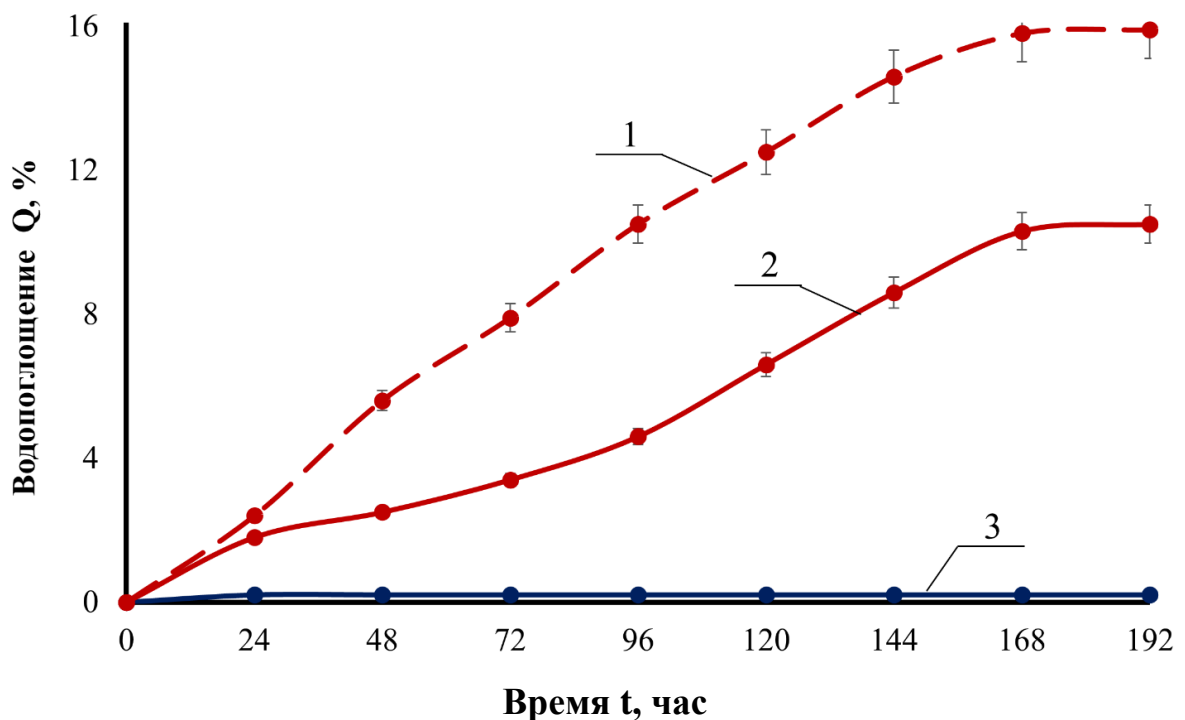


Рисунок 3.28 – Водопоглощение БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК, сорбция воды 8 суток

1 – БГК при воздействии ультразвуковой обработки, 2 – БГК без ультразвуковой обработки, 3 – ПЭНП

При увеличении времени экспозиции от 24 до 168 часов кинетика водопоглощения композиционных пленок существенно увеличивается в среднем в 6,3 раза (**рис. 3.28**). Для композиционных пленок, расплавы композитов которых обрабатывали воздействием ультразвуковых колебаний, максимальная кинетика водопоглощения наступает при 168 часов экспозиции и характеризуется, в среднем, на 16%, после чего изменений в данном процессе не происходило. Для композиционных пленок, расплавы композитов которых не обрабатывали ультразвуковым воздействием, при этом же времени экспозиции водопоглощение характеризуется - 11%. Это обуславливается тем, что при данном времени экспозиции происходит насыщение водопоглощения композиционных пленок.

Определили «индекс биоразложения» методом Штурма. Данный метод позволяет получить объективную количественную оценку скорости процесса биоразложения по «индексу биоразложения».

Исследования проводили как для термопластичных крахмалов, так и для композиционных пленок при их использовании.

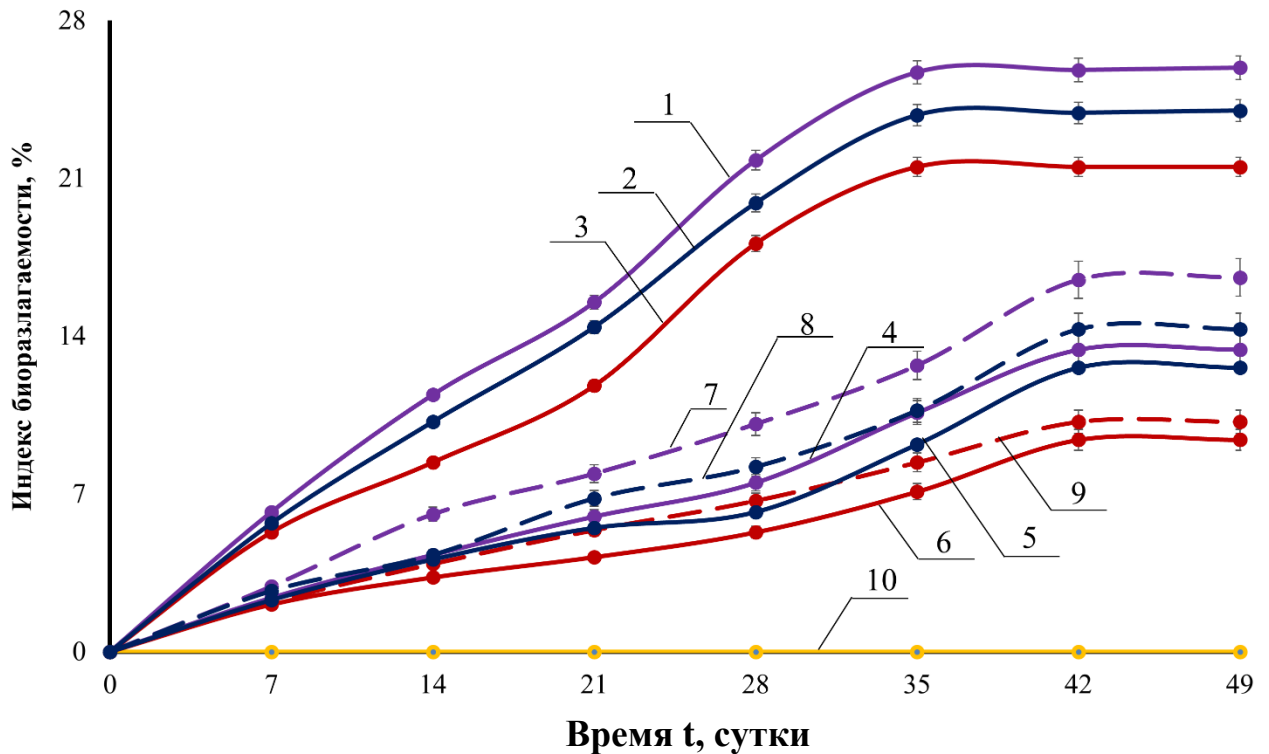


Рисунок 3.30 – Изменение «индекса биоразложения» ТПК и БГК

ТПК: 1 – рисовый, 2 – кукурузный, 3 – гороховый

БГК без УЗ воздействия на расплавы композитов (60 мас.%): 4 – ПЭНП и рисовый ТПК, 5 – ПЭНП и кукурузный ТПК, 6 – ПЭНП и гороховый ТПК

БГК при УЗ воздействии на расплавы композитов (60 мас.%): 7 – ПЭНП и рисовый ТПК, 8 – ПЭНП и кукурузный ТПК, 9 – ПЭНП и гороховый ТПК;

10 – ПЭНП

Анализируя данные, представленные на **рис. 3.30** можно сделать вывод, что за время проведения эксперимента в ПЭНП не происходит заметных изменений, что связано с отсутствием модификатора в его структуре, который способствует биологической деструкции полимера. Следует отметить, что результаты эксперимента для термопластичных крахмалов на различной основе после семи суток барботирования имеют практически одинаковые значения. Скорее всего, это связано с периодом первоначального размножения микроорганизмов, которые до этого находились в неактивной форме, как в случае с биогумусом. После 28 дней барботирования индекс биоразлагаемости для ТПК увеличивается в среднем

на 71%, что связано с активным ростом колоний микроорганизмов. По истечении 35 суток барботирования термопластичные крахмалы характеризуются максимальным уровнем биоразложения, после чего изменений в данном процессе не наблюдали.

Для БГК величины индекса биоразложения ниже, чем для ТПК. Это объясняется наличием синтетического полимера в композиционных пленках. Установлено, что скорость биоразложения практически не зависит от вида нативных крахмалов, из которых изготовлены ТПК и БГК, но зависит от их концентрации в композиции. Чем выше концентрация ТПК в БГК, тем выше и индекс биоразложения. По истечении 42 суток барботирования индекс биоразложения для композиционных пленок изменяется в среднем на 81%, после чего значительных изменений не наблюдали.

При воздействии ультразвуковых колебаний индекс биоразложения для композиционных пленок увеличивается примерно в 1,5-2 раза. Можно сделать заключение, что более равномерное распределение ТПК влияет на увеличение роста колоний микроорганизмов, что характеризуется увеличением и «индекса биоразложения».

Для дополнительной оценки изменений, произошедших в процессе биоразложения композиционных образцов, определили их спектральные характеристики, используя метод Фурье-ИК-спектроскопии. В качестве примера, на **рис. 3.31.**, представлены ИК спектры БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК при соотношении ТПК/ПЭНП = 60/40 мас.% при воздействии ультразвуковых колебаний на расплав композита до и после процесса биоразложения.

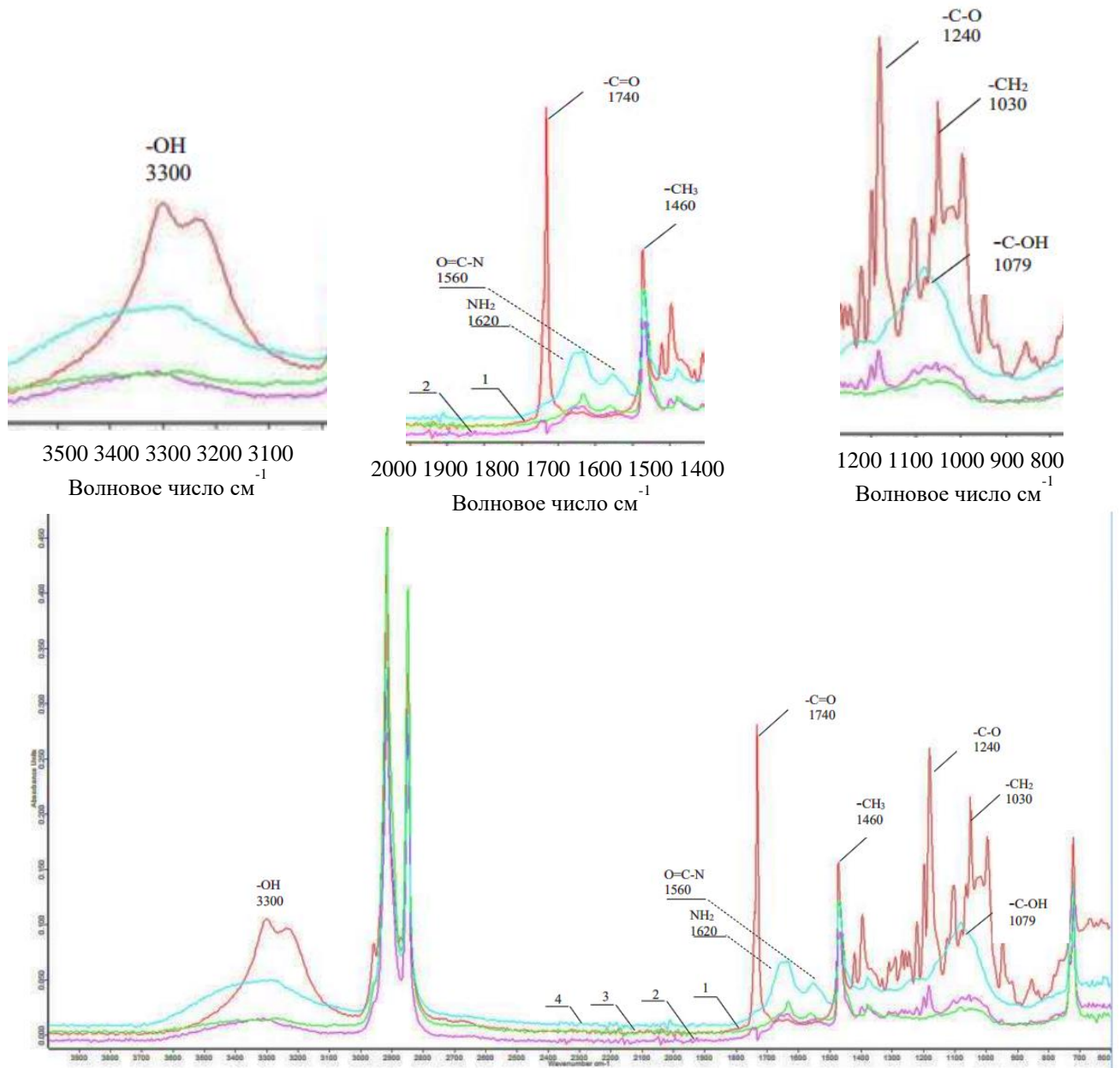


Рисунок 3.31 – ИК-спектры поглощения БГК композиции на основе ПЭНП и рисового ТПК – 60 мас.%

1 – до биоразложения; биоразложение: 2 – месяц, 3 – 3 месяца, 4 – 6 месяцев

В первую очередь представляет интерес оценка интенсивности полос поглощения валентных связей ОН–групп, при 3300 см^{-1} , и полос между $1000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, характерных для валентных связей CH_2 –, CH_3 – и C–O групп. Они позволяют фиксировать наличие в составе композиций функциональных групп, характерных для жирных кислот, которые входят в состав моноглицерида, спиртосодержащих

групп, которые относятся к глицерину, а также функциональных групп, относящихся к крахмалу.

После полугода нахождения БГК в биогауме в ИК спектре появляются пики поглощения в области $1000-1200\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии валентных связей С–ОН (С–О–С) групп, и $1500-1700\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии валентных связей ацетамидных групп $\text{O}=\text{C}-\text{N}$, и валентных связей аминных групп $-\text{NH}_2$. Это позволяет связать их появление с проявлением действия плесневых грибов группы *Aspergillus brasiliensis*, известного как продуцент амилаз, которые образуют бактериальную микрофлору. При 3300 см^{-1} наблюдали изменения интенсивности пиков поглощения валентных связей ОН–групп. Это связано с тем, что ТПК в процессе биоразложения при контакте с водой частично вымывается на поверхность, что влияет на фрагментацию полимерной матрицы, инициируя тем самым его последующую деградацию, приводящую к разрушению образца.

Для подтверждения выдвинутых предположений провели йодную реакцию на определение термопластичного крахмала. Оказалось, что в отличие от композиционных пленок, подвергшихся экспонированию и окрашивающейся при взаимодействии с йодом в синий цвет, подобного окрашивания поверхности для исходных композиций не происходит, т.е. крахмал на поверхности композиционных пленок отсутствует. Таким образом, благодаря присутствующей в почве воде термопластичный крахмал в БГК набухает, разрыхляя и разрушая тем самым полимерную матрицу ПЭ, после чего вымывается из композиций.

Для изготовления опытно-промышленной партии БГК, позиционируемых в качестве упаковочной продукции, формирование их ассортимента на упаковочном рынке, целесообразно выбрать композиции, которые характеризуются оптимальными технологическими свойствами, а также имеют высокий «индекс биоразложения».

На основании проведенных исследований, охарактеризованы БГК на основе смесей ПЭНП и термопластичного крахмала различного происхождения

(кукурузный, гороховый, рисовый) при воздействии и отсутствии ультразвуковых колебаний на расплавы композитов в процессе экструзии.

Основным критерием для разработанных композиций является срок биоразложения. За время проведения эксперимента по определению биоразложения (до полугода) методом компостирования в биогумусе с почвенными микроорганизмами установлено, что БГК изменяют механические свойства в среднем: для БГК на основе ПЭНП и кукурузного ТПК на 26%, для БГК на основе ПЭНП и горохового ТПК – 23%, для БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК – 30%, при этом для БГК, подвергшихся ультразвуковому воздействию, изменение механических свойств в среднем наблюдали на 12% больше, что является положительным критерием для оценки протекания процесса биоразложения.

Для прогнозирования срока деструкции БГК, методом прямой экстраполяции, определили изменение разрушающего напряжения при растяжении в зависимости от срока биоразложения. Определили, что срок биологической деструкции БГК, полученных на основе смесей ПЭНП и кукурузного ТПК при соотношении ТПК/ПЭНП = 60/40 мас.%, полученных при воздействии ультразвуковых колебаний, составляет 15 месяцев. Для БГК на основе ПЭНП и горохового ТПК при максимальном массовом соотношении ТПК/ПЭНП = 60/40 мас.% - 23 месяца. Для БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК при максимальном соотношении ТПК в БГК = 60 мас.% - 13 месяцев. Композиции, для которых УЗ не применяли, срок биоразложения составляет 28, 39 и 23 месяца. Для БГК на основе ПЭНП и ТПК с сорбитолом срок биоразложения составляет больше 5 лет.

На основании проведенных исследований предложена технология изготовления БГК на основе ПЭНП и ТПК различного происхождения с содержанием последнего до 60 мас.% (прил.1). Получена опытно-промышленная партия БГК на предприятии ООО «Руспласт» с использованием ультразвуковой приставки для обработки расплавов композитов в процессе экструзии для изготовления БГК.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны новые термопластичные крахмалы и предложено их применение в смесевых композициях с полиэтиленом низкой плотности для создания полимерных материалов, обладающих способностью к биодеструкции.

2. Установлены рецептурно-технологические параметры перевода нативного крахмала в термопластичное состояние при использовании новой пластифицирующей системы на основе глицерина и моноглицерида в процессе экструзии: соотношение крахмал/глицерин/моноглицерид для кукурузного и горохового крахмалов 55/30/15; для рисового крахмала – 60/30/10; температура по зонам экструдера: $T_1 - 77^\circ\text{C}$, $T_2 - 80^\circ\text{C}$, T_3 , $T_4 - 83^\circ\text{C}$.

3. Показано, что перевод нативного крахмала в термопластичное состояние при применении новой пластифицирующей системы, как и в случае сорбитола, сопровождается изменением фазового состояния, в результате которого происходит декристаллизация исходного природного полимера. При этом показатели механических свойств термопластичных крахмалов при использовании нового пластификатора – моноглицерида в 2 раза выше, чем для термопластичных крахмалов, для получения которых использован сорбитол.

4. Определены технологические режимы получения полимерных материалов на основе смесей ПЭНП и новых термопластичных крахмалов (кукурузный, гороховый, рисовый) на экструзионном оборудовании: соотношение ПЭНП/ТПК 90/10 и 40/60 мас.%; температура по зонам экструдера $T_1 - 90^\circ\text{C}$, $T_2 - 115^\circ\text{C}$, $T_3 - 125^\circ\text{C}$, T_4 , $T_5 - 130^\circ\text{C}$, что в среднем на 20°C ниже, чем для смесевых композиций, полученных на основе ПЭНП и термопластичных крахмалов пластифицированных сорбитолом.

5. Установлено, что показатель прочности для смеси ПЭНП/рисовый ТПК (40/60 мас.%) снижаются в среднем на 71%, относительного удлинения на 82%; для смеси ПЭНП/гороховый ТПК – 78 и 91% мас.% соответственно.; для ПЭНП/кукурузный ТПК – 74 и 86 мас.%.

6. Впервые установлены технологические режимы изготовления полимерных материалов на основе смесей ПЭНП и термопластичных крахмалов с пластификатором - моноглицеридом при воздействии энергии ультразвуковых колебаний на их расплавы в процессе экструзии. Частота ультразвуковых колебаний –22 кГц, амплитуда колебаний торца волновода –около 10 мкм, мощность – до 1,0 кВт.

7. Показано, что ультразвуковая обработка смесевой композиции на основе полиэтилена низкой плотности и разработанных термопластичных крахмалов при их переработке через расплав приводит к увеличению термодинамической совместимости полимеров, а также уменьшению размеров и лучшему диспергированию частиц термопластичных крахмалов в экструдруемых пленках.

8. Установлено влияние ультразвуковых колебаний на показатели физико-механических свойства полимерных материалов на основе смесей ПЭНП и термопластичных крахмалов: при воздействии УЗ прочность пленок снижается в среднем на 27%, а относительное удлинение на 50%, что на 2-3 раза меньше, чем у пленок, полученных из аналогичных композиций без ультразвукового воздействия.

9. Выявлены закономерности биологической ассимиляции (биообрастания) и деструкции композиций на основе ПЭНП и термопластичных крахмалов. Показано, что увеличение количества термопластичного крахмала в смесевых композициях с ПЭНП способствует более интенсивному развитию микроорганизмов. При этом тип нативного крахмала не влияет на скорость биоразложения.

10. Установлено, что срок биоразложения для исследуемых смесевых составов при воздействии микромицетов группы *Aspergillus brasiliensis* по истечении полугода нахождения в биогумусе изменяется в среднем на 20-30%. При этом кинетика водопоглощения композиционных пленок увеличивается на 11%, а потеря массы на 43%.

11. Согласно рецептуре и технологии получения композиционных пленочных материалов на основе ПЭНП и термопластичных крахмалов при их

ультразвуковой обработке в расплаве, совместно с ООО «Руспласт» получена опытно-промышленная партия гибридных композиций (БГК) способных к биоразложению.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности.

МГД – моноглицерид дистиллированный.

ТПК – термопластичный крахмал.

БГК – биологически разрушаемые гибридные композиции.

УЗ – ультразвуковая обработка расплава композитов.

ПТР – показатель текучести расплава.

ИК – инфракрасная спектроскопия.

РМ – разрывная машина.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Литвяк В.В. Перспективы производства современных упаковочных материалов с применением биоразлагаемых полимерных композиций. Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2019;(2):84–94. URL: <https://journals.bsu.by/index.php/ecology/article/view/2711/2295>
2. Kalia S. Biodegradable Green Composites. John Wiley & Sons; 2016. 368 p.
3. Ананьев В.В., Куликов П.П., Васильев И.Ю. Исследование полиолефиновых композиций, способных к разложению. Packaging. 2015;(3):46–48.
4. Nishat N., Malik A. Synthesis, spectral characterization thermal stability, antimicrobial studies and biodegradation of starch–thiourea based biodegradable polymeric ligand and its coordination complexes with [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)] metals. Journal of Saudi Chemical Society. 2016;20(Suppl. 1):S7–S15.
5. Sudhakar Y.N., Selvakumar M. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. Electrochimica Acta. 2012;78:398–405.
6. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Sena Neto A.R., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. Carbohydr. Polym. 2016;137:452–458.
7. Nguyen D. M., Do T.V.V., Grillet A-C., Thuc H.H., Thuc C.N.H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. Int. Biodeterior. Biodegradation. 2016;115:257–265.
8. Tang X., Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. Carbohydr. Polym. 2011;85(1):7–16.
9. Singh R., Sharma R., Shaqib M., Sarkar A., Dutt Chauhan K. In: Biodegradable polymers as packaging materials. Biopolymers and their Industrial

Applications. From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products. 2021. Chapter 10. P. 245–259.

10. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*. 2020;7–8:100028.

11. Tudorachi N., Cascaval C.N., Rusu M., Pruteanu M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test*. 2000;19(7):785–799.

12. Fonseca-García A., Jiménez-Regalado E., Aguirre-Loredo R-Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydr. Polym.* 2021;251:117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>

13. Mittal A., Garg S., Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(3):1577–1582.

14. Tabasum S., Younas M., Zaeem M.A., Majeed I., Majeed M., Noreen A., NaeemIqbal M., Zia K.M. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;122:969–996.

15. Wasserman L.A., Papakhin A.A., Borodina Z.M., et al. Some physico-chemical and thermodynamic characteristics of maize starches hydrolyzed by glucoamylase. *Carbohydr. Polym.* 2019;112:260–269.

16. Kwon S.S., Kong B.J., Park S.N. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2015;92:146–154.

17. Razavi S.M.A., Cui S.W., Ding H. Structural and physicochemical characteristics of a novel water-soluble gum from *Lallemantia royleana* seed. *Int. J. Biol. Macromol.* 2016;83:142–151.

18. Базунова, М.В. Изучение биодеструкции биоразлагаемых полимерных композитов на основе первичных и вторичных полиолефинов и природных

наполнителей растительного происхождения / М.В. Бабунова, Э.Р. Бакирова, А.А. Бабунова, Е.И. Кулиш, В.П. Захаров // Вестник Технологического университета. - 2018. - Т. 21. - № 1. - С. 43-46.

19. Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019 – 2024. Hürth, Germany: Michael Carus (V.i.S.d.P.); 2020. [Электронный ресурс] URL: <http://bio-based.eu/downloads/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2019-2024>.

20. [Электронный ресурс] URL: <http://nova-institute.eu> – 2021.

21. 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.

22. Faruk, O. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010/ O. Faruk, A. K. Bledzki, H. Fink // Prog Polym Sci. – 2012. – Vol. 37 (11). –P. 1552–1596.

23. Boudenne, A. Handbook of Multiphase polymer systems / A. Boudenne, L. Ibos, Y. Candau, S. Thomas eds. – Chichester: John Wiley and Sons Ltd., 2011. – 1034 p.

24. Mohanty, A. K. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites / A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal. – USA: Taylor&Francis Group, 2005. – 896 p.

25. Faruk, O. Biofiber Reinforcements in Composite Materials. / O. Faruk, M. Sain. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2015. – 772 p.

26. Matet, M. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion [Текст] / M. Matet., M.- C. Heuzey, A. Ajji, P. Sarazin // Carbohydr Polym. – 2015. – Vol. 117. – P. 177–184.

27. 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.

28. 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.

29. Закирова, А.Ш. Биодegradируемые пленочные материалы часть 2. Биодegradируемые 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.

30. 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.

31. 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.

32. 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.

33. Зуйкова, О.Ю. Аналитический контроль стадии деполимеризации полимолочной кислоты / О.Ю. Зуйкова // Перспективы развития фундаментальных наук: материалы XIII Международной конференции студентов, аспирантов и 107 молодых ученых: в 7 т. Томск, 26–29 апреля 2016 г. Томск: ТПУ. - 2016. - Т. 2. - С. 172-174.

34. Масталыгина Е.Е., Тюбаева П.М., Киселёв Н.В., Попов А.А. Фазовая структура и деформационно-прочностные свойства смесей полимолочной кислоты с гибкоцепными полиэфирами пластические массы. 2022. № 7-8. с. 27-29.

35. Керницкий В.И., Жир Н.А. Биополимеры - дополнение, а не альтернатива. Твердые бытовые отходы. 2015. № 1 (103). с. 26-31.

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

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

38. 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.

39. 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.

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

41. Липик В.Т., Venkatraman S.S. Влияние структуры биodeградируемого триблочного полимера полилактид-блок-(поликапролактон-стат-полилактид)-блок-полилактид на его механические свойства высокомолекулярные соединения. Серия А. 2010. т. 52. № 10. с. 1756-1767.

42. Galiyeva A.R., Tazhbayev Ye.M., Zhumagaliyeva T.S., Sadyrbekov D.T., Kaikenov D.A., Karimova B.N., Shokenova S.S. Polylactide-co-glycolide nanoparticles immobilized with isoniazid: optimization using the experimental taguchi method. Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. 2022. № 1 (105). С. 69-77.

43. Сырцова М.Ю., Максимова М.Г. Полилактид - как основа развития технологий в области биоразлагаемых полимеров. Вестник магистратуры. 2019. № 2-2 (89). С. 12-13.

44. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Московский М.Н. Фотодеградация композиционных материалов полилактид - натуральный каучук. Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12. № 4. С. 118-123.

45. Tazhbayev Ye.M., Galiyeva A.R., Zhumagaliyeva T.S., Burkeyev M.Zh., Kazhmuratova A.T., Zhakupbekova E.Zh., Zhararova L.Zh., Bakibayev A.A. Synthesis and characterization of isoniazid immobilized polylactide-co-glycolide nanoparticles. Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. 2021. № 1 (101). С. 61-70.

46. Кулёв Д.Х. Полилактид и биоразлагаемые пластики. Молочная промышленность. 2020. № 7. С. 22-23.

47. Подшивалов А.В., Бронников С.В., Gerard T., Будтова Т.В. Морфология и механические свойства смеси полилактид-сополимер полиоксикислот. Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2014. № 20. С. 35-40.

48. Galiyeva A.R., Tazhbayev Ye.M., Zhumagaliyeva T.S., Daribay A.T. Encapsulation of isoniazid in polylactide-co-glycolide nanoparticles by nanoprecipitation. Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. 2022. № 3 (107). С. 208-217.

49. Бессонова В.А. Сложные полиэфиры: полилактид и поликапролактон. Современные научные исследования и инновации. 2017. № 1 (69). С. 34-36.

50. Белов Д.А. Биоразлагаемый полимер полилактид. Наука и инновации. 2013. № 9 (127). С. 21-23.

51. Бессонова В.А., Ануфриева К.М. Полигидроксиалканоаты - новые биоматериалы. Современные научные исследования и инновации. 2016. № 7 (63). С. 25-27.

52. Волова Т.Г., Войнов Н.А., Муратов В.С., Бубнов Н.В., Гурулев К.В., Калачева Г.С., Горбунова Н.В., Плотников В.Ф., Жила Н.О., Шишадкая Е.И., Беляева О.Г., Кожевников И.В. Опытное производство биоразрушаемых полимеров. Биотехнология. 2006. № 6. С. 28-34.

53. Volova T.G., Shishatskaya E.I., Zhila N.O., Kiselev E.G., Mironov P.V., Vasiliev A.D., Peterson I.V., Sinskey A.J. Fundamental basis of production and application of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Siberian Federal University. Biology.* 2012. Т. 5. № 3. С. 280-299.

54. Joyyi L., Sridewi N., Abdullah A.A.I.A., Kasuya K.I., Sudesh K. Fabrication and degradation of electrospun polyhydroxyalkanoate film. *Journal of Siberian Federal University. Biology.* 2015. Т. 8. № 2. С. 236-253.

55. Виноградова О.Н., Волова Т.Г. Биосинтез и свойства ПГА, содержащих мономеры 3-гидрокси-4-метилвалерата. *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология.* 2016. Т. 9. № 2. С. 145-152.

56. Рымовская М.В., Раткевич М.В., Петрушеня А.Ф., Гребенчикова И.А., Рагатка Д.А. Состав полимерной матрицы биоразлагаемой упаковки. *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология.* 2022. № 2 (259). С. 195-209.

57. Корзан С.И. Обзор рынка экологичных упаковочных материалов для продуктов питания. *Пищевая промышленность: наука и технологии.* 2021. Т. 14. № 2 (52). С. 91-98.

58. Подденежный Е.Н., Дробышевская Н.Е., Бойко А.А., Шаповалов В.М. Формирование биоразлагаемых композитов на основе гибридных матриц. *Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого.* 2019. № 4 (79). С. 30-36.

59. Потороко И.Ю., Малинин А.В., Цатуров А.В., Кади А.М.Я., Ботвинников Н.А., Генжак З.Ю. Биоразлагаемые материалы на основе растительных полисахаридов для упаковки пищевых продуктов. часть 3: исследование способности к биоразложению. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии.* 2022. Т. 10. № 1. С. 107-116.

60. Ухарцева И.Ю., Цветкова Е.А., Гольдаде В.А., Шаповалов В.М. Утилизация упаковочных материалов как основа экологической безопасности:

биоразлагаемые и съедобные материалы. Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. Серия 6. Техника. 2022. Т. 12. № 1. С. 74-89.

61. Бортникова В.А., Еремин А.Д., Егоренков Е.И., Фурман К.А. Микробная деструкция лигноцеллюлозосодержащего сырья. Современные проблемы лингвистики и методики преподавания русского языка в ВУЗе и школе. 2022. № 41. С. 270-275.

62. Роговина С.З., Алексанян К.В., Горенберг А.Я., Прут Э.В. Влияние олигомеров полиэтиленгликоля на механические свойства и биоразлагаемость композиций на основе полилактида и полисахаридов. Известия Волгоградского государственного технического университета. 2015. № 7 (164). С. 68-71.

63. Балыхин М.Г., Тверитникова И.С., Кирш И.А., Банникова О.А., Безнаева О.В., Губанова М.И., Филинская Ю.А., Кондратова Т.А., Щетинин М.П. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе полиэтилена и крахмала, модифицированных неионогенным ПАВ. Пищевая промышленность. 2021. № 10. С. 64-68.

64. Захаров П.С., Усова К.А., Шкуро А.Е., Илюшин В.В. Исследование физико-механических свойств композиционных материалов с полимерной фазой диацетата целлюлозы и древесной мукой. Деревообрабатывающая промышленность. 2023. № 1. С. 99-105.

65. Потороко И.Ю., Малинин А.В., Цатуров А.В., Удей Багале, Игнатова А.В., Булах М.А. Биоразлагаемые материалы на основе растительных полисахаридов для упаковки пищевых продуктов. часть 4: структурные изменения компонентов в матрице материала. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. 2022. Т. 10. № 4. С. 26-35.

66. 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.

67. Масталыгина Е.Е., Абушахманова З.Р., Гуйван М.Ю., Бровина С.Д., Овчинников В.А., Пантюхов П.В. Применение метода штурма в исследовании кинетики биоразложения целлюлозы и ее производных. Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95. № 11-12. С. 1448-1458.

68. Кузнецова Л.С., Кудрякова Г.Х., Криштафович Д.В. Состояние и перспективы применения биоразлагаемой упаковки в технологии мясных и мясосодержащих продуктов. Мясные технологии. 2021. № 8 (224). С. 36-41.

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

70. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Зарипов И.И., Вихарева И.Н. Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Часть II. Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. 2021. Т. 13. № 1. С. 32-38.

71. Розенбум Ян.Г., Лангер Р., Траверсо Д. Биопластик для циркулярной экономики. Экономика природопользования. 2022. № 4. С. 60-115.

72. Попов А.А. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полиолефинов. Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2021. Т. 63. № 6. С. 384-399.

73. Рябикина К.Р. Анализ смесей на основе термопластичного крахмала и полимолочной кислоты. Аллея науки. 2019. Т. 1. № 6 (33). С. 55-61.

74. Потороко И.Ю., Малинин А.В., Цатуров А.В., Удей Багале, Игнатова А.В., Булах М.А. Биоразлагаемые материалы на основе растительных полисахаридов для упаковки пищевых продуктов. часть 4: структурные изменения компонентов в матрице материала. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. 2022. Т. 10. № 4. С. 26-35.

75. Воробьева Е.В., Попов А.А. Биоразлагаемые композиты на основе ископаемых видов сырья. Часть I. стратегии получения, характерные свойства и

развитие рынка (обзор). Полимерные материалы и технологии. 2022. Т. 8. № 2. С. 6-24.

76. Масталыгина Е.Е. Структура, свойства и биоразлагаемость тройных композиций – полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные наполнители. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук / Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН. Москва, 2016.

77. Мирзоирова В.А., Мухамедиев М.Г. Получение биоразлагаемых композиционных пленок на основе крахмала и поливинилового спирта. *Universum: химия и биология*. 2022. № 11-2 (101). С. 5-10.

78. Подденежный Е.Н., Дробышевская Н.Е., Бойко А.А., Шаповалов В.М. Биоразлагаемые композиты на основе полилактида и органических наполнителей. *Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого*. 2021. № 3 (86). С. 20-26.

79. Роговина С.З., Алексанян К.В., Владимиров Л.В., Берлин А.А. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе полилактида. *Химическая физика*. 2019. Т. 38. № 9. С. 39-46.

80. Мяленко Д.М. Современные биоразлагаемые материалы с ускоренной деградацией для молочной и пищевой продукции (предметный обзор). *Пищевые системы*. 2023. Т. 6. № 1. С. 11-21.

81. Миронов В.В., Трофимчук Е.С., Загустина Н.А., Иванова О.А., Вантеева А.В., Бочкова Е.А., Острикова В.В., Чжан Ш. Твердофазная биodeградация полилактида (обзор). *Прикладная биохимия и микробиология*. 2022. Т. 58. № 6. С. 537-550.

82. Анпилова А.Ю., Масталыгина Е.Е., Храмеева Н.П., Попов А.А. Способы модификации целлюлозы при разработке полимерных композиционных материалов (обзор). *Химическая физика*. 2020. Т. 39. № 1. С. 66-74.

83. Ермакова Е.А. Перспективы применения в индустрии туризма биоразлагаемых плёнок на основе полипропилена. *Евразийский союз ученых*. 2015. № 8-4 (17). С. 45-47.

84. Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. Биоразлагаемые композиции на основе полиолефинов и эластомеров. Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12. № 6. С. 17-22.

85. Воробьева Е.В., Попов А.А. Биоразлагаемые композиты на основе ископаемых видов сырья. часть II: процесс биodeградации Полимерные материалы и технологии. 2023. Т. 9. № 1. С. 6-22.

86. Усачёв И.С., Лукин Н.Д. Технология получения термопластичных крахмалов. Проектная культура и качество жизни. 2015. № 1. С. 590-598.

87. Лукин Н.Д., Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Васильев И.Ю. Модификация полимерных композиций с термопластичным крахмалом для биоразлагаемой упаковочной пленки. В книге: Биотехнология: состояние и перспективы развития. Материалы международного конгресса. 2019. С. 102-104.

88. Бойко А.А., Подденежный Е.Н., Дробышевская Н.Е., Шаповалов В.М., Овчинников К.В. Композиционные материалы на основе термопластичного крахмала и синтетических полимеров. В книге: ПОЛИКОМТРИБ-2015. Тезисы докладов международной научно-технической конференции. Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого НАН Беларуси. 2015. С. 128.

89. Колпакова В.В., Усачёв И.С., Сарджвеладзе А.С., Лукин Н.Д., Ананьев В.В. Термопластичный крахмал в составе биоразлагаемой полимерной пленки. Кондитерское и хлебопекарное производство. 2018. № 1-2 (174). С. 21-25.

90. Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Ананьев В.В., Васильев И.Ю. Совершенствование технологии применения термопластичного крахмала для биоразлагаемой полимерной пленки. Пищевая промышленность. 2017. № 8. С. 34-38.

91. Усачев И.С., Соломин Д.А., Лукин Д.Н. Исследование структуры и биоразрушаемости полимерных композиций с использованием термопластичного крахмала. Международная научно-практическая конференция молодых учёных и специалистов отделения сельскохозяйственных наук Российской академии наук. 2016. № 1. С. 393-398.

92. Назарова В.Д., Спиридонова Р.Р., Малмыцкая В.С. Влияние природных модификаторов на свойства термопластичного крахмала. В книге: Химия и технология растительных веществ. Тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции с международным участием и школой молодых ученых. Киров, 2022. С. 138.

93. Лукин Н.Д., Усачев И.С. Технология получения термопластичных крахмалов. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2015. № 4 (66). С. 156-159.

94. Усачев И.С., Колпакова В.В., Ананьев В.В., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Лукин Н.Д. Использование термопластичного крахмала в производстве биоразлагаемой полиэтиленовой пленки. В сборнике: Наука – главный фактор инновационного прорыва в пищевой промышленности. Сборник материалов юбилейного форума, посвященного 85-летию со дня основания ФГАНУ "Научно-исследовательский институт хлебопекарной промышленности". 2017. С. 262-264.

95. Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Лукин Н.Д., Ананьев В.В. Термопластичный кукурузный крахмал в составе гибридных композиций для биоразлагаемой полиэтиленовой пленки. В сборнике: Академическая наука - проблемы и достижения. Материалы XIII Международной научно-практической конференции . 2017. С. 73-75.

96. Сиразетдинов А.В., Хисамиева Д.Р., Галимзянова Р.Ю., Никифоров А.А., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И. Исследование физико-механических свойств термопластичных композиций на основе кукурузного и картофельного крахмала. В сборнике: Технология органических веществ. Материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). Отв. за издание И.В. Войтов. Минск, 2023. С. 325-327.

97. Baranov D.A., Nabiev T.M., Khatmullina R.S., Vyaznikovtsev S.F., Mamaeva O.G. The influence of methods for modification of starch used in drilling technology on its properties. В сборнике: Состояние, тенденции и проблемы

развития нефтегазового потенциала Западной Сибири. Материалы докладов Международной академической конференции. Тюмень, 2020. С. 119-125.

98. Yermekov Y.Y., Toimbayeva D.B., Kamanova S.G., Murat L.A., Muratkhan M., Saduakhasova S.A., Aidarkhanova G.S., Ospankulova G.Kh. Investigation of the effect of acetylation on the physicochemical properties of grain starches. Bulletin of the Karaganda university. Biology. Medicine. Geography Series. 2021. Т. 104. № 4. С. 22-30.

99. Vasil'ev I.Y., Anan'ev V.V., Sultanova Y.M., Kolpakova V.V. The influence of the composition of polyethylene, starch, and monoglyceride biodegradable compositions on their physicomechanical properties and structure. Polymer Science, Series D. 2022. Т. 15. № 1. С. 122-127.

100. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Чернов М.Е. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полиэтилена низкой плотности, крахмала и моноглицеридов. Тонкие химические технологии. 2022. Т. 17. № 3. С. 231-241.

101. Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С., Папахин А.А., Бородина З.М., Васильев И.Ю., Ананьев В.В. Биологически разрушаемая термопластичная композиция. Патент на изобретение 2761830 С2, 13.12.2021. Заявка № 2020121755 от 30.06.2020.

102. Vasilyev I., Ananiev V., Sultanova Yu., Kolpakova V. Effect of the biodegradable compounds composition with monoglycerides on mechanical properties. В сборнике: Materials Science Forum. Switzerland, 2021. С. 7-16.

103. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Биоразлагаемые материалы на основе ПЭНП, крахмала и моноглицеридов. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 11. С. 20-26.

104. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов. Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 6. С. 44-55.

105. Папахин А.А., Колпакова В.В., Бородина З.М., Сарджвеладзе А.С., Васильев И.Ю. Применение модифицированного пористого крахмала для

создания биоразлагаемых композиционных полимерных материалов. Техника и технология пищевых производств. 2020. Т. 50. № 3. С. 549-558.

106. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Султанова Ю.М., Колпакова В.В. Влияние состава биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов на их физико-механические свойства и структуру. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 5. С. 31-38.

107. Васильев И.Ю. Биокomпозиционные материалы на основе полиэтилена и амфифильного полимерного металлокомплекса железа. Тонкие химические технологии. 2023. Т. 18. № 2. С. 123-134.

108. Ren H., Ouyang G., Iyer S.S., Yang Y.-T. Mechanism and process window study for die-to-wafer (d₂w) hybrid bonding. ECS Journal of Solid State Science and Technology. 2021;10(6):064008.

109. Tokareva N.E. Evaluation of the rate of decomposition of polyethylene with d₂w additive. In the collection: Innovative factors of transport development. Theory and practice. Materials of the international scientific and practical conference. 2018:79-81.

110. Obydenova A.A, Myalenko D.M. Study of physical, mechanical and organoleptic characteristics of biodegradable polymer packaging based on polyethylene modified with oxo-additive d₂w. In the book: Food Innovation and Biotechnology. Collection of theses of the X International Scientific Conference of students, graduate students and young scientists. Under the general editorship of A.Yu. Prosekov. Kemerovo. 2022:298-300.

111. Ershova O.V., Bodyan L.A., Ponomarev A.P., Bakhaeva A.N. The effect of chemical destruction on the change in the physical and mechanical properties of packaging polymer films with d₂w additive. Modern problems of science and education. 2015;1(1).

112. Lukanina Yu.K., Khvatov A.V., Koroleva A.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. Oxo-decomposing additive to polyolefins. Invention Patent RU 2540273 C1, 10.02.2015. Application No. 2013155023/04 dated 12.12.2013.

113. Мясенко Д.М., Федотова О.Б. Физико-механические и структурные исследования оксоразлагаемой упаковки на основе полиэтилена и прооксиданта d2w при компостном хранении. Пищевая промышленность. 2023. № 2. С. 44-48.

114. Вихтинская А.Р., Резниченко О.Ю. Биоразлагаемые полимеры с применением оксобидобавки "D₂W". В сборнике: Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. 2015. С. 445-450.

115. Tabata T., Sanchez L., Fournel F., Moriceau H. Reliable four-point flexion test and model for die-to-wafer direct bonding. Journal of Applied Physics. 2015. Т. 118. № 1. С. 015301.

116. Корчагин В.И., Протасов А.В., Мельнова М.С., Жан С.Л., Черкасова Т.Ю. Морфология импортных добавок, используемых при получении оксобiorазлагаемых полиолефинов. Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2017. Т. 79. № 1 (71). С. 227-231.

117. Корчагин В.И., Ерофеева Н.В., Протасов А.В., Мельнова М.С. Биодegradация модифицированных прооксидантами полиэтиленовых пленок. Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 14-19.

118. Косогова Т.М., Жолудева И.Д., Филатова М.А. Влияние экологических факторов на рост и развитие проростков *Fraxinus Excelsior* L. в условиях "почвенной культуры". Вестник Луганского государственного педагогического университета. Серия 4. Биология. Медицина. Химия. 2021. № 1 (58). С. 16-22.

119. Чалых Т.И. Вторичное использование материалов в упаковках, контактирующих с пищевыми продуктами. Торговля, сервис, индустрия питания. 2021. Т. 1. № 1. С. 104-116.

120. Zhao H., Sun Y., Guo Y., Cai W., Shao X. Near infrared spectroscopy for low-temperature water structure analysis. Kao Teng Hsueh Hsiao Hua Heush Hsueh Pao. 2020. Т. 41. № 9. С. 1968-1974.

121. Arráez F.J., Arnal M.L., Müller A.J. Thermal degradation of high-impact polystyrene with pro-oxidant additives. *Polymer Bulletin*. 2019. Т. 76. № 3. С. 1489-1515.

122. Dubey V., Derakhshandeh J., Gerets C., Cooper E., Laermans P., Leersnijder K.D., Rebibis K.J., Miller A., De Wolf I., Beyne E., Baumans K. Surface treatment to enable low temperature and pressure copper direct bonding. В сборнике: *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*. 66. Сер. "Proceedings - ECTC 2016: 66th Electronic Components and Technology Conference" 2016. С. 2435-2441.

123. Lukanina Y.K., Kolesnikova N.N., Popov A.A., Khvatov A.V. Охоразлагающая добавка для полиэтилена. В сборнике: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. С. 012104.

124. Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А., Хватов А.В. Оксоразлагающая добавка для полиэтилена. В книге: «Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "новые материалы и перспективные технологии»». 2018. С. 466-469.

125. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Попов А.А. Фотодеструкция композиционных материалов на основе полилактида и полиэтилена. В книге: «Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "новые материалы и перспективные технологии»». 2018. С. 567-572.

126. De carvalho C.L., Silveira A.F., Rosa D.D.S. A study of the controlled degradation of polypropylene containing pro-oxidant agents. *SpringerPlus*. 2018. Т. 2. № 1. С. 1-11.

127. Казанцев В.Д., Терскова Л.Н. Исследование полиэтилена низкого давления с биоразлагаемой добавкой. *Юный ученый*. 2018. № 3 (3). С. 125-127.

128. Скалунова П.С., Самойлов М.А., Гажур А.А., Масталыгина Е.Е., Пантюхов П.В., Ольхов А.А. Обзор современных съедобных упаковочных материалов. В сборнике: *Современные инновационные технологии в экономике, науке, образовании. Материалы Третьей международной научно-практической конференции*. 2020. С. 178-193.

129. Андреев, Н.Р. Структура, химический состав и технологические свойства основных видов крахмалсодержащего сырья. Хранение и переработка сельхоз сырья. – 1999. – № 7. – С. 7 – 20.

130. Колтыкова, Е. Рынок крахмала в России: Производство в кризис растет. [Электронный ресурс]. 2023. <http://www.indexbox.ru>.

131. Стархова, В.И. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. В.И. Стархова, Ю.И. Поконова. – Санкт-Петербург, 2007. – 412 с.

132. Кузьмина В.П. Механохимия для модификации крахмал продуктов. В.П. Кузьмина. – Москва, 2014. – 292 с.

133. Славянский, А.А. Технология сахаристых продуктов: крахмал и крахмалопродуктов. А.А. Славянский, В. Г. Костенко, В.Д. Малкина. – Москва: Учебное пособие – М.: МГУТУ, 2012. – 230 с.

134. Андреев, Н.Р. Основы производства нативных крахмалов. Н.Р. Андреев. – Киров: Издательство: «М.: Пищепромиздат», 2001. – 263 с.

135. Корячкина С.Я. Научные основы производства продуктов питания/ С.Я. Корячкина, О.М. Пригарина. – ФГБОУ ВПО «Госуниверситет-УНПК», 2011. – 371 с.

136. Крахмалы. Строение крахмала и его разновидности. [Электронный ресурс]. 2023. <http://biopolymer147.ru>.

137. Кряжев, В.Н. Последние достижения химии и технологии производных крахмала. Химия растительного сырья. – 2010. – №1. – С. 1 – 10.

138. Балаева-Тихомирова О.М. Органическая химия. О.М. Балаева-Тихомирова, Т.А. Толкачева. – Витебск, ВГУ имени П.М. Машерова, 2016. – 47 с.

139. Lawton Jr, J. uses of. Encyclopedia of Grain Science// Native starch. – 2004. – №1-3. – С. 37 – 38.

140. Руськина, А.А. Способы получения модифицированного крахмала, как инструмент повышения его технологических характеристик. Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Пищевые и биотехнологии. – 2017. – том 5. – № 3. – С. 4 – 5.

141. Трегубов Н.Н., Жарова Е.Я., Жушман А.И., Сидорова Е.К. Технология Крахмала и крахмалопродуктов. – Москва, Легкая и пищевая промышленность, 2015. – 58.

142. Андреев Н.Р. Продукты детского питания. Пищевая промышленность. 2008. №2 .С. 32-33.

143. Жигулев Н.Б. Зерновое хозяйство. Россия 2009. №4 - 23 с.

144. Лукин Н.Д. Сахаристые крахмалопродукты в обеспечении рационального баланса сахара в России. - Сб. науч. трудов VI ежегод. науч. практ. конф. - Сахар 2006: - Повышение эффективности работы сахарной промышленности (30 апреля 2006 г.). - М.: Издательский комплекс МГУПП, 2006. - С. 178.

145. Музаффов, Д.Ч. Состав и свойства нативных крахмалов для пищевой индустрии. Д.Ч. Музаффов, О.У. Нурова, А.С.Назанов, М.С. Шарипов. Пища. Экология. Человек: Материалы пятой международной научно-технической конференции. – М.: МГУПБ, 2003.

146. Виноградов, К.И. Условия развития Российского производства и исследований в области крахмала. К.И. Виноградов. Крахмал и крахмалосодержащие источники – структура, свойства и новые технологии. Доклады 1 Московской международной конференции. – М.: 2001. –72 с.

147. Бибиченко, Л. В. Исследование физико-химических свойств крахмала. Бибиченко Л.В., Мамедова З.И., Козьмина Е.П. Сб. труд МИНХА им. Г.В. Плеханов. – М.: 1971. – 95 с.

148. Бабаева Ю.Д. Крахмал. Общие сведения. [Электронный ресурс]. Бабаева Ю.Д., Ротова Н.А., Сабadoш П.А. – 2012. – Т. 5, № 25. – С. 4. Режим доступа: <http://vrnrk.ru/krahmal-obshhie-svedeniya/>, свободный.

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

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

151. Gumargalieva, K. Z. Biodeterioration of polymeric materials generalized kinetic data / K. Z. Gumargalieva, G. E. Zaikov // *Polym Degrad Stabil.* – 1995. – Vol. 48. – P. 411-415.

152. Weiland, M. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene / M. Weiland, A. Daro, C. David // *Polymer Degradation and Stability.* – 1995. – Vol.48, №2. – P. 275–289.

153. Cornell, J. H. Biodegradation of photooxidized polyethylenes / J. H. Cornell, A.M. Kaplan, M. R. Rogers// *J. Appl Polym Sci* – 1984. – Vol. 29. – P. 2581–2597.

154. Van der Zee, M. Structure-biodegradability relationships of 370 polymeric materials: Ph.D. Thesis / M. Van der Zee. – Netherlands: University Twente, 1997. – 117 p.

155. Lau, A. K. Degradation of greenhouse twines derived from natural fibers and biodegradable polymer during composting / A. K. Lau, W. W. Cheuk, K. V. Lo // *J Environ Manage.* – 2009. – Vol. 90, №1. –P. 668–671.

156. Haines, J. R. Microbial Degradation of High-Molecular-Weight Alkanes [Текст] / J. R. Haines, M. Alexender // *Appl. Microb.* -1974. –Vol. 28, №6. – P. 1084-1085.

157. Atlas, R. M. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective / R. M. Atlas // *Microb. Rev.* – 1981. –Vol. 45, №1. – P. 180-209.

158. Vasile, C. Degradation and decomposition // *Handbook of polyolefines synthesis and properties* / C. Vasile, R.B. Seymour eds. – New York: Marcel Dekker Inc, 1993, P. 479-509.

159. Mattoso, L. H. C. Natural polymers and composites // *Proceedings from 4th international symposium—ISNaPol 2002* / L. H. C. Mattoso, A. L. Leão, E. Frollini, eds. // Sao Carlos: Embrapa Agricultural Instrumentation, 2002. – 507 p.

160. Borysiak, S. Influence of cellulose polymorphs on the polypropylene crystallization / Slawomir Borysiak // *J Therm Anal Calorim.* – 2013. – Vol. 113. – P. 281-289.

161. Robaidi, A. A. Crystallization behavior of iPP/LLDPE blend filled with nano kaolin particles / A. A. Robaidi, N. Anagreha, M. Addousb, S/ Massadeha // *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering.* – 2013. – Vol. 7, №1. – P. 35-39.

162. Sanadi, A.R. Reinforcing polypropylene with natural fibers / A. R. Sanadi, D.F. Calufield, R. M. Rowell // *Plast Eng.* – 1994. – Vol. 50, №4. – P. 27-28.

163. Bledzki, A. K. Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres / A. K. Bledzki, A. Jaszkiwicz // *A comparative study to PP.* – 2010. – Vol.70, №12. – P. 1687-1696.

164. Fu, S.-Y. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites / S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai // *Comps Part B-Eng.* – 2008. – Vol. 39, №6. – P. 933-961.

165. Мельникова, М.А. Практикум по химии и физике полимерных материалов: учебное пособие / М.А. Мельникова. – Благовещенск: Амурский гос.ун–т, 2015. – 100с.

166. Ратнер, С.Б. Механическое разрушение пластмасс как процесс деструкции полимеров: обзор информации / С.Б. Ратнер. М.:НИИТЭХИМ, 1989. –98с.

167. Д.В. Ван Кревелен Свойства и химическое строение полимеров / Д.В. Ван Кревелен; пер. с англ. под. ред. А.Я. Малкина. – М.: Химия, 1976. – 414 с.

168. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. М.: КолосС, 2007. – 367 с.

169. Липатов, Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров / Ю. С. Липатов. – М.: Химия, 1991. -259 с.

170. Tajvidi, M. Recycled natural fiber polypropylene composites: water absorption/desorption kinetics and dimensional stability / M Tajvidi, A. Takemura // *Journal of Polymers and the Environment.* – 2010. – Vol. 98, №4. – P. 500-509.

171. Krishna Mohan, S. Microbial deterioration and degradation of polymeric materials / S. Krishna Mohan, T. Srivastava // *J Biochem Tech.* – 2010. – Vol. 2, №4. – P. 210–215.
172. Migneault, S. Effects of processing method and fiber size on the structure and properties of wood–plastic composites / S. Migneault, A Koubaa, F. Erchiqui, A. Chaala et al. // *MP Wolcott Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.* – 2009. – Vol. 40, №1. – P. 80-85.
173. Mikulasova, M. Effect of blending lignin biopolymer on the biodegradability of polyolefin plastics / M. Mikulasova, B. Kosikova, P. Alexy et al. // *World Journal of Microbiology and Biotechnology.* – 2001. – Vol. 17. – P. 601-607.
174. Берлин, А.А. Кинематика полимеризационных процессов / А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, Н.С. Ениколопян. – М: Химия, 1998 – 320с
175. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения / Ю.Д. Семчиков. – М.: Академия, 2003. – 368с. 32. Хитрин, А.К. Простая теория деструкции полимерных сеток / А.К. Хитрин // *Высокомолекулярные соединения.* 1991. – Сер. А. – Т. 33. – № 12.–С. 2562– 2567
176. Федтке, М. Химические реакции полимеров / М. Федтке. М.: Химия. – 1990. – 152 с.
177. Ярцев, И.К. Регулирование молекулярно–весового распределения полистирольных пластиков путем механической деструкции / И.К. Ярцев, И.И. Сульженко, Г.В. Виноградов // *Пластические массы.* – 1968. – № 11. – С.48–50.
178. 49. Ярцев, И.К. Механохимическая деструкция полиолефинов / И.К. Ярцев, В.И. Пилиповский, Г.В. Виноградов // *Пластические массы.* – 1968. – № 7. – С.14– 15.
179. Кириллова, Э.И. Старение и стабилизация термопластов / Э.И. Кириллова, Э.С. Шульгина. – М: Химия, 1988. – 240с
180. Шляпкиков, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпкиков // *Успехи химии.* – 1981. – т. 50. – С. 67–70
181. Кирюшин, С.Г. К теории ускоренного определения антиокислительной стабильности полимеров / С.Г. Кирюшин // *ВМС,* 1988, № 10.

182. Шляпкиков, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпкиков. – М.; Химия, 1986.– 252с.

183. Эммануэль, Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н.М. Эмануэль, А.Л. Бучаченко. – М: Наука, 1982. – 356с.

184. Попов, А.А. Окислительная деструкция полимеров при механической нагрузке / А.А. Попов, Н.И. Блинов, Б.И. Крысюк, Г.Е. Заиков // European Polymer Journal. – 1982. – v. 18. – №5. – p.413–420 57. Старение и стабилизация полимеров / под ред. Н.В. Неймана. – М: Наука, 1994 – 331с.

185. Панов Ю.Т., Чижова Л.А., Ермолаева Е.В. Современные методы переработки полимерных материалов. Учебное пособие. Владимир. 2013 – 56 с.

186. Колпакова В.В., Ананьев В.В., Кириш И.А., Лукин Н.Д., Костенко В.Г., Скобельская З.Г., Панкратов Г.Н., Гаврилов А.М. Модификация биоразлагаемых полимерных композиций отходами пищевых производств. Достижения науки и техники АПК. 2016. Т. 30. № 10. С. 109-115.

187. Кириш И.А., Губанова М.И., Безнаева О.В., Тверитникова И.С., Шибанов Р.В., Баталова В.В., Корнеева Е.В. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе природных и синтетических полимеров. В сборнике: Современные тенденции развития науки и мирового сообщества в эпоху цифровизации. Махачкала, 2023. С. 116-118.

188. Кириш И.А., Овсянников С.А., Безнаева О.В., Банникова О.А., Губанова М.И., Новиков М.Н., Тверитникова И.С. Перспективы повторной переработки отходов одноразовой упаковки. Health, Food & Biotechnology. 2022. Т. 4. № 2. С. 31-47.

189. 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.

190. Фомина, А.П. Биodeградируемые полимерные гидрогели на основе производных крахмала и поливинилового спирта / А.П. Фомина, Д.Е. Лесовой,

А.А. Артюхов, М.И. Штильман // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т.25. – №3(119). – С.83–87

191. Шериева, М.Л. Биоразлагаемые композиции на основе полиэтилена высокой плотности и крахмала / М.Л. Шериева, Г.Б. Шустов, З.Л. Бесланеева // Пластические массы. – 2007. – №. 8. – С. 46–48.

192. Ольхов, А.А. Влияние анизотропии на деградацию экструзионного саморазрушающихся полимерных пленок / А.А. Ольхов, С.В. Власов, А.П. Иорданский, А.А. Попов // Пластические массы. – 2015. – №1–2. – С.51–55.

193. Ананьев В.В., Ефремов Н.Ф., Мандрусов А.А. Анализ технологических и конструктивных факторов раздува и намотки на качество полимерной пленки, получаемой методом экструзии. Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2007. № 5. С. 023-030.

194. Медяник Н.Л., Ананьев В.В., Ершова О.В., Суворова А.И. Физико-химические основы переработки полимеров. Учебное пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности 072500 "Технология и дизайн упаковочного производства" / Магнитогорск, 2005.

195. Пешковский, С.Л. Влияние ультразвуковых колебаний на течение вязко– упругих жидкостей // С.Л. Пешковский, М.Б. Генералов, И.Н. Кауфман. Механика полимеров. – 1971. – № 6. – с.1097–1100.

196. Иванов А.В. Исследование течения полимеров в формующих каналах при наложении ультразвуковых колебаний: автореф. дис. ... канд.тех.наук: 05.17.06 / Иванов Анатолий Владимирович. – Баку, 1980. – 22с.

197. Попов, А.В. Интенсификация процесса шприцевания и литья резиновых смесей с помощью ультразвука / А.В. Попов, А.Г. Буряченко, В.Г. Ищенко // Каучук и резина. – 1968. – № 10. – С.49–50

198. Айзенгарт, Л.И. Виброформование деталей из пластических масс / Л.И. Айзенгарт // Пластические массы. – 1974. – № 6. – с.73.

199. Булей, И.А. Исследование влияния ультразвуковой обработки на износостойкость пар трения, восстановленных полиамидных покрытий: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 05.17.06 / Булей Иван Аркадьевич. – Минск, 1969. – 23с.

200. Драновский, М.Г. Интенсификация технологических процессов нанесения полимерных и неметаллических покрытий / М.Г. Драновский. – М.:МДНТП, 1971. – 208с.

201. Ганиев, М.М. Повышение эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов ультразвуковой обработкой: монография / М.М. Ганиев. – Казань: КГТУ, 2007. – 81с

202. Лысак, А.В. Влияние ультразвуковых колебаний на формование изделий медицинского назначения из сверхвысокомолекулярного полиэтилена / А.В. Лысак, Е.Б. Расин, Т.И. Волков, В.В. Богданов // Пластические массы. – 2002. – №10. – С.43–45.

203. Хмелев, В.Н. Применение ультразвука в промышленности: дис. ... док-ра.тех.наук: 05.02.07 / Владимир Николаевич Хмелев. – Барнаул, 2010. –178с.

204. Айзенгарт, Л.И. Виброформование деталей из пластических масс / Л.И. Айзенгарт // Пластические массы. – 1974. – № 6. – с.73

205. Биалалов, Я.М. Влияние ультразвуковых колебаний на реологические свойства СКЭП / Я.М. Биалалов, Т.М. Исмаилов, А.В. Иванов, В.П. Лапин // Каучук и резина. – 1976. – № 5. – С.33–34

206. Юрханов, В.Б. Физико–химическая модификация полимеров полиолефинового ряда и композиций на их основе в ультразвуковом поле: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.06 / Юрханов Владислав Борисович. – СПб., 1995. – 20с.

207. Драновский, М.Г. Интенсификация технологических процессов нанесения полимерных и неметаллических покрытий / М.Г. Драновский. – М.:МДНТП, 1971. – 208с.

208. Андрианов, К.А. Кавитационная стойкость эпоксидных композиций / К.А. Андрианов, М.А. Аскарлов, Л.А. Майсурадзе, М.И. Топгиашвили // Пластические массы. – 1971. – №12. – С.44–45

209. Хозин, В.Г. Усиление эпоксидных полимеров / В.Г. Хозин. – Казань:Изд–во ПИК «Дом печати», 2004. – 446с 361. Хозин, В.Г. Влияние виброобработки на структурные переходы в эпоксидных олигомерах / В.Г. Хозин,

Ф.Х. Габдурахманов, Ю.Х. Хабабуллин, В.А. Чистяков // Высокомолекулярные соединения.– 1977. – 19Б. – №8. – С. 628–630

210. Хозин, В.Г. Виброакустическая модификация эпоксидных олигомеров. Композиционные полимерные материалы / В.Г. Хозин – Киев: Наукова думка, 1990. – 265с.

211. Барамбойм, Н.К. Механохимия полимеров / Н.К. Барамбойм – М.: Химия, 1978. – 387 с.

212. Симонеску, К. Механохимия высокомолекулярных соединений / К. Симионеску, К. Опреа под ред. Н.К. Барамбойма. – М.:Мир, 1970. – 357с.

213. Kaiser, K. L. E. Review of Biodegradability Tests for the Purpose of Developing Regulations / Klaus L. E. Kaiser // Water Qual. Res. J. Canada. – 1998. – Vol.33, №2. – P. 185-211.

214. Matsumaga M. Surface changes brought about by corona discharge treatment of polyethylene film and the effect on subsequent microbial colonization / M. Matsumaga, P. J. Whitney // Polym Degrad Stab. – 2000. – №70. – P. 325-332.

215. Gu, J-G. A review. Methods currently used in testing microbiological degradation and deterioration of a wide range of polymeric materials with various degree of degradability / J- G. Gu, J-D. Gu // J Polym Environ. – 2005. – Vol. 13. – P. 65-74.

216. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия. – М.: ФГУП Стандартиформ, 2005. – 38 с.

217. ГОСТ 32159-2013. Крахмал кукурузный. Общие технические условия. Межгосударственный стандарт, 2019. – 6 с.

218. ГОСТ Р 51953. Крахмал рисовый. Общие технические условия. Госстандарт, 2002. – 10 с.

219. ГОСТ 7698-93. Крахмал гороховый. Общие технические условия. Межгосударственный стандарт, 2002. – 5 с.

220. ГОСТ 6824-96. Глицерин дистиллированный. Общие технические условия. Межгосударственный стандарт, 1996. – 11 с.

221. ТУ 10-1197-95. Моноглицериды дистиллированные. Технические условия. 1995. – 2 с.

222. ГОСТ 11645-86 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов». Государственный стандарт – 3 с.

223. ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение». Государственный стандарт – 5 с.

224. BS EN ISO 527-1:2012. Plastics. Determination of tensile properties. General principles. [Текст]: London: BSI, 2012. – 32 p.

225. ГОСТ 4650-80 «Пластмассы. Методы определения водопоглощения». Государственный стандарт – 5 с.

226. ГОСТ Р 57225-2016 «Пластмассы. Определение степени разложения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях». Межгосударственный стандарт – 5 с.

227. ГОСТ 32433-2013 «Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Оценка биоразлагаемости органических соединений методом определения диоксида углерода в закрытом сосуде». Межгосударственный стандарт – 4 с.

228. ГОСТ 57939-2017 «Композиты полимерные. Инфракрасная спектроскопия. Общие принципы». Межгосударственный стандарт – 6 с.

229. ГОСТ 55134-2012 «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Общие принципы». Межгосударственный стандарт – 6 с.

230. Destruction of composite materials made of LDPE and lignocellulosic fillers / P.V Pantyukhov, A. A. Popov, T. V. Monakhova, S. G. Nikolaeva // J. Balk. Tribol. Assoc. – 2013. – Vol. 19, №3. – P. 467-475.

231. Arrakhiz, F.Z. Mechanical and Thermal Properties of Natural Fibers Reinforced Polymer Composites: Doum/low density polyethylene / F.Z. Arrakhiz, M. El Achaby, M. Malha et al. // Mater Design. – 2012. – Vol. 43. – P. 200-205.

ПРИЛОЖЕНИЕ

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Руспласт»

А. Сюкрин

7 марта 2023



АКТ

Об изготовлении опытно-промышленных образцов биоразлагаемых полимерных материалов

На предприятии ООО «Руспласт» в период с 27 февраля по 7 марта 2023 г. на экструзионной промышленной установке изготовлены опытно-промышленные образцы полимерных композиций с ускоренным сроком биоразложения (гранулы смесевых композиций на основе ПЭНП и термопластичных крахмалов различного происхождения: кукурузный, гороховый, рисовый - БГК).

1. Гранулы биоразлагаемых полимерных материалов (далее объекты испытаний). Объект испытания – гранулы БГК на основе смесей ПЭНП и термопластичных крахмалов. Состав БГК: ПЭНП 40 мас.%, термопластичный крахмал 60 мас.%. Состав термопластичных кукурузного и горохового крахмала: нативный крахмал – 55 мас.%, глицерин – 30 мас.%, моноглицерид – 15 мас.%. Состав термопластичного рисового крахмала: нативный крахмал – 60 мас.%, глицерин – 30 мас.%, моноглицерид – 10 мас.%, полученные в соответствии с ТР №1, в количестве 3-х партий.

2. Состав объектов испытаний с учетом количества партий:

Таблица 1 – Состав объектов испытания

№ партии	Состав БГК, %		Количество образцов, кг
	полиэтилен низкой плотности (ПЭНП)	ТПК на различной основе	
1	60	40	25
2	60	40	25
3	60	40	25

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объекты испытания пригодны для проведения испытаний по разработанной технологии и методикам испытаний опытно-промышленных образцов биоразлагаемых полимерных материалов.

Руководитель направления товарной группы
«Биопластик» ООО «Руспласт»

В.В. Лунев

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Руспласт»

А.А. Сюкрин

7 марта 2023

**ПРОТОКОЛ****Испытаний опытно-промышленных образцов биоразлагаемых полимерных материалов****№-1****7 марта 2023г.**

1. Объект испытания: опытно-промышленные образцы гранул биоразлагаемых полимерных материалов, полученные по ТР №1 на предприятии ООО «Руспласт».

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 биоразлагаемых полимерных материалов.

3. Дата начала испытаний: 7 марта 2023г.

4. Дата окончания испытаний: 25 июня 2023г.

5. Место проведения испытаний: ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет» лаборатория испытаний полимерных пленок при кафедре инновационных материалов принтмедиаиндустрии.

6. Результаты испытаний:

Объект испытания - гранулы БГК и композиционная пленка на основе смесей ПЭНП и термопластичных крахмалов. Состав БГК: ПЭНП 40 мас.%, термопластичный крахмал 60 мас.%. Состав термопластичных кукурузного и горохового крахмала: нативный крахмал – 55 мас.%, глицерин – 30 мас.%, моноглицерид – 15 мас.%. Состав термопластичного рисового крахмала: нативный крахмал – 60 мас. %, глицерин – 30 мас. %, моноглицерид – 10 мас.%.

Наименование параметра	Ед. изм.	Номера пунктов			Требования к параметру		Измер. знач.
		ТЗ	прогр. испыт.	метод. испыт.	номин. значение	пред. отк.	
Проверка комплексности и качества технологической документации «Лабораторный регламент получения биоразлагаемых полимерных материалов		2.5	4.1	4.1	соответ.		соответ.
Проверка подготовки объекта испытаний		2.3	4.2	4.2	соответ.		соответ.
Размер гранул	мм	4.3.8	4.3.1	4.3.1	не более 10		2-4 соответ.
Показатель текучести расплава	г/10мин	4.3.1	4.3.2	4.3.2	Не менее 0,9		1,7 соответ.
Толщина пленки	мкм	4.3.8	4.3.1.1	4.3.1.1	Не более 100		82 соответ.
Разрушающее напряжение при растяжении	МПа	4.3.1	4.3.3	4.3.3	Не менее 3		6,7 соответ.
Относительное удлинение при разрыве	%	4.3.1	4.3.4	4.3.4	Не менее 30		54 соответ.
Водопоглощение	%	4.3.1	4.3.5	4.3.5	Не менее 1		5 соответ.

7. Замечания и рекомендации: замечаний нет.

8. Заключение


Испытания проведены в соответствии с Программой и методиками испытаний (опытно-промышленных образцов биоразлагаемых полимерных материалов). Объект испытания - гранулы БГК и композиционная пленка на основе смесей ПЭНП и термопластичных крахмалов. Состав БГК: ПЭНП 40 мас.%, термопластичный крахмал 60 мас.%. Состав термопластичных кукурузного и горохового крахмала: нативный крахмал – 55 мас.%, глицерин – 30 мас.%,

моноглицерид – 15 мас.%. Состав термопластичного рисового крахмала: нативный крахмал – 60 мас. %, глицерин – 30 мас.%, моноглицерид – 10 мас.%. соответствует требованиям п 4.3.1 Технических требований к опытно-промышленным образцам ТЗ проекта. Объект испытаний выдержал испытание.

Испытание проводили

Старший преподаватель кафедры

инновационных материалов прinthмедиаиндустрии



И.Ю. Васильев