

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2023**

Работа выполнена на кафедре инновационных материалов принтмедиаиндустрии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский политехнический университет»

**Научный руководитель:** **Ананьев Владимир Владимирович**, кандидат технических наук, профессор, профессор кафедры инновационных материалов принтмедиаиндустрии ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет»

**Официальные оппоненты:** **Попов Анатолий Анатольевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией физико-химии композиций синтетических и природных полимеров ФГБУН «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН»

**Кузьмин Антон Михайлович**, кандидат технических наук, доцент кафедры механизации переработки сельскохозяйственной продукции ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

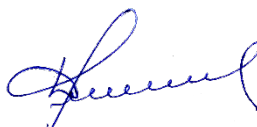
**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа

Защита состоится «15» февраля 2024 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» и на официальном сайте университета [www.rguk.ru](http://www.rguk.ru).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.368.01  
канд. хим. наук, доцент



Кузнецов Д.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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.** Проблема 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, М.Н. 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 экструдированных 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.** 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). Получено 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. Рецепт и технологические параметры изготовления термопластичного крахмала экструзионным смешением с глицерином и моноглицеридом.

3. Условия технологической совместимости термопластичных крахмалов (60масс.%) 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 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и 6 работ, опубликованных в статьях и материалах различных научных конференций. Получено 2 патента на изобретения.

**Структура и объем работы.** Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 53 рисунка, 11 таблиц. Список литературы включает 231 наименование. Приложение представлено на 2-х страницах.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы, определены цель и основные задачи исследования. Сформулированы научная новизна и практическая значимость.

**В первой главе** приведены результаты анализа публикаций, посвященных основным направлениям в области создания биоразлагаемых полимерных материалов. Рассмотрены процессы биодegradации синтетических полимеров. Описаны биоразлагаемые композиционные материалы, приведены рецептуры таких материалов, а также охарактеризованы методы их исследования. Рассмотрено влияние ультразвукового воздействия на расплавы полимеров.

**Во второй главе** приведены объекты и методы исследования.

В качестве **объектов исследования** в работе использовали:

- полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 11503-070 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (Россия), средняя молекулярная масса  $1.8 \cdot 10^4$ .
- Для изготовления термопластичного крахмала (ТПК) использовали крахмал кукурузный, ГОСТ 32159-2013; рисовый ГОСТ Р 51953; гороховый ГОСТ 7698-93, глицерин марки ПК-94, ГОСТ 6824-96; моноглицерид (МГД) ТУ 10-1197-95.

В работе использовали следующие **методы исследования**:

Сканирующая электронная микроскопия (микроскоп JSM-7500F); дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) (DSC 204 F1 NETZSCH); рентгеноструктурный анализ (дифрактометр HZG 4A); Фурье-ИК-спектроскопия (спектрометр ФСМ –1201); оптическая микроскопия (микроскоп AxioImagerZ2m); методы определения показателя текучести расплава (ПТР) (прибор ИИРТ-5), физико-механических свойств (PM-50), водопоглощения, биоразложение компостированием в грунте, биоразложение по Штурму согласно ГОСТ.

### Изготовление экспериментальных образцов

**Таблица 1** – Состав кукурузного ТПК

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

Одним из пунктов научной новизны работы является получение термопластичного крахмала с использованием новой пластифицирующей системы, содержащей глицерин и моноглицерид (МГД) взамен традиционного глицерин–сорбитол (**табл.1-3**). Сухой нативный крахмал (кукурузный, гороховый и рисовый) загружали в лабораторный диспергатор

и поочередно вводили в него глицерин и моноглицерид при разных соотношениях компонентов (**табл.1-3**). Аналогично изготавливали композиты с традиционным пластификатором сорбитолом. Нативный крахмал, глицерин и пластификатор моноглицерид тщательно перемешивали в течение 20-30 минут при частоте вращения диспергатора около 30 оборотов/мин. При этом получали однородную пастообразную массу.

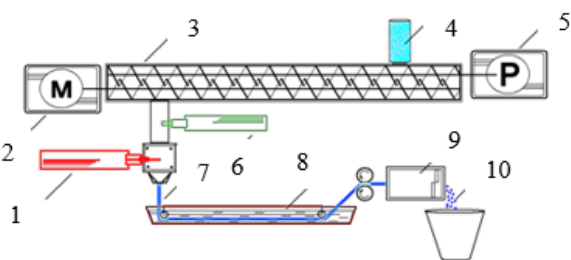
**Таблица 2 – Состав рисового ТПК**

№ 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

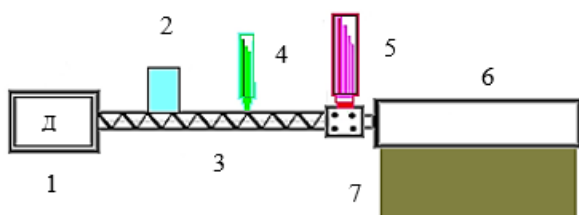
**Таблица 3 – Состав горохового ТПК**

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

\* Оптимальные составы термопластичных крахмалов



**Рисунок 1** – Схема установки для получения гранул композита ТПК и смеси ПЭНП с ТПК: 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

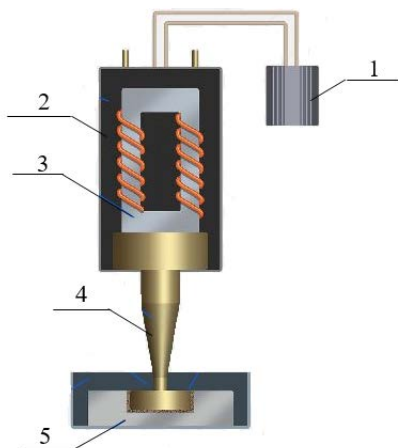


**Рисунок 2** – Схема экструзионной установки: 1 – двигатель, 2 – загрузочный бункер, 3 – шнек, 4 – датчик давления, 5 – ультразвуковая приставка, 6 – плоскощелевая головка, 7 – расплав готовой композиции

Смесь пластицировали в лабораторном шнековом экструдере с кольцевой головкой. Температурные режимы изготовления термопластичных крахмалов при использовании новой пластифицирующей системы по зонам экструдера составляла:  $T_1 - 77^\circ\text{C}$ ,  $T_2 - 80^\circ\text{C}$ ,  $T_3 - 83^\circ\text{C}$ ,  $T_4 - 83^\circ\text{C}$ ; при использовании сорбитола:  $T_1 - 80^\circ\text{C}$ ,  $T_2 - 83^\circ\text{C}$ ,  $T_3 - 87^\circ\text{C}$ ,  $T_4 - 90^\circ\text{C}$ . Получаемые на выходе стренги охлаждали и дробили на гранулы размером 2-4 мм при частоте вращения дробящего устройства 60 оборотов/мин.

Гранулы, полученные на основе разных видов термопластичных крахмалов, смешивали с ПЭНП (соотношение ПЭНП/ТПК варьировали от 90/10 до 40/60 мас.%) в лабораторном двухшнековом экструдере, оснащенном узлом ультразвуковой обработки расплавов, и получали стренги. Температурные режимы смешения полиэтилена и ТПК на основе новой пластифицирующей системы в двухшнековом экструдере составляли:  $90^\circ\text{C}$  (в зоне загрузки) до  $130^\circ\text{C}$  (в зоне формующей головки). Для ПЭНП и термопластичных крахмалов с пластификатором сорбитолом:  $105^\circ\text{C}$  (в зоне загрузки) до  $150^\circ\text{C}$  (в зоне формующей головки). Диаметр шнеков экструдера - 16 мм, частота вращения шнеков от 50 до 60 оборотов/мин. Стренги разрезали в грануляторе на гранулы размером около 2 мм при частоте вращения режущего элемента 40 оборотов/мин (рис.1.).

Гранулы, полученные на двухшнековом экструдере, загружали в лабораторный одношнековый экструдер с барьерным шнеком диаметром 12 мм, также снабженный узлом ультразвуковой обработки расплава, и экструдировали через плоскощелевую головку шириной 130 мм (рис.2). Барьерный шнек обеспечивал хорошую гомогенизацию смеси на основе ПЭНП и ТПК, и, соответственно, высокое качество готовых пленок. Частоту вращения шнека варьировали от 50 до 60 оборотов/мин.



**Рисунок 3** – Схема узла ультразвуковой обработки: 1 – генератор тока ультразвуковой частоты, 2 – преобразователь ультразвуковых колебаний, 3 – концентратор (волновод), 4 – излучатель, 5 – экструзионная головка

Выходящий из головки расплав принимали на охлаждаемые приемные валы, протягивали при помощи протяжного устройства, и сматывали в рулоны, получая пленочный материал.

Особенность технологического процесса заключалась в том, что расплав смесевой композиции на основе ПЭНП и ТПК в процессе получения пленок подвергали воздействию ультразвуковых колебаний при помощи узла ультразвуковой обработки, представляющего собой магнитострикционный преобразователь с титановым волноводом (**рис.3**). Узел ультразвуковой обработки установлен между шнековой зоной и экструзионной головкой (**рис.2**). 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, в результате чего в пленке 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

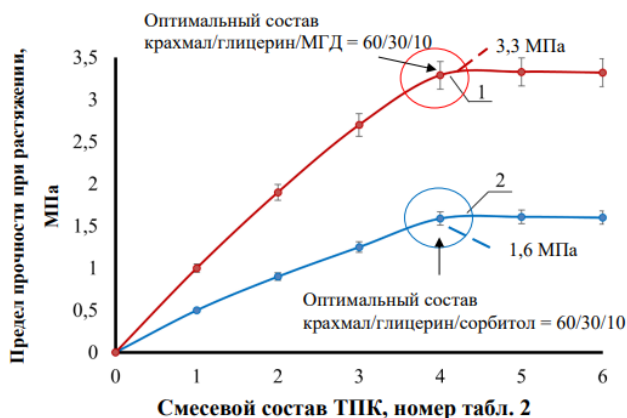
Для оценки эффективности применения новой пластифицирующей системы взамен сорбитола определяли показатели прочностных свойств стренг из термопластичных крахмалов, а также пленок, полученных из смесевых композиций ПЭНП-ТПК. В качестве примера на **рис.4** представлены результаты определения предела прочности при растяжении стренг из термопластичного рисового крахмала. На **рис.5** – результаты для пленочных композиций.

Видно (**рис.4**), что прочность термопластичного рисового крахмала с пластификатором – глицерин-моноглицерид выше, чем прочность термопластичного крахмала с глицерин-сорбитолом.

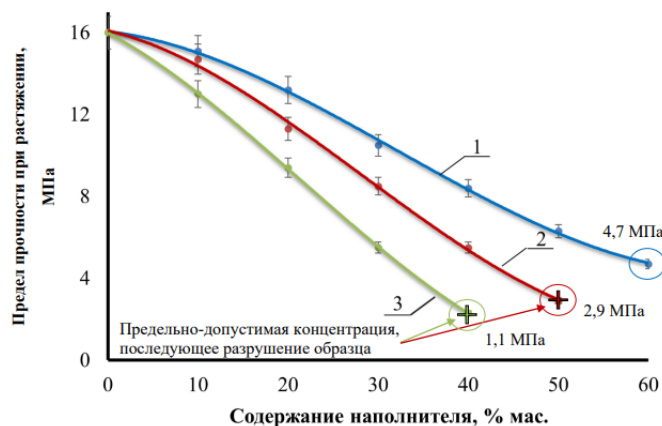
Оптимальное соотношение компонентов, при которых рисовый термопластичный крахмал, наполненный пластификатором глицерин-моноглицерид имеет высокий показатель прочности (3,3 МПа): крахмал/глицерин/МГД = 60/30/10 (**табл.2**). При уменьшении содержания крахмала и увеличении количества моноглицерида в пластифицирующей системе, изменения показателя прочности не происходит. Термопластичный крахмал, полученный при этом же содержании компонентов, но с сорбитолом, характеризуется пределом прочности при растяжении – 1,6 МПа. Для горохового и кукурузного термопластичного крахмала оптимальное соотношение компонентов крахмал/глицерин/МГД составляет 55/30/15 (**табл.3**). При этом



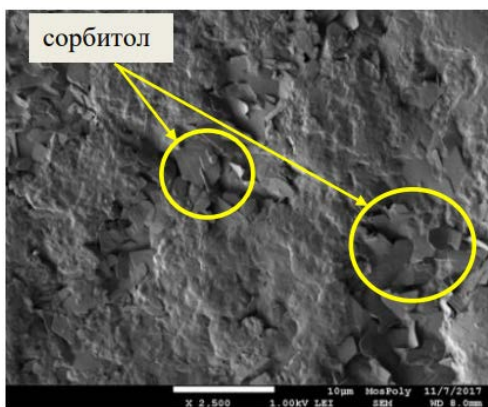
гороховый термопластичный крахмал, пластифицированный моноглицеридом, характеризуется пределом прочности при растяжении – 2,7 МПа, и – 1,2 МПа при использовании сорбитола. Для кукурузного термопластичного крахмала, пластифицированного моноглицеридом, предел прочности при растяжении составляет 3,0 МПа, при использовании сорбитола – 1,4 МПа.



**Рисунок 4** – Влияние вида пластификатора на предел прочности при растяжении стренг из рисового ТПК: 1 – глицерин-моноглицерид, 2 – глицерин-сорбитол



**Рисунок 5** – Предел прочности при растяжении: 1 – ПЭНП – рисовый ТПК с МГД, 2 – ПЭНП – рисовый ТПК с сорбитолом, 3 – ПЭНП – рисовый крахмал



(а)



(б)

**Рисунок 6** – СЭМ изображения ТПК: а – сорбитол, б – МГД

Из рис.5 видно, что при максимально возможном содержании ТПК в пленках на основе ПЭНП (60 мас.%) максимальное значение прочности характерно для пленок, содержащих новую пластифицирующую систему (4,7 МПа). Для полимерных плёнок, в состав которых вводили ТПК с сорбитолом, его максимально-допустимая концентрация составляла 50 мас.% (предел прочности при растяжении 2,9 МПа). При увеличении содержания ТПК с сорбитолом в смеси с ПЭНП выше 50 мас.%, пленки имели видимые дефекты: (сквозные отверстия) и становились хрупкими. Для пленок, полученных путем прямого смешения ПЭНП с нативным крахмалом в процессе экструзии, максимально-допустимая концентрация последнего составляла 40 мас.% (предел прочности при растяжении 1,1 МПа). Это связано с тем, что крахмал в процессе экструзии агломерирует, что вызывает видимые дефекты и влияет на качество получаемых пленок.

При проведении испытаний установлено, что для пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и нативных крахмалов различного происхождения, оптимальная концентрация составляет 30 мас.%. Для пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и термопластичных крахмалов при использовании пластификатора сорбитола – 30 - 40 мас.%. Что недостаточно для изготовления

полимерных материалов с функцией биоразложения.

При получении термопластичных крахмалов, не зависимо от вида пластифицирующей системы – глицерин-сорбитол или глицерин-моноглицерид в процессе экструзии формируется гетерофазная структура (**рис.6**). При этом при использовании сорбитола (**рис.6а**), формируется структура с четкой границей раздела между компонентами. При использовании моноглицерида, заметно более гомогенное распределение пластификатора между компонентами (**рис.6б**), что предопределяет его более высокую совместимость с ПЭНП и позволяет прогнозировать более высокую способность пленок из смесевых композиций к биоразложению.

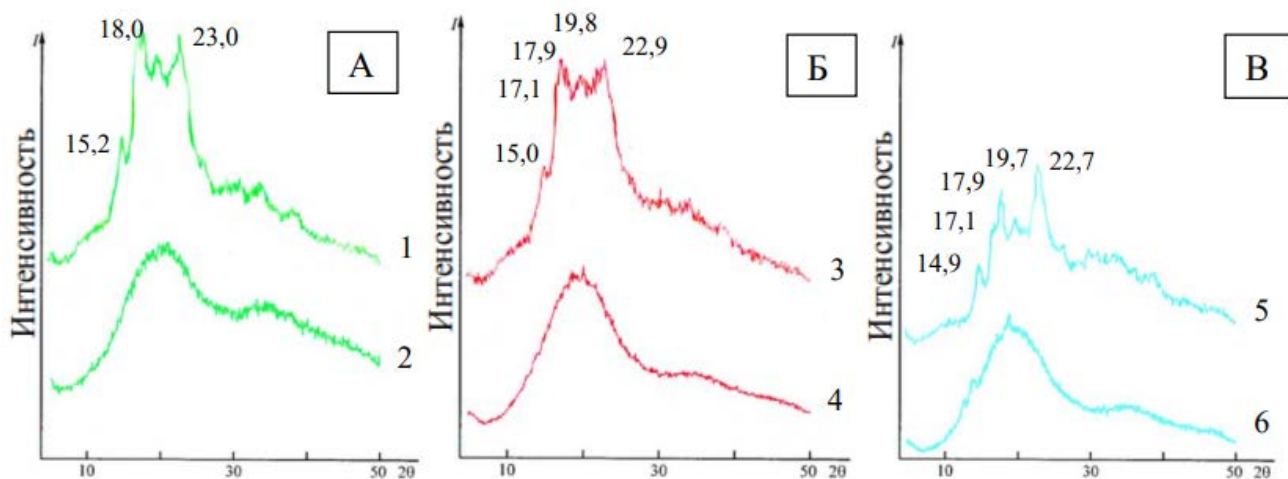
Для подтверждения целесообразности использования моноглицерида взамен сорбитола для получения термопластичных крахмалов и пленок из его смеси с ПЭНП, провели теоретический анализ (расчет) показателей растворимости пар смесевых композиций. Параметр растворимости полиэтилен/крахмал –  $7.9/10.78 \text{ МДж}^{0.5}/\text{м}^{1.5}\cdot\text{моль}$ , полиэтилен/сорбитол –  $7.9/16.65 \text{ МДж}^{0.5}/\text{м}^{1.5}\cdot\text{моль}$ , полиэтилен/моноглицерид –  $7.9/10.31 \text{ МДж}^{0.5}/\text{м}^{1.5}\cdot\text{моль}$ , крахмал/сорбитол –  $10.78/16.65 \text{ МДж}^{0.5}/\text{м}^{1.5}\cdot\text{моль}$ , крахмал/моноглицерид –  $10.78/10.31 \text{ МДж}^{0.5}/\text{м}^{1.5}\cdot\text{моль}$ . Из полученных параметров растворимости следует, что крахмал характеризуется термодинамической совместимостью с моноглицеридом растительного происхождения, имеющим радикал из десяти атомов углерода ( $\Delta\delta=0,47<1$ ). 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, происходит значительное уменьшение параметра растворимости.

Таким образом, очевидно, что для изготовления термопластичных крахмалов наиболее предпочтительным является система глицерин-моноглицерид растительного происхождения, состоящий из 10 атомов углерода, что согласуется с определением предела прочности при растяжении (**рис.4**) и результатами исследования структуры ТПК методом сканирующей электронной микроскопией (**рис.6б**).

Для подтверждения необходимости перевода нативного крахмала в термопластичную форму использовали рентгеноструктурный анализ и дифференциальную сканирующую калориметрию. На **рис.7**, представлены дифрактограммы нативных и термопластичных крахмалов с оптимальным соотношением компонентов, представленных в **табл.1-3**.

Дифрактограмма нативного кукурузного крахмала содержит три максимума: 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%.

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 степень кристалличности горохового крахмала составляет только 19,8%.

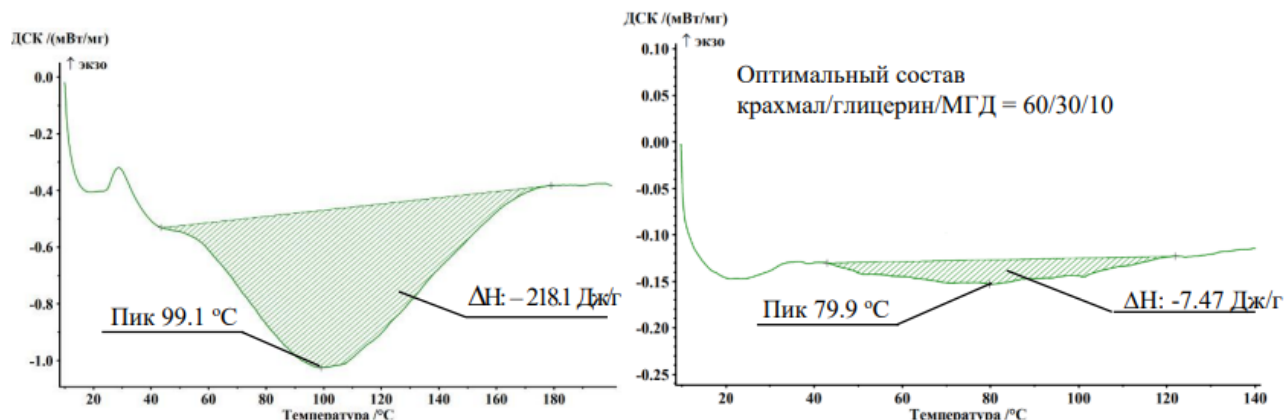


**Рисунок 7** – Дифрактограммы: А- нативного (1) и термопластичного кукурузного крахмала (2), Б – нативного (3) и термопластичного горохового крахмала (4), В – нативного (5) и термопластичного рисового крахмала (6)

Дифрактограмма 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%.

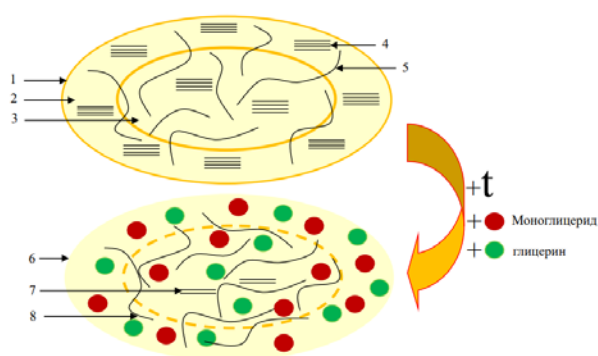
Таким образом, нативные крахмалы различного происхождения имеют аморфно-кристаллическую структуру с разным соотношением упорядоченных и неупорядоченных кристаллитов (ламелей) амилозы и амилопектина, что оказывает влияние на изготовление термопластичного крахмала и пленок с функцией биоразложения из его смеси с ПЭНП.

В качестве примера на **рис.8** представлены термограммы плавления нативного рисового крахмала и термопластичного рисового крахмала. Как видно из представленных термограмм, энтальпия плавления нативного рисового крахмала характеризуется максимумом эндотермического пика плавления при температуре  $99.1^{\circ}\text{C}$ , удельная энергия эндотермического процесса составляет  $218.1$  Дж/г. Для термопластичного рисового крахмала максимум эндотермического пика плавления составляет  $79.9^{\circ}\text{C}$ , а удельная энергия в 8 раз меньше ( $12.5$  Дж/г).



**Рисунок 8** – Термограммы (ДСК) плавления: а – нативный рисовый крахмал, б – ТПК на основе рисового крахмала

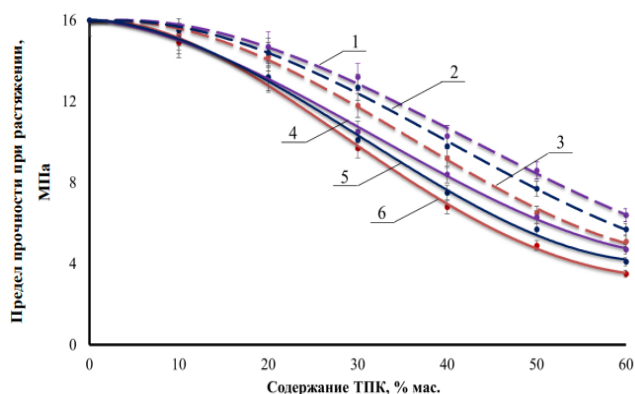
При переводе нативного крахмала в термопластичную форму надмолекулярная структура крахмала изменяется, о чем свидетельствует данные рентгеноструктурного анализа (рис.7). Отсутствие четких дифракционных рефлексов, признаков кристаллической структуры, размытый характер кривой указывают на полное разрушение 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 изменяют свое фазовое состояние (рис.9), что подтверждается также определением теплофизических свойств термопластичных крахмалов, характеризующихся удельной энергией в восемь раз ниже, чем для нативных крахмалов. Таким образом, термическая обработка вызывает структурную модификацию нативных крахмалов: декристаллизацию исходного нативного крахмала, что влияет на процесс получения термопластичного крахмала – гомогенных расплавов композитов.



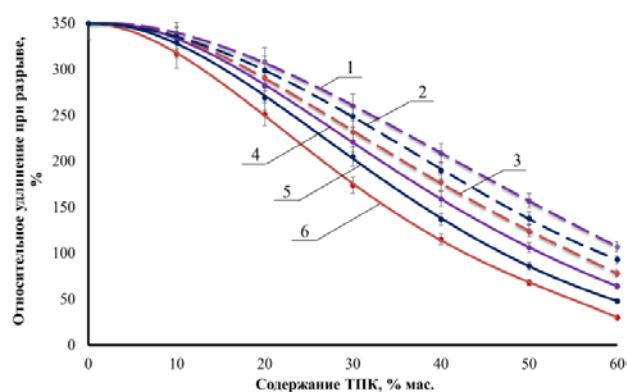
**Рисунок 9** – Процесс перевода нативного крахмала в термопластичное состояние: 1 – зерно крахмала, 2 – кристаллическая структура, 3 – аморфная структура, 4 – кристаллические участки макромолекул амилозы, 5- аморфные участки макромолекул амилопектина, 6 – деструкция зерна крахмала, 7 – частичная деструкция кристаллической амилозы, 8 – частичная деструкция амилопектина

### 3.2 Структура и свойства композиций ПЭНП–термопластичный крахмал (ТПК)

Для пленок, используемых для изготовления полимерной упаковки, важен комплекс эксплуатационных свойств. В работе определяли предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве пленок, полученных из смесевых композиций, расплавы которых не обрабатывали и обрабатывали ультразвуком в процессе экструзии (рис.10, 11)



**Рисунок 10** – Влияние ультразвуковой обработки на предел прочности при растяжении пленок: при УЗ: 1 – ПЭНП – рисовый ТПК, 2 – ПЭНП – кукурузный ТПК, 3 – ПЭНП – гороховый ТПК; без УЗ: 4 – ПЭНП – рисовый ТПК, 5 – ПЭНП – кукурузный ТПК, 6 – ПЭНП – гороховый ТПК



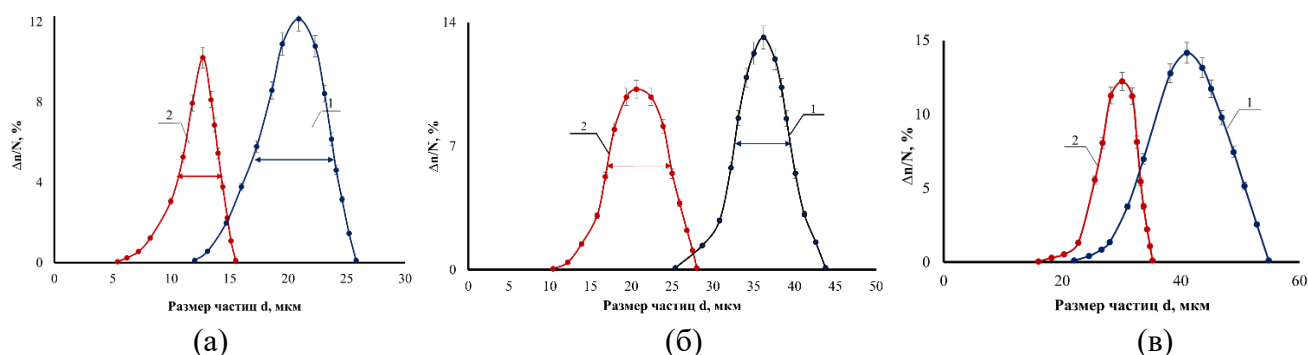
**Рисунок 11** – Влияние ультразвуковой обработки на относительное удлинение пленок: при УЗ: 1 – ПЭНП – рисовый ТПК, 2 – ПЭНП – кукурузный ТПК, 3 – ПЭНП – гороховый ТПК; без УЗ: 4 – ПЭНП – рисовый ТПК, 5 – ПЭНП – кукурузный ТПК, 6 – ПЭНП – гороховый ТПК

Как видно из результатов испытаний, с увеличением содержания термопластичного крахмала до 10 мас.%, прочность пленок снижается незначительно. Дальнейшее увеличение содержания ТПК до 30 мас.% приводит к более резкому падению прочности в среднем на 30-33%. При увеличении концентрации термопластичного крахмала до 60 мас.% прочностные свойства изменяются более интенсивно (в среднем на 67-79%).

Относительное удлинение пленок, полученных на основе смеси ПЭНП и кукурузного ТПК снижаются на 84-87%, при содержании последнего – 60 мас.%, для пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и рисового ТПК – 81-84%, на основе смесей ПЭНП и горохового ТПК – 90-94%.

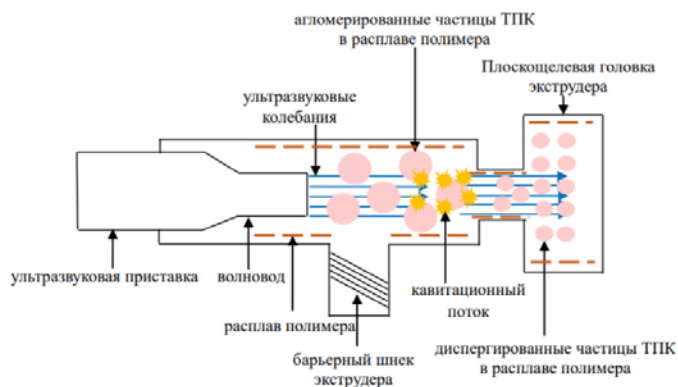
Для пленок, полученных из расплавов, обработанных ультразвуковыми колебаниями в процессе экструзии, показатели деформационно-прочностных свойств снижаются в меньшей степени. Разница между пленками, полученными из расплавов без УЗ обработки для смеси ПЭНП рисовый ТПК: по показателю предела прочности при растяжении – 26-28%, по показателю относительного удлинения при разрыве 39-42%. Наблюдаемый эффект, связан с тем, что дополнительное диспергирование термопластичного крахмала при воздействии ультразвуковых колебаний на расплав в процессе экструзии влияет на его более равномерное распределение в ПЭНП. Для пленок на основе ПЭНП и горохового ТПК разница в соответствующих показателях составляет 61-64% и 30-33%, для пленок на основе ПЭНП и кукурузного ТПК – 47-50% и 27-30%.

Для подтверждения предположения о диспергировании ТПК в ПЭНП определяли изменение размера частиц термопластичного крахмала до и после воздействия ультразвуковых колебаний на расплав (**рис.12**).



**Рисунок 12.** Распределение частиц рисового ТПК (60 мас.%) в пленках из смесевых композиций : а – рисовый, б – кукурузный, в – гороховый; 1 – без ультразвукового воздействия, 2 – при ультразвуковом воздействии

Частицы термопластичных крахмалов в пленках характеризуются широким полифракционным распределением по размерам (**рис.12**). Для полимерных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и кукурузного ТПК, распределение частиц варьируется в диапазоне от 25 до 45 мкм; на основе смесей ПЭНП и рисового ТПК от 10 до 25 мкм; для ПЭНП и горохового ТПК от 20 до 56 мкм. Разница в размерах определяется разницей исходных размеров частиц нативных крахмалов разного происхождения. При воздействии ультразвуковых колебаний на расплавы ПЭНП–ТПК, частицы ТПК характеризуются более узким распределением по размерам: для пленок на основе ПЭНП и кукурузного ТПК распределение частиц варьируется в диапазоне от 10 до 28 мкм; для пленок на основе ПЭНП и рисового ТПК от 5 до 15 мкм, для полимерных композитов, полученных на основе смесей ПЭНП и горохового термопластичного крахмала от 18 до 38 мкм.



**Рисунок 13.** Схема ультразвукового воздействия на расплав композита при экструзии

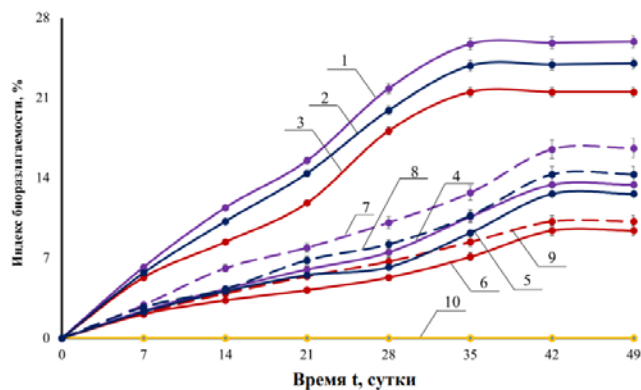
Кавитационный поток (рис.13), возникающий при воздействии ультразвуковых колебаний в процессе обработки расплавов композитов, дополнительно диспергирует агломерированные частицы термопластичного крахмала и их размер уменьшается, и распределение в структуре композиционных пленок осуществляется более равномерно. Наиболее выраженные изменения в диспергировании частиц термопластичного крахмала при воздействии ультразвуковых колебаний в процессе экструзии на

расплавы композитов наблюдали для композиционных пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и горохового термопластичного крахмала. Это означает, что влияние ультразвука наиболее эффективно для композиций, в составе которых присутствует нативный крахмал с большим размером зерен.

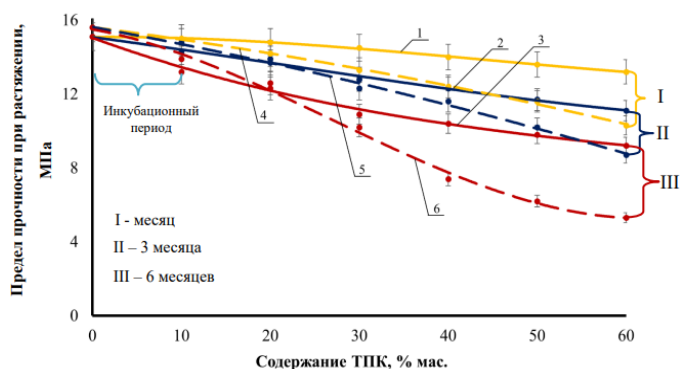
### 3.3 Влияние рецептурно-технологических факторов пленочных композитов на биоразложение

Исследования способности пленочных образцов к биоразложению проводили методом компостирования и Штурма. Об эффективности применения новых термопластичных крахмалов в смеси с ПЭНП для получения плёнок с функцией биоразложения судили по интенсивности развития плесневых грибов в агаризованной почвенной среде.

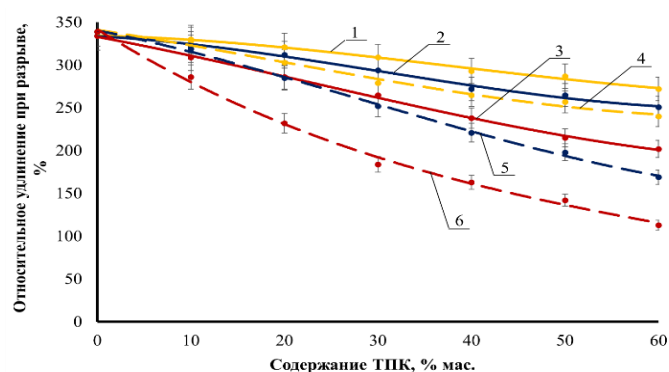
Анализируя данные, представленные на рис.14 можно сделать вывод, что за время проведения эксперимента в пленке на основе чистого ПЭНП не происходит заметных изменений. Результаты эксперимента для термопластичных крахмалов после семи суток барботирования имеют практически одинаковые значения. Скорее всего, это связано с периодом первоначального размножения микроорганизмов, которые до этого находились в неактивной форме. После 28 дней барботирования индекс биоразлагаемости для ТПК увеличивается в среднем на 69-72%, что связано с активным ростом колоний микроорганизмов. По истечении 35 суток термопластичные крахмалы характеризуются максимальным уровнем биоразложения.



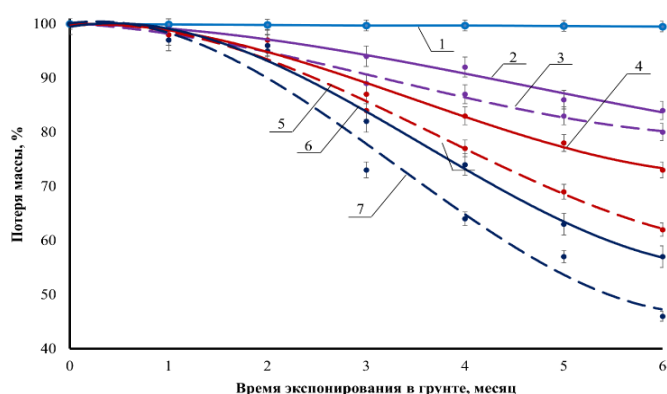
**Рисунок 14** – Изменение «индекса биоразложения» ТПК: 1 – рисовый, 2 – кукурузный, 3 – гороховый; без УЗ (60 мас.%): 4 – ПЭНП –рисовый ТПК, 5 – ПЭНП – кукурузный ТПК, 6 – ПЭНП –гороховый ТПК; при УЗ (60 мас.%): 7 – ПЭНП –рисовый ТПК, 8 – ПЭНП – кукурузный ТПК, 9 – ПЭНП – гороховый ТПК; 10 – ПЭНП



**Рисунок 15** – Предел прочности при растяжении пленок на основе ПЭНП и рисового ТПК в разный период биоразложения; биоразложение, без УЗ: 1 – месяц, 2 – 3 месяца, 3 – 6 месяцев; биоразложение, при УЗ: 4 – месяц, 5 – 3 месяца, 6 – 6 месяцев



**Рисунок 16** – Деформационные свойства пленок 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



**Рисунок 17** - Потеря массы пленок 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 пленок показатель индекса биоразложения ниже, чем для ТПК. Это связано с наличием в композиционных пленках синтетического полимера. Установлено, что скорость биоразложения зависит от вида нативных крахмалов, из которых изготовлены ТПК и пленки, и от их концентрации в смесевых композициях. Чем выше концентрация ТПК в пленках, тем выше и индекс биоразложения. По истечении 42 суток барботирования индекс биоразложения для композиционных пленок изменяется в среднем на 79-82%, после чего значительных изменений не наблюдается.

При воздействии ультразвуковых колебаний индекс биоразложения для композиционных пленок увеличивается на 9-12%. На основании чего можно сделать вывод, что более равномерное распределение ТПК в ПЭНП влияет на увеличение роста колоний микроорганизмов, что характеризуется увеличением «индекса биоразложения».

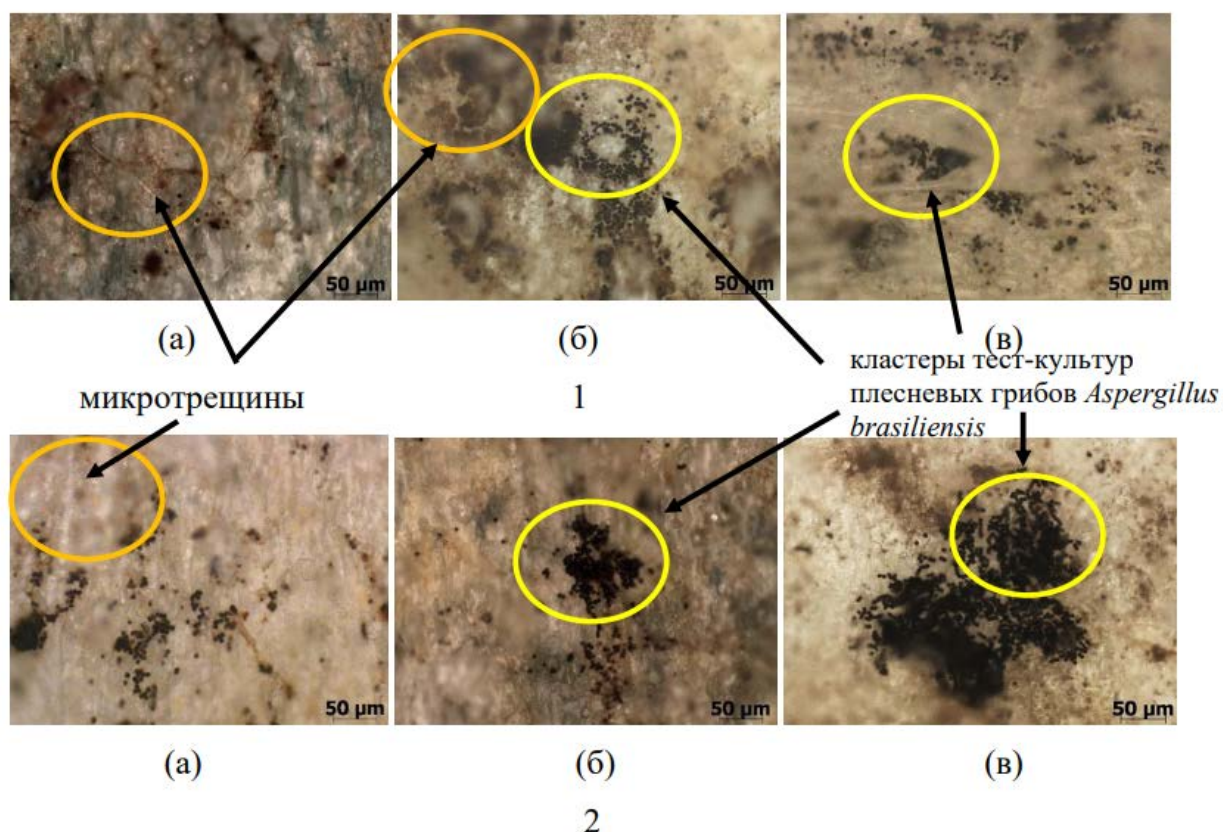
Биоразложение композиционных пленок, полученных при использовании смесей ПЭНП и термопластичных крахмалов различного происхождения, определяли также в биогумусе с микромицетами плесневых грибов *Aspergillus brasiliensis* (рис.18) периодом до полугода. В качестве примера на рис.15 и 16 представлены результаты определения показателей физико-механических свойств пленок на основе смесевых составов ПЭНП и рисовый ТПК. По результатам испытания установлено, что плесневые грибы 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 обладают смесевые композиции ПЭНП и

термопластичный крахмал, расплавы которых подвергали ультразвуковому воздействию в процессе экструзии.

В процессе эксперимента также наблюдали снижение толщины композиционных пленок, что связано с потерей их массы. В качестве примера на **рис.17** представлены результаты определения потери массы пленок на основе смесевых составов ПЭНП и рисовый ТПК, в которых массовая доля термопластичного крахмала составляла от 40 до 60 мас.%.

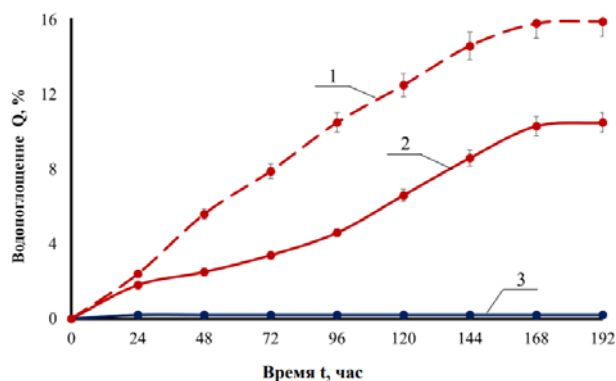
Для пленок, полученных на основе смесей ПЭНП и термопластичного крахмала на начальном участке экспонирования в грунте наблюдали низкую потерю массы, чем при дальнейшем экспонировании. Это связано с тем, что на первом этапе изменение массы происходит за счет вымывания легко доступных компонентов. При увеличении времени экспонирования до 4 месяцев, потеря массы осуществляется интенсивнее, что, по всей видимости, связано с протеканием биологического разрушения. При дальнейшем увеличении времени экспонирования в грунте, скорость снижения массы пленок происходит намного интенсивнее, что связано не только с ее биологическим разрушением под действием микробиоты почвы, но и с химической и механической деструкцией под действием факторов окружающей среды. Для полимерных пленок, содержащих 40 мас.% ТПК, после 6 месяцев экспонирования в грунте, снижением массы составило 15-18%, для пленок, содержащих 50 мас.% ТПК – 26-29%, для пленок, содержащих 60 мас.% ТПК – 42-45%.

Для пленок, полученных из расплавов с ультразвуковой обработкой в процессе экструзии, снижение потери массы происходило более интенсивно. Композиционные пленки, содержащие в своем составе 60 мас.% ТПК теряли 53-56% массы, что на 10-13% больше чем для пленок, полученных из композиций без УЗ обработки.



**Рисунок 18** – 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





**Рисунок 19** – Кинетика водопоглощения БГК на основе ПЭНП и рисового ТПК: 1 – при ультразвуковой обработке, 2 – без ультразвуковой обработки, 3 – ПЭНП

В качестве примера на **рис. 19**. приведены результаты определения кинетики водопоглощения пленками на основе смесей ПЭНП и рисового термопластичного крахмала. Как видно, ПЭНП практически не поглощает воду, в то время как пленки, содержащие термопластичный крахмал, поглощают ее в значительном количестве. Это 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, полученных из расплавов, обработанных ультразвуком при экструзии, водопоглощение увеличивается на 24-27%, в отличие от пленок, полученных без воздействия УЗ. Это обусловлено увеличением степени диспергирования термопластичного крахмала и равномерного распределения его в полимерной матрице полиэтилена вследствие ультразвуковых колебаний. Гидрофобный радикал -R- моноглицерида, в большей степени разрыхляет структуру полиэтилена, приводя к большему межфазному объему между полиэтиленом и термопластичным крахмалом, доступному для проникновения воды. При увеличении времени экспозиции от 24 до 168 часов объем водопоглощения композиционных пленок существенно увеличивается, в среднем, в 6,3 раза.

Для композиционных пленок, расплавы которых обрабатывали воздействием ультразвуковых колебаний, максимальное водопоглощение наблюдается спустя 168 часов после чего изменений в данном процессе не происходит. Для композиционных пленок, расплавы которых не обрабатывали ультразвуковым воздействием, при этом же времени экспозиции водопоглощение меньше 10%.

### Апробация результатов работы

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.

Показана перспективность использования термопластичного крахмала на основе новой пластифицирующей системы глицерин-моноглицерид взамен традиционно-используемой – глицерин-сорбитол для изготовления биоразлагаемых полимерных материалов. Доказано, что различие в надмолекулярной структуре нативных крахмалов влияет на температуру получения термопластичных компаундов и эксплуатационные свойства пленочных композиций в смесях с ПЭНП, при этом, в процессе термообработки происходит структурная модификация – декристаллизация нативного крахмала, что позволило изготовить пленочные композиты на

основе смесевых композиций ПЭНП и термопластичного крахмала с содержанием последнего до 60 мас. %.

Показана перспективность использования энергии ультразвуковых колебаний на расплавы для изготовления биоразлагаемых полимерных материалов на основе смесевых композиций ПЭНП и термопластичного крахмала. Доказано, что воздействие ультразвуком на расплавы полимеров позволяет осуществлять диспергирование термопластичного крахмала в матрице полиэтилена в процессе экструзии, что влияет на свойства пленочных композитов.

Результаты испытаний показали высокую эффективность разработанных материалов. Эксплуатационные свойства полимерных композитов на основе смесевых композиций ПЭНП (40 мас.%) и термопластичного крахмала (60 мас.%), обработанных ультразвуком в 1-1,5 раза выше, чем для полимерных композитов, которые ультразвуком не обрабатывали, а кинетика биоразложения протекает в 2 раза интенсивнее, что сопровождается увеличением водопоглощения и потерей массы вследствие более равномерного распределения термопластичного крахмала в матрице полиэтилена.

## 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:  $T_1 - 77^\circ\text{C}$ ,  $T_2 - 80^\circ\text{C}$ ,  $T_3 - 83^\circ\text{C}$ ,  $T_4 - 83^\circ\text{C}$ .

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  $T_1 - 90^\circ\text{C}$ ,  $T_2 - 115^\circ\text{C}$ ,  $T_3 - 125^\circ\text{C}$ ,  $T_4 - 130^\circ\text{C}$ ,  $T_5 - 130^\circ\text{C}$ , что в среднем на  $20^\circ\text{C}$  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 (биообращения) 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 вид нативного крахмала 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.

### ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК при Минобрнауки России и входящих в международную базу цитирования Scopus:*

1. **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.

2. **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.

3. **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.

4. 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.

*Статьи в прочих изданиях:*

5. **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.

6. **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.

7. **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.

8. **Васильев И.Ю.**, Ананьев В.В., Черная И.В. Биоразлагаемые материалы на основе ПЭНП, крахмала и моноглицеридов // Innovations in publishing, printing and multimedia technologies, 2021г., Kaunas University of Applied Sciences, Lithuania.

9. **Васильев И.Ю.**, Ананьев В.В., Черная И.В. Совершенствование технологии создания биоразлагаемых композиций и влияние композиционного состава на физико-механические свойства // International scientific-practical conference "Innovations in publishing, printing and multimedia technologies" 2020г., Kaunas University of Applied Sciences, Lithuania.

10. 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.

#### ***Патенты:***

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

2. Лукин Н.Д., Колпакова В.В., Усачев И.С., Папахин А.А., Сарджвеладзе А.С., Бородина З.М., **Васильев И.Ю.**, Ананьев В.В. Биологически разрушаемая термопластичная композиция. Патент на изобретение RU 2691988 С1, 19.06.2019. Заявка № 2018146738 от 26.12.2018.