

федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики»

На правах рукописи

**Волкова Ксения Васильевна**

**Деградируемые полимерные  
композиционные материалы на основе ПВХ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук,  
профессор Успенская М.В.

**Санкт-Петербург**

**2018**

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	11
1.1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПВХ В МИРОВОМ ХОЗЯЙСТВЕ.....	11
1.2 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПВХ ПЛЕНОК.....	16
1.3 УТИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПВХ.....	28
1.4 ДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	40
1.5 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 .....	45
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПВХ КОМПОЗИТОВ.....	47
2.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....	47
2.2 ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК .....	47
2.3 МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ ...	49
2.4 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПВХ ПЛЕНОК .....	50
2.4.1 ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПВХ НАПОЛНЕННЫХ ПЛЕНОК.....	50
2.4.1.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ.....	50
2.4.1.2 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОФОТОГРАФИИ.....	50
2.4.1.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАПОЛНЕННЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИИ.....	51
2.4.1.4 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНОСТИ И БЛЕСКА ПВХ ПЛЕНОК .....	52
2.4.1.5 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МУТНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ ПВХ ПЛЕНОК .....	52
2.4.1.6 ИЗУЧЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК.....	53
2.4.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПВХ .....	53
2.4.2.1 ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ.....	53
2.4.2.2 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	54
2.4.2.3 ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ .....	56
2.4.2.4 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПВХ ПЛЕНОК.....	57
2.4.3 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПВХ.....	58
2.4.4 ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПВХ ПЛЕНОК	59
2.4.4.1 МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК.....	59

2.4.4.2 ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕГРАДАЦИИ В КОМПОСТЕ .....	60
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	61
3.1 ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК .....	61
3.1.1 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВАЛЬЦЕВАНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК .....	61
3.1.2 ИЗУЧЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАПОЛНЕННЫХ ПВХ ПЛЕНОК .....	71
3.1.3 ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПВХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ.....	77
3.2 ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПВХ ПЛЕНОК ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ .....	83
3.2.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ .....	83
3.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК.....	89
3.3.1 ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК .....	89
3.3.1.1 ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ.....	89
3.3.1.2 ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПВХ КОМПОЗИТОВ.....	92
3.3.1.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДОМ ДСК.....	96
3.3.3.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПВХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА .....	97
3.4 ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЦЕПТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ.....	103
3.4.1 ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ, НАПОЛНЕННЫЕ БЕНТОНИТОМ .....	103
3.4.2 ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НАПОЛНЕННЫЕ ПЕКТИНОМ .....	106
3.4.3 ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ КРАХМАЛОМ.....	108
3.5 МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПВХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ РЕАКТИВНЫМ ТРАВЛЕНИЕМ .....	110
3.6 ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ БЕНТОНИТНАПОЛНЕННЫХ ПВХ ПЛЕНОК УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ .....	114
3.7 ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПВХ ПЛЕНОК .....	116
3.7.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ТЕСТОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ МЕТОДОМ ИМПЕНДАНСНОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ.....	116

3.7.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ВСЛЕДСТВИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИХ С ТЕСТОВЫМИ ОРГАНИЗМАМИ .....	122
3.7.3 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОМПОСТИРОВАНИИ ПВХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК.....	135
ВЫВОДЫ.....	145
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	147
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	167
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	172
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	177

## ВВЕДЕНИЕ

В современном мире востребованность в полимерных синтетических материалах неуклонно растет. Одним из крупнотоннажных синтетических полимеров с широким спектром применения является поливинилхлорид (ПВХ), занимающий по объему мирового производства третье место после строительных пластиков и полиолефинов. Значительный диапазон эксплуатационных характеристик делает ПВХ незаменимым для производства упаковочных материалов: различного вида пленок, тары и т.п. Благодаря своей химической инертности и стабильности, важнейшими областями применения ПВХ в качестве упаковки, будь то жесткая, гибкая или в виде тубы, являются пищевая промышленность и медицина. Продукция на основе поливинилхлорида разнообразна, довольно легко производится и стерилизуется, не трескается и не протекает, и может быть использована *in vivo*.

Вследствие устойчивости химической структуры ПВХ и крайне медленного разложения в естественных условиях, в течение нескольких десятков лет, основным вопросом является утилизация материала после окончания срока его использования. Особую экологическую опасность представляют собой упаковочные материалы одноразового использования, которые выделяют при своем разложении ядовитые вещества, загрязняя почву и грунтовые воды.

В настоящее время существует несколько способов утилизации полимерных отходов, это, прежде всего, сжигание, захоронение, компостирование и вторичная переработка. Однако, каждый из этих методов имеет ряд существенных недостатков, включая и низкую эффективность, и трудность на подготовительных стадиях переработки и экологическую опасность, и технологические сложности производства и т.п.

Именно поэтому актуальным является разработка составов и технологии получения полимерных композитов на основе ПВХ, обладающих деградируемыми характеристиками, вступающими в силу, после окончания срока эксплуатации изделий под воздействием внешних факторов (почвенные микроорганизмы, свет, кислород, вода и т.д.).

Разработка материалов, претерпевающих ускоренные физико-химические и биологические изменения в природной среде, активно внедряющихся в современное производство, основывается на принципах создания полимерных композитов, модифицированных либо биополимерами, либо минеральными наполнителями. Однако, введение в ПВХ наполнителей, способствующих более быстрому разложению материала, сопровождается значительным снижением его эксплуатационных характеристик. Таким образом, подбор оптимальных технологических параметров получения деградируемых ПВХ пленок с коротким сроком жизни и приемлемыми характеристиками, является одной из важнейших задач перехода к чистым экологически безопасным изделиям для упаковки.

**Степень разработанности темы.** Исследования в области деградируемых материалов на основе ПВХ связаны с поиском эффективных путей создания разрушаемых полимерных композитов с приемлемыми эксплуатационными характеристиками и установлением влияния наполнителей различной природы на свойства полимерной матрицы, установления закономерностей между составом, строением и основными свойствами наполненных композиций. Однако, до настоящего времени не разработаны промышленно выпускаемые составы деградируемых материалов и не выявлены возможности направленного регулирования их эксплуатационных характеристик.

**Цели и задачи исследования.** Целью настоящей работы явилась разработка деградируемых композиционных материалов на основе ПВХ с регулируемыми прочностными характеристиками и комплексом физико-

химических свойств, удовлетворяющих современным требованиям к упаковочным материалам.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие задачи:

- установить влияние рецептурных и технологических параметров: доли наполнителей – пектина, крахмала и бентонита, времени и температуры вальцевания на прочностные, термические, оптические и специальные свойства пленок на основе ПВХ;
- выявить взаимосвязь «состав – структура – свойство» для поливинилхлоридных композитов с целью прогнозирования приемлемых, для использования в качестве упаковочных материалов, физико-механических параметров;
- установить влияние УФ-облучения, плазмохимической обработки и компостирования на деградацию композиционных ПВХ пленок;
- оценить эффективность использования разработанных наполненных полимерных композитов в качестве биodeградируемой упаковки.

#### **Научная новизна.**

- разработаны составы полимерных композиционных материалов на основе ПВХ, модифицированного минеральным и полимерными наполнителями для использования в качестве деградируемой упаковки;
- проведено исследование влияния рецептурных параметров получения новых композиционных материалов на основные эксплуатационные, механические и термические свойства. Показано, что введение наполнителя в малых концентрациях – 1 мас.% наиболее оптимально для всех исследованных композиций;
- показано, что термические свойства ПВХ композитов зависят от времени вальцевания полимерной пленки в отличие от ненаполненной пленки. Установлено, что для получения более однородной структуры ПВХ наполненных пленок, необходимо увеличить время вальцевания до 5

- минут, в отличие от стандартной методики получения ненаполненных пленок, где время составляет 2 мин;
- показано, что при УФ- и плазмохимическом воздействии в аргон-кислородной среде происходит изменение морфологии поверхности композитных материалов, что в дальнейшем может быть использовано, как одна из возможных стадий процесса утилизации полимерных отходов;
  - установлено, что введение в состав ПВХ композиции наполнителей – пектина, крахмала и бентонита, способствует деградации материала в модельной среде свалки - компосте, где предположительно, под воздействием микроорганизмов и внешних факторов (влажность, температура) параллельно протекают процессы окислительной деструкции и дегидрохлорирования полимерного композита.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы заключается в разработке методов прогнозирования и расчета физико-механических параметров деградируемых полимерных композитных пленок на основе ПВХ, модифицированных бентонитом, крахмалом и пектином, в зависимости от состава и условий получения.

На основании полученных экспериментальных данных предложена схема технологического процесса получения ПВХ композитов с наполнителями – бентонит, пектин, крахмал, - деградируемых в естественных условиях. Создан научно-технический задел для разработки новых биodeградируемых упаковочных пластиков.

Совместно с предприятием ООО «Клекнер Пентапласт РУС» выпущена опытная партия полимерных композитных пленок на основе ПВХ для использования в качестве упаковки.

Практическая значимость части предлагаемых технических решений подтверждена актами испытаний и патентом РФ.

**Методология и методы исследования.** В ходе проведения исследований были использованы современные методы диагностики материалов: ИК-Фурье спектроскопия, оптическая микроскопия,

дифференциально-сканирующая калориметрия, термомеханический и термогравиметрический анализ, потенциометрия, метод импедансной кондуктометрии и прокалывания на анализаторе текстуры TA.TXplus. Модификацию поверхности пленок осуществляли методом реактивного ионно-плазменного травления низкотемпературной анизотропной плазмой в комплексе RIE-1701 (NORDSON MARCH, США).

Биотестирование полимерных пленок на основе ПВХ с различными наполнителями проводилось изучением изменения жизнедеятельной активности тестовых микроорганизмов *Lactobacillus bulgaricus*. Исследование биodeградации изучаемых полимерных композитов проводилось методом компостирования.

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

- Влияние рецептурных и технологических параметров: времени и температуры вальцевания композитных ПВХ пленок на получение деградируемых упаковочных материалов с регулируемыми физико-механическими характеристиками.
- Влияние природы и количества наполнителей на получение вальцеванием ПВХ пленок, а также на эксплуатационные и специальные свойства исследуемых композитов.
- Закономерности протекания процессов деградации материалов на основе ПВХ, модифицированных наполнителями – бентонитом, крахмалом и пектином, под действием УФ-, плазмохимической обработки и компостированием.
- Результаты испытаний разработанных ПВХ наполненных композитов в качестве упаковочных материалов с ускоренным жизненным циклом.

**Личный вклад автора в работу** состоит в активном участии в формировании цели и задач исследования, в организационно-техническом планировании и проведении исследований, в обработке и интерпретации полученных результатов, обобщении их в виде статей и докладов, формулировке научных выводов.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования и применением математического аппарата, а также сопоставимостью с данными других авторов.

# ГЛАВА 1. ОБЗОР СОВРЕМЕННОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПВХ В МИРОВОМ ХОЗЯЙСТВЕ

В современном мире использование полимерных материалов воспринимается как само собой разумеющееся, при этом, характеристики большинства синтезированных пластиков по некоторым показателям близки или даже превышают природные полимеры [1].

В 2015 году Евразийская экономическая комиссия в лице Департамента промышленной политики опубликовала результаты исследования текущего состояния и развития отрасли производства полимеров [2]. По данным этого исследования использование полимерных материалов происходит практически во всех сферах промышленного производства — рисунок 1.1.

Кроме того, оказалось, что самыми масштабными по объему производства в мире являются: полиэтилен — 29%; полипропилен — 19% и поливинилхлорид (ПВХ) — 11% [3]. Ежегодное потребление пластика на душу населения в Западной Европе и США составляет в среднем 140 кг, а в странах ЕАЭС 61 кг. Основными сферами применения данных материалов является упаковка, строительство, автомобилестроение и электроника [4-6].

На протяжении длительного времени ПВХ является превосходным материалом и используется человеком во многих отраслях хозяйства. За это время были проведены многочисленные испытания и тесты, в которых поливинилхлорид неоднократно подтвердил свою пригодность и безопасность для человеческого здоровья в целом [7, 8]. Относительная легкость в производстве, дешевизна, отменные эксплуатационные качества, такие как, химическая устойчивость, малая морозостойкость, трудновоспламеняемость, делают его одним из наиболее востребованных и перспективных материалов на рынке [9, 10]. Несравненным плюсом ПВХ являются его температурные характеристики, а именно, возможность использовать его в различных температурных диапазонах, так, например,

изделия из пластифицированного поливинилхлорида эксплуатируются при температуре до 50°C, в то время как не пластифицированный ПВХ выдерживает температуру до 80°C [11,12].



Рисунок 1.1 — Отрасли-потребители полимерных материалов [2]

Основные сферы применения материалов на основе ПВХ в России представлены на рисунке 1.2 [13].

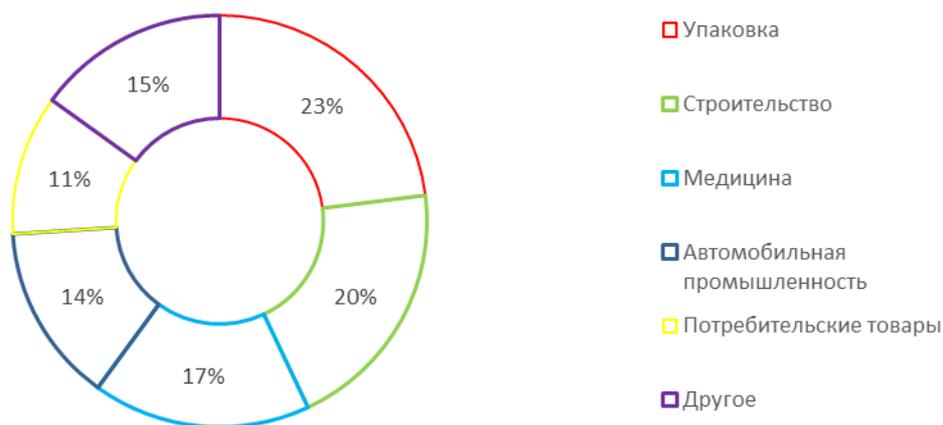


Рисунок 1.2 – Структура потребления ПВХ в России в 2017 г.

Наиболее популярными направлениями его использования являются - упаковка, автомобильная промышленность, строительство и медицина [14, 15].

По масштабам применения в автомобильной отрасли ПВХ является вторым полимером (первый – полипропилен). Основным достижением использования ПВХ в этой отрасли можно назвать увеличенный срок службы автомобилей [16].

Основным преимуществом изделий на основе ПВХ, используемых в автомобилестроении, является их уменьшенный вес по сравнению с традиционными материалами [17]. Например, металл и стекло весят больше, чем изделия на основе ПВХ, хотя при этом, последние не уступают им по прочности [18]. Таким образом, вес автомобиля становится меньше, следовательно, снижается количество топлива, необходимое для того, чтобы разогнать автомобиль и поддерживать его скорость на требуемом уровне [19].

Кроме того, увеличивается и безопасность машин, так как материалы на основе ПВХ используются для оборудования, которое защищает автомобилистов от различного рода повреждений при авариях на дорогах (система безопасности). Также ПВХ-материалы обладают пониженной горючестью, что особенно актуально в автомобильной среде и позволяет спасти человеческие жизни при возгораниях [20].

Широкое применение ПВХ отыскал и в дизайнерских решениях автомобиля. Из ПВХ материалов изготавливают интерьерные части облицовки автомобиля и внутреннего салона [21]. Популярность облицовки наружных деталей (моулдинги) объясняется как легким весом и увеличенным сроком службы, так и простотой производства и многими другими параметрами. Внутренняя отделка, например искусственная кожа, также полученная из ПВХ, используется для облицовки сидений и подлокотников [22]. Кроме того, ПВХ устойчив к УФ-излучению, капризности погодных условий, повышенным температурам и механическому повреждению, что делает его просто незаменимым материалом при всесезонной эксплуатации автомобилей [23].

В строительстве ПВХ применяется чаще, чем все остальные полимеры. Основное преимущество ПВХ над остальными полимерами-конкурентами в строительстве – способность изменять форму и реализовывать различные виды продукции с необходимыми заранее заданными характеристиками [24, 25].

Также, как и в автомобилестроении, главными преимуществами использования ПВХ в строительной отрасли выступают сравнительно легкий вес и простота эксплуатации, твердость и упругость, отсутствие сильной деформации и выносливость материала [26]. Основной чертой ПВХ изделий является их долговечность: большинство ПВХ труб могут служить более 40 лет, в то время как новые усовершенствованные разработки позволяют продлить срок службы до 100 лет [27].

Являясь превосходным огнеупорным материалом, требующим большого количества энергии для возгорания, процесс горения ПВХ прекращается сразу после отвода от него тепла [28]. Данные преимущества обусловлены наличием хлора в структуре, что препятствует опасному возгоранию на объектах, где используются предметы из ПВХ.

Неоспоримым преимуществом над материалами-конкурентами является и то, что ПВХ не проводит электрический ток [29].

Последнее время широкое распространение получили различные ПВХ пленки на клеевой основе [30, 31]. На них легко наносятся различные рисунки и, таким образом, могут быть использованы в декоративной оклейке мебели, стен, дверей, межкомнатных перегородок и т.д. [32]. При отделке сооружений, важную роль занимают профильные изделия из ПВХ, из них изготавливаются также облицовочные изделия для домов и фасадов зданий [33].

В современном мире трудно представить себе отсутствие материалов на основе ПВХ, где сферы и области его применения исследованы еще не полностью и каждый день разрабатываются новые и новые изделия [34, 35].

Одно из перспективных направлений применения ПВХ – использование в медицине. В этой сфере изделия на основе ПВХ применяются порядка 50 лет и спрос на них продолжает расти [36]. Необходимость применения ПВХ в медицине была обусловлена заменой резины на предварительно обработанные и стерилизованные одноразовые предметы [37]. Химическая стабильность и инертность, а также создание материалов со специальными свойствами сделали ПВХ самым популярным полимером в данной области [38]. Объекты, произведенные из ПВХ обладают рядом специальных свойств, таких как легкость стерилизации, трещиностойкость, биоинертность и т.д., что дает возможность использования их внутри человеческого организма [39, 40]. Контакт с внутренними органами человека и жидкостями, он сохраняет свою структуру, остается неизменным и имеет высокую биосовместимость [41 – 43]. За столь небольшой промежуток времени ПВХ прошел множество различных тестов и доказал свою пригодность в медицине [44, 45].

Новейшие разработки в этом направлении позволяют усовершенствовать характеристики материала и найти новые области для его использования, в частности, наличие высокой прозрачности позволяет придать им любой цвет [46 – 48].

Использование поливинилхлорида в упаковочной промышленности получило широкое распространение, например, в медицине для упаковки таблеток (так называемая блистерная упаковка) [49]. Защитная оболочка из ПВХ предохраняет таблетку от воздействия внешних факторов и сохраняет ее состав и медицинские свойства [50, 51]. Кроме того, широкое использование материалов на основе производных ПВХ нашло в пищевой промышленности при создании пищевых пленок [52] и одноразовой посуды [53].

Таким образом, изделия из поливинилхлорида используются нами повсеместно, а это значит что вопрос биоразложения является одной из актуальнейших вопросов для дальнейшего развития отрасли [54].

## 1.2 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПВХ ПЛЕНОК

Поливинилхлорид (ПВХ) – универсальный термопластичный синтетический полимер, получаемый в процессе суспензионной полимеризации. Является химически устойчивым к воздействию кислот и большинства органических растворителей[55].

Для изготовления продукции ПВХ в промышленности производят в двух основных формах:

- Жесткий, то есть непластифицированный ПВХ, который применяют в целях конструкции труб в строительстве, при изготовлении бутылок, непродовольственной упаковки и карточек (например, банковских). Обозначается как: uPVC, PVC – R, RPVC, PVC – U;
- Пластифицированный, так же обозначаемый как PVC – F, PVC – P, FPVC. В этой форме он используется в сантехнике, для изготовления надувных изделий в разных производствах, где он заменяет резину [56].

Основными характеристиками ПВХ представлены в таблице 1.1 [57].

Таблица 1.1 – Основные свойства ПВХ

Температура стеклования	75-105°С
теплопроводность	0,159 Вт/м*к
окисление	низкая горючесть на воздухе, но при высокой температуре (выше 120°С) разлагается с выделением вредных веществ;
стойкость к низким температурам	не ниже -150°С;

Продолжение таблицы 1.1

растворимость	растворяется в диметилформамиде, циклогексаноне, тетрагидрофуране, ацетоне и бензоле, не растворяется в спиртах, углеводородах и воде
химическая устойчивость	к воздействию растворов солей, щелочей, кислот, масел и жиров
диэлектрические свойства	проницаемость при частоте тока 50 гц – 3,5
удельное электрическое сопротивление	$10^{12}$ ом*м
предел прочности растяжения	40-50 мпа
предел прочности на изгиб	80-120мпа

Существует три коммерческих метода процесса производства ПВХ: суспензионная полимеризация (около 80%); эмульсионная полимеризация (около 12%); объемная или массовая полимеризация (около 8%) [58].

Наибольшее распространение получил метод суспензионной полимеризации. Она происходит в специальном реакторе, где винилхлорид размещивается с водой и добавляется защитный коллоид. Дисперсионная система из ПВХ, воды и коллоида является системой в которой протекает полимеризация. На протяжении всей реакции поддерживается температура 45-60°C. Продуктам реакции являются гранулы ПВХ с размером частиц 100-300 мкм[59].

Эмульсионная полимеризация протекает за счет образования эмульсии персульфатов и сульфатов. Температура смеси водных растворов персульфатов и сульфатов с винилхлоридом поддерживается в диапазоне 45-60°C. Образование гранул ПВХ происходит путем выпадения осадка при постоянном перемешивании.

Полимеризация в массе происходит в 2 ступени. Первая ступень заключается в полимеризации винилхлорида до получения тонкой взвеси

частиц поливинилхлорида. Вторая ступень – это нагрев полученной взвеси в реакторе, где происходит добавление специальных химических элементов. В результате чего получаются частицы ПВХ [60].

«Чистый ПВХ» - композиция поливинилхлорида без наполнителей – тяжело перерабатываемый материал с непригодными к использованию свойствами.

ПВХ без YFGJK представляет собой хрупкий полимер, который разрушается под воздействием тепла и света и деградирует при температуре, близкой к температуре формования. Поэтому сначала ПВХ был лишь предметом научного интереса и не имел никакого практического значения.

Промышленное производство ПВХ началось, когда в начале 1930-х гг. были разработаны пластификаторы, которые позволили перерабатывать полимер при низких температурах с образованием мягких, гибких, резиноподобных продуктов. Первое производство ПВХ было создано в Германии в 1930-е годы. В это же время успешные разработки в этой области были проведены в США, Англии и России.

Используемые в настоящее время ПВХ-композиции (рисунок 1.3), чаще всего, состоят из следующих компонентов: стабилизаторов, модификаторов, пластификаторов, смазки и полимерной основы [61].



Рисунок 1.3 – Состав стандартной ПВХ-композиции

Добавки могут влиять на следующие параметры полимерной композиции:

- достижение оптимального баланса экологических и экономических выгод;
- возможность использования для разработки изделий;

- сильное воздействие на применение;
- обеспечение эффективной обработки, не жертвуя физическими свойствами;
- обеспечить более высокую производительность;
- включение индивидуальных систем;
- совершенствование полимера;
- обеспечить назначенными функциями;
- повысить основные ключевые свойства пластмасс;
- термодинамически ограничиваться свободной миграцией на поверхность.

ПВХ, включая различные сополимеры винилхлорида, продолжает оставаться важным среди термопластов из-за его совместимости с большим количеством других продуктов (например, пластификаторов, воздействующих модификаторов), в отличие от других пластмасс [62]. Поскольку механические свойства ПВХ можно регулировать в широком диапазоне, что дает возможность получать от жёстких до гибких конечных продуктов, существует множество различных способов обработки и применений для ПВХ.

Экономические затраты на обработку путем литья под давлением, экструзии и каландрирования делают ПВХ универсальным полимером со многими применениями. ПВХ является важным термопластом с низкой стабильностью среди полимеров с углеродной цепью и подвергается сильной деградации с удалением HCl ниже его температуры плавления [63]. Количество добавок, внесенных в состав, варьируется в зависимости от технологии обработки, используемой при производстве изделий.

Используя наполнители, из ПВХ можно получить различные изделия – от очень мягких, гелеобразных до упругих, жестких материалов [64].

Нагревание ПВХ при температуре выше 70°C оказывает ряд неблагоприятных воздействий на свойства полимеров. Достаточная деградация может произойти во время стандартных операций по обработке

(150-200°C), что делает продукт бесполезным. Особенностью стабилизации ПВХ является то, что в композициях на его основе необходимо связать хлороводород. Стабилизаторы повышают температуру деструкции ПВХ до 200°C, что делает возможной его переработку. В качестве первичных стабилизаторов используют, как правило, соли свинца, стеараты бария, цинка, кадмия и калия [65].

Ударная стойкость ПВХ увеличивается за счет внедрения каучукообразного дисперсно – фазового материала (модификаторы воздействия), такого как акрилонитрил – бутадиенстирол и нитрильный каучук. Это промышленно эксплуатируется в больших масштабах и является одним из способов разработки высокопрочных ПВХ – соединений [66].

В качестве ингибиторов окисления в материалы ПВХ добавляют продукты на основе мочевины и тиомочевины [67].

Смазки (лубриканты), например, растительные эпоксицированные масла, сложные эфиры, вводимые в полимер, облегчают переработку вследствие пластификации – повышают сопротивление ПВХ механодеструкции. Характер и использование смазочных материалов зависит от технологического оборудования. Воск (особенно полиэтиленовый и парафиновый) используется при обработке ПВХ в качестве внешней смазки [68]. Такие материалы замедляют поступательный поток материала из технологического оборудования. Так же они используются для контроля плавления и уменьшения сдвига нагрева при экструзионной обработке жестких соединений ПВХ [69].

Для увеличения светостойкости, как правило в ПВХ вводят салициловую кислоту [70].

Для повышения гибкости и мягкости ПВХ используются пластификаторы, такие как фталаты, фосфаты, тримеллитаты, адипаты и цитраты. Использование пластификаторов зависит от следующих факторов: типа ПВХ, его молекулярного веса и совместимости; типа концентрации пластификатора, его молекулярного веса, ветвления и полярности;

однородности во время компаундирования; способа обработки. Все пластификаторы ПВХ имеют параметр растворимости по сравнению с самим ПВХ. Диизооктилфталат и диэтилгексилфталат используются в роли пластификаторов[71].

Самыми распространенными наполнителями для ПВХ являются диоксид титана, тальк и карбонат натрия. Они используются для улучшения механических и технологических свойств смеси и не приводят к снижению стоимости ПВХ-сырья. Минеральные наполнители традиционно используются для снижения стоимости ПВХ, но с развитием отрасли их применение, все чаще, связывают с улучшением армирующих свойств материала [72].

Во время обработки, в дополнении к термическому дегидрохлорированию, полимер может подвергаться термоокислительной деградации, обусловленной кислородом. Кроме того, механическое напряжение может привести к разрыву цепи. Главной особенностью данной деградации является дегидрохлорирование, как и при термическом разложении [73]. Присутствие кислорода приводит к ускорению процесса дегидрохлорирования, но обесцвечивание не так сильно, как при термическом разложении. Общая энергии активации дегидрохлорирования практически одинакова для термических и термоокислительных процессов. Наиболее значительный ущерб при коммерческой обработке ПВХ происходит в результате механохимических реакций в присутствии захваченного кислорода. Сдвиговые силы вызывают цепное расщепление, генерируя радикалы. Термически инициированная потеря HCl сопровождается радикальным окислением полиенов с образованием алкосильных и гидросильных радикалов, которые ускоряют процесс окисления и образуют кетоны и хлорангидриды кислот. Кетоаллиловые хлориды инициируют процесс термического дегидрохлорирования (рисунок 1.4) [74].

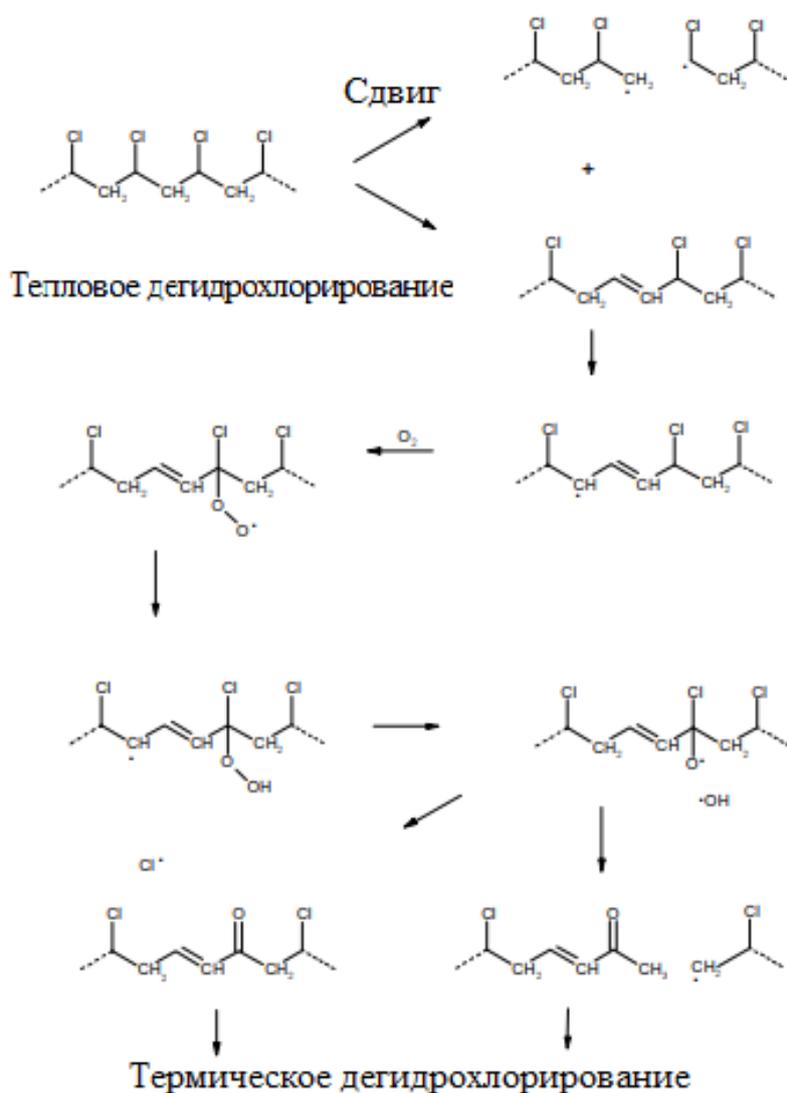


Рисунок 1.4 – Термическое дегидрохлорирование ПВХ

До сих пор не существует количественных отношений между цветом и степенью деградации [75].

Технология производства ПВХ пленок зависит от химического состава полимера и конечной цели его использования. На сегодняшний день наибольшее распространение получил метод каландрования [76]. По статистике до 80% всех полимерных пленок производятся данным образом.

Каландрование пластмасс используется для создания материалов в форме листа или пленочных материалов. Помимо этого, данный метод нашел применение в производстве пленочных и листовых материалов, а также для различного вида нанесений покрытий на полотно из бумаги. Современные каландры представляют собой большие валы, расположенные на разной

высоте относительно друг друга, данный вид размещения производства пришел из истории. С середины 19 века возникло производство линолеума, кроме того, каландровый метод применялся для нанесения различных покрытий на бумагу. Каландрование используется для переработки синтетических полимеров, таких материалов как поливинилхлорид, полиуретан, винилацелат [77].

Каландровый метод является универсальным и наиболее удобным для производства полимерных пленок. В зависимости от заданных эксплуатационных параметров подбирается конструкция валков каландра (рисунок 1.5).

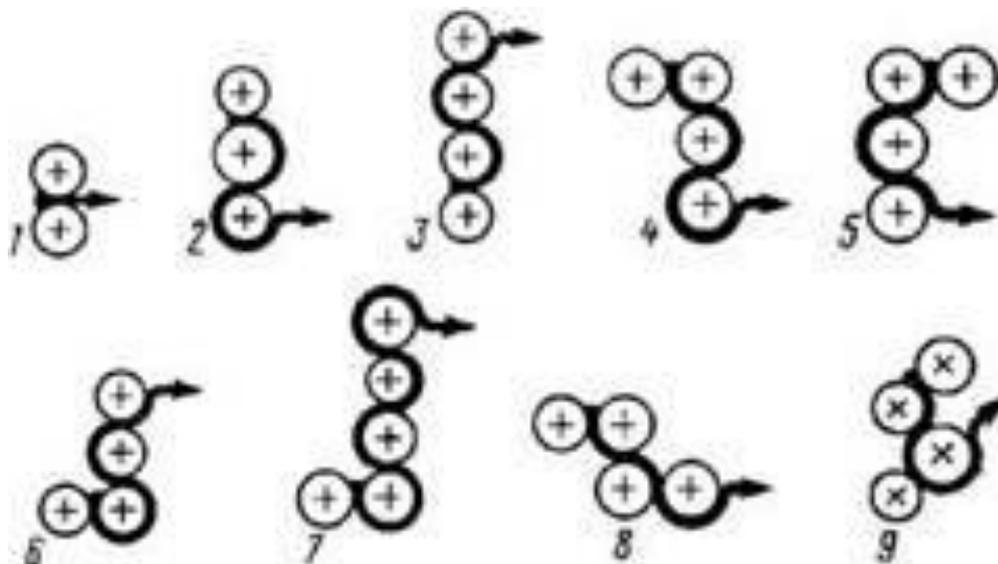


Рисунок 1.5 – Основные вариации валковых каландров

1) Каландр 3-х валковый, используется для создания поливинилхлоридных материалов, пленок на основе эластомеров и пленок для полов. Валки расположены вертикально.

2) Каландр 4-х валковый, используется для создания немягких (малопластификационных) ПВХ-пленок, нанесения покрытия с 1 и 2 сторон на изделие.

3) 4, 5 - Каландры четырехвалковые с Г-образным расположением оборудования. Применяется для создания мягких ПВХ-пленок и дублирования. Для использования функции дублирования используется дополнительный валик.

4) 6, 7 - Кalandры четырехвалковые и пятивалковые с L-образным расположением валиков. Используются для создания твердых ПВХ-пленок.

5) 8, 9 Кalandры четырехвалковые Z и S образного вида. Используются для листовой резины, нанесения покрытия на разные пленки.

Однако, кalandрование, как и любое другое производство, не может быть идеальным. Один из возможных побочных эффектов данного метода – возникновение деформации сдвига [78]. Данные напряжения в молекулах не успевают релаксировать и натянутая структура застывает, что является причиной анизотропии материала. Данное разрушение получило название «кalandрового эффекта» [79].

Существуют способы, позволяющие понизить кalandровый эффект, которые заключаются в следующем:

1) Увеличение температуры процесса производства ПВХ, что представляется в некоторых случаях маловероятным.

2) Удержание пленки в течении некоторого времени при высоких температурах в свободном состоянии, некое «растяжение».

3) Вращение пленки при невысоких скоростях.

4) Применение специализированных конвейеров, которые повышают промежуток времени от кalandра к намоточному устройству и, тем самым, обеспечивают релаксацию материала [80].

Масштабность применения метода кalandрирования в производстве объясняется, в первую очередь, дешевизной и простотой оборудования. В мире процент изготовления пленок данным методом достигает 70% [81].

Когда получаемые ПВХ-пленки не обладают всеми требуемыми эксплуатационными характеристиками или специальными свойствами прибегают к модификации полимерной основы различными наполнителями.

Введение наполнителя позволяет повысить перерабатываемость, механические свойства, устойчивость к воздействию низких температур, электропроводящих свойств и т.д. [82]. Несмотря на все вышеперечисленные

свойства, главным фактор введения наполнителя в полимерные материалы является снижение себестоимости конечного продукта .

Внесение добавок при изготовлении промышленной композиции ПВХ является неотъемлемой стадией производства изделий, так как материал формируется в виде композита с требуемыми свойствами относительно обработки и желаемого конечного продукта. Внесение добавок в пластмассы является неотъемлемой частью гораздо более широкой операции, называемой смешиванием, в которой ингредиенты, включая красители, тщательно смешиваются вместе в почти однородную массу [83]. Технологический процесс может проходить по двум основным стадиям:

- Смешивание в расплаве, где смесь плавится или сливается. В этом процессе готовят премикс, который затем плавят. Расплавленная смесь превращается в пласты и подается на технологическое оборудование. Для приготовления премикса из компонентов используются простые смесители, такие как ленточные или барабанные [84].
- Сухое смешивание, где полученное соединение представляет собой сухой, относительно свободно текучий порошок, содержащий жидкие компоненты, абсорбированные на полимерных частицах. В свою очередь состоит из следующих этапов:
  - добавление полимера к блендеру и нагревание его при температуре 80-105°C;
  - предварительно смешанные и нагретые пластификаторы добавляют в блендер распылением в течение (10 – 20) минут;
  - добавляют стабилизаторы, пигменты;
  - добавляют другие добавки и дают смеси высохнуть;
  - смазывающие вещества, растворенные в пластификаторах, добавляют в смеситель и тщательно перемешивают;
  - затем смесь охлаждают до температуры ниже 60°C, проводят через сито и транспортируют на хранение [85].

При наполнении матрицы получают полимерные материалы, основные свойства которых значительно отличаются от свойств отдельных компонентов. При этом свойства композиционного материала зависят как от свойств самого наполнителя, так и от характеристик исходного полимера [86].

При подборе эксплуатационных характеристик, которые необходимо придать ПВХ материалу необходимо учесть несколько факторов, влияющих на действие наполнителя:

- Размер частиц и распределение частиц по размеру. При уменьшении размера частиц увеличивается количество взаимодействий на границе полимер/наполнитель. Это как следствие минимизирует потерю механических и прочностных свойств ПВХ. В то же время слишком малый размер частиц может вызывать их агломерацию и снижение массовых плотностей, что приведет к проблемам в технологии производства: загрузки и диспергирования добавки в полимерной матрице.
- Морфология добавки. Соотношение геометрических размеров частицы могут значительно влиять на механические свойства, особенно на модуль изгиба и модуль эластичности.
- Использование химических реагентов. Необходимо модифицировать поверхность наполнителя (армирующей добавки) для облегчения процесса переработки и улучшения физико-механических свойств ПВХ. При выборе соответствующего модификатора необходимо учитывать совместимость наполнителя и полимерной матрицы [87].

Для уменьшения себестоимости изделий из ПВХ повсеместно используют различные природные наполнители минеральной природы.

Карбонат кальция является гексагональным термодинамически устойчивым кристаллом, благодаря чему получил широкое распространение в качестве армирующего агента в ПВХ [88]. Как правило, используются

осажденные сорта  $\text{CaCO}_3$  с диаметром частиц от 0,01 до 0,8 мкм при изготовлении упаковочных материалов.

Каолин является одним из важнейших наполнителей в полимерные композиты на основе ПВХ и используется для улучшения электрического сопротивления [89]. В зависимости от месторождения глины кальцинированные каолины используются для варьирования яркости и абсорбции.

Для придания гладкой поверхности каландрованным гибким пленкам и снижения плакирования в процессах экструзии в ПВХ вводят тальк. Так же он используется как технологическая добавка для снижения загрязнения вальцов. Для увеличения температуры тепловой деформации, а также прочности на изгиб в качестве наполнителя, обеспечивающий жесткость, применяется слюда [90]. Диатомит, например, добавляют в ПВХ-пластизоли для увеличения вязкости и предела текучести и для снижения поверхностного блеска после расплавления [91].

Для получения изделий ПВХ с улучшенной яркостью, звукоизоляцией, а также для устойчивости к действию кислот и основания вводят тонкоизмельченный барит [92].

Сиенит нефелина (полевошпат) применяют при создании жестких пленок на основе ПВХ для придания им прозрачности [93].

В качестве армирующих добавок для получения низкой удельной массы изделий широкое распространение при получении композитов на основе ПВХ получили стеклянные микросферы [94].

Основными преимуществами минеральных наполнителей является снижение стоимости, повышение жесткости, снижение коэффициентов теплового расширения и улучшение негорючих свойств материалов на основе ПВХ. Недостатком введения большого количества неорганического наполнителя в ПВХ матрицу является уменьшение физико-механических показателей, а также снижение химической и влагоустойчивости.

Из природных наполнителей широко используют в качестве наполнителей ПВХ древесную муку. Она включает в себя как правило целлюлозу и лигнин. Имеет ряд недостатков: снижает химическую и влагостойкость, а также пониженные термические характеристики.

Противоположными свойствами обладают углеродные наполнители: кокс, сажа и графит [95].

Внесение в полимерную структуру наполнителей различной химической природы и происхождения приводит к получению композиционных материалов с новыми, улучшенными свойствами, подобранными под конкретные задачи отрасли, где будет использоваться изделие.

### **1.3 УТИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ПВХ**

Вопрос об утилизации отходов ПВХ после окончания их срока жизни становится более волнующим и актуальным, потому что с каждым годом количество отходов ПВХ растет.

В настоящее время во многих развивающихся странах перерабатывается достаточно небольшое количество пластиковых отходов. За несколько прошлых лет, европейские страны и Соединенные Штаты столкнулись с проблемой переработки такого огромного количества пластмассовых отходов, потому, что основная часть отходов либо подверглась захоронению, либо сжигалась с другими твердыми бытовыми отходами [96]. Тем не менее, в Соединенных Штатах и европейских странах с середины 1980-х годов, были разработаны многие новые программы утилизации, которые увеличили темпы переработки ПВХ. Например, в Европе в 2000 году было заключено добровольное обязательство Vinyl 2010, чтобы свести к минимуму воздействие на окружающую среду от производства ПВХ, уменьшить количество отходов, а также повысить процент переработки, поскольку наличие сложного состава значительно усложняет переработку данного материала, а также засоряет окружающую среду. По данным Vinyl 2010, в 2008 году было переработано 194 950 тонн

ПВХ, что является на 30% больше, чем в 2007 году [97]. Но, несмотря на такой быстрый рост, количество переработанных отходов ПВХ составило лишь 2,5% отходов от потребления ПВХ в Европе. Среди европейских стран, на международном уровне Германия рассматривается, как наиболее развитая страна для переработки ПВХ и занимает лидирующие позиции в переработке таких материалов [98].

При переработке ПВХ возникают следующие проблемы:

1) Хлор в структуре поливинилхлорида занимает особо важное положение, т.к. именно он не позволяет ПВХ гореть при больших его содержаниях [99]. Производство и, следовательно, переработка (сжигание) осуществляется с выбросом в атмосферу различных продуктов химической переработки, содержащих хлор, что достаточно опасно для здоровья человека и вызывает болезни, в том числе рак и различные неврологические заболевания, гормональные нарушения и т.п. [100]. Так, выбрасываемый при горении в окружающую среду хлороводород, который при контакте с водой образует соляную кислоту [101]. Таким образом, если при пожаре, дым поступает в легкие, то возможно образование соляной кислоты в легких человека, что непосредственно несет вред и опасность его здоровью [102].

2) Вспомогательные компоненты композиции. В составе поливинилхлоридных материалов содержится большое количество стабилизаторов, пластификаторов и других добавок. Проблема состоит в том, что модификаторы могут выделяться из структуры ПВХ под действием внешних факторов в окружающую среду [103]. Например, в качестве стабилизаторов используют, например, оловоорганические соединения, которые могут нанести значительный вред окружающей среде [104].

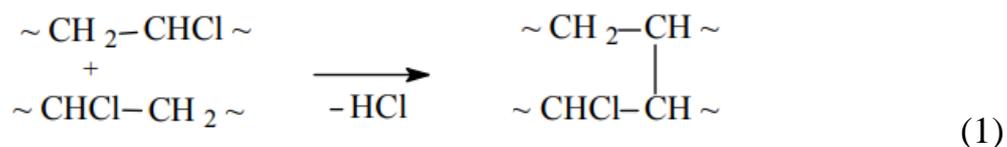
3) Разложение. Срок разложения ПВХ и пластика достаточно велик, более сотни лет, при этом в атмосферу попадает большое количество опасных веществ, что приводит к экологическим катастрофам всего человечества.

В настоящее время изделия ПВХ могут перерабатываться в самые разнообразные краткослужащие продукты, такие как, ПВХ упаковочные материалы, используемые в пищевой промышленности, очищающие материалы, текстиль, бутылки и изделия медицинского назначения, а также в продукты, с длительным сроком службы, такие как трубы, оконные рамы, напольные покрытия, кровельные листы, и т.д. [105].

Один из самых простых способов утилизации отходов, содержащих ПВХ – захоронение, которое становится все более дорогим во многих странах, к тому же, из-за увеличения потребления продуктов ПВХ, этот метод перестал быть приемлемым.

Различные материально- и энерго-восстанавливающие методы переработки отходов сопровождаются деградацией отходов ПВХ (часто дегидрохлорирование), образование фракции более низкой молекулярной массы, сшивка, и/или образование кислородсодержащих групп) [106].

Реакции дегидрохлорирования происходит, как правило на одном структурном звене полимера, и как следствие не изменяет его длину. Но ситуация кардинально меняется при участии нескольких структурных звеньев – образуются поперечные связи в результате межмолекулярного дегидрохлорирования (1) или за счет взаимодействия предварительно образовавшихся в макромолекулах связей  $>C=C<$  (2):





Начальные показатели деградации пропорциональны содержанию этих нерегулярностей. Однако качество ПВХ ухудшается, даже если эти нарушения устраняются специальными условиями полимеризации или обработками из-за дегидрохлорирования нормальных мономерных звеньев (случайное исключение) (рисунок 1.6) [107].

По оценкам, после учета различий в концентрациях и скоростях реакций скорость случайного разложения в промышленном ПВХ из-за нормальных вторичных цепей атомов хлора имеет тот же порядок величин, что и деградация, которая возникает из-за структурных нарушений. Цис-кето-аллильные структуры, хотя и очень реакционно способные при дегидрохлорировании, отсутствуют в промышленном ПВХ, но могут быть получены тепловыми окислительными процессами. С учетом того, что изначально присутствуют реактивные нерегулярности, разрушение продолжается из-за удаления хлороводорода, инициированного из нормальных мономерных звеньев. Эти данные показывают, что термическая деградация ПВХ является неотъемлемой характеристикой этого полимера и что изменения условий синтеза или специальных обработок, которые устраняют структурные нарушения, улучшают стабильность ПВХ, но не могут полностью устранить его деградацию. Для этого должны быть применены стабилизаторы [108].

В последние годы был достигнут значительный прогресс в области фундаментальных исследований о термической деградации ПВХ. В настоящее время довольно ясно, что деградация инициируется аллильными структурами внутри цепей ПВХ. Однако до сих пор не ясно, как формируются эти структурные закономерности и что можно сделать, чтобы избежать их образования. Похоже, что ветви ПВХ не имеют такого большого значения для скорости деградации [109].

Механизм термической деградации также еще не полностью ясен. В инертных условиях очень вероятен мономолекулярный циклический механизм, но известно лишь немного о деградации в практических условиях,

например, в присутствии кислорода. В последнее время обесцвечивание ПВХ можно понять и описать полуколичественным путем по длине и распределению по частоте полиеновых последовательностей.

Не все аллильные атомы хлора, существующие и/или образовавшиеся в процессе деградации ускоряют ее. Отдельные двойные связи могут быть идентифицированы в деградированном ПВХ с помощью ЯМР – спектроскопии. Последовательности двойных связей, после их образования, не увеличиваются за счет продолжения деградации. Существуют аллиловые хлориды с некоторыми формами алкенических двойных связей, которые являются стабильными в условиях деградации.

Конъюгированные полиеновые последовательности генерируются, по – видимому, в параллельных процессах с первого момента деградации [110]. При относительно низких конверсиях их концентрации линейно возрастают со временем. Константы скорости нулевого порядка, рассчитанные как наклоны этих линий, экспоненциально уменьшаются с увеличением числа двойных связей в последовательности.

При термическом разложении твердого ПВХ наблюдается период индукции, а затем для более высоких конверсий скорость деградации увеличивается со временем, указывая на автокаталитический процесс. Хлорид водорода, образующийся при разложении, увеличивает как скорость разложения, так и среднее число двойных связей в полиеновой последовательности, и следовательно играет существенную каталитическую роль в деградации ПВХ [111].

Некоторые локальные конфигурации и конформации полимерной цепи ПВХ, такие как конформации GTTG в конце определенных изотактических последовательностей, способствуют деградации. Эти конформации демонстрируют высокую локальную подвижность относительно остальных структур в ПВХ и обладают некоторыми атомами хлора с высокой степенью свободы. Обе функции позволяют принять конформацию, обеспечивающую реакцию элиминирования. Из этого следует, что дегидрохлорирование

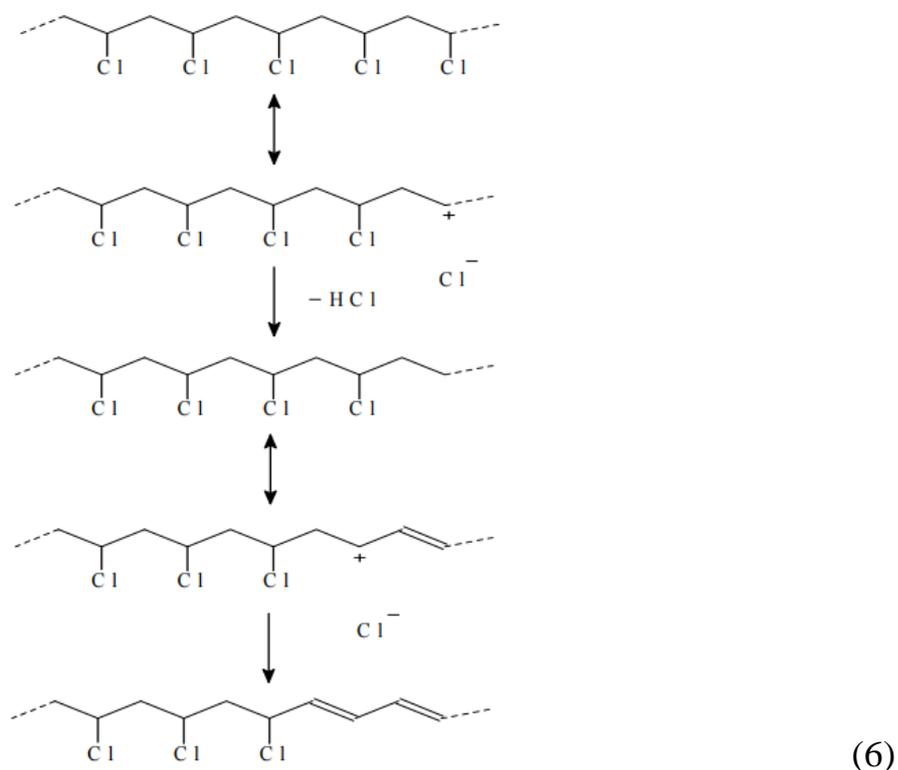
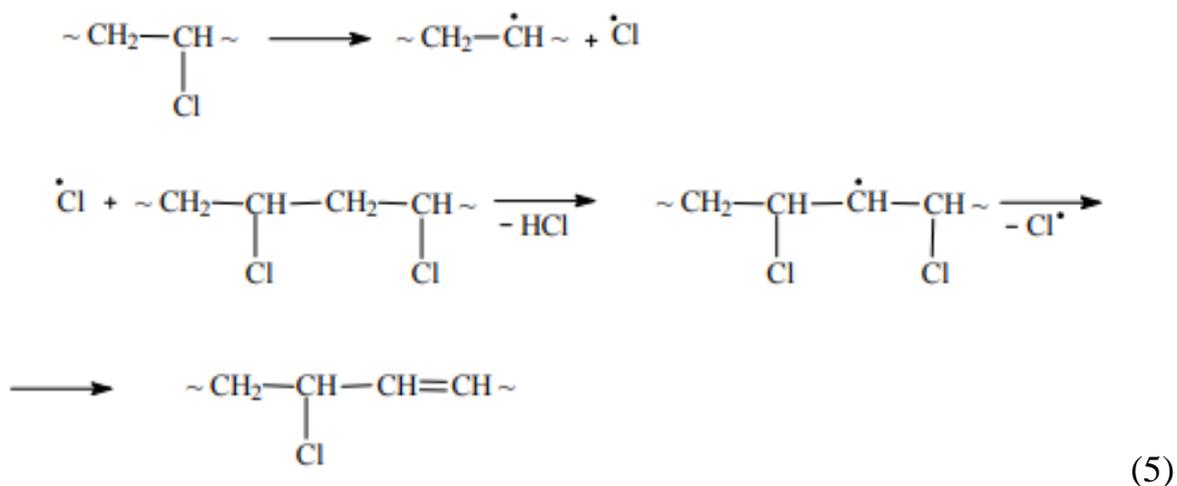
возможно только для конкретных локальных конформаций. В той же линии молекулы ПВХ на поверхности первичных частиц в твердом состоянии имеют гораздо более высокую конформационную подвижность, чем молекулы внутри. Деградация ПВХ, как ожидается, будет проходить преимущественно на поверхности первичных частиц [112].

Хорошо известно, что дегидрохлорирование ПВХ протекает в присутствии кислот Льюиса, таких как  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$  и  $\text{GaCl}_3$ . Этот процесс отвечает за очень быстрое обесцвечивание ПВХ в присутствии карбоксилатов  $\text{Zn}$  или  $\text{Sn}$ , которые действуют как стабилизаторы до образования соответствующих галогенидов и начинается быстрое дегидрохлорирование.

Механизм реакции данного сложного химического процесса определяет последовательность элементарных реакций, ведущий к реагентам, к продуктам и описывает каждую из этих реакций [113].

До сих пор мы не имеем количественных отношений между цветом и степенью деградации. Наконец, следует упомянуть большое поле стабилизации ПВХ. Здесь мы очень мало знаем о реакциях между ПВХ и стабилизаторами, и нам нужно гораздо больше информации, которая так же может быть полезна для разработки новых стабилизаторов для ПВХ [114].

По поводу деструкции ПВХ нет единого мнения, по какому механизму он протекает, но большинство исследователей придерживается следующей схемы (5), альтернативой, имеющим место быть, является механизм, учитывающий электроноакцепторный характер заместителя в молекуле ПВХ (6):



Из-за высокого содержания хлора в ПВХ, некоторые из методов переработки ПВХ не оптимальны. В частности, захоронение отходов и компостирование не подходят из-за неизвестных опасностей, связанных с окислительной деструкцией ПВХ в окружающей среде [115]. Сжигание и пиролиз также не подходят из-за большого количества хлористого водорода и других токсичных веществ, которые они производят [116].

**Механическая переработка** полимерного сырья является самым популярным из способов вторичной переработки пластмасс. В основном, это обусловлено простым технологическим исполнением данного процесса и [117].

Как правило, на механическую переработку поступают пластиковые отходы различного строения, поэтому, первой стадией переработки является сортировка, с последующим измельчением в хлопья на высокоскоростном шлифовальном станке с последующей очисткой, с помощью моющего средства и разбрызгиванием воды. Сухие хлопья переплавляют в гранулы, которые могут быть использованы для производства новых пластмассовых изделий [118]. Сырье, используемое для механической переработки ПВХ, включает в себя пре- и пост-потребительские ПВХ материалы, которые легко идентифицировать и отделить от потока отходов. На глобальном уровне, было подсчитано, что отходы от механической переработки после и до потребителя ПВХ составили 1,4 млн тонн в 2010 году [119].

Тем не менее, несмотря на то, что механическая переработка является популярным методом, но и она не может быть использована независимо от конкретных экономических ограничений [120]. Доступные объемы перерабатываемых отходов, качество и стоимость сортировки регенерации - наиболее важные факторы, которые определяют окончательную стоимость переработанного материала [121].

Трудность механической переработки ПВХ заключается в изменении морфологии структуры полимерного материала, что приводит к изменению свойств [122]. Из-за давления во время обработки, слияние пластиковых частиц постепенно изменяет исходную структуру частиц, это провоцирует как физические, так и механические изменения в свойствах материала. Также имеет место ограниченная термическая и фотостабильность, которая требует добавление стабилизаторов для предотвращения дегидрохлорирования и изменения цвета, происходящих в течение всего срока службы. Механическая переработка ограничена из-за трудностей в получении чистого сырья [123].

**Химическая переработка** ПВХ пластмасс рассматривается как дополнение к механической переработке, и в настоящее время является перспективной областью исследований [124].

На сегодняшний день процессы химической переработки рассматривают, как правило, не «чистые» полимеры, а смешанные пластмассовые отходы из различных материалов. Химическая переработка основана на идее разделения полимерных отходов с помощью внешнего воздействия – тепла и катализаторов [125].

Одним из самых популярных и наиболее часто используемых процессов химической переработки пластмасс является термический крекинг. Он получил свое широкое распространение за счет того, что в результате реакций выделяются газообразные и жидкие углеводороды, которые могут быть повторно использованы в химическом производстве [126].

Альтернативным методом термического процесса дегидрохлорирования является довольно простой процесс дегидрохлорирования под действием щелочных сред для восстановления соляной кислоты [127].

Другая возможность состоит в деградации ПВХ путем окисления кислорода в водном щелочном растворе для получения различных карбоновых кислот [128].

Одной из главных проблем пиролиза ПВХ и смешанных пластиков, содержащих ПВХ материалы, является коррозия технологического оборудования (например, пиролиз реактора и трубы), в основном, за счет образования кислого газа (HCl) [129]. Так же, при термической переработке ПВХ выделяется большое количество галогенов, в частности хлороводорода, что затрудняет процесс и усложняет технологическую схему [130]. Поэтому, в случае смешанных пластмассовых отходов, обычная химическая переработка часто используется только для потока отходов, в которых содержание ПВХ составляет менее 30% [131].

Было предложено несколько решений этой проблемы, некоторые из которых уже введены в практическое использование. Например, помол ПВХ

с СаО может быть эффективным способом для извлечения хлора из отходов [132].

С другой стороны, новые технологии химической переработки пластмасс ПВХ приобретают все большую важность, предлагаемые новые методы переработки еще достаточно дороги, и требуют больших энергетических затрат [133].

Кроме того, в рамках изучения процессов химической переработки рассматривался вопрос о фотохимическом разложении ПВХ. При изучении вопроса фотодеструкции полимеров надо выделить два важных аспекта: поглощение излучения непосредственного полимерной матрицей и поглощение УФ-излучения добавками и наполнителями [134]. Это обусловлено тем, что молекулы полимера, имеющие связи углерод-углерод и углерод-водород поглощают излучение ниже области 200 нм, а наполнители, в свою очередь содержащие самые разнообразные химические группы (связи) и, как следствие, могут поглощать более широкий диапазон УФ-излучения. Это приводит к тому, что в процессе УФ-деструкции в первую очередь протекают реакции на наполнителях, которые в дальнейшем могут перейти и на основную полимерную матрицу. Эти исследования могут быть использованы для разработки принципиально новых концепций переработки ПВХ [135].

В целом по России, общая система обращения полимерных отходов от их образования до утилизации представлена на Рисунке 1.8 [136].



Рисунок 1.8 — Схема жизни полимерных отходов от образования до утилизации

Согласно схеме, основными методами переработки полимеров в России является захоронение на полигонах, рециклинг (вторичная переработка), сжигание и пиролиз [137]. Вероятно, обозначенные недостатки альтернативных способов утилизации твердых бытовых отходов привели к тому, что на данный момент самым распространенным способом ликвидации отходов в Российской Федерации является захоронение. Кроме того, это еще и самый дешевый метод среди существующих. Общая площадь участков, отведенных законодательно под захоронение отходов, составляет 10 тысяч га [138].

По данным Федеральной службы по надзору в сфере природопользования количество несанкционированных свалок на начало 2010 года в три раза превышало количество полигонов для твердых бытовых отходов (рисунок 1.9) [139].

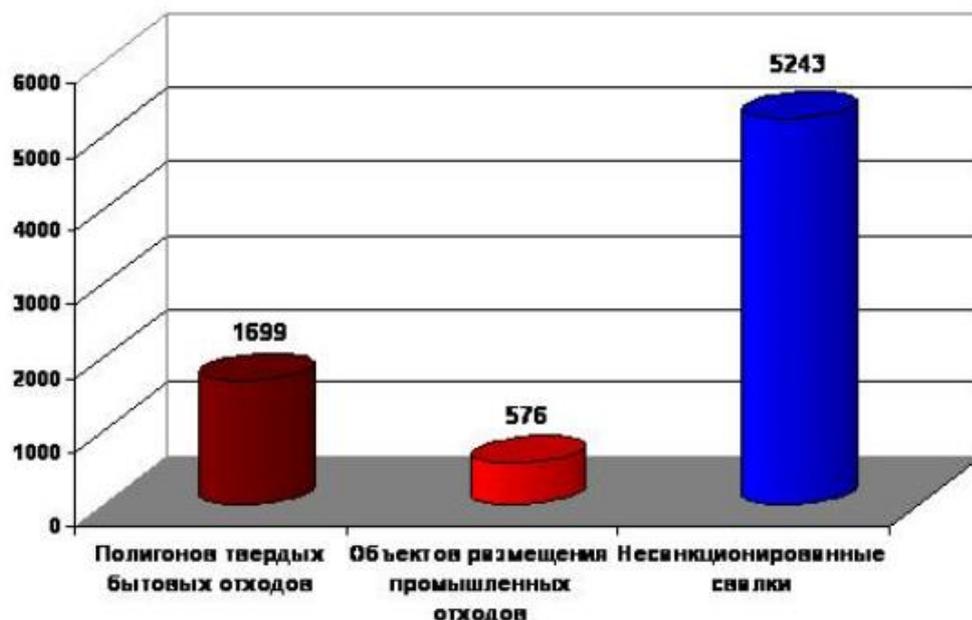


Рисунок 1.9 — Количество полигонов для размещения отходов в РФ по данным на начало 2010 года

Таким образом, учитывая сложившуюся ситуацию с отходами полимерных материалов, самым перспективным способом является создание биodeградируемых материалов, которые бы могли разлагаться на свалках и полигонах намного быстрее и без вреда окружающей среды [140].

#### 1.4 ДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Основная цель при создании разлагаемого материала, добиться того, чтобы полученное вещество могло деградировать либо по физико-химическим, либо биологическим механизмам. В обзоре [141] приведены факторы, способные вызывать разрушение полимеров — Таб.1.2.

Доля попадающих в почву полимерных материалов велика. Поэтому остро стоит вопрос о создании биоразлагаемых (биodeградируемых) материалов, которые могли бы без вреда для окружающей среды самостоятельно или с помощью микроорганизмов утилизироваться в природной среде [142].

Таблица 1.2 — Факторы, вызывающие деструкцию полимеров в природе\

Биологические	Химические	Физические
Микромицеты (грибы)	Гидролиз (взаимодействие с водой)	Температура Облучение (УФ, жесткое облучение)
Бактерии	Окисление (кислород, активные формы кислорода $-O_3, \bullet OH, ROO\bullet$ и др.)	Механические нагрузки

Биодеградируемый материал способен разрушаться в естественных условиях (в аэробных или анаэробных) под действием микроорганизмов, ультрафиолета, радиации, что в дальнейшем приводит к усвоению микробами этого материала [143]. Другими словами, полимер становится пищей для почвенных микроорганизмов. Скорость разложения подобных материалов зависит от ряда факторов: типа полимера, концентрации разлагающих материалов, условий окружающей среды и т.д. [144]. Чаще всего, продуктами разложения являются углекислый газ, вода, биомасса (в случае анаэробного разложения — углекислый газ, метан и биомасса), которые естественным образом в дальнейшем утилизируются в природе [145].

В то же время следует различать понятие биополимер и биоразлагаемый пластик, так как первый материал создается из природных компонентов, но не всегда способен биологически разлагаться, в то время как биоразлагаемый пластик может быть сделан как из углеводородного сырья, так и из природного, но обладает способностью деградировать в естественной среде [146].

Основные факторы, влияющие на процесс биодеструкции это: температура и влажность окружающей среды, а также микроорганизмы и/или ферменты запускающие процесс. В результате процесса биоразложения, как правило параллельно протекают процессы окисления и гидролиза [147]. Изменение длины полимерных цепочек приводит к разрушению

макромолекулы, и как следствие ухудшению прочностных характеристик материала [148].

Основные преимущества биоразлагаемых пластмасс – это то, что они могут быть превращены в компост с органическими отходами, чтобы обогатить почву [149]. Их использование позволяет не только уменьшить травмы диких животных, вызванные сбросом обычных пластмасс, но также уменьшить затраты на рабочую силу для удаления пластмассовых отходов из окружающей среды, поскольку они будут разлагаться естественным путем [150]. Их разложение может повысить долговечность и стабильность свалок за счет сокращения объема мусора, также они могут быть переработаны в полезные мономеры и олигомеры [151].

Получение биоразлагаемых материалов возможно несколькими способами: как использование биополимеров (целлюлоза, крахмал, натуральный каучук и пр.), так и введение биодобавок [152], см. рис. 1.10.

Традиционные полимеры — изготавливаются из нефтехимического сырья. К ним можно отнести: полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и другие. Срок распада в природе объектов, изготовленных из данных материалов более 100 лет [153].

Биопластики являются аналогом традиционных полимеров, однако делаются на основе растительного или животного сырья [154]. Самым перспективным биопластиком на данный момент считается полилактид (полимолочная кислота, PLA) — продукт конденсации молочной кислоты [155]. Однако повсеместное употребление данного материала сдерживается низкой производительностью технологических линий и дороговизной конечного продукта, а высокий коэффициент диффузии углекислого газа не дает применять бутылки из PLA для хранения газировок [156].



Рисунок 1.10 — Типы сырья для биопластиков

Известна также на сегодняшний день технология создания (в небольших объемах) традиционных полимерных материалов, которые содержат TDPA — Tottaly Degradable Plastic Additive — добавку (у разных компаний она различна), полностью разлагающую пластик на свету при наличии кислорода [157]. Однако данный компонент всего лишь дробит исходный полимер в пыль и полного разложения полимера все-таки не происходит [158]. Такие материалы, ввиду их очевидной неэкологичности широкого распространения не получили.

К следующей группе биоразлагаемых полимеров относят пластики, которые содержат в своем составе крахмал, протеин, целлюлозу или хитозан [159]. Масштабнее всего из перечисленных материалов используют и исследуют материалы с крахмалом и пектином, при введении в композиционный материал пластификаторов (полиоксиэтиленгликоль или глицерин) и полиэфира [160]. Однако повышенная концентрация крахмала увеличивает хрупкость пленки. Поэтому основная задача ученых в направлении получения пленок из природных наполнителей — создание композитов со схожими с традиционными полимерами эксплуатационными характеристиками, и она пока не решена в полной мере [161].

Упомянутые выше материалы в основном создаются в непромышленных масштабах на небольших частных предприятиях. Существуют также методы придания свойств биодegradации

многотоннажным промышленным полимерам [162]. Это достигается в результате введения ускоряющих фоторазложение композита добавок. Часто вводятся в полимеры деградируемые природные добавки, иницирующие, в определенный момент, распад всего композита или производится модификация полимера с биodeградируемым наполнителем каким-либо физико-химическим способом с целью уменьшения длины полимерных звеньев [163]. Так, например, сополимеры этилена с оксидом углерода являются фоторазложимыми, винилкетонные мономеры иницируют фотодеградацию полиэтилена и полистирола [164]. Введение в композит полиэтилена или полипропилена полиэтилентфталатцеллюлозу или фрагменты, содержащие карбонильные группы, ускоряет фото- и биодеструкцию пленок [165]. Стоит отметить, что вопрос введения в синтетические полимеры природных материалов для придания свойств биodeградации находится в стагнации и особо не получает развития на данный момент.

В статье [166] описана модификация композитов на основе ПВХ и пектина и хитозана электронно-лучевым травлением в медицинских целях для создания антибактериального раневого покрытия. В работе [167] представлены исследования процессов обработки плазмой поливинилхлоридных пленок аргоном и кислородом с различным расположением образцов в камере травления и временем экспозиции образцов под плазмой. Было установлено, что наибольшая деструкция полимера достигалась при обработке образцов кислородом — поверхность покрывалась ямами и кратерами, относительно равномерно распределенными по площади пленки. Результат спектроскопического анализа показал, что кислородное травление увеличивает интенсивность пиков на полосах  $1720\text{ см}^{-1}$  и  $3400\text{ см}^{-1}$  — что соответствует колебаниям О-Н. Совместно, оба этих фактора указывают на увеличение способности образцов ПВХ абсорбировать и адсорбировать влагу, что в дальнейшем

ускоряет деструкцию полимера, так как необработанный плазмой образец ПВХ гидрофобен и не подвержен биологической деструкции [168].

Так, в работе [169] проводилась обработка поливинилхлоридных образцов и образцов из полиакриловой кислоты аргоновой плазмой низкого давления с целью удаления боковых цепей виниловых групп в полимерах. Исследование образцов проводилось методом инфракрасной спектроскопии поглощения. В результате проделанной работы был сделан вывод, что аргоновая плазменная обработка виниловых полимеров влечет за собой появление ненасыщенных связей углерод-углерод.

В работе [170] изучалась деструкция образцов ПВХ с пластификаторами диэтилфталатом и диметилфталатом после травления кислородной и аргоновой плазмой низкого давления с помощью колебательной SFG и рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии; а также спектроскопии когерентного антистоксового комбинационного рассеяния.

## **1.5 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1**

По результатам анализа научно-технической литературы, можно сделать вывод о перспективности изучения материалов на основе ПВХ:

- Распространенность использования ПВХ и его производных дает перспективность создания деградируемых материалов для уменьшения экологической нагрузки на окружающую среду.
- Разработка и исследование ПВХ структур с наполнителями, которые не меняют своих эксплуатационных свойств и одновременно разлагаются в почве являются перспективным направлением в науке и производстве.
- В качестве наполнителей поливинилхлоридных пленок актуально использование биополимеров, а также минеральных наполнителей.

- Модификация поверхности ПВХ пленок внешними воздействиями, такими как, низкотемпературная плазма, УФ-облучение, способствует процессу деградации материалов.
- Каландрование является перспективным, технологичным и экономически выгодным способом получения деградируемых пленок на основе ПВХ.

## **ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПВХ КОМПОЗИТОВ**

### **2.1 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В представленной работе объектами исследования являлись полимерные пленки на основе промышленной композиции ПВХ разработанной компанией ООО "Клэкнер Пентапласт Рус" (Санкт-Петербург, Россия) с различными наполнителями концентрацией  $0 \div 15$  мас. %.

В качестве наполнителей были использованы:

- 1) Крахмал картофельный (К) (сорт высший, CAS№ 9005-84-9, ЗАО «Вектон»)
- 2) Пектин яблочный (ГОСТ 29186-91, Yantai Andre Pectin Co. Ltd.) (П)
- 3) Bentonит

В работе было использовано два вида бентонита: нативный (БН) (производства Россия, (ООО "Домвин")) и бентонит производства Sigma Aldrich, CAS№1302-78-9 (Б).

Кроме того, были получены 6 серий полимерных ПВХ композитных пленок (ПВХ + Б и ПВХ + П) с различным временем вальцевания: 2, 5 и 10 мин.

Объектами исследования также являлись ПВХ наполненные пленки, модифицированные низкотемпературной плазмой.

### **2.2 ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК**

Технология приготовления композитных пленок состояла из двух стадий: смешения компонентов и вальцевания.

Промышленная композиция включала в себя следующие компоненты: суспензионный поливинилхлорид (константа Фикентчера 57-58, массовая

доля летучих веществ 0,04%), оловоорганический термостабилизатор 0,2-1,5 мас.%, модификатор полимерной смеси 2,0-4,0 мас.%, парафин (в качестве смазки) 0,1-0,5%. Введение наполнителей осуществлялось на лопастной мешалке со скоростью перемешивания 4000 об/мин в течение 4 мин.

Получение полимерных композитных пленок проводилось на промышленном валковом оборудовании Polymix 150U (SCHWABENTHAN, Германия) (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Промышленные вальцы Polymix 150U

Температура вальцов составляла 165-170°C. Смесь компонентов обрабатывали на вальцах в течении 2, 5 и 10 минут. Данные параметры (время вальцевания и температура вальцов) варьировалась для выбора оптимальной технологии приготовления объектов настоящего исследования. Толщина пленки определялась расстоянием между вальцами и составляла 350 мкм.

### 2.3 МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ТРАВЛЕНИЯ

В ходе настоящего исследования была проведена модификация поверхности полимерных пленок методом ионно-плазменного травления. Реактивное травление низкотемпературной анизотропной плазмой проводилось в аппарате RIE-1701 (NORDSON MARCH, США) (рисунок 2.2). Образцы пленок ПВХ с различным наполнением травились в течение 5 и 10 минут при атмосферном давлении под воздействием низкотемпературной плазмы высокочастотного разряда.



Рисунок 2.2 – Аппарат для сухого реактивного травления RIE-1701

При проведении эксперимента использовалась аргон-кислородная смесь газов при соотношении аргона:кислорода как 20:80. При плазмохимическом травлении поверхность подвергалась процессу холодного испарения со скоростью 2 микрона в минуту.

## **2.4 ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПВХ ПЛЕНОК**

### **2.4.1 ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПВХ НАПОЛНЕННЫХ ПЛЕНОК**

#### **2.4.1.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ**

Исследование структуры полимерных композитных пленок проводилось методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре Tensor 37 (Bruker, Германия) с помощью приставки НПВО MIRacle™ Pike Technologies, оснащенной кристаллом ZnSe с алмазным покрытием (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – ИК-Фурье спектрометр Tensor 37 с приставкой Pike

Измерения проводились со спектральным разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ , усреднением по 32 сканирования. Для записи и обработки спектров использовалась программа OPUS, версия 7.02 (Bruker).

#### **2.4.1.2 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОФОТОГРАФИИ**

Изучение поверхности полимерных композитных пленок и распределения в них наполнителя проводилось с помощью метода оптической микроскопии на приборе STM6 (OLYMPUS, Япония) (рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Оптический микроскоп Olympus STM6

Микрофотографии исследуемых материалов были получены методами светлого поля в отраженном свете и поляризационного контраста.

### **2.4.1.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАПОЛНЕННЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ СПЕКТРОФЛУОРИМЕТРИИ**

Изучение структуры полимерных наполненных ПВХ пленок проводилось методом флуориметрии на приборе CM-2203 (SOLAR, Беларусь)(рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Спектрофлуориметр Solar 2203

Для этого предварительно регистрировались спектры релеевского светорассеяния в диапазоне длин волн от 230 до 700 нм и синхронные спектры возбуждения флуоресценции в том же диапазоне длин волн со сдвигом длины волны эмиссии относительно возбуждения – 30, 40, 60 либо 85 нм.

#### **2.4.1.4 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНОСТИ И БЛЕСКА ПВХ ПЛЕНОК**

Цвет полученных пленок измерялся с помощью ручного спектрофотометра Spectro-guide 45/0 gloss (SPECTRO-GUIDE, Германия) по стандартной методике DIN 5033 «Colorimetry - Part 7: Measuring conditions for object colours» и DIN 5039 «Licht, Lampen, Leuchten - Begriffe, Einteilung» [172,173].

Исследование цветности основано на определении яркости цвета L (0-100%), а также показателей цветности a – от зеленого до красного и b – от синего до желтого, в градусах, для каждого  $-120^{\circ}; +120^{\circ}$ .

#### **2.4.1.5 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МУТНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ПРОПУСКАНИЯ ПВХ ПЛЕНОК**

Определение оптических параметров – мутности и общего светопропускания проводили в соответствии со стандартной методикой ISO 13468 «Plastics — Determination of the total luminous transmittance of transparent materials» с помощью спектрофотометра HAZE-GARD i (BYK-Gardner GmbH, Германия) [174].

Полное светопропускание – это соотношение пропущенного образцом света к свету, падающему на него. На этот параметр влияют поглощающие и отражающие свойства материала. Полностью пропущенный свет состоит из пропущенных напрямую и рассеянных компонентов. В зависимости от углового распределения рассеянной части прозрачный пластик будет выглядеть по-разному. Измерение и анализ мутности и прозрачности

гарантирует унифицированное и единообразное качество продукта и помогает анализировать влияющие параметры процесса и свойства материала, например, как скорость охлаждения или совместимость сырья.

#### **2.4.1.6 ИЗУЧЕНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК**

Изучение шероховатости поверхности является одним из основных эксплуатационных параметров ПВХ пленки для определения пригодности ее дальнейшего использования в качестве упаковки. Шероховатость исследуемой поверхности измеряют на небольших площадях.

Основные параметры, характеризующие шероховатость поверхности, имеют определенное буквенное обозначение. В ходе работы нами были определены значения  $R_z$ , представляющую собой высоту измеряемых неровностей, вычисленную по 10 основным точкам, мкм.

Изучение шероховатости ПВХ пленок проводилось по стандартной методике с использованием профилометра SurfTest SJ-210 (MITUTOYO, Япония) по стандартной методике DIN EN 10049 Measurement of roughness average  $R_a$  and peak count  $R_p$  on metallic flat products» [175].

#### **2.4.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПВХ**

##### **2.4.2.1 ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ**

Термические свойства полимерных композитных материалов исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью прибора DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). Схема ДСК представлена на рисунке 2.6. Эксперимент проводили в закрытых алюминиевых тиглях в токе азота (расход в качестве защитного газа

40 мл/мин, расход в качестве рабочего газа 20 мл/мин). Образцы нагревали до 150°C со скоростью 3°K/мин.

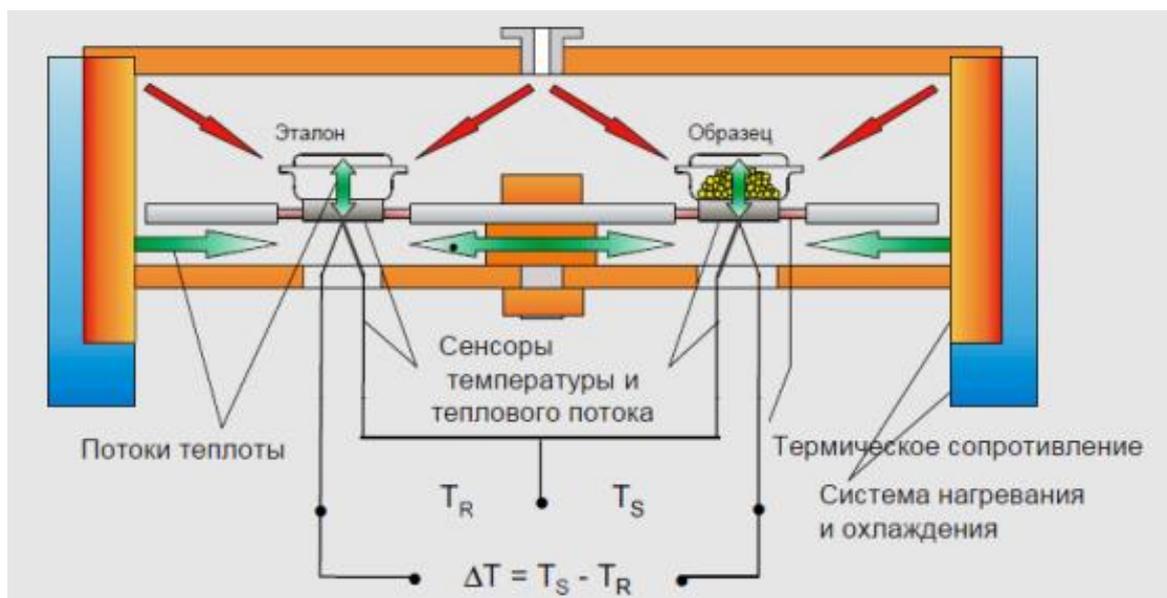


Рисунок 2.6 – Схема температурного блока DSC 204 F1 Phoenix

Образец полимерной пленки помещали в тигель в виде дисков до полного заполнения, при этом тигель-эталон оставляли пустым.

#### 2.4.2.2 ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследования термической деструкции полимерных композитов проводили методом термогравиметрического анализа с помощью термовесов TG 209 F1 Libra (NETZSCH, Германия) (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – Термовесы TG 209 F1 Libra

Эксперимент проводили в тиглях закрытого типа в среде азота, расход газа через рабочую камеру – 20 мл/мин. Нагрев образцов осуществлялся в диапазоне от 25°C до 500°C со скоростью 10°C/мин.

Переменной величиной в термогравиметрическом анализе является масса материала, подвергаемого деструкции. Скорость изменения массы вещества описывается уравнением:

$$-\frac{dW}{dT} = kW^n \quad (1)$$

где  $W$  – масса образца, вступившая в реакцию;  $k$  – константа скорости реакции;  $n$  – порядок реакции;  $t$  – время;

Это уравнение очень хорошо описывает кинетику термического разложения твердых веществ.

Так как нагревание происходит с постоянной скоростью  $\beta = \frac{dT}{dt}$  от дифференцирования по времени можно перейти к дифференцированию по температуре.

$$-\frac{dW(T)}{dT} = \frac{k}{\beta} W^n(T) \quad (2)$$

Логарифмируем обе части уравнения:

$$\ln\left(-\frac{dW(T)}{dT}\right) = \ln k - \ln \beta + n \cdot \ln W(T) \quad (3)$$

Строим зависимость  $\ln\left(-\frac{dW(T)}{dT}\right)$  от  $\ln W(T)$ . Из наклона прямой определяем порядок реакции термодеструкции  $n$  и по точке пересечения с осью ординат константу скорости термодеструкции  $k$ .

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса, согласно которому

$$-\frac{dW}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n \quad (4)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура.

$$-\frac{dW}{dT} = A_T \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n \quad (5)$$

где  $A_T = A/\beta$ ;  $\beta$  – скорость нагрева образца.

В точке перегиба ТГА кривой вторая производная  $\frac{d^2W(T)}{dT^2} = 0$ . Тогда с учетом формулы (5) получаем:

$$-\frac{d^2W(T)}{A_T dT^2} = \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot n \cdot W^{n-1} \cdot \frac{dW}{dT} + W^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot \left(\frac{E}{RT^2}\right) = 0$$

В точке перегиба мы имеем значения  $W_0, T_0, \frac{dW_0}{dT}$ , исходя из которых по уравнению (6) можно рассчитать мнимый порядок реакции по методу Райха и Фуосса.

$$n = \frac{E \cdot W_0}{R \cdot T_0^2 \cdot \frac{dW_0}{dT}}$$

Отношение  $E/R$  находится из наклона зависимости

$$\ln\left(-\frac{dW}{dT}\right) \text{ от } \left[\frac{W_0}{-\frac{dW_0}{dT} \cdot T_0^2} \cdot \ln W - \frac{1}{T}\right] \text{ вблизи значения } T=T_0.$$

$$k = -\frac{dW_0}{dT} \cdot \frac{\beta}{W_0^n}$$

Где  $\beta$ -скорость нагрева.

### 2.4.2.3 ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследование термомеханических характеристик наполненных полимерных пленок на основе ПВХ проводили также методом термомеханического анализа с помощью анализатора ТМА 402 F1 Hyperion (NETZSCH, Германия)

Эксперимент проводили с использованием приставки на растяжение (рисунок 2.8). Образец полимерной пленки размером 2\*2 мм нагревали со скоростью 1°К/мин и приложенной статичной силой 0,5-1 Н до полного растяжения (разрыва). В качестве рабочего газа был использован инертный газ азот (расход 40 мл/мин), а охлаждение шахты прибора проводили с помощью жидкого азота.

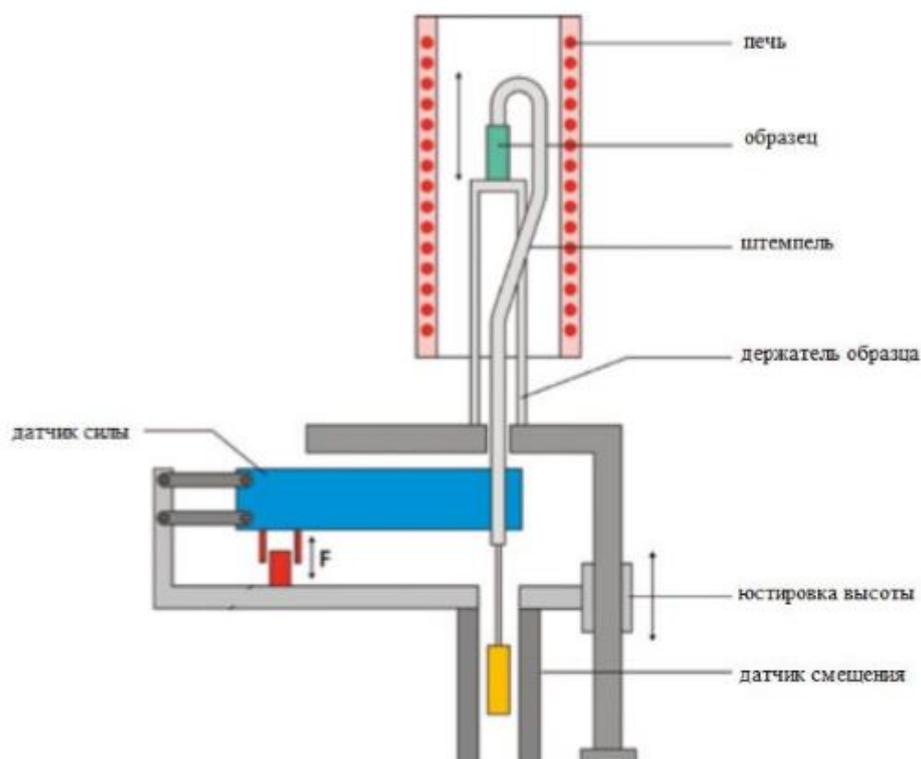


Рисунок 2.8 – Схема приставки на растяжение ТМА 402 F1 Hyperion

#### 2.4.2.4 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ НАПОЛНЕННЫХ ПВХ ПЛЕНОК

Термостабильность образцов оценивалась по первоначальному цвету полученных пленок, а также по индексу пожелтения образцов, испытанных в ходе статистического термического теста.

Эксперименты проводились на базе ООО «Клекнер Пентапласт Рус». Выдерживание при температуре 190°С проводилось в специально сконструированном термостате.

### 2.4.3 ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПВХ

Механические свойства полученных пленок были исследованы методом прокалывания на анализаторе текстуры TA.TXplus (STABLE MICROSYSTEMS, Англия). Размер образцов при механическом прокалывании составлял 150\*150 мм. Для изучения свойств полимерных пленок были использованы: насадка с держателем для пленки ХТР/FSP и сферический зонд P/SS Ø5мм. Скорость опускания зонда составляла 1 мм/сек.

После теста прочность пленки при прокалывании  $\sigma_{np}$  рассчитывали как

$$\sigma_{np} = \frac{F_{np}}{S_{np}}, \quad (6)$$

где:

$F_{np}$  – пик силы прокалывания образца (Н);

$S_{np} = 19,625 \text{ мм}^2$  – площадь распределения нагрузки.

Удлинение при прокалывании  $\varepsilon_p$  определяли, как относительную деформацию образца согласно уравнению

$$\varepsilon_{np} = \left( \frac{\sqrt{a'^2 + d^2} + r}{a} - 1 \right) \times 100, \quad (7)$$

где:

$a' = 2,5 \text{ мм}$  – линейный размер образца между зондом и краем отверстия рабочей зоны держателя пленки;

$a = 5 \text{ мм}$  – радиус нагружаемой окружности образца до испытания;

$d$  – расстояние, пройденное зондом до точки прокалывания;

$r = 2,5 \text{ мм}$  – радиус наконечника зонда (рисунок 2.9).

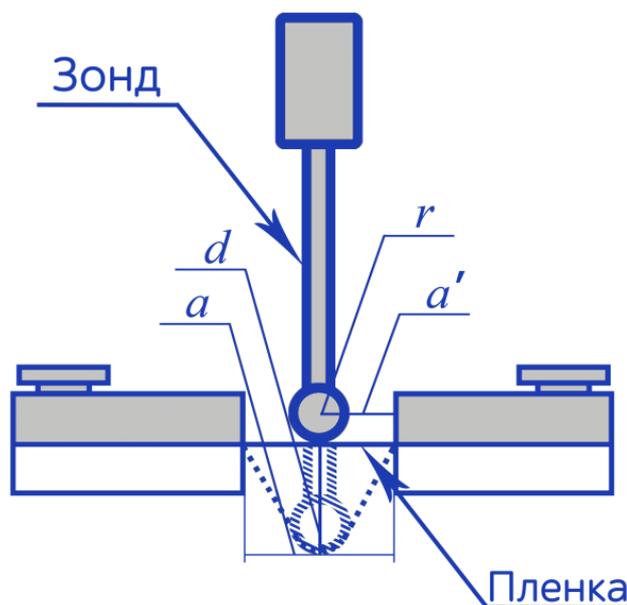


Рисунок 2.9 – Схема взаимодействия зонда и испытываемого материала

## 2.4.4 ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПВХ ПЛЕНОК

### 2.4.4.1 МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

Исследование эффективности биodeградации полимерных пленок на основе ПВХ с различными наполнителями проводилось путем изучения изменения жизнедеятельной активности тестовых микроорганизмов – термофильного штамма *Lactobacillus bulgaricus* 298, активно используемого в настоящее время, в частности, при промышленном производстве различной кисломолочной продукции, инкубируемый при оптимальной для него температуре  $T=40\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . В качестве питательной среды (ПС) использовалось 1,5–2,5% стерилизованное молоко, засеваемое бактериальной закваской, содержащей не менее  $10^7$  КОЕ/мл, в соотношении 10:1. Размер образцов полимерного композита составлял 10\*30 мм (площадь поверхности, соприкасающаяся с питательной средой, содержащей тестовые микроорганизмы, составляла  $600\text{ мм}^2$ ). При исследовании метаболизма тестовых микроорганизмов в присутствии пленок инкубация с микроорганизмами проводилась в течение 5-и часов.

Полученные образцы также были исследованы на грибостойкость. Для этого образцы в виде пленок размером 20x20мм и толщиной 0,3мм, изготовленных на основе ПВХ с наполнителями были помещены в чашки Петри на поверхность колоний мицелиального гриба *Raecilomyces carneus*, предоставленного институтом биологии Коми, и выращенных на поверхности плотной агарозной среды с ферментативно гидролизированным мясным пептоном. Затем чашки Петри с образцами были помещены в герметичный эксикатор (на дно которого для обеспечения 100% влажности была налита вода) и выдерживались в нем при комнатной температуре в течение 1,5 месяцев (с 20.12.16 по 06.02.17). Далее, исследуемые образцы доставались из чашек Петри, отмывались водой → 1М КОН → 1М НСІ → и снова водой, после чего под микроскопом с 400-кратным увеличением делались фото поверхности образцов.

#### **2.4.4.2 ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕГРАДАЦИИ В КОМПОСТЕ**

Исследование биodeградации полимерных композитных пленок параллельно проводилось методом компостирования, описанным в ГОСТ 9.060 – Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению [176]. Модельный компост при проведении эксперимента состоял из смеси земли, навоза и песка в соотношении 1:1:1. Образцы композитов размером 150\*150 мм погружались в компост и выдерживались в данной среде в течении 10, 30, 45 и 90 дней при температуре 28°C и относительной влажности 65%. После выдерживания пленки отмывались от компоста дистиллированной водой и высушивались при температуре 60°C в течении 24 часов.

## **ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

### **3.1 ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК**

#### **3.1.1 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ВАЛЬЦЕВАНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПВХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК**

К основным параметрам, определяющим поведение ПВХ при его переработке, относятся характеристики полимера, дисперсность и характер поверхности частиц, термостабильность и др.

В ходе работы было изучено влияние условий получения ПВХ-композитных пленок с различным наполнением на эксплуатационные характеристики материалов. Основными факторами, влияющими на структуру, а соответственно, и свойства конечного материала, являются время и температура вальцевания, а также количественные соотношения реагентов.

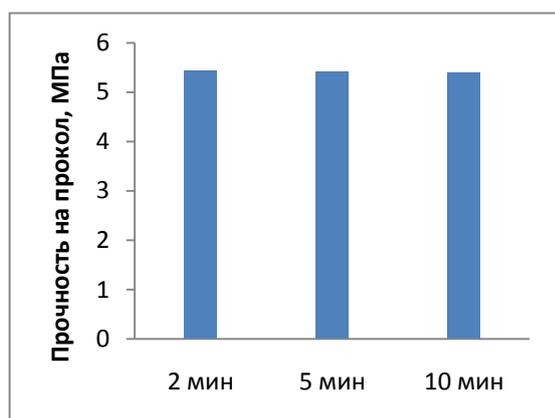
На рисунке 3.1 представлены зависимости влияния времени вальцевания на прочностные характеристики полимерных композиций в зависимости от времени вальцевания и доли наполнителя – природного бентонита.

Пленки ПВХ без наполнителя имеют прочность на прокол 13,3 МПа. Как видно из рисунка 3.1, при наполнении ПВХ природным бентонитом в количестве 5 мас.% увеличение продолжительности вальцевания до 10 мин, незначительно сказывается на изменении прочностных характеристик. При этом, в общем случае, увеличение времени вальцевания приводит к повышению прочностных характеристик пленок в среднем на 10 – 15 %, что объясняется упрочняющими эффектами, протекающими во время формования пленок [177].

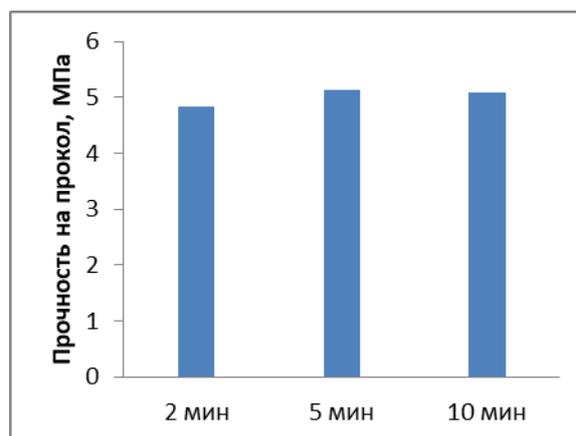
Зависимости прочности на прокол ПВХ пленок, наполненных бентонитом, описываются следующими экспоненциальными уравнениями:

- для концентрации бентонита 5 мас.‰:  $\sigma = 5,5e^{-0,01\tau}$ ;
- для концентрации бентонита 10 мас.‰:  $\sigma = 4,8e^{0,02\tau}$ ;
- для концентрации бентонита 15 мас.‰:  $\sigma = 4,2e^{0,03\tau}$ ,

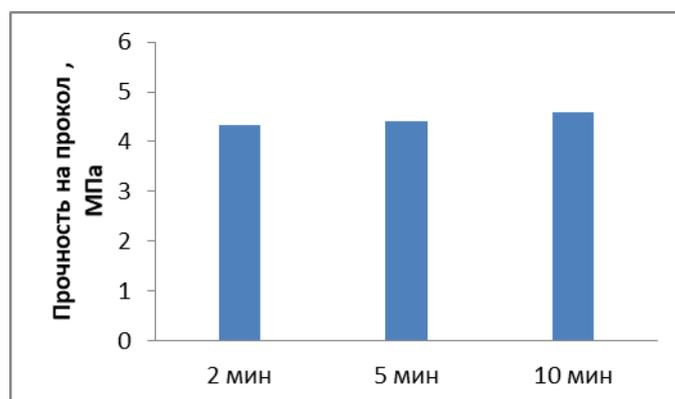
где  $\sigma$  – прочность на прокол, МПа;  $\tau$  – время вальцевания, мин.



а



б



в

Рисунок 3.1 – Влияние времени вальцевания на прочность на прокол полимерных композитных пленок на основе ПВХ наполненных бентонитом (мас.‰): а – 5, б – 10, в – 15

Внешний вид полимерных ПВХ-наполненных бентонитом пленок представлен на рисунке 3.2.

Однако, увеличение времени вальцевания до 10 минут приводит к существенным изменениям структуры ПВХ композита. В спектрах

композита ПВХ-бентонит, представленных на рисунке 3.3, с ростом времени вальцевания происходит увеличение интенсивностей полос поглощения карбонильных, карбоксильных групп,  $1543\text{ см}^{-1}$  и  $1762\text{ ν}(\text{C}=\text{O})_{\text{COO}^-}$ , соответственно, а также колебаний в области  $3200 - 3400\text{ см}^{-1}$ , соответствующих наличию водородной связи, что, прежде всего, связано с процессами термической деструкции полимерной матрицы ПВХ.

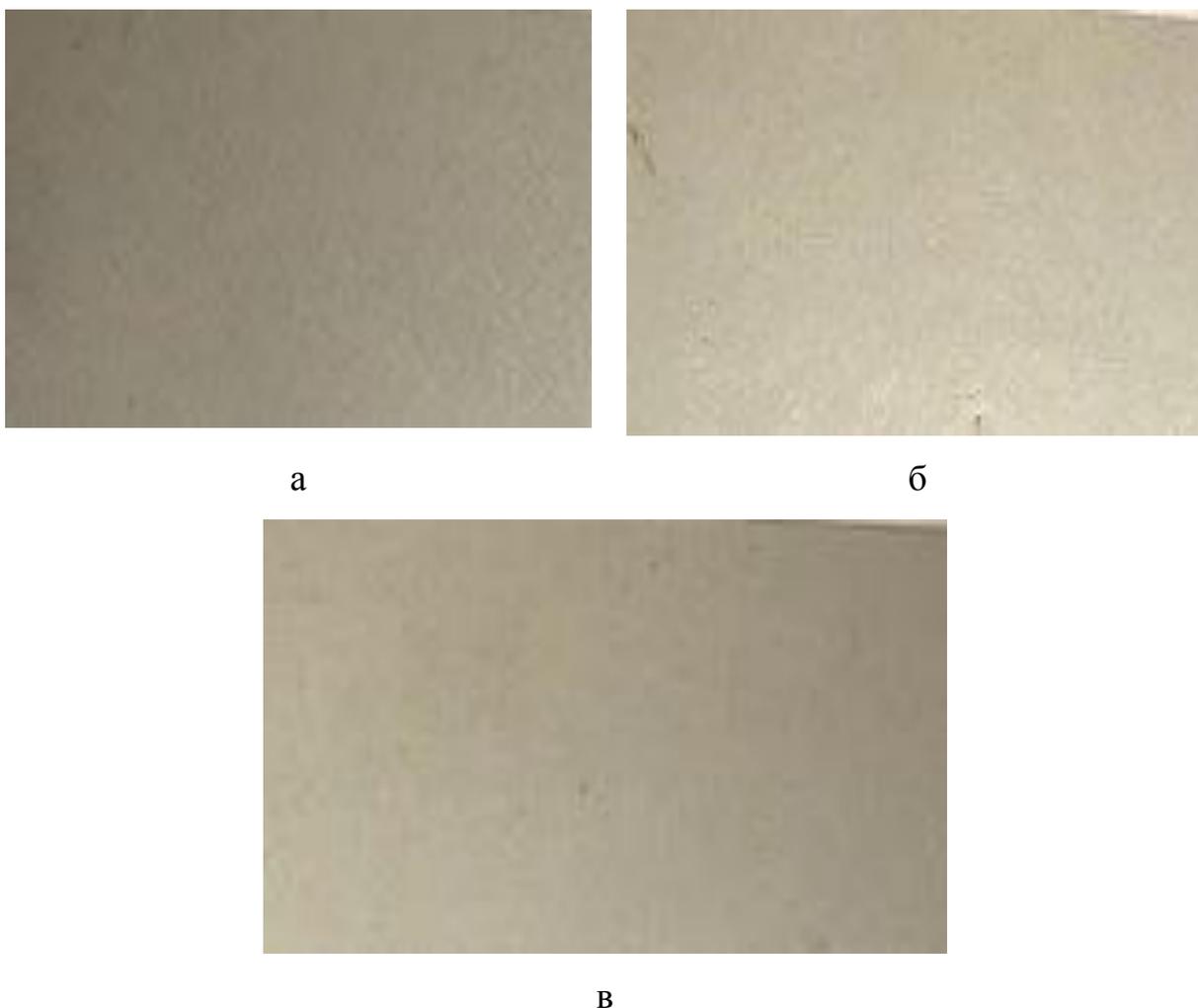


Рисунок 3.2 – Готовые образцы пленок, изготовленных на основе ПВХ с бентонитом, мас. %: а) 1; б) 5; в) 10

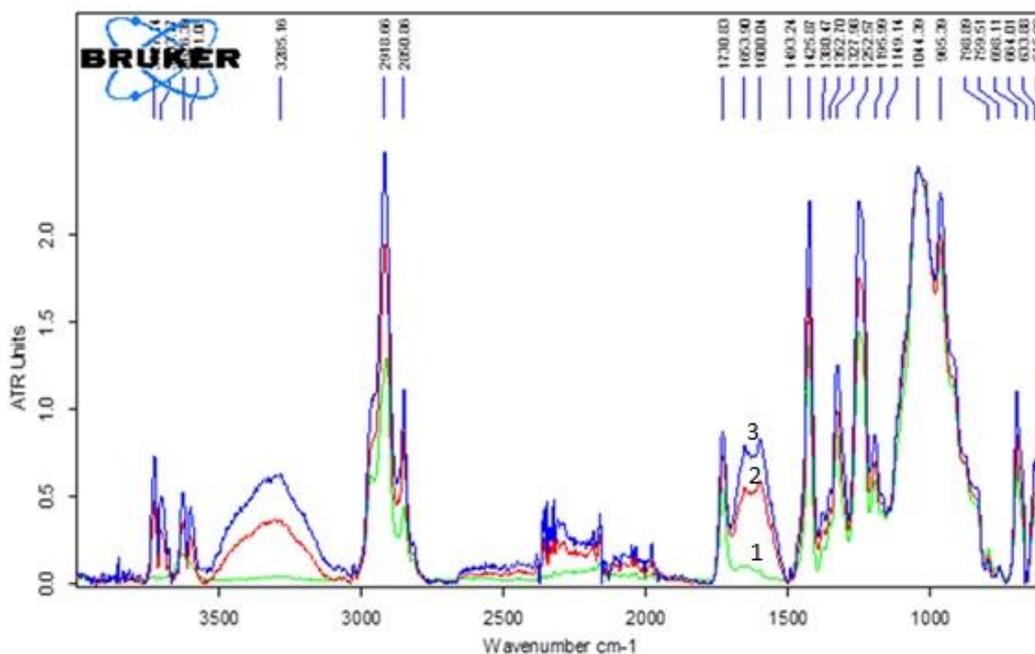


Рисунок 3.3 – ИК-спектры полимерных композитов ПВХ с наполнением 15 мас.% бентонита при различном времени вальцевания

При этом увеличение времени вальцевания приводит к получению более однородной и мелкодисперсной структуры образцов, что видно из рисунке 3.4.

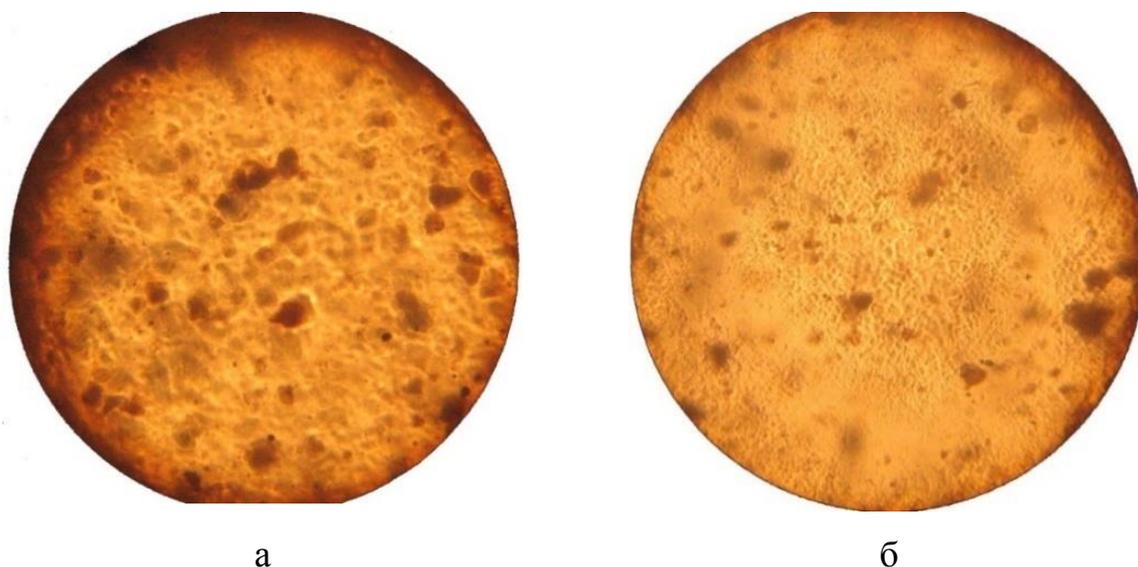


Рисунок 3.4 – Фотографии бентонит-содержащих ПВХ пленок, с концентрацией наполнителя 15 мас.%, полученных при различном времени вальцевания, мин: а – 2; б – 10

Как видно из рисунка 3.5 повышение температуры незначительно влияет на повышение прочностных характеристик полимерных пленок, в среднем на 5 – 10%, однако внешний вид материала, несколько ухудшается, см. рисунок 3.6, поэтому оптимальной была выбрана температура 165 °С.

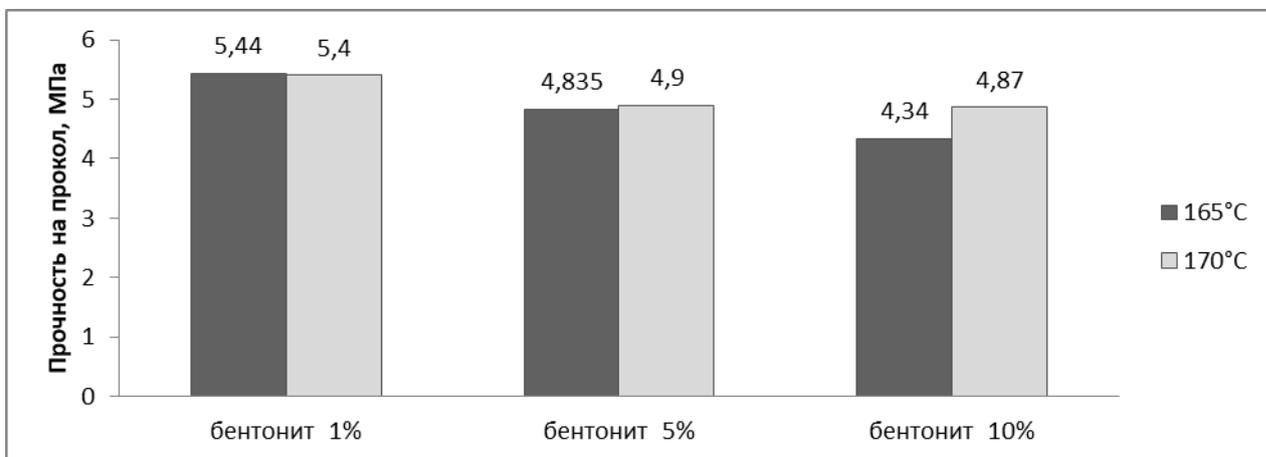


Рисунок 3.5 – Зависимость прочности полимерных ПВХ-наполненных бентонитом пленок при различной температуре формования: 1 – 165°С; 2 – 170°С



Рисунок 3.6 – Образец пленки, изготовленной на основе ПВХ с бентонитом, при температуре 170 °С

Для получения качественной полимерной пленки введение наполнителей проходило, во всех случаях, не во время вальцевания (как предусматривает стандартная технология), а на предварительной стадии смешения. Компоненты композиции, а также используемый наполнитель, в необходимом массовом соотношении, интенсивно перемешивались на

лопастной мешалке при скорости 4000 об/мин в течении 4 минут. Введение дополнительной стадии дает получение более однородного полимерного материала с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Для сравнительной оценки влияния состава, а также удешевления процесса был использован в качестве наполнителя природный бентонит фирмы ООО «Домвин», РФ. В этом случае, в процессе смешения получался достаточно неоднородный материал, что видно из микрофотографий полимерных пленок, полученных при наполнении бентонитом концентрацией 1 мас.%, производства различных фирм, представленных на рисунке 3.7. Природный бентонит обладает большой дисперсностью и фазовой неоднородностью, что ухудшает качество полимерных пленок, полученных на их основе.

Использование в качестве наполнителя – пектина, также, как и бентонита и крахмала, в общем случае, уменьшает прочностные характеристика полимерных ПВХ-пленок, по сравнению с ненаполненными материалами. Однако, общее снижение прочности композитных пленок оставляет их эксплуатационные характеристики приемлемыми для использования в качестве упаковки.



а

б

Рисунок 3.7 – Микрофотографии полимерных пленок на основе ПВХ с наполнителем бентонитом: а – фирмы Sigma Aldrich; б – природный, ООО «Домвин»

Как и при наполнении полимерных пленок неорганическим наполнителем, при модификации поливинилхлоридных образцов пектином наблюдается повышение прочности на прокол полимерных композитных материалов при увеличении времен вальцевания в 0,5 – 1,5 раза, что связано с механохимическими и структурными изменениями материала, см. рисунок 3.8.

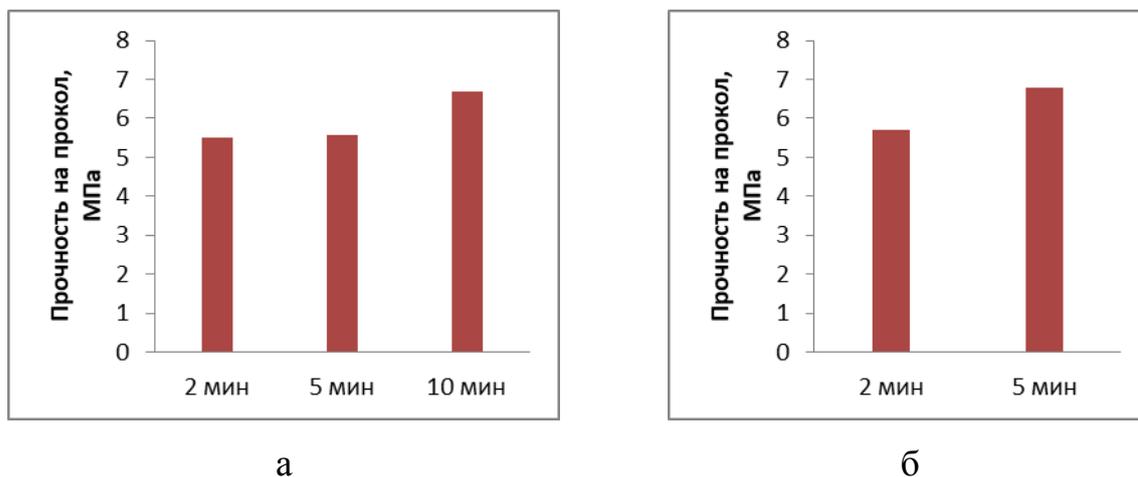


Рисунок 3.8 – Влияние времени вальцевания на прочность на прокол полимерных композитных пленок на основе ПВХ наполненных пектином, мас. %: а) 5; б) 10

Однако, для полимерной композиции ПВХ-пектин с концентрацией 5 мас. % наблюдалась деструкция материала при обработке на вальцах уже более 6 минут, а при наполнении пектином 10 мас. % деструкция наблюдалась уже в течение 4 минут процесса.

Зависимости прочности на прокол ПВХ пленок, наполненных пектином, описываются следующими экспоненциальными уравнениями:

- для концентрации пектина 5 мас. %:  $\sigma = 4,8e^{0,1\tau}$ ;
- для концентрации пектина 10 мас. %:  $\sigma = 4,8e^{0,2\tau}$ ;

где  $\sigma$  – прочность на прокол, МПа;  $\tau$  – время вальцевания, мин.

Внешний вид полимерных ПВХ пленок, наполненных пектином, представлен на рисунке 3.9.



а

б

в

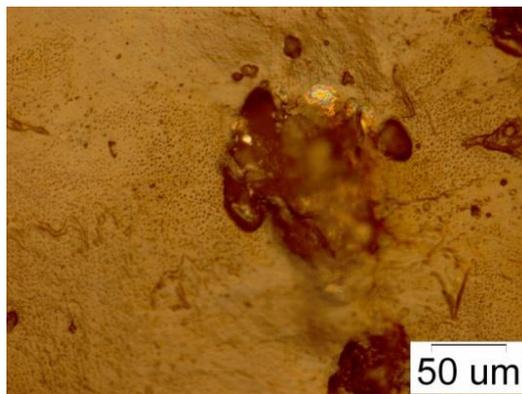
Рисунок 3.9 – Готовые образцы пленок, изготовленных на основе ПВХ и пектина с массовой концентрацией 5% при различном времени вальцевания, мин: а) 2; б) 5; в) 10

Изменение окраски ПВХ-наполненных пектином пленок ожидаемо, и зависит не только от свойств использованного наполнителя, цвета, природы и т.п., но и от технологического процесса переработки. Высокая желтизна образцов пленок с пектином, см. рисунок 3.9, может быть вызвана помимо реакции Майяра, процессами дегидратации, разрывами цепи или образованием дикарбонильных соединений и оксиметилфурфурола, на начальном этапе процесса деструкции композитов.

Повышение температуры вальцевания до 170°C в процессе изготовления ПВХ пленок, наполненных пектином, в отличие от композитных пленок, наполненных бентонитом, приводит к деструкции пектина при вальцевании, что не дает возможность получения полимерной пленки (см. рисунок 3.10).



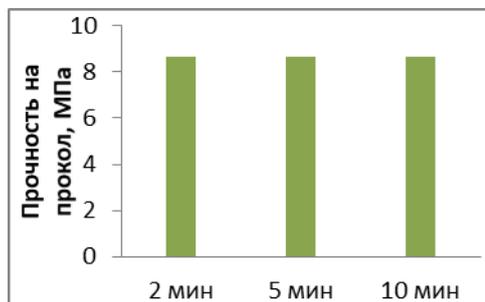
а



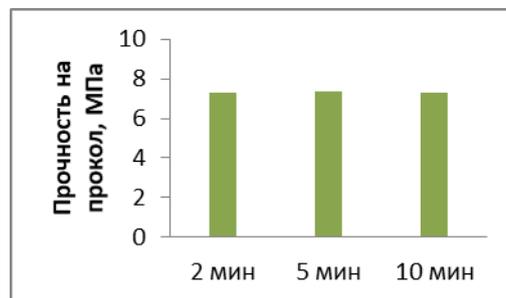
б

Рисунок 3.10 – Фотографии образца пленки, изготовленной на основе ПВХ и пектина при температуре 170°C

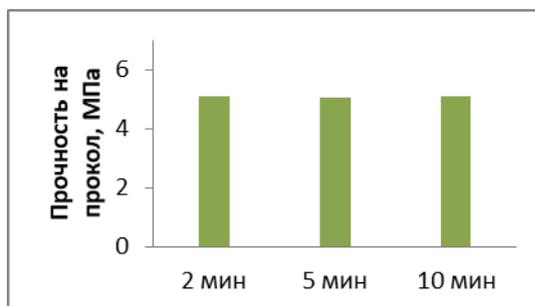
Использование в качестве наполнителя ПВХ пленок крахмала приводит к более незначительному понижению прочностных характеристик полученного композиционного материала по сравнению с ненаполненными ПВХ пленками, а также незначительной зависимости физико-механических параметров от времени вальцевания (см. рисунок 3.11).



а



б



в

Рисунок 3.11 – Влияние времени вальцевания на прочность на прокол полимерных композитных пленок на основе ПВХ наполненных крахмалом, мас. %: а) 1; б) 5; в) 10

На рисунке 3.12 представлены фотографии готовых ПВХ пленок, модифицированных крахмалом с наполнением 5 мас.% и полученных при различном времени вальцевания.

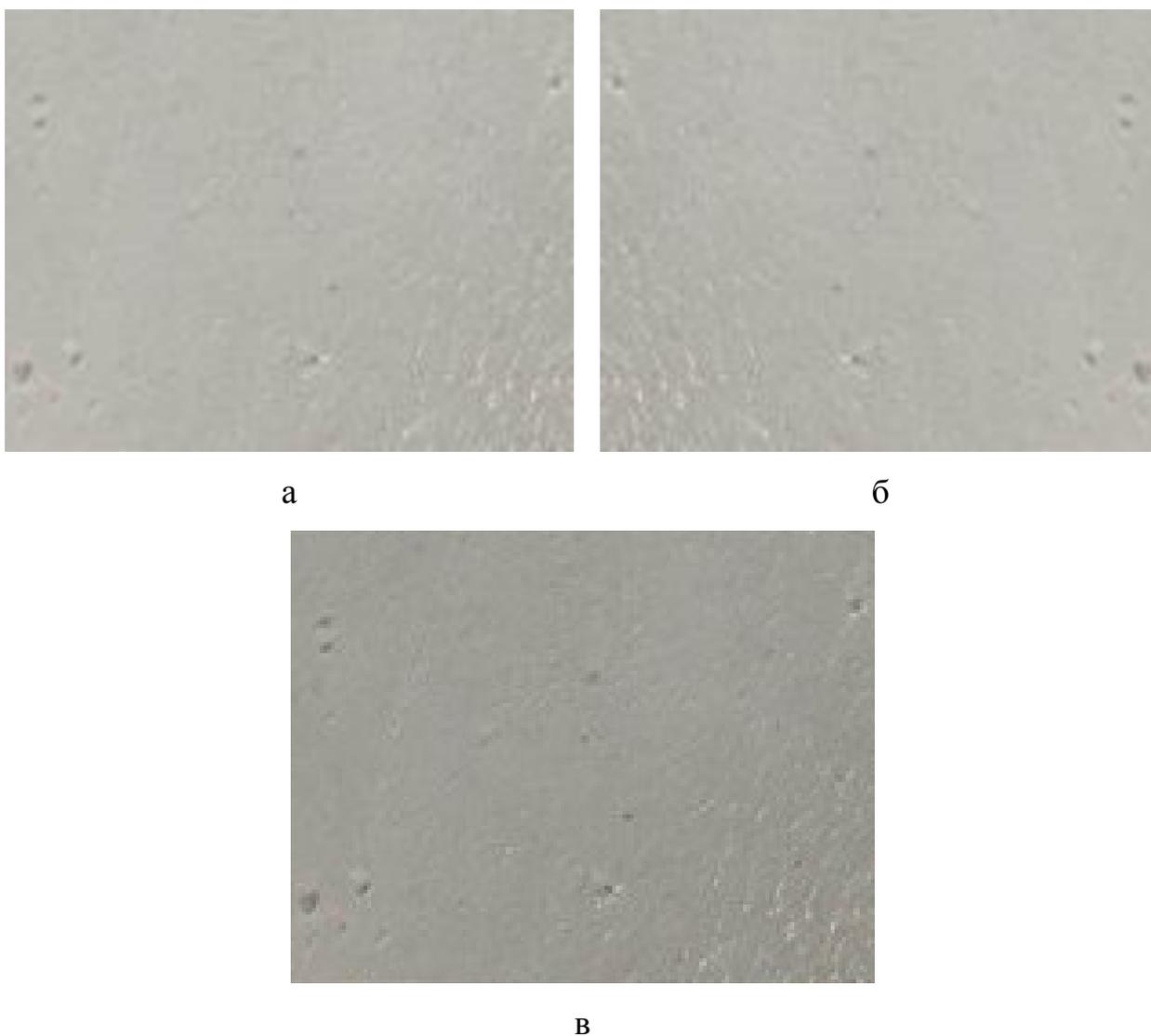


Рисунок 3.12 – Образцы пленок, изготовленных на основе ПВХ и 5 мас.% крахмала, полученных при различном времени вальцевания, мин: а) 2; б) 5; в) 10

Зависимости прочности на прокол ПВХ пленок, наполненных крахмалом, описываются следующими экспоненциальными уравнениями:

- для концентрации крахмала 1 мас.‰:  $\sigma = 8,7e^{-0,01\tau}$
- для концентрации крахмала 5 мас.‰:  $\sigma = 7,3e^{0,001\tau}$ ;
- для концентрации крахмала 10 мас.‰:  $\sigma = 4,5e^{0,001\tau}$ ;

где  $\sigma$  – прочность на прокол, МПа;  $\tau$  – время вальцевания, мин.

### 3.1.2 ИЗУЧЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ И ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАПОЛНЕННЫХ ПВХ ПЛЕНОК

Свойства и применение готовых материалов на основе ПВХ в значительной степени зависят от способа их получения. В ходе работы были определены цветовые характеристики полимерных ПВХ пленок, наполненных бентонитом, крахмалом и пектином различной концентрации. Полученные результаты представлены в таблице 3.1.

L представляет собой координату светлоты, меняется от самого темного до самого светлого, и соответственно, изменяется в пределах 0 ÷ 100, а и b – хроматическая составляющая, описываемая декартовыми координатами; а – обозначает положение цвета в диапазоне от зеленого до красного, b — от синего до желтого.

Таблица 3.1 – Цветовые характеристики полимерных наполненных пленок на основе ПВХ

Образец	L	A	b
ПВХ	87,28	-0,51	6,18
ПВХ-Б1	80,32	0,00	1,60
ПВХ-Б5	71,34	0,42	1,76
ПВХ-Б10	63,38	1,13	2,40
ПВХ-К1	86,61	-0,28	1,21
ПВХ-К5	84,82	-0,22	1,14
ПВХ-К10	83,09	-0,07	1,05
ПВХ-П1	82,38	-0,16	6,78
ПВХ-П5	80,14	-0,09	8,11
ПВХ-П10	78,69	-0,02	11,73

Введение наполнителей, в общем случае, незначительно понижает светлость ПВХ наполненных пленок и существенно сказывается на цветовой гамме полученных полимерных ПВХ образцов. Пленки с пектином имеют более желтый окрас, а материал, содержащий 1 мас.% пектина наиболее приближен по значению b к ненаполненным ПВХ пленкам. Таким образом, в зависимости от вида и количества наполнителя, возможно получение полимерных композиционных пленок различной цветовой гаммы.

Хорошо известно, что неровности на поверхности материала возникают, прежде всего, по причине образующихся деформаций верхнего

слоя пленки в процессе переработки. В общем случае, поверхности полученных полимерных наполненных бентонитом, пектином и крахмалом поливинилхлоридных пленок имеют небольшую шероховатость, увеличивающуюся в среднем в 1,5 – 3 раза с ростом доли наполнителя в составе композита. При сравнении результатов, представленных на рисунках 3.13, 3.14 и Табл.3.2 видно, что введение органических наполнителей приводит к получению материала, обладающего большей неровностью поверхности, чем при использовании в качестве наполнителя минерала – бентонита фирмы Sigma Aldrich.

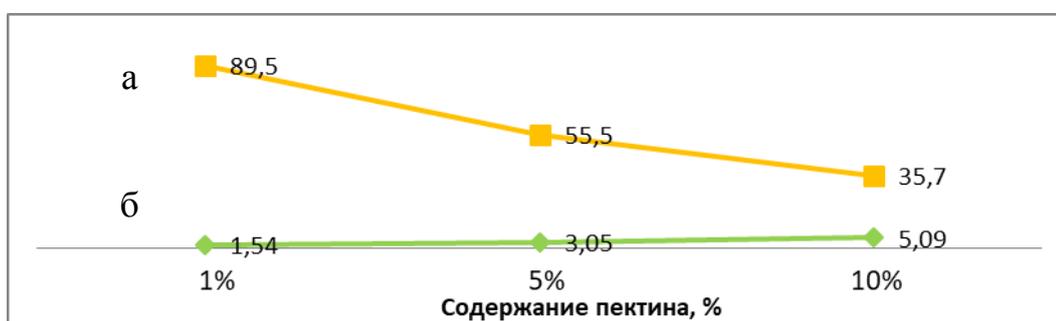


Рисунок 3.13 – Зависимость оптических характеристик и свойств поверхности ПВХ- композитов от процентного содержания пектина: а – блеск, б – шероховатость

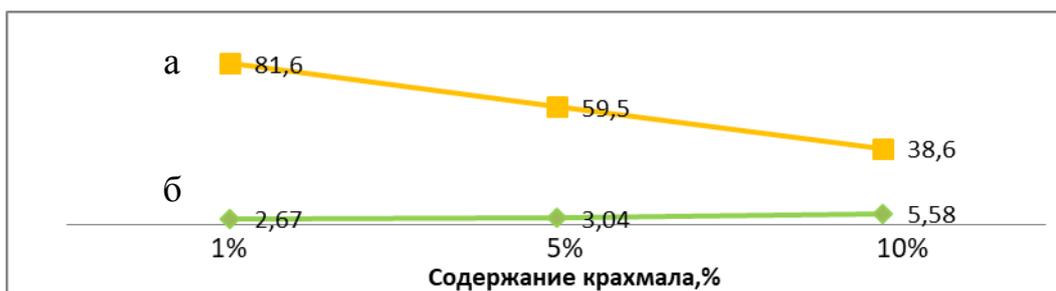


Рисунок 3.14 – Зависимость оптических характеристик и свойств поверхности ПВХ- композитов от процентного содержания крахмала: а – блеск, б – шероховатость

В связи с чем, можно говорить, что частицы бентонита имеют низкую тенденцию к миграции на поверхность полимерных пленок, что также подтверждаются данными по блеску исследуемых образцов (см. табл.3.2).

Наибольшую шероховатость имеют образцы ПВХ пленок, наполненных природным бентонитом.

Таблица 3.2 – Характеристики полимерных наполненных пленок на основе ПВХ

Образец	Мутность, %	Коэффициент светопропускания, %, $K_{\text{свет}}$	Блеск	Шероховатость поверхности, $R_z$ , мкм
ПВХ	70,4	88,9	92,1	2,52
ПВХ-БН1	14,1	72,4	84,2	3,34
ПВХ-БН5	31,9	69,1	53,2	6,10
ПВХ-БН10	49,9	61,5	32,9	5,88
ПВХ-Б1	49,4	70,1	26,0	2,54
ПВХ-Б5	49,1	55,7	30,1	3,11
ПВХ-Б10	49,3	49,3	31,0	3,53
ПВХ-П1	14,1	73,4	89,5	1,54
ПВХ-П5	31,8	67,0	55,5	3,05
ПВХ-П10	47,8	40,2	35,7	5,09
ПВХ-К1	15,4	75,4	81,6	2,67
ПВХ-К5	37,3	73,5	59,5	3,04
ПВХ-К10	51,2	73,1	38,6	5,58

На рисунках 3.15 и 3.16 представлены микрофотографии ПВХ пленок без наполнителя и с бентонитом концентрацией 5 мас.%, полученные в различных режимах.

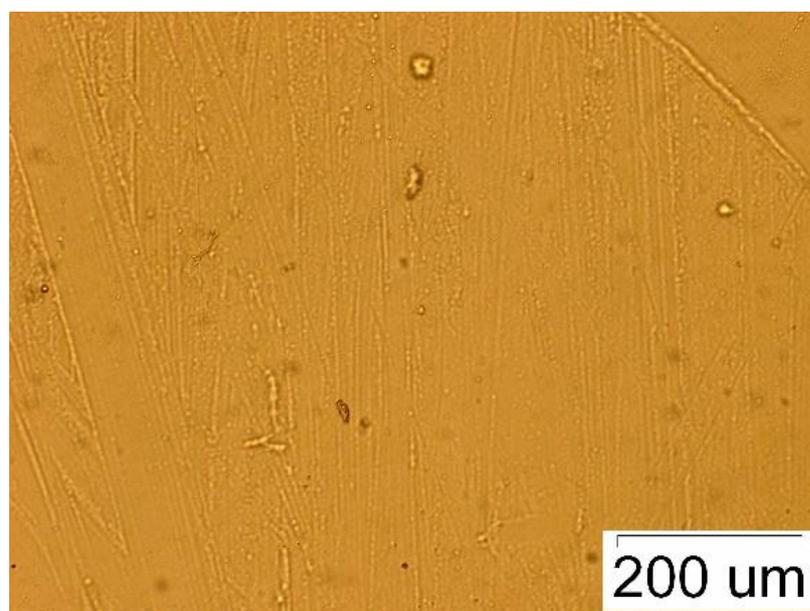
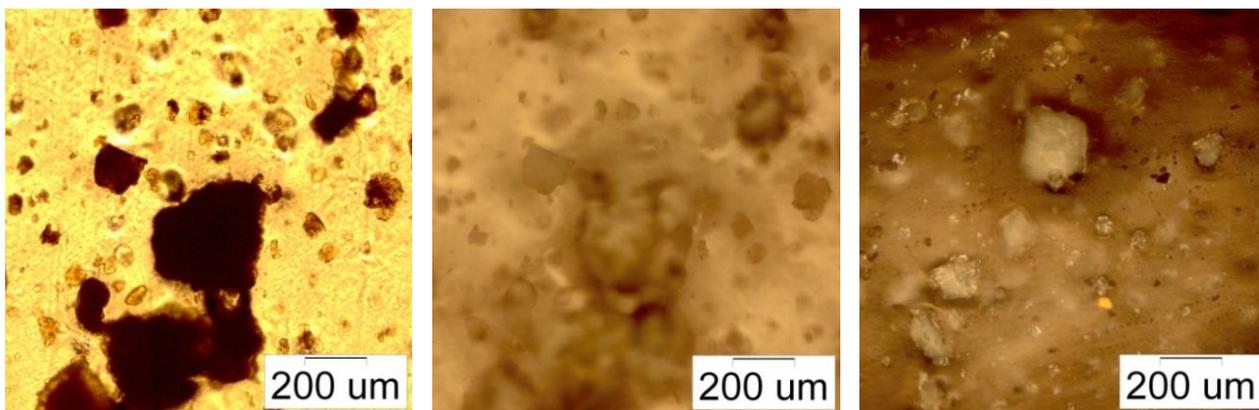


Рисунок 3.15 – Фотография ПВХ пленки без наполнения



а

б

в

Рисунок 3.16 – Фотографии поверхности пленок ПВХ с бентонитом концентрацией 5 мас.%, полученные на: а) просвет; б) отражение; в) отражение с поляризатором

Как видно из микрофотографий при введении в состав ПВХ природного бентонита, наблюдается образование агломератов размерами от 30 до 230 мкм, что приводит к получению менее однородной и более шероховатой поверхности полимерных пленок. Такие наполненные ПВХ пленки сильно рассеивают свет. Именно поэтому применяемый неорганический наполнитель - бентонит может быть использован в качестве анти-блокинга при создании ПВХ композита, давая меньшее слипание пленок между собой.

Как видно из рисунков 3.13, 3.14 и табл. 3.2 блеск поливинилхлоридных пленок, наполненных крахмалом и пектином, снижается в среднем в 1,5 – 2 раза. Следует отметить, что для ПВХ пленок, наполненных бентонитом фирмы Sigma Aldrich, введение бентонита увеличивает значение блеска, но при этом, эти значения минимальны, из всех изучаемых композитов, и изменяются в пределах  $26 \div 31$ .

На представленных выше рисунках (3.13 и 3.14) характер зависимостей шероховатости и блеска пленок, наполненных биополимерами, одинаков, что позволяет сделать вывод, что при создании биополимерных композитных

материалов на основе ПВХ и пектина или крахмала, природа наполнителя не оказывает существенного влияния на эксплуатационные свойства пленок.

Одной из важнейших характеристик упаковочного материала является прозрачность. Производители тары стараются изготовить полимерные материал практически невидимым, чтобы потребитель мог видеть «товар лицом». Для этого полимерные пленки, применяемые в качестве упаковки, должны обладать минимальными значениями шероховатости, помутнения и максимальным значением светопропускания. Поэтому этим значениям отводится решающая роль при определении эксплуатационных характеристик полимерных ПВХ пленок, предлагаемых к использованию в качестве упаковки.

Зависимость коэффициент светопропускания ожидаемо снижается при увеличении концентрации наполнителя, см. рисунки 3.17 и 3.18. Наименьшим светопропусканием обладают образцы с добавлением бентонита.

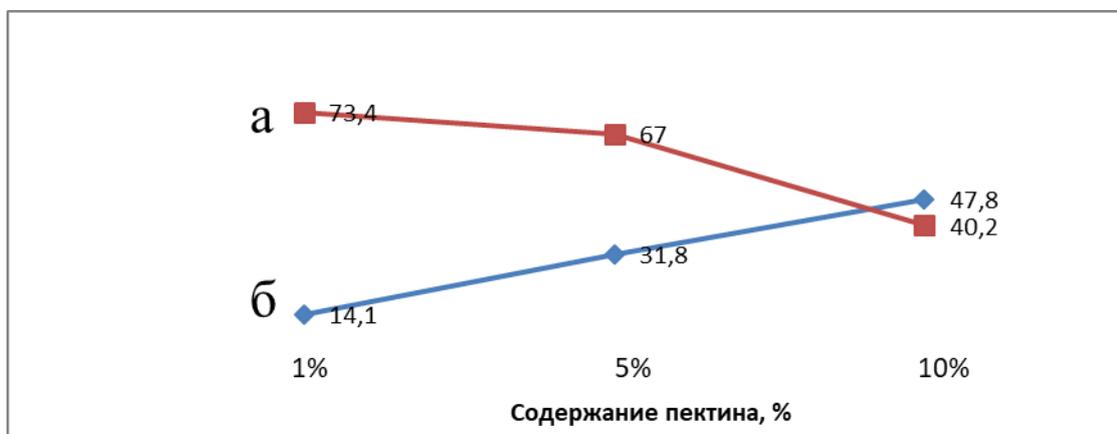


Рисунок 3.17 – Зависимость оптических характеристик поверхности биоразлагаемых ПВХ композитов от процентного содержания пектина: а – мутность, б – коэффициент светопропускания

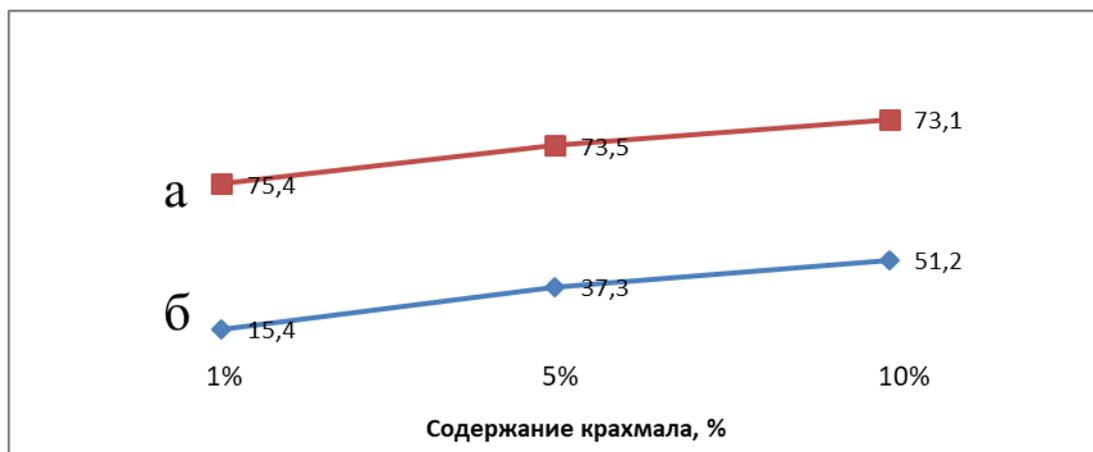


Рисунок 3.18 – Зависимость оптических характеристик поверхности биоразлагаемых ПВХ композитов от процентного содержания крахмала: а – мутность, б – коэффициент светопропускания

Мутность исследуемых ПВХ пленок вызвана, прежде всего, рассеянием света структурами внутри самой пленки или неровностями ее поверхности.

Фотографии поверхности пленок ПВХ с пектином концентрацией 1 мас.%, см. рисунок 3.19, демонстрируют получение самого однородного материала, при этом, на просвет видны только границы прозрачных агломератов, что подтверждается и хорошими оптическими характеристиками образца (см. Таблицу 3.2).

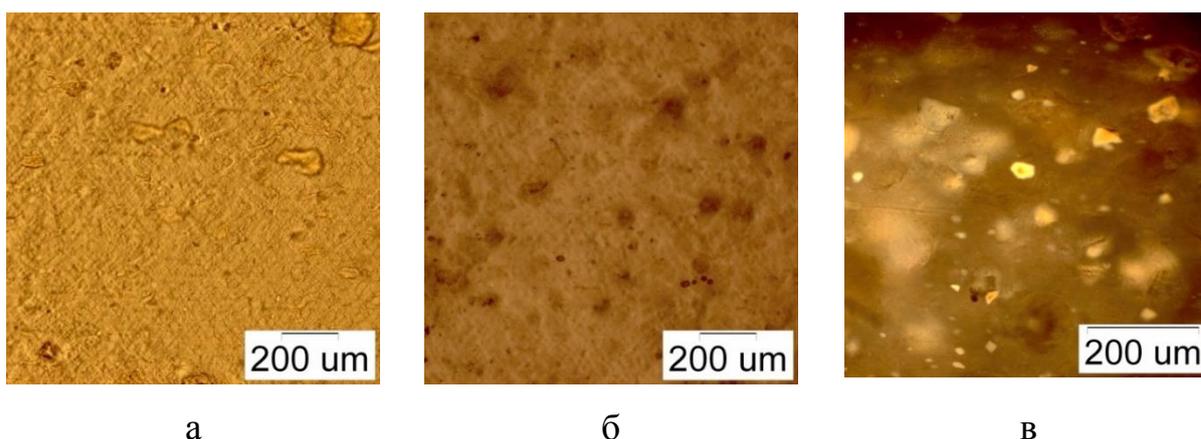


Рисунок 3.19 – Фотографии поверхности пленок ПВХ с пектином концентрацией 1 мас.%, полученные на: а) просвет; б) отражение; в) отражение с поляризатором

Таким образом введение наполнителей приводит к понижению мутности полимерного материала, при этом, увеличение доли наполнителя, в общем случае, приводит к уменьшению мутности ПВХ наполненных пленок в среднем в 1,5 – 3 раза. Степень мутности пленок, полученных из растворов смесей различных полимеров, может так же служить мерой совместимости полимеров. В нашем случае использование в качестве наполнителей крахмала и пектина в концентрации 1 мас.% приводит к получению более совместимой структуры.

### **3.1.3 ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПВХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ**

Изучение термограмм позволяет не только определить температуры начала и стадий деструкции полимеров, но и дает возможность рассчитать их кинетические параметры – порядок реакции и энергию активации.

В ходе работы были изучены закономерности протекания термоокислительной деструкции ПВХ композитных пленок и влияние условий вальцевания на термические характеристики материалов. Одним из важнейших параметров, говорящий о термической устойчивости исследуемых ПВХ образцов, является величина эффективной энергии активации термического разложения ( $E_{\text{акт}}$ ).

Для лучшего понимания закономерностей протекания термоокислительной деструкции были изучены первая и последняя стадии деградации ПВХ пленок, наполненных бентонитом, крахмалом и пектином в зависимости от времени вальцевания материала и доли наполнителя полимерного материала.

На рисунках 3.20, 3.21, а также рисунках А.1-А.4 Приложения А представлены термограммы ПВХ пленок, наполненных бентонитом различной концентрации в зависимости от времени вальцевания.

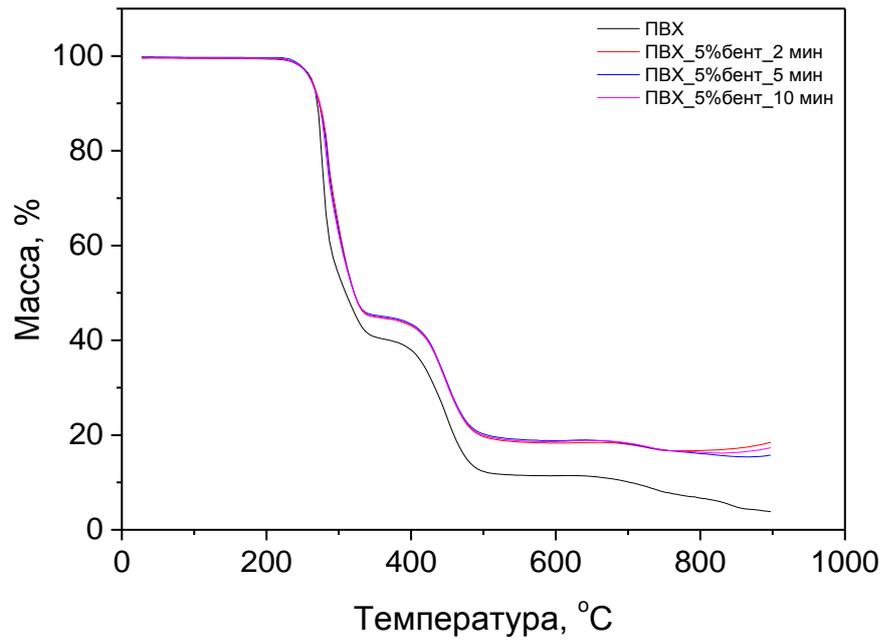


Рисунок 3.20 – Термогравиметрические кривые полимерных композитов на основе ПВХ и 5 мас.% бентонита при различном времени вальцевания

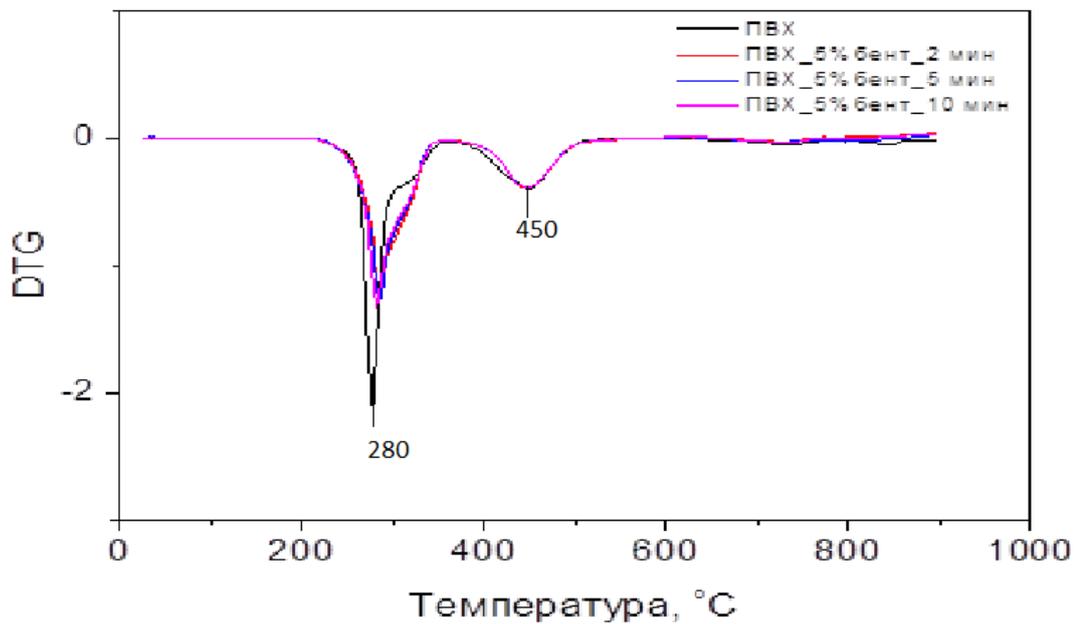


Рисунок 3.21 – DTG-кривые полимерных композитов на основе ПВХ и 5 мас.% бентонита

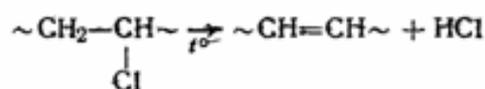
Кинетические параметры процесса термодеструкции композитных ПВХ пленок с различной долей наполнения и времени вальцевания для I и II стадии процесса разрешения материалов, рассчитанные по методу Райха-Фуосса представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. – Кинетические характеристики термодеструкции ПВХ композитов, рассчитанные по методу Райха-Фуосса

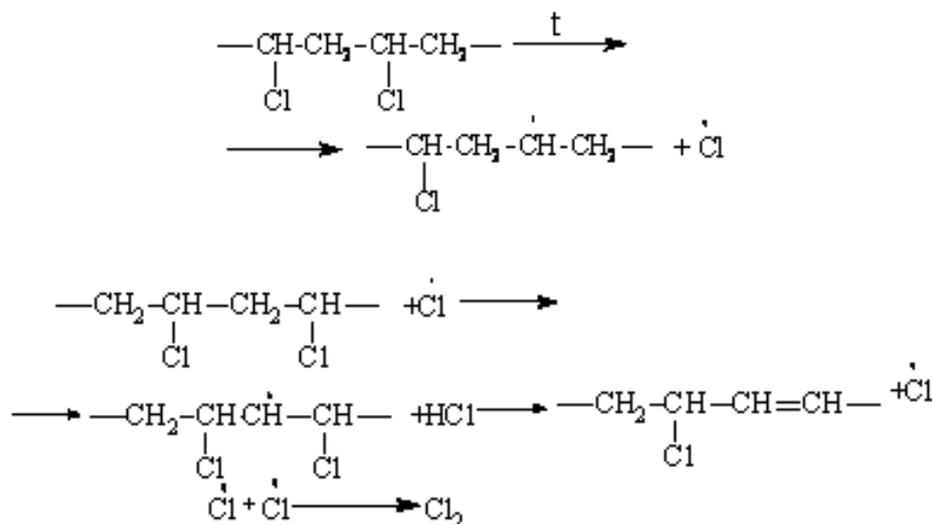
Образец	$\tau$ , мин	I стадия термической деструкции			II стадия термической деструкции		
		n	K	E, кДж/моль	N	K	E, кДж/моль
ПВХ	2	3,9	$5,83 \cdot 10^{-7}$	224,56	2,2	0,00291	214,25
ПВХ-Б5	2	4,1	$1,22 \cdot 10^{-7}$	176,30	4,5	$3,083 \cdot 10^{-7}$	239,16
	5	4,0	$1,93 \cdot 10^{-7}$	176,58	4,0	$2,00 \cdot 10^{-6}$	202,88
	10	4,3	$5,066 \cdot 10^{-8}$	184,80	4,3	$5,766 \cdot 10^{-7}$	224,69
ПВХ-Б10	2	3,8	$4,117 \cdot 10^{-7}$	174,80	5,2	$1,279 \cdot 10^{-8}$	222,19
	5	5,2	$7,286 \cdot 10^{-8}$	189,05	4,6	$1,426 \cdot 10^{-7}$	217,73
	10	3,3	$5,098 \cdot 10^{-6}$	182,08	5,4	$7,305 \cdot 10^{-9}$	226,77
ПВХ-Б15	2	4,7	$6,147 \cdot 10^{-9}$	202,83	6,2	$2,49 \cdot 10^{-10}$	224,42
	5	4,3	$6,476 \cdot 10^{-8}$	201,24	5,3	$8,363 \cdot 10^{-9}$	211,52
	10	4,1	$1,158 \cdot 10^{-7}$	173,03	3,4	$7,942 \cdot 10^{-6}$	160,00
ПВХ-П5	2	4,7	$1,205 \cdot 10^{-8}$	183,26	3,3	$3,124 \cdot 10^{-5}$	205,61
	5	4,3	$8,320 \cdot 10^{-8}$	184,65	3,4	$2,001 \cdot 10^{-6}$	202,88
ПВХ-П10	2	4,9	$5,081 \cdot 10^{-9}$	199,59	3,5	$1,674 \cdot 10^{-5}$	199,40
	5	5,0	$3,306 \cdot 10^{-9}$	187,44	4,6	$1,426 \cdot 10^{-7}$	217,73
ПВХ-П15	2	4,9	$5,043 \cdot 10^{-9}$	187,27	4,9	$5,043 \cdot 10^{-9}$	187,27
ПВХ-К1	2	3,4	$1,988 \cdot 10^{-9}$	147,47	2,0	$0,002 \cdot 10^{-9}$	153,80
ПВХ-К5	2	5,0	$2,527 \cdot 10^{-9}$	187,83	2,0	0,00391	177,61
ПВХ-К10	2	5,2	$8,958 \cdot 10^{-10}$	194,22	2,3	0,00124	178,76

Как видно из результатов, представленных в таблице 3.3, эффективная энергия активации термического разложения для ненаполненного ПВХ выше, чем  $E_{акт}$  для полимерных композитов на его основе, и составляет 224,56 кДж/моль. Таким образом, введение наполнителей способствует упрощению разрушения материала.

Преобладающим процессом термической деструкции композитов на основе ПВХ является дегидрохлорирование, которое протекает по реакции:



Реакция имеет радикальный характер:



Обращает на себя внимание тот факт, что порядок реакции I стадии термической деструкции материала, рассчитанные по методу Райха-Фуосса, принимает значения в пределах 3-5, что свидетельствует о протекании нескольких параллельных процессов.

Во всех случаях, ПВХ пленки, полученные при времени вальцевания 2 мин, обладают более высоким значение энергии активации, чем для аналогичных композитов, полученных при большем времени: 5 и 10 мин. Энергия активации реакции деструкции для поливинилхлоридных композитных пленок, модифицированных пектином, в 1,5-2,5 раза ниже на первой стадии, чем значение  $E_{\text{акт}}$  для ненаполненного ПВХ.

Термомеханическое поведение образцов ПВХ пленок, наполненных бентонитом с различным временем вальцевания представлена на рисунке 3.22. Важно отметить, что по мере увеличения времени вальцевания вид кривых ТМА приближается к зависимости, характерной для ненаполненных образцов ПВХ. При этом наблюдается сужение области температур, при которых полимерная композиция находится в высокоэластическом состоянии.

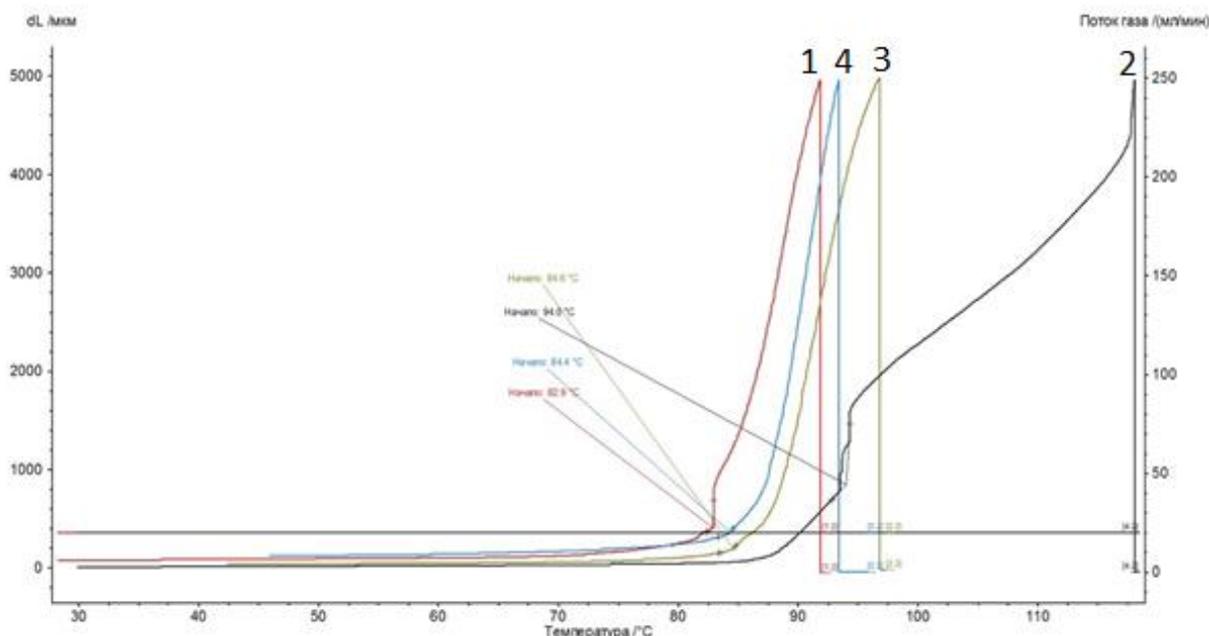


Рисунок 3.22 – Зависимость относительной деформации от температуры нагрева для ПВХ пленок, содержащих 5 мас.% бентонита при различном времени вальцевания: 1 – ПВХ без наполнения, 2 – ПВХ-Б5 время вальцевания 2 мин, 3 – ПВХ-Б5 время вальцевания 5 мин, 4 – ПВХ-Б5 время вальцевания 10 мин

Время вальцевания 2 минуты, приводит к получению менее однородной внутренней структуры материала, по сравнению с ПВХ композитами, полученными при времени вальцевания 5 и 10 мин. Об этом также свидетельствуют и прочностные характеристики ПВХ композитов, полученных при различном времени вальцевания, описанные ранее. Это можно объяснить, принимая во внимание широкий спектр взаимодействий поливинилхлоридной матрицы с частицами наполнителя – бентонита. Так, адсорбция полимерных цепей на поверхности наполнителя приводит к их иммобилизации и уменьшению сегментальной подвижности, для реализации которой потребуется большее тепловое воздействие, чем для не адсорбированных молекул. Поэтому, чем выше набор таких различающихся по энергии взаимодействий полимера с наполнителем, тем в большем диапазоне температур будет происходить расстекловывание полимера. С

другой стороны, повышение времени вальцевания приводит упрочнению структуры, что прежде всего связано с процессами сшивки.

На рисунке 3.23 представлены микрофотографии пленок на основе ПВХ и бентонита с концентрацией 1 и 5 мас.% при времени вальцевания 2 минуты. Как видно из фотографий поверхности образца, содержащего 1 мас.% наполнителя имеет более дефектную поверхность, следовательно, большие внутренние напряжения.

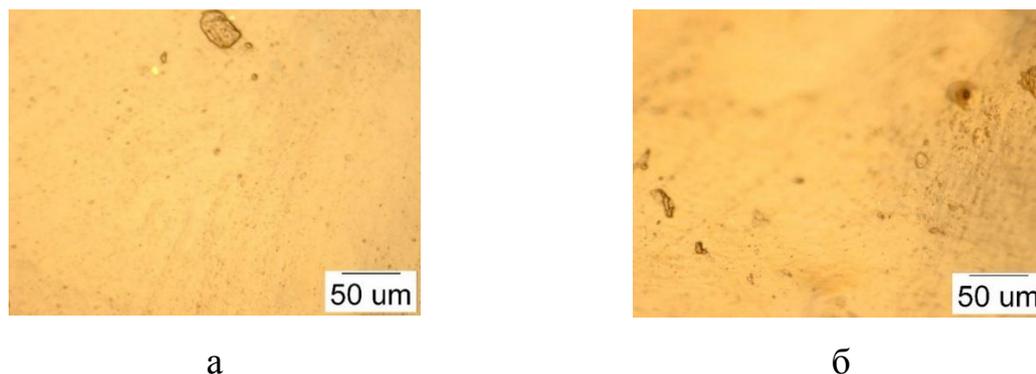


Рисунок 3.23 – Микрофотографии ПВХ композитов при времени вальцевания 2 мин с содержанием бентонита, мас. %: а – 1; б – 5

По мере возрастания однородности ПВХ композиции при увеличении времени вальцевания вид кривых ТМА становится менее осложненным дополнительными перегибами в области высокоэластического состояния или скачками при переходе из стеклообразного в высокоэластическое.

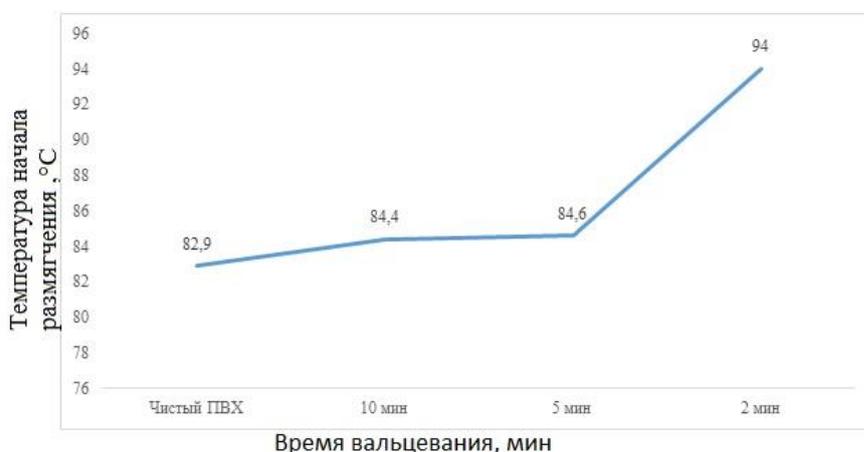


Рисунок 3.24 - Зависимость температуры стеклования композитов на основе ПВХ, содержащих 5 мас.% бентонита, от времени вальцевания

На рисунке 3.24 представлена зависимость температуры стеклования,  $T_g$ , ПВХ полимерных пленок, содержащих 5 мас.% бентонита, от времени вальцевания. Образцы композитных ПВХ, приготовленные при времени вальцевания более 2 мин, характеризуются близкими значениями температур стеклования к  $T_g$  чистого ПВХ, что позволяет сделать вывод о том, что время вальцевания 2 мин недостаточно для получения однородной структуры композита, тогда как любое большее время смешения оказывается достаточным [178].

## **3.2 ИЗУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПВХ ПЛЕНОК ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

### **3.2.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

При изучении ПВХ композитов, наполненных минеральным наполнителем (рисунок 3.25), наибольший интерес вызывают области  $3100\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ ,  $1800\text{--}500\text{ см}^{-1}$  [13, 14]. В области  $3100\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ , в целом, наблюдается увеличение интенсивности характеристических пиков, связанных с функциональными группами полимерной композиции:  $2966\text{ см}^{-1}$ ,  $2914\text{ см}^{-1}$ ,  $2850\text{ см}^{-1}$ . Пик в области  $2966\text{ см}^{-1}$  соответствует ассиметричному колебанию алифатических  $\text{CH}_3$ ,  $2019\text{ см}^{-1}$  – валентным колебаниям C-H,  $1435$  и  $1427\text{ см}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям C-H,  $1331$  и  $1225\text{ см}^{-1}$  – к деформационным колебаниям C-H в  $\text{CHCl}$ ,  $692$ ,  $637$  и  $616\text{ см}^{-1}$  – к валентным колебаниям C-Cl, а  $2850\text{ см}^{-1}$  – валентным симметричным колебаниям алифатических  $\text{CH}_3$  групп.

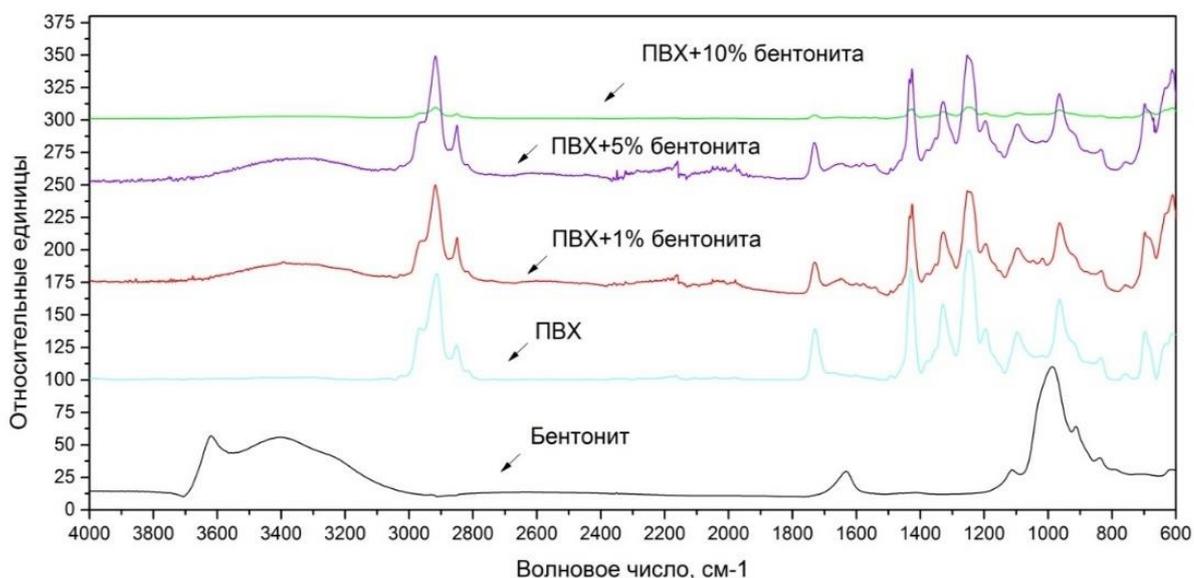


Рисунок 3.25 – ИК-спектры полимерных композитов ПВХ, наполненных бентонитом с различной концентрацией

Как видно из рисунка 3.25, в полимерных композитах ПВХ/бентонит присутствуют характерные полосы бентонита. Так, на частоте  $1020\text{ см}^{-1}$  в спектре композита проявляются колебания группы Si-O и растет интенсивность колебаний группы –OH.

В спектре композита ПВХ/пектин (рисунок 3.26 и приложение Б) присутствуют полосы поглощения, характерные для пектина:  $\text{см}^{-1}$ : (3226-3443) —  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ; 2919 —  $\nu(\text{CH})$ ; 2846 —  $\nu(\text{CH})$ ; 1742 —  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1435 —  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ; 1374 —  $\delta_{\text{s}}(\text{CH})$ ; 1305 —  $\delta(\text{CH})$ ; 1146 —  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ; 1103 —  $\nu(\text{C}-\text{OH})_{\text{с}}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{O})$ ; 1021 —  $\nu(\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{O})$ ; 782,721,667,619 — колебания пиранозных колец [7, 44]. Кроме того, на ИК спектрах композитов ПВХ/пектин видно, что в исследуемых образцах с ростом концентрации пектина увеличивается количество адсорбированной воды (рост интенсивности полосы поглощения на частоте  $3320\text{ см}^{-1}$ ).

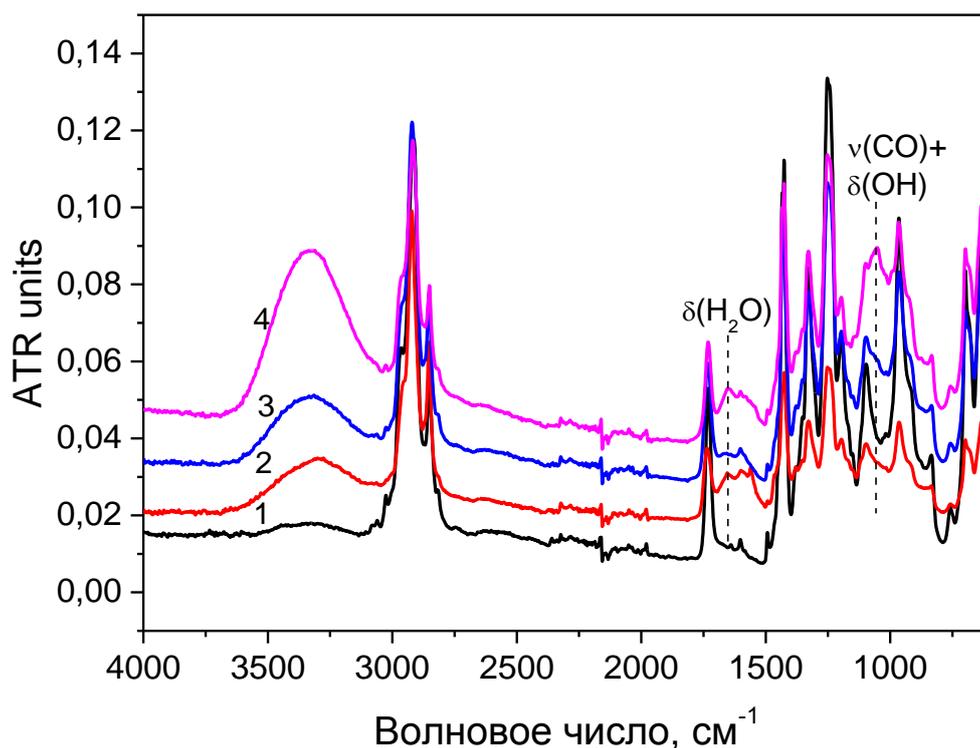


Рисунок 3.26 – ИК-спектры полимерных композитов на основе ПВХ наполненных пектином, мас. %: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15

Для ПВХ, согласно данным источников [44] и [45] и [46], характерны колебания,  $\text{см}^{-1}$ : 2970 —  $\nu(\text{CH})$ ; 2930 —  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ; 2912, 2850 —  $\nu(\text{CH}_2)$ ; 1330, 1165, 1118, 1098 —  $\nu(\text{C-C})$ ; 2816, 1434 —  $\delta(\text{CH}_2)$ ; 1338, 1254, 1197 —  $\delta(\text{CH})$ ; 1379, 1254, 1203, 970, 957, 833 —  $\gamma(\text{CH}_2)$ ; 834, 694, 680, 636, 615 —  $\nu(\text{C-Cl})$ .

По мере увеличения содержания пектина в составе композиции также заметны уменьшения интенсивностей пиков на волновых числах: 1731, 1430, 1329, 1247, 1195, 1098, 964, 636  $\text{см}^{-1}$ , причем они не превышают интенсивности спектра ПВХ, что возможно свидетельствует о перекрывании полос ПВХ и пектина в спектре в связи с распределением пектина по объему пленки.

В ходе работы были изучены, методами упругого светорассеяния и фотолюминесценции, полимерные ПВХ пленки, наполненные крахмалом и пектином в диапазоне длин волн от 300 до 700 нм. На рисунке 3.27 и рисунке

3.28 представлены синхронные спектры возбуждения фотофлуоресценции ПВХ пленок с добавлением различных количеств крахмала и пектина, соответственно, регистрируемые со сдвигами длин волн эмиссии относительно возбуждения.

Из представленных рисунков видно, что для всех исследованных образцов ПВХ пленок с увеличением содержания в них биоразлагаемых добавок ( $C_{BD}$ ) от 1 до 10 мас.% наблюдалось существенное (в 3–4 раза) монотонное уменьшение интенсивности упругого светорассеяния ( $I_{EL}$ ) в диапазоне длин волн от 300 до 700 нм. При этом наибольшая  $I_{EL}$  у всех исследуемых образцов наблюдалась при 350, 370, 475 и 505–520 нм. Причем, при концентрации биодобавок более 5 мас.% соотношение  $I_{EL}$ , регистрируемых в областях длин волн 345–375 и 500–525 нм ( $I_{EL,350} / I_{EL,510}$ ), для пектина было значимо большим, чем для крахмала. Это позволило проводить с помощью спектров упругого светорассеяния не только количественный, но и качественный анализ состава исследуемых образцов композитных ПВХ пленок.

Интенсивность синхронных спектров фотофлуоресценции ( $I_{PF}$ ) всех исследуемых полимерных композиционных образцов, регистрируемых в диапазоне длин волн возбуждения от 230 до 700 нм, была значительно меньше их интенсивности исходных спектров. Следует заметить, что  $I_{PF}$  образцов полимерных ПВХ пленок уменьшалась с увеличением  $Dwl$  немонотонно.

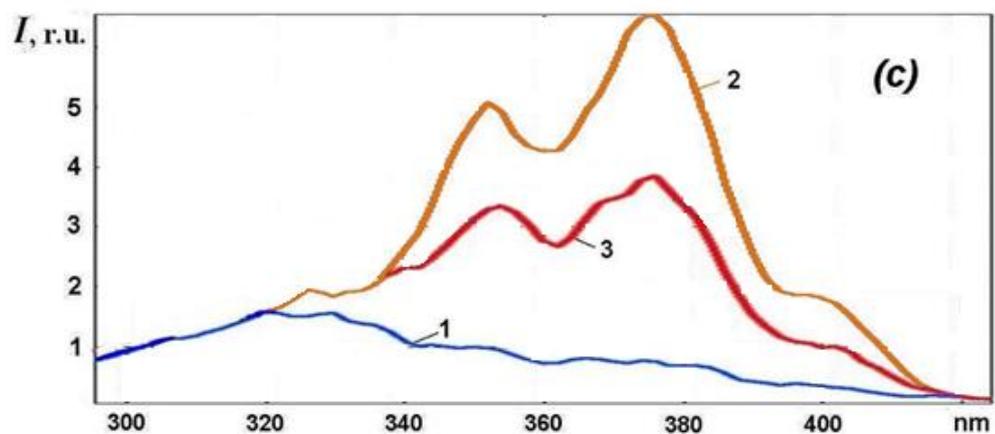
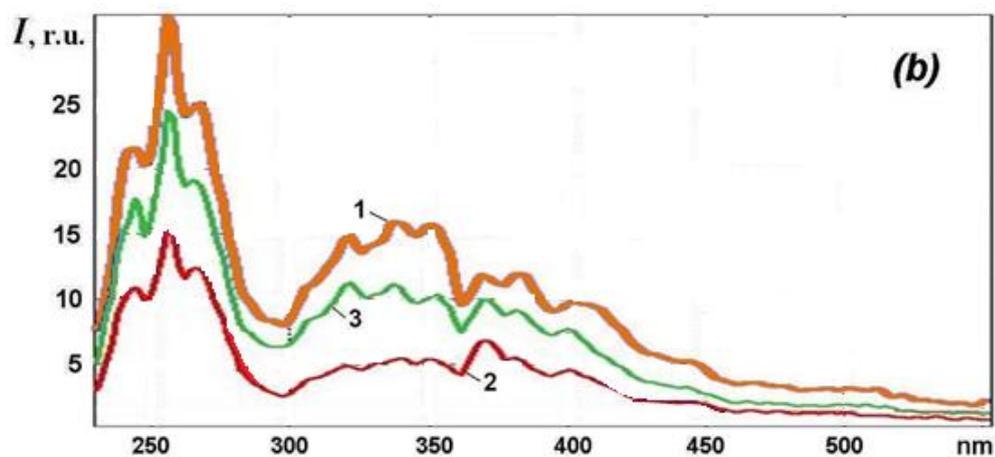
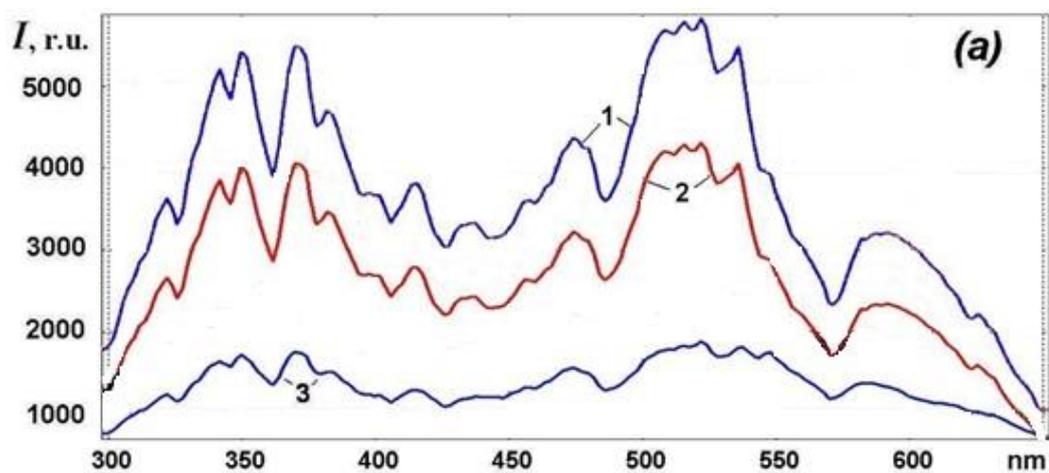


Рисунок 3.27 – Синхронные спектры возбуждения фотофлуоресценции ПВХ пленок с добавлением разных количеств крахмала, регистрируемые со сдвигами длин волн эмиссии относительно возбуждения ( $D_{wl}$ ): 0 (a), 40 (b) и 60 (c) нм: 1 – ПВХ-К1, 2 – ПВХ-К5, 3 – ПВХ-К10

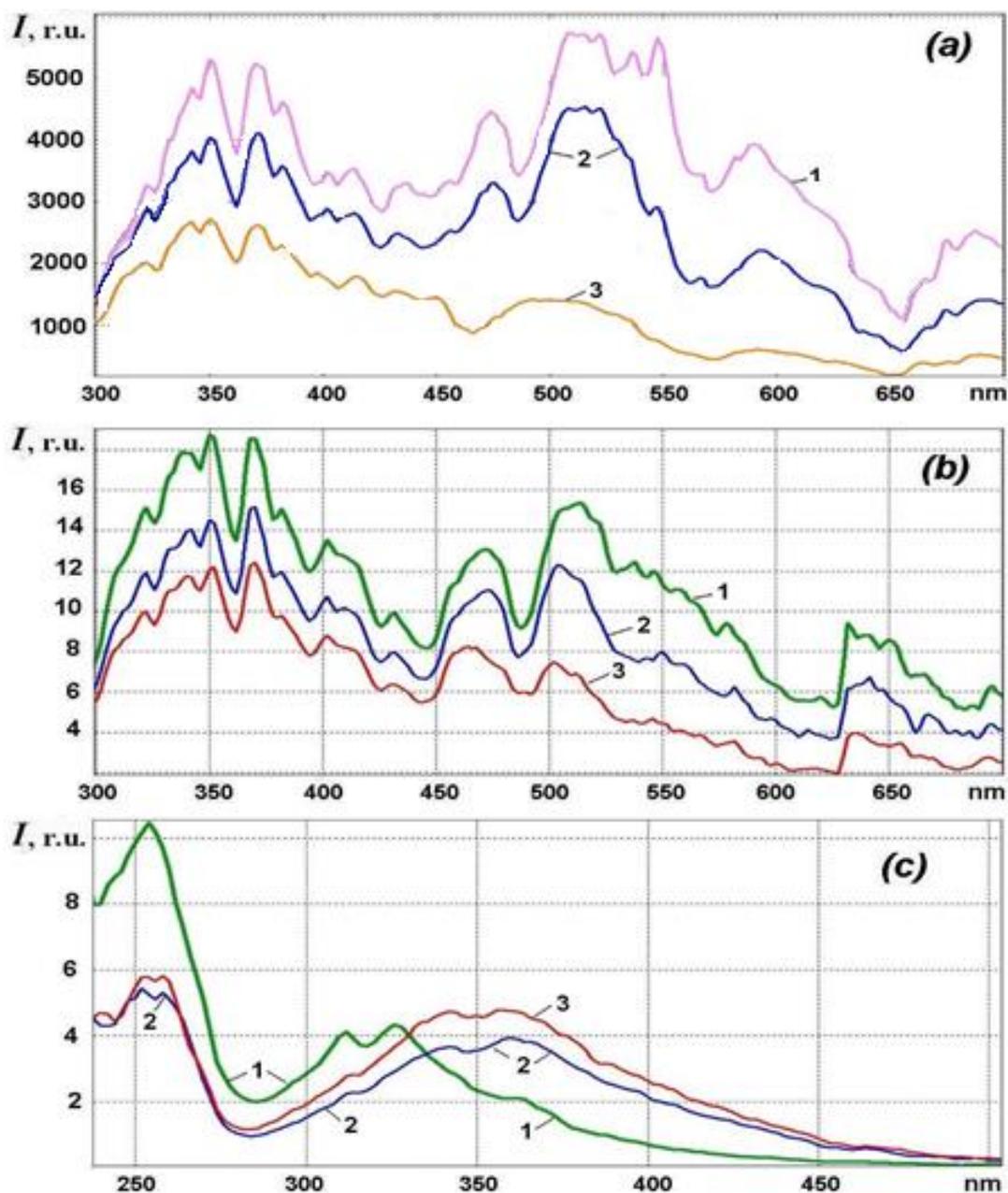


Рисунок 3.28 – Синхронные спектры возбуждения фотофлуоресценции ПВХ пленок с добавлением разных количеств пектина, регистрируемые с  $D_{wl} = 0$  (а), 30 (b) и 85 (c) нм: 1 – ПВХ-П1, 2 – ПВХ-П5, 3 – ПВХ-П10

Синхронные спектры возбуждения фотофлуоресценции образцов ПВХ пленок с пектином, регистрируемые с  $D_{wl} = 85$  нм, демонстрировали пики при 255 и 310–365 нм. Причем, интенсивность более коротковолнового пика сначала, с увеличением доли пектина до 5 мас.% уменьшалась примерно в 2 раза; после чего, при увеличении  $C_{BD}$  от 5 до 10 мас.% изменялась мало. В то время как более длинноволновый из указанных пиков сначала, с увеличением

$C_{BD}$  от 1 до 5 мас.% сдвигался из области 310–330 нм в область 340–365 нм; после чего, при увеличении  $C_{BD}$  от 5 до 10 мас.% незначительно увеличивал свою интенсивность.

### **3.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК**

#### **3.3.1 ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК**

##### **3.3.1.1 ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ**

ПВХ обладает низкой термостабильностью, которая достаточно сильно осложняет его переработку, поскольку деструкция полимеров и композитов приводит к резкому падению их физико-механических характеристик.

Методы оценки термостабильности пластифицированных и жестких пленок ПВХ различны. Для пластифицированных ПВХ образцов используют статическую термостабильность, величину индукционного периода выделения хлористого водорода при температурах, соответствующих температурам переработки (ГОСТ 14041-91), что не дает достоверной информации по оценке поведения жестких ПВХ-композиций. В случае жестких ПВХ и композиций на его основе для адекватной оценки поведения материала используют динамическую термостабильность. В представленной работе тестирование термической стабильности полимерных пленок на основе ПВХ с наполнителями: бентонитом, пектином и крахмалом проводили по методике, описанной в п. 2.4.2.4.

На рисунке 3.29 представлены образцы полимерных композиционных пленок после проведения исследований.



Рисунок 3.29 – Образцы полимерных композиций после теста на термическую стабильность

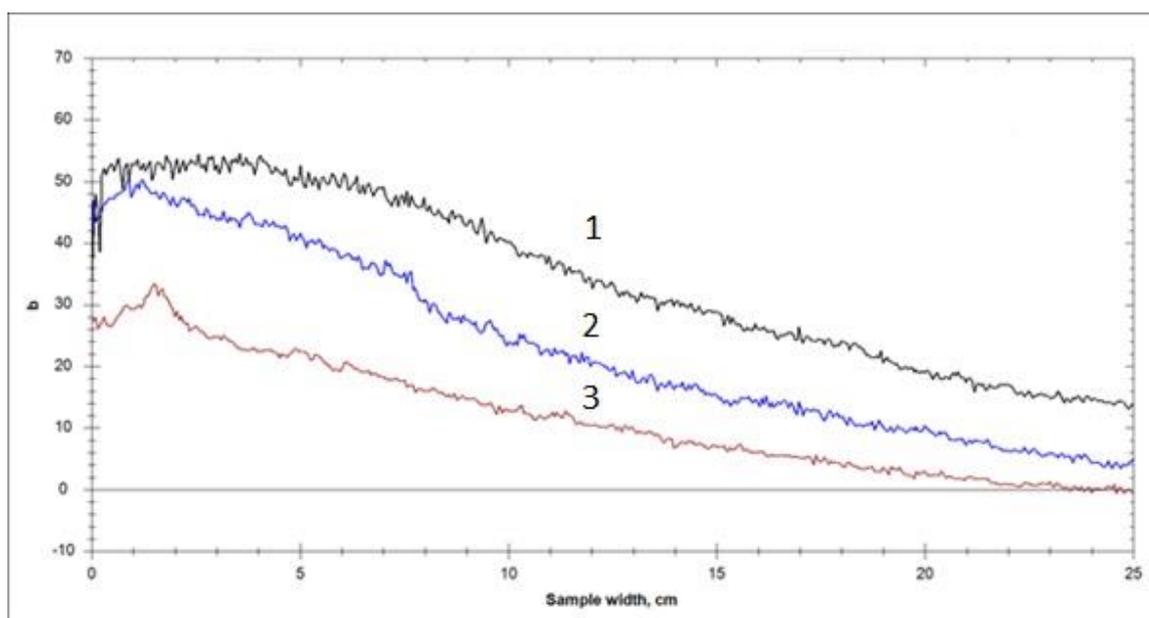


Рисунок 3.30 – График изменения индекса пожелтения ПВХ полимерных композитов с различной концентрацией бентонита, мас. %: 1 – 10, 2 – 5, 3 –

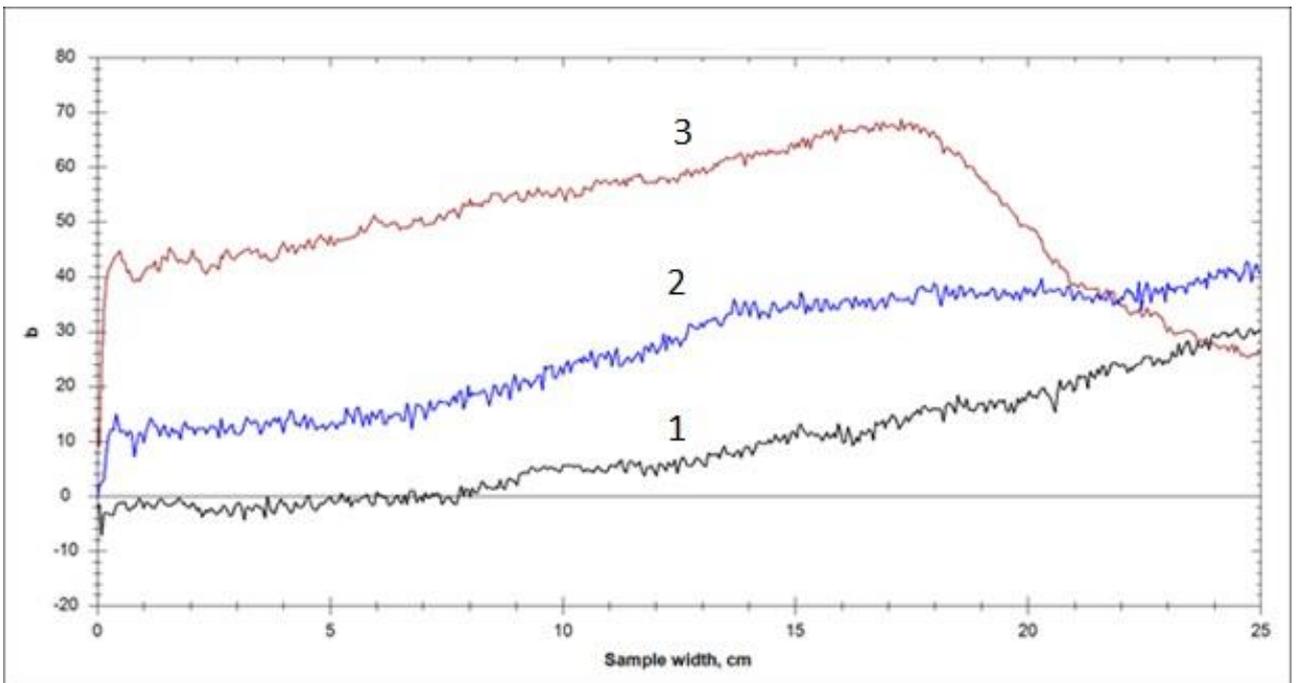


Рисунок 3.31 – График изменения индекса пожелтения ПВХ полимерных композитов с различной концентрацией пектина, мас. %: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1,

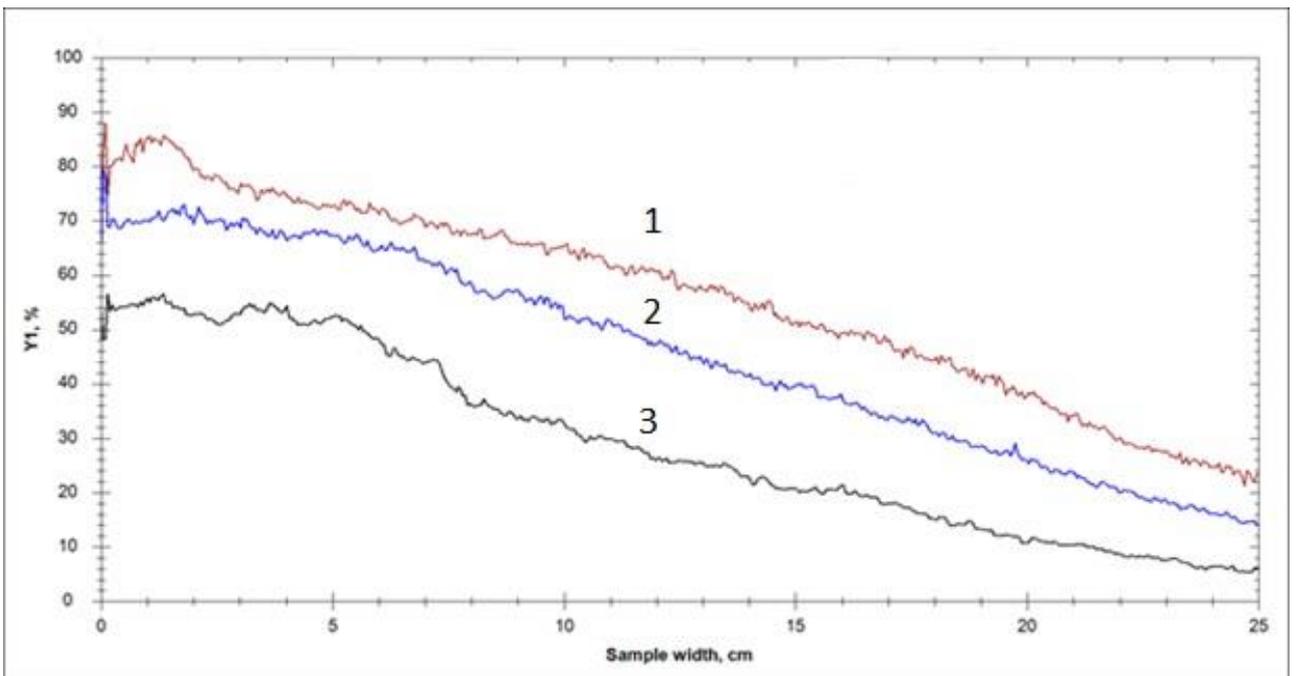


Рисунок 3.32 – График изменения индекса пожелтения ПВХ полимерных композитов с различной концентрацией крахмала, мас. %: 1 – 10, 2 – 5, 3 – 1

По результатам термического теста можно сделать заключение, что пектин разлагается в ходе прогрева ПВХ-пленки до 210°C, что может стать помехой при изготовлении изделий, наполненных данным наполнителем.

### 3.3.1.2 ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПВХ КОМПОЗИТОВ

Термостойкость полученных ПВХ материалов, т.е. способность сохранять состав и строение при повышенной температуре, изучали с помощью методов ДСК и ТГА, в динамическом режиме.

Критериями термостойкости являлась температура начального разложения образца, соответствующая потере массы 1%, а так же потере 10 % и 50% массы, конечная температура разложения, при которой происходит полное разложение образца, а также эффективная энергия активации термодеструкции.

Первая стадия термической деструкции полимерных композитов на основе ПВХ, в общем случае, происходит более постепенно, чем для ненаполненного ПВХ, что видно, из рисунка 3.33 и 3.34. Кривая первой стадии термоокислительной деструкции образцов ненаполненного ПВХ имеет перелом при температуре 285°C, что свидетельствует о нескольких деструкционных, деполимеризационных и сшивающих процессах, протекающих одновременно. Однако, разделить эти процессы практически невозможно, поэтому для ПВХ пленок кинетические показатели первой стадии рассчитаны с учетом этих процессов, протекающих одновременно. Об этом свидетельствует, как указывалось ранее, и значения порядков реакции первой стадии деструкции полученных пленок.

Термодеструкция, представляющая собой, прежде всего, реакцию дегидрохлорирования, до температуры 277°C, имеет теоретически порядок реакции, равный 1,5, и описывается уравнением:

$$[\text{HCl}]^{-1/2} = [\text{HCl}]_0^{-1/2} + 1/2kt,$$

где  $[\text{HCl}]$  – количество хлороводорода, оставшееся в деструктируемом полимере,  $[\text{HCl}]_0$  – исходное количество хлороводорода в полимере,  $k$  – константа скорости реакции,  $t$  – время.

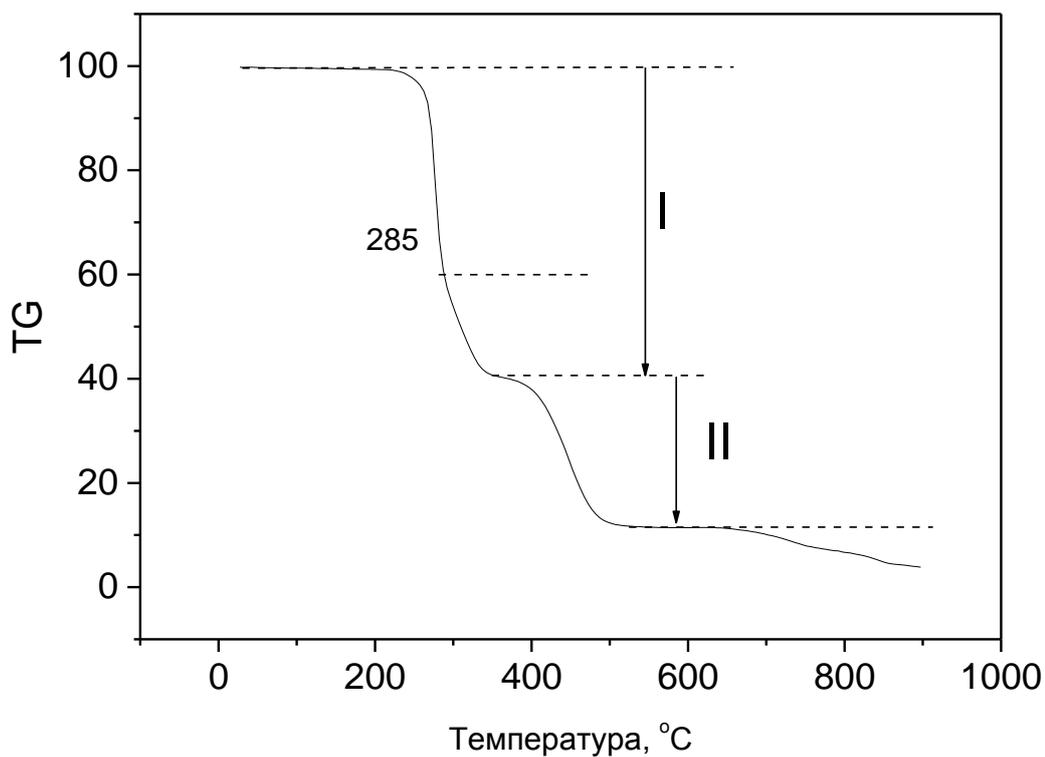


Рисунок 3.33 – Термогравиметрическая кривая ПВХ пленки

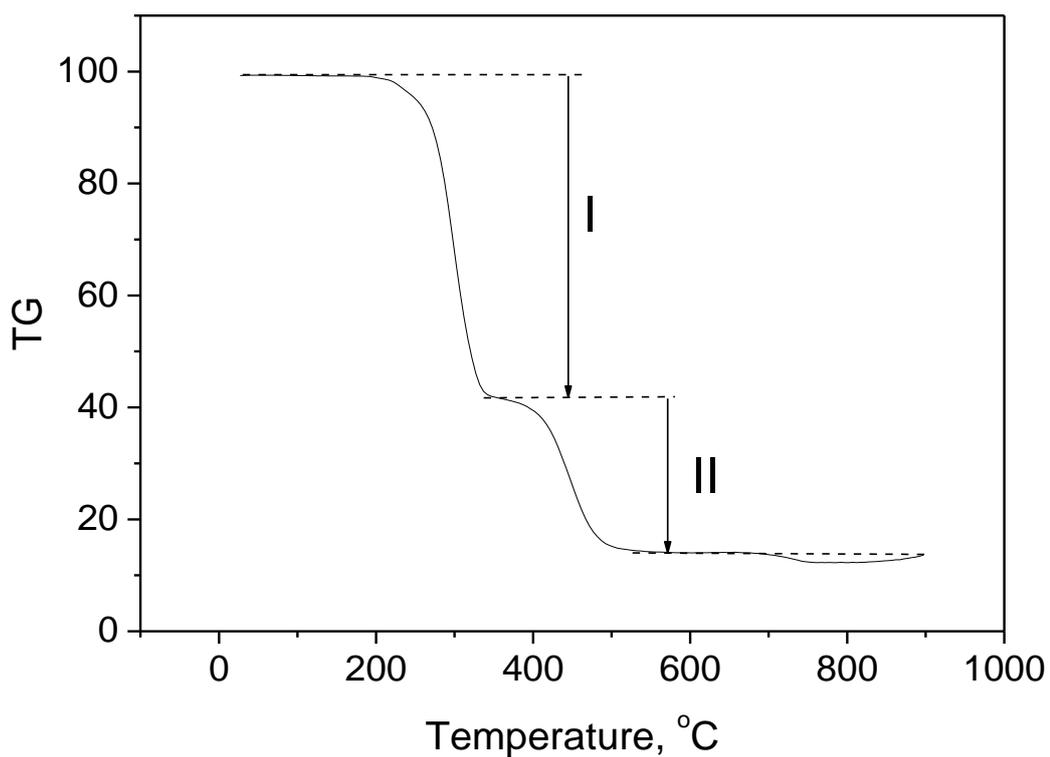
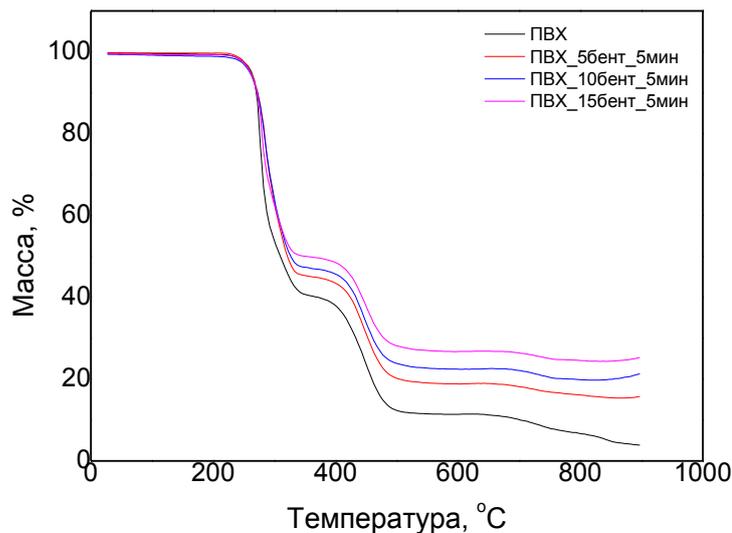
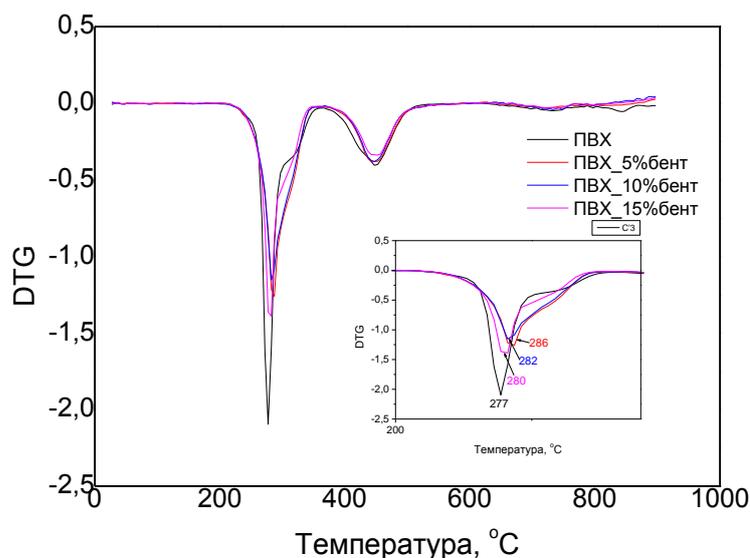


Рисунок 3.34 – Термогравиметрическая кривая полимерного композита на основе ПВХ и 5 мас.% пектина при времени вальцевания 2 мин

На рис.3.35 представлены термогравиметрические кривые композита на основе ПВХ и бентонита различной концентрации. Как видно из рис. 3.35, увеличение доли бентонита в составе ПВХ пленок приводит к сдвигу температуры активной деструкции в более высокотемпературную область, от 277 °С для ненаполненного ПВХ до 286°С, для композитной ПВХ пленки, содержащей 15 мас.%.



а



б

Рисунок 3.35 – Термогравиметрические кривые ПВХ пленок, наполненные бентонитом различной концентрации при времени вальцевания 2 мин

Чаще всего, при конструировании полимерных изделий используются технические характеристики, которые описывают степень разрушения материала при воздействии температуры. Для унификации этого описания, чаще всего, используют температуры, соответствующие 10, 50 и 90 %-ной потере массы материала,  $T_{10}$ ,  $T_{50}$  и  $T_{90}$ , соответственно. Значения температур потери массы композитных ПВХ пленок с наполнителями бентонитом, крахмалом и пектином при различном времени вальцевания и доли наполнителя представлены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значение температуры потери массы полимерных ПВХ пленок

Образец	Время вальцевания, мин	Значение температуры потери массы (°C)		
		10%	50%	90%
ПВХ	2	267,0	309,5	704,4
ПВХ/бентонит 5%	2	273,1	321,3	*Остается 16,7%
	5	272,1	321,3	
	10	272,1	321,0	
ПВХ/бентонит 10%	2	271,5	325,1	*Остается 21,4%
	5	271,9	326,5	
	10	272,8	327,6	
ПВХ/бентонит 15%	2	271,7	373,2	*Остается 26,5%
	5	271,2	353,0	
	10	270,2	337,8	
ПВХ/пектин 5%	2	271,5	320,2	* Остается 12,2%
	5	273,5	321,3	735,7
ПВХ/пектин 10%	2	274,8	323,5	* Остается 10,5%
	5	270,3	326,5	821,9
ПВХ/пектин 15%	2	259,4	323,5	733,2
ПВХ/крахмал 1%	-	279,5	320,7	779,1
ПВХ/крахмал 5%	-	278,1	322,9	708,6
ПВХ/крахмал 10%	-	278,1	325,1	714,5

Как видно из Табл. 3.4 введение наполнителей, кроме пектина, незначительно повышает температуру потери 10% и 50 % массы полученных композитов.

### 3.3.1.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДОМ ДСК

На рисунках 3.36 и 3.37 представлены кривые ДСК полимерных композитов на основе ПВХ и бентонита/ПВХ и пектина с концентрацией наполнителя 10 мас.%. Из рис. 3.36 видно, что введение наполнителя - бентонита не оказывает существенного влияния на температуру стеклования образца поливинилхлоридной композиционной пленки, что может быть связано с его неорганической природой, и как следствие, незначительным влиянием на фазовые характеристики полимерного материала.

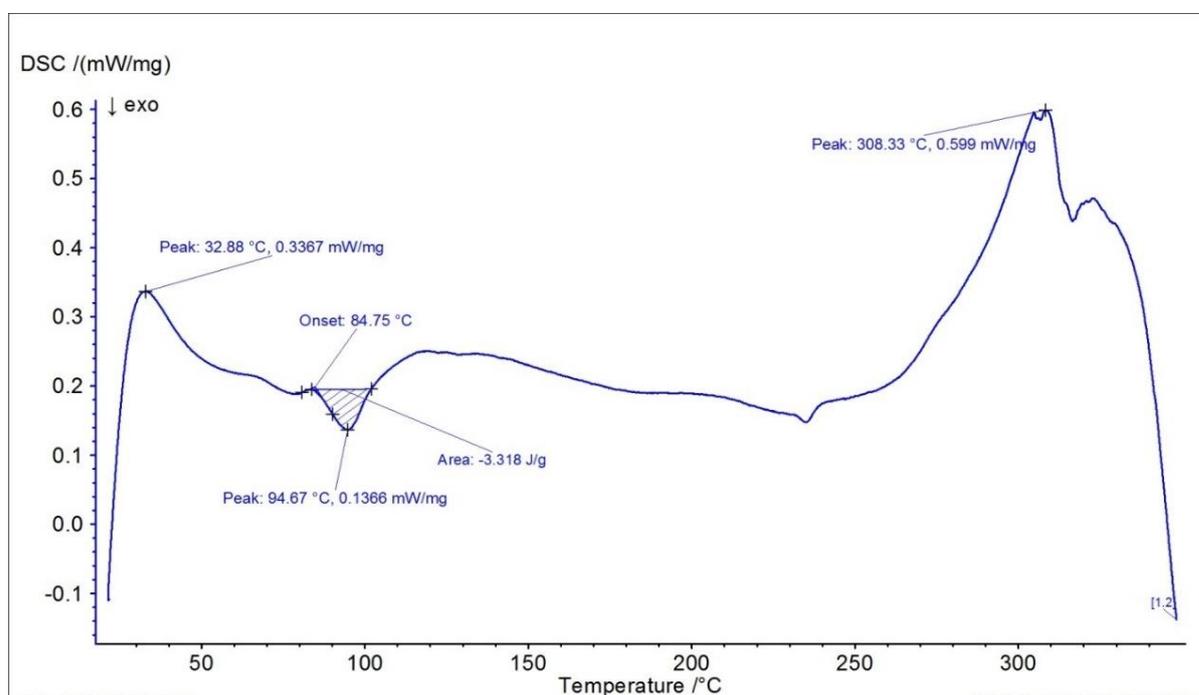


Рисунок 3.36 – Термограмма образца с 10% бентонита

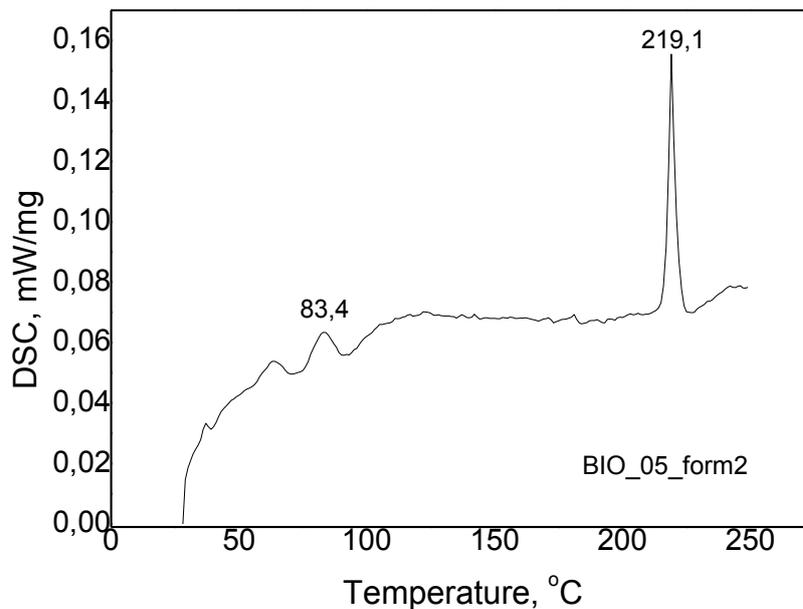


Рисунок 3.37 – Термограмма образца с 10% бентонита

### 3.3.3.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПВХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ТМА анализ полимерных композитов дает ценную информацию об их термическом поведении, которое, в свою очередь, определяет режим переработки пластика в изделие и область рабочих температур, в которой функционирование изделия будет эффективным. Величина деформации, определяемая в ТМА эксперименте, при изучении полимеров и композитов на их основе, хотя и показательна, но является мало информативной, поскольку представляет собой сложную суперпозицию различных явлений, таких как, деформируемости под действием внешней приложенной силы или вызванной конформационными перестройками, теплового расширения материала.

На рисунке 3.38 представлены термомеханические кривые зависимости растяжения ПВХ пленок в зависимости содержания наполнителя – бентонита в диапазоне температур от 25 до 120°C. «Классический» вид имеют только кривые, полученные на образцах ПВХ пленок, содержащих 5 и 10 мас.%

бентонита и приготовленных смешением полимера с наполнителем в течение 10 мин. Для него характерны три типичные области скорости изменения деформации: медленный рост деформации полимерного материала в области ниже температуры стеклования ( $T_g$ ), переходная зона и участок быстрого деформирования при температурах выше  $T_g$ . Для ненаполненного ПВХ и композита, содержащего 15 мас.% бентонита, идентичным остается только первоначальный участок ТМА кривых. При переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние изменяется скорость изменения деформации в области высокоэластического состояния, что, прежде всего, связано со сложными процессами, протекающими в полимерном образце при нагревании.

Различие в термическом поведении образцов ПВХ пленок, содержащих бентонит до 15 мас.%, исследовали по величине температуры начала размягчения –  $T_s$ , которая фактически соответствует температуре стеклования –  $T_g$ . Как видно из рисунка 3.38 введение наполнителя – бентонита оказывает существенное влияние на деформируемость образцов ПВХ композитов в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

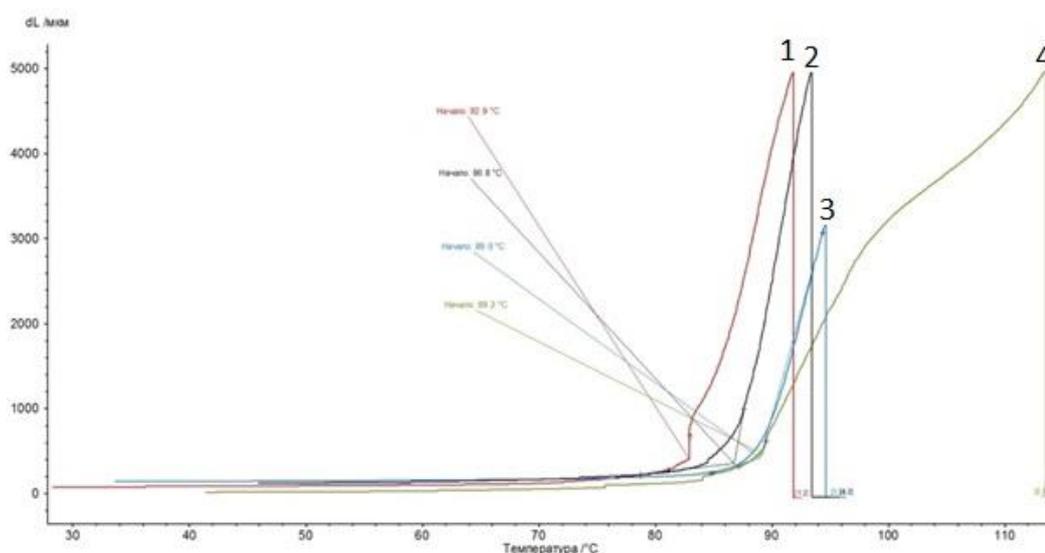


Рисунок 3.38 – Зависимость растяжения образцов от количества бентонита в составе ПВХ композиции, мас. %: 1 – ПВХ без наполнителя, 2 – ПВХ-Б 5%, ПВХ-Б10%, ПВХ-Б15%

На рисунке 3.39 представлена зависимость температуры начала размягчения,  $T_s$ , от концентрации наполнителя в составе ПВХ композитных пленок. Из графика видно, что увеличение содержания бентонита в составе композиции приводит к повышению  $T_s$ , что связано, прежде всего, с взаимодействием частиц бентонита с полимерной матрицей, приводящего к понижению подвижности отдельных сегментов макромолекулярных цепей ПВХ, и как следствие, к сдвигу температуры размягчения в более высокотемпературную область.

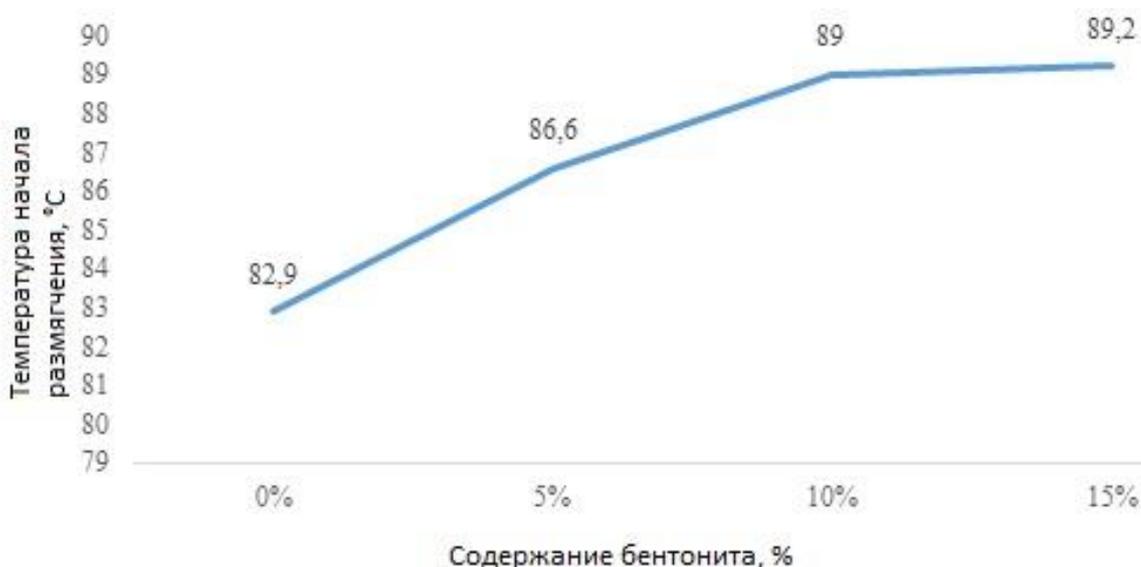


Рисунок 3.39 – Зависимость температуры начала размягчения от концентрации бентонита в ПВХ композициях

С целью проверки стабильности полученных композитных пленок ПВХ, были изучены ИК-Фурье-спектры образцов до и после термомеханических исследований. В ходе термомеханического анализа полимерные образцы испытывали термическую нагрузку, близкую к той, которой подвергается материал при его переработке в изделие, например, методом каландрования. ИК-спектров ПВХ пленок до и после проведения термомеханического анализа представлены на рисунке 3.40.

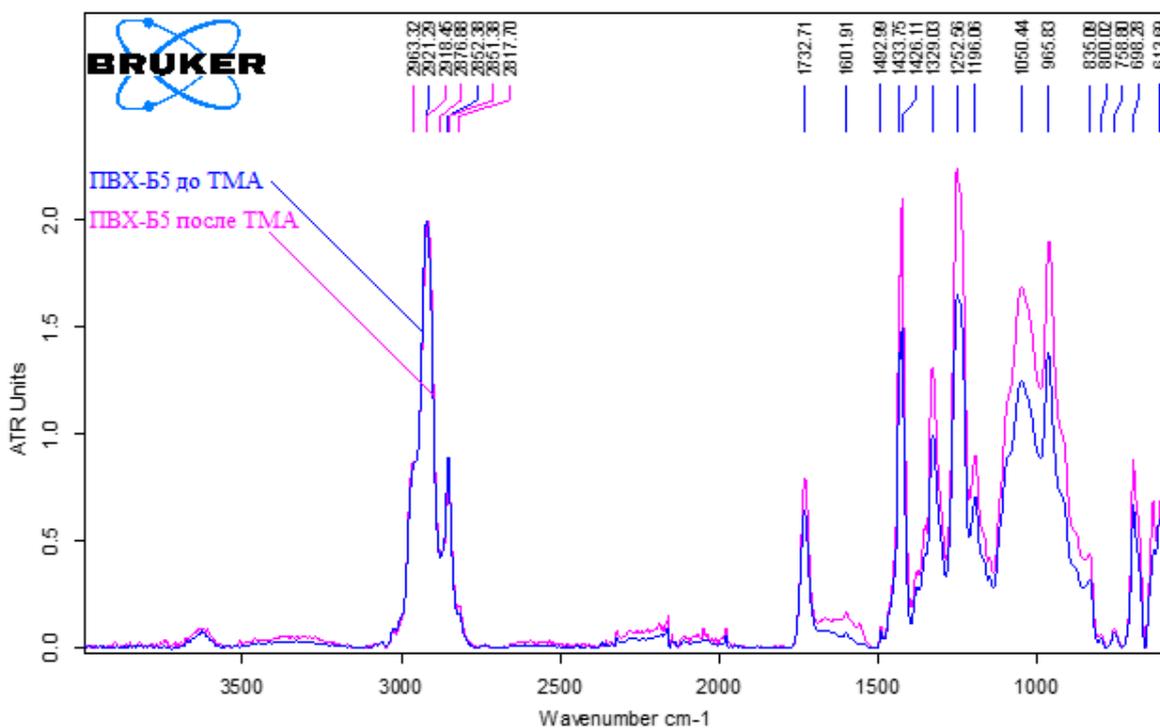


Рисунок 3.40 – ИК спектры полимерных композитов на основе ПВХ, наполненных бентонитом 5 мас.%, до и после термомеханических испытаний при времени вальцевания 10 мин

В результате проведенного термомеханического воздействия, произошло уменьшение содержания воды в рассматриваемом образце полимерного композита, что привело к общему увеличению интенсивности спектра в низкочастотной области при изменении соотношений пиков при  $635$  и  $612\text{ см}^{-1}$ , отвечающих за валентные колебания связи С-Cl.

Для последующей обработки ИК-Фурье-спектров была проведена коррекция базовой линии и нормирование относительно частот поглощения валентных колебаний групп С-Н. Результаты обработки представлены на рисунке 3.41.

ИК-спектры были получены с поверхности образца в одной и той же точке до и после приложения к нему механической и тепловой нагрузки. При изучении спектров видно, что происходит увеличение интенсивности поглощения в низкочастотной области спектра, вызванное перестройкой макромолекулярных цепочек ПВХ под действием нагрузки и выделением из

микроростов композита низкомолекулярных компонентов на его поверхность образца.

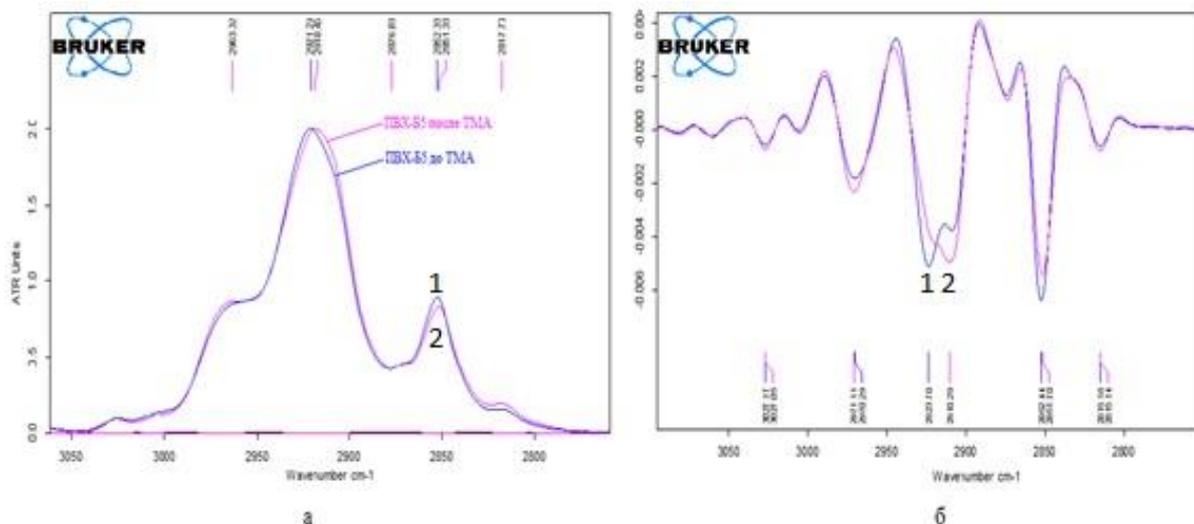


Рисунок 3.41 – Участок ИК-спектров  $2800-3050\text{ см}^{-1}$  (а) и его вторая производная (б)

Для более подробного анализа наличия конформационных перестроек ПВХ было проведено разделение пиков в области  $2000-3000\text{ см}^{-1}$ , ориентируясь на минимумы второй производной, как это представлено на рисунке 3.42. Разделение пиков проводилось с помощью программного обеспечения OPUS. Можно выделить 6 компонентов сложного перекрывающегося сигнала.

В таблице 3.5 представлены характеристики разделенных пиков для композита на основе ПВХ и 5 мас.% бентонита. Из таблицы видно, что происходит изменение интегральной интенсивности и частот поглощения для колебаний С-Н в метильных и метиленовых группах, что объясняется возможными конформационными перестройками цепей полимера после воздействия механической и термической нагрузки, сказывающихся на подвижности связей С-Н.

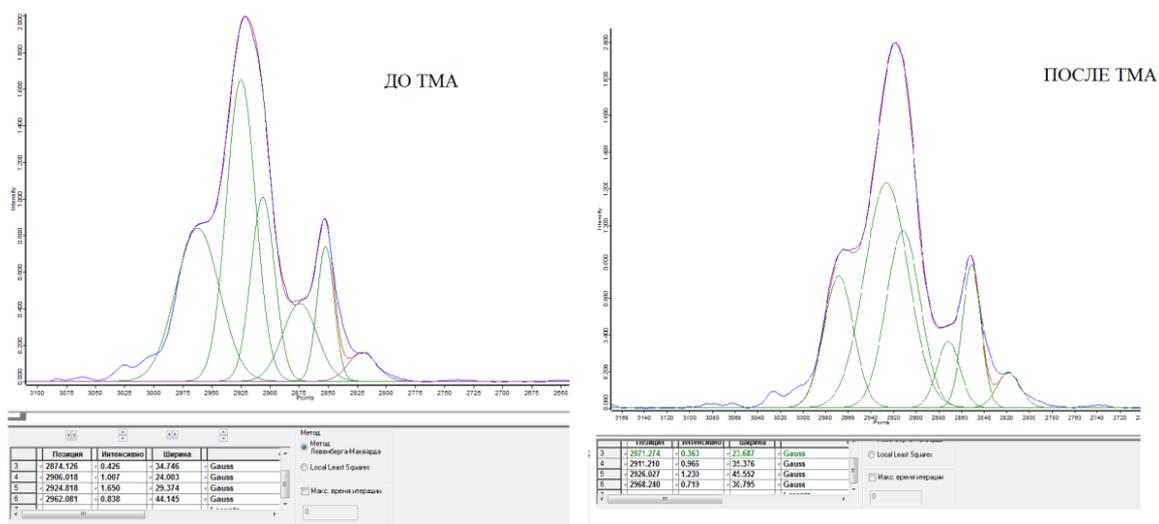


Рисунок 3.42 – Разделение пиков на участке ИК-спектров 2800-3050 см-1 до и после термомеханических испытаний

Таблица 3.5 – Характеристики пиков в ИК спектрах образца ПВХ, наполненного 5 мас.% бентонита, до и после термомеханического анализа (использован метод разделения пиков GAUSS).

Колебания связи	ПВХ-Б5 до ТМА				ПВХ-Б5 н после ТМА			
	Частота	Интенсивность	Ширина	Интеграл	Частота	Интенсивность	Ширина	Интеграл
	2820,41	0,16	28,70	4,78	2817,86	0,19	24,24	4,91
C-CH <sub>2</sub> sim	2851,97	0,74	17,29	13,57	2850,74	0,78	19,29	16,03
C-CH <sub>3</sub> sim	2874,13	0,43	34,75	15,76	2871,27	0,36	23,69	9,15
C-CH <sub>2</sub> as	2906,02	1,01	24,00	25,73	2911,21	0,97	35,38	36,39
C-CH <sub>2</sub> as	2924,82	1,65	29,37	51,60	2926,03	1,23	45,55	59,62
C-CH <sub>3</sub> as	2962,08	0,84	44,15	39,38	2968,24	0,72	30,80	23,58

Суммируя вышесказанное можно сказать, что термомеханический анализ полимерных композитов на основе ПВХ, содержащих от 5 до 15 мас.% бентонита, показал, что бентонит являясь активным наполнителем, взаимодействуя с полимерной матрицей, существенно сказывается на изменениях физико-механических и др. параметрах композита.

С введением бентонита, в процессе нагревания образец переходит сначала в высокоэластичное состояние, а потом уже в вязкотекучее, что не происходит при введении пектина в состав композита– это может быть

связанно с тем, что пектин и ПВХ образуют более прочную полимерную композицию.

### 3.4 ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЦЕПТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

#### 3.4.1 ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ, НАПОЛНЕННЫЕ БЕНТОНИТОМ

На рисунке 3.43 представлены зависимости прочности на прокол ПВХ наполненных бентонитом пленок с учетом времени вальцевания.

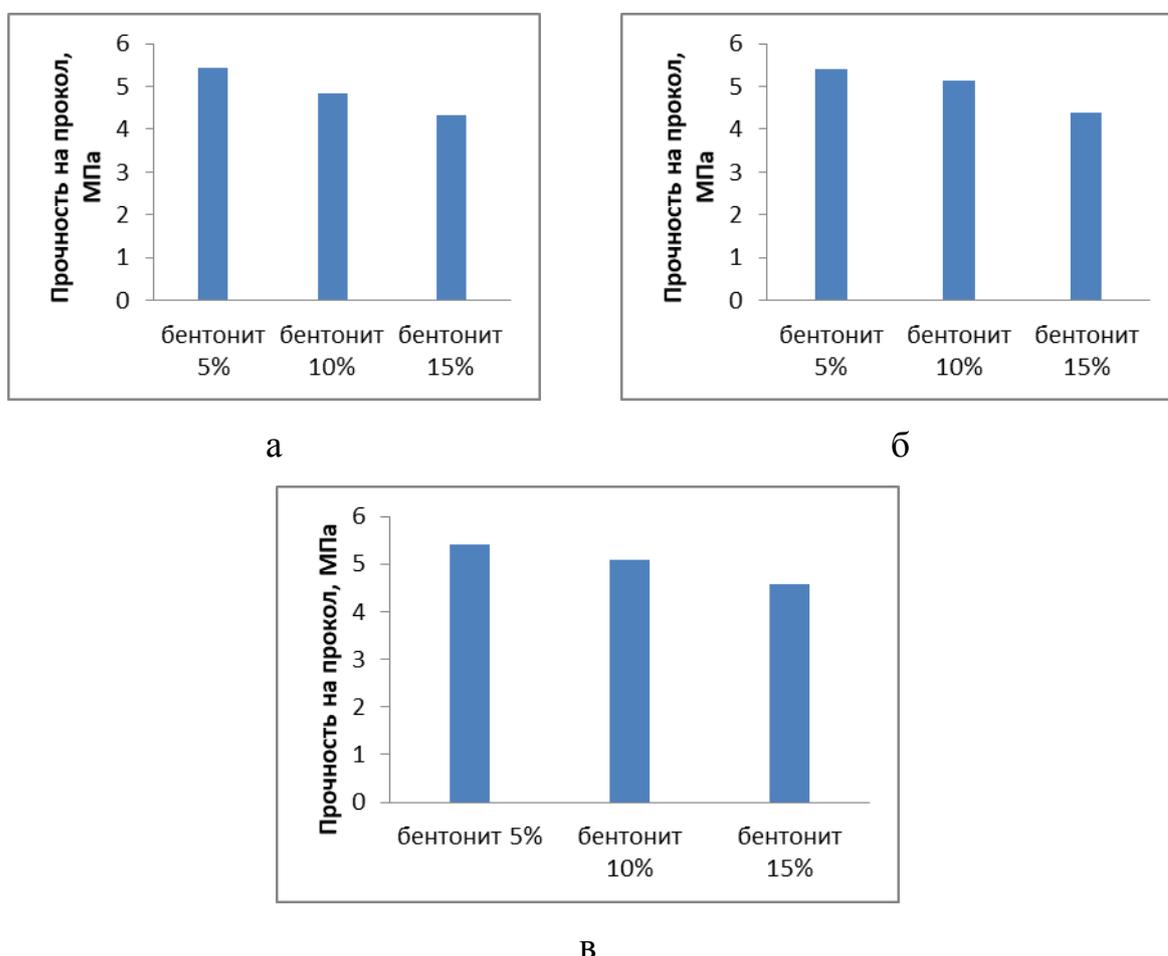


Рисунок 3.43 – Зависимость прочности на прокол ПВХ пленок от доли бентонита в составе композиции при различном времени вальцевания, мин: а – 2; б – 5; в – 10

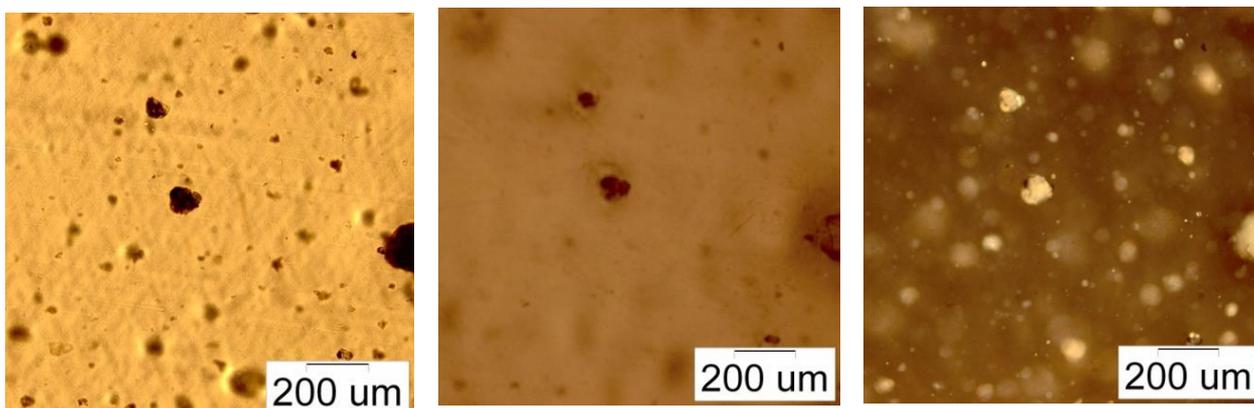
Зависимости прочности на прокол полимерных ПВХ пленок, наполненных бентонитом, описываются следующими экспоненциальными уравнениями:

- для времени вальцевания 2 мин:  $\sigma = 6,1e^{-0,1[B]}$ ;
- для времени вальцевания 5 мин:  $\sigma = 6,0e^{-0,1[B]}$ ;
- для времени вальцевания 10 мин:  $\sigma = 5,9e^{-0,1[B]}$ ,

где  $\sigma$  – прочность на прокол, МПа; [Б] – концентрация бентонита, мас.%

Из рисунка 3.43 видно, что увеличение концентрации минерал-содержащего наполнителя в составе ПВХ пленок приводит к уменьшению прочности на прокол: при обработке на вальцах в течении 2 минут при введении наполнителя в 2 раза больше (5 мас.% и 10 мас.%) прочность пленок уменьшилась на 4,5%; при обработке на вальцах в течении 5 минут при введении наполнителя в 2 раза больше (5 мас.% и 10 мас.%) прочность пленок уменьшилась на 5,7%; а при обработке на вальцах в течении 10 минут при введении наполнителя в 2 раза больше (5 мас.% и 10 мас.%) прочность пленок уменьшилась на 10%. Это может быть связано как с неоднородностью полученного материала, имеющего большие локальные напряжения при большом наполнении ПВХ пленок, так и с процессами термической деструкции полимерной матрицы ПВХ, о чем обсуждалось ранее.

Как видно, из фотографий, полученных на оптическом микроскопе, и представленных на рисунках 3.44 – 3.45, введение наполнителя – природного бентонита, приводит к получению менее однородной поверхности полимерных пленок.



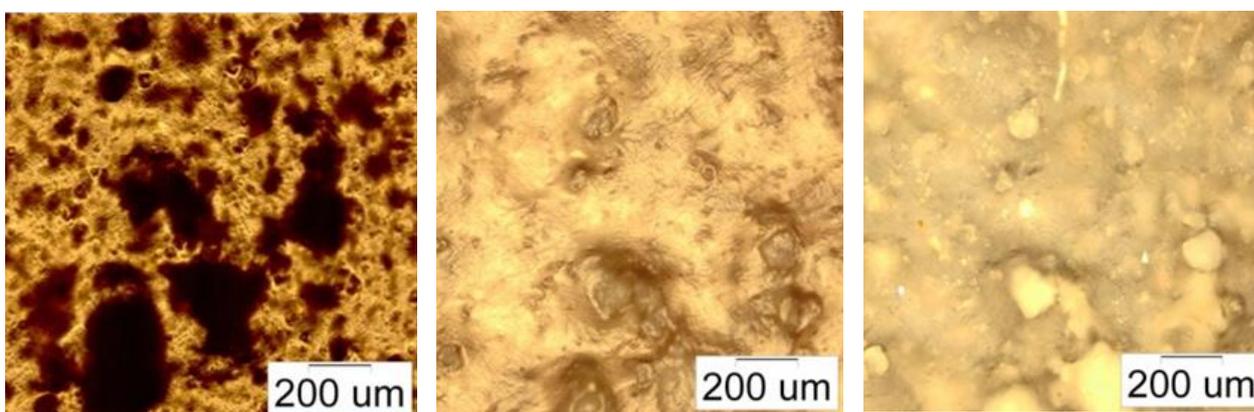
а

б

в

Рисунок 3.44 – Фотографии поверхности пленок ПВХ с бентонитом концентрацией 1 мас.%, полученные на: а) просвет; б) отражение; в) отражение с поляризатором

При этом увеличение доли наполнителя приводит к появлению более крупных агломератов: при наполнении 5 мас.% бентонита ПВХ-пленок наблюдаются размеры агломератов в пределах 30 – 230 мкм, при наполнении 10 мас.% бентонита происходит рост диапазона, наблюдаемых агломератов до 360 мкм. Получение более неоднородных материалов с увеличением доли наполнителя прослеживается и на рисунке 3.46.



а

б

в

Рисунок 3.45 – Фотографии поверхности пленок ПВХ с бентонитом концентрацией 10 мас.%, полученные на: а) просвет; б) отражение; в) отражение с поляризатором

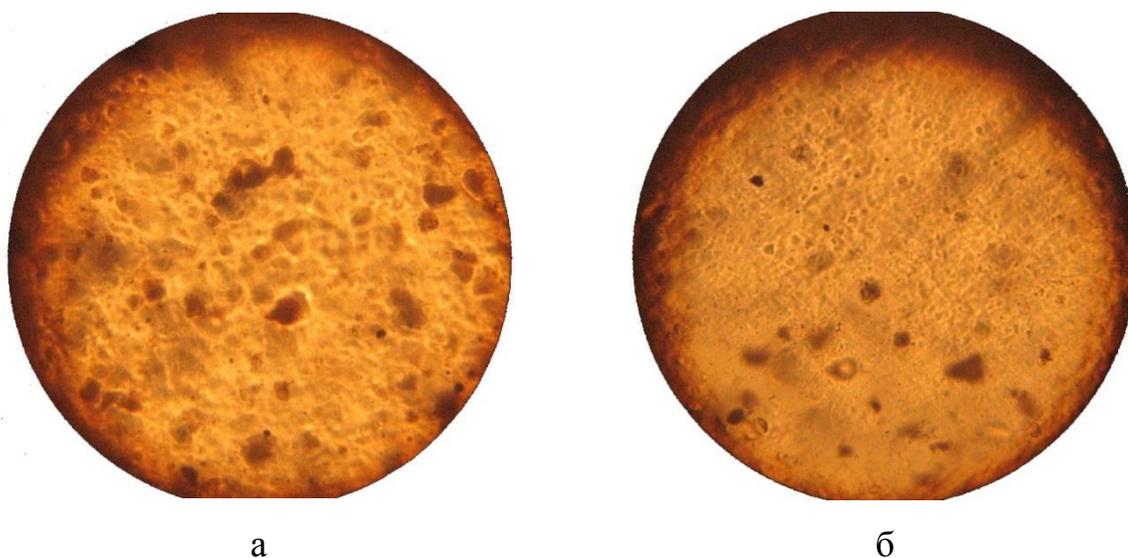
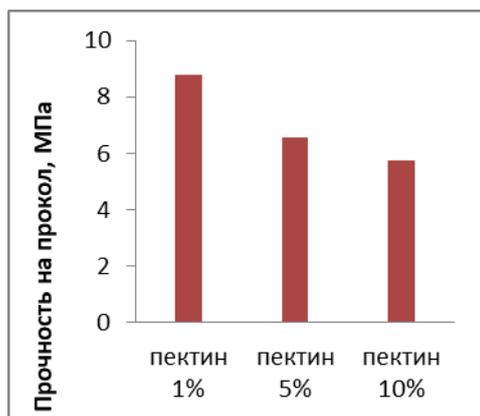


Рисунок 3.46 – Фотографии поверхности полученных при времени вальцевания 2 мин ПВХ наполненных бентонитом композитных пленок, мас. %: а – 15; б – 5

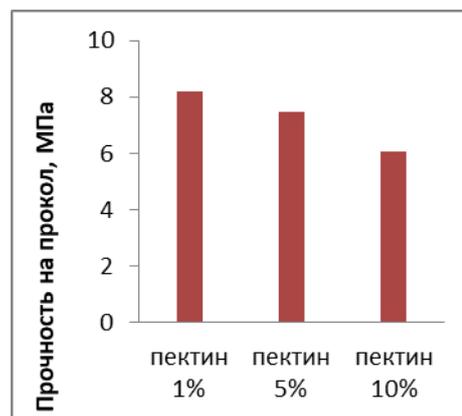
Как видно из рисунка 3.46 бентонит способствует образованию двухфазной гетерогенной системы с развитой поверхностью раздела и переходным слоем, в котором повышается подвижность элементов надмолекулярной структуры. Вследствие этих процессов происходит увеличение скорости релаксационных процессов, которое способствует уменьшению локальных напряжений в композите и, как следствие, приводит к увеличению деформационно-прочностных характеристик полимерного композита [179].

### **3.4.2 ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НАПОЛНЕННЫЕ ПЕКТИНОМ**

На рисунке 3.47 представлены зависимости прочности на прокол полимерных композитов на основе ПВХ и пектина с концентрацией наполнителя 1, 5 и 10 мас. % и времени вальцевания 2 и 5 мин. Из рисунка 3.47 видно, при обработке в течении 2 минут при увеличении наполнения – пектина до 5 мас. % прочность на прокол уменьшается на 30%, при времени вальцевания 5 мин и увеличении наполнения пектином до 10 мас. % при времени вальцевания 5 мин, прочность на прокол уменьшается на 20% [180].



а



б

Рисунок 3.47 – Зависимость прочности полимерных композитов на основе ПВХ наполненных пектином от доли наполнителя: а – 2 мин, б – 5 мин

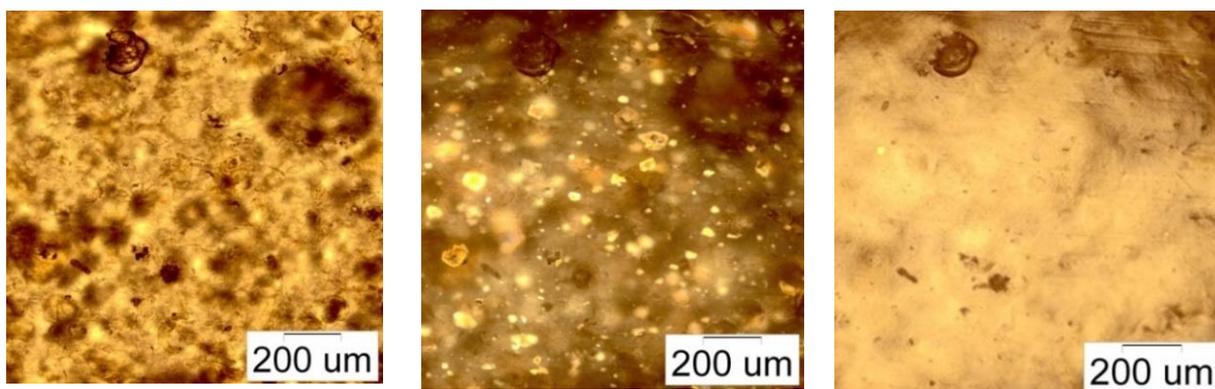
Зависимости прочности на прокол полимерных ПВХ пленок, наполненных пектином, описываются следующими экспоненциальными уравнениями:

- для времени вальцевания 2 мин:  $\sigma = 10,6e^{-0,2[\Pi]}$ ;
- для времени вальцевания 5 мин:  $\sigma = 9,69e^{-0,15[\Pi]}$ ;

где  $\sigma$  – прочность на прокол, МПа;  $[\Pi]$  – концентрация бентонита, мас.%

При этом, следует заметить, что введение пектина в пленки ПВХ приводит к меньшему значению понижения прочностных характеристик, чем для ПВХ пленок, наполненных бентонитом, при тех же самым концентрационных соотношениях наполнителя.

Как видно из рисунков 3.48 и 3.49, поверхность пленок более однородная, чем при заполнении бентонитом и наблюдаемые агломераты находятся как на поверхности пленки, так и в ее объеме, имея размеры 80-100 мкм.

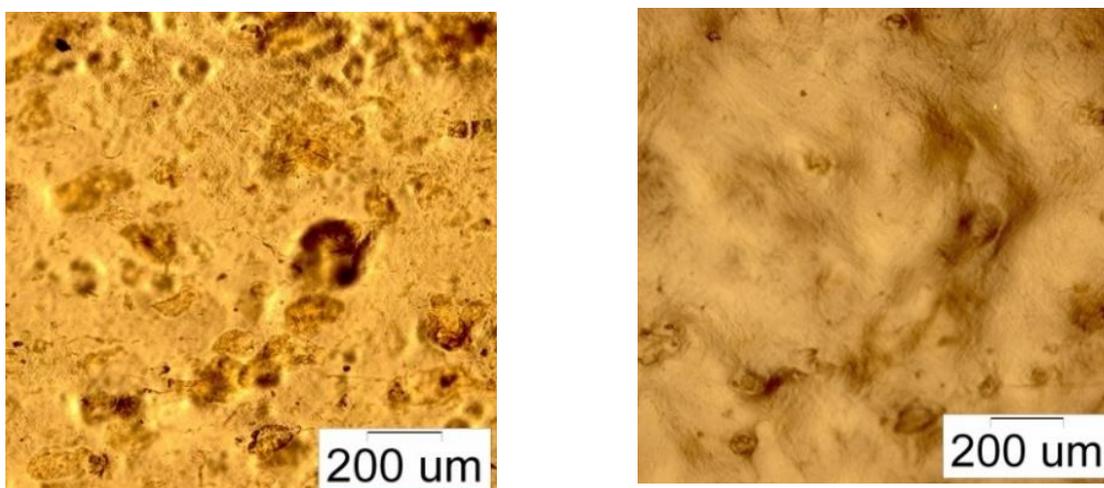


а

б

в

Рисунок 3.48 – Фотографии поверхности пленок ПВХ с пектином концентрацией 10 мас.%, полученные на: а) просвет; б) отражение; в) отражение с поляризатором



а

б

Рисунок 3.49 – Фотографии поверхности пленок ПВХ с пектином концентрацией 5 мас.%, полученные на: а) просвет; б) отражение

Исследование при введении поляризатора образцов композитов на основе ПВХ и пектина с концентрацией 5 мас.% не показало видимых изменений.

### 3.4.3 ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ, НАПОЛНЕННЫХ КРАХМАЛОМ

В работе также изучены прочностные характеристики полимерных ПВХ пленок, наполненных крахмалом с концентрацией 1, 5 и 10 мас.%. На рисунке 3.50 представлены зависимости прочности на прокол полимерных

пленок, наполненных крахмалом при различном времени вальцевания. Как видно из рисунка 3.50, прочность на прокол ПВХ композитных пленок уменьшается в 1,5 – 2 раза при увеличении доли крахмала до 10 мас. %.

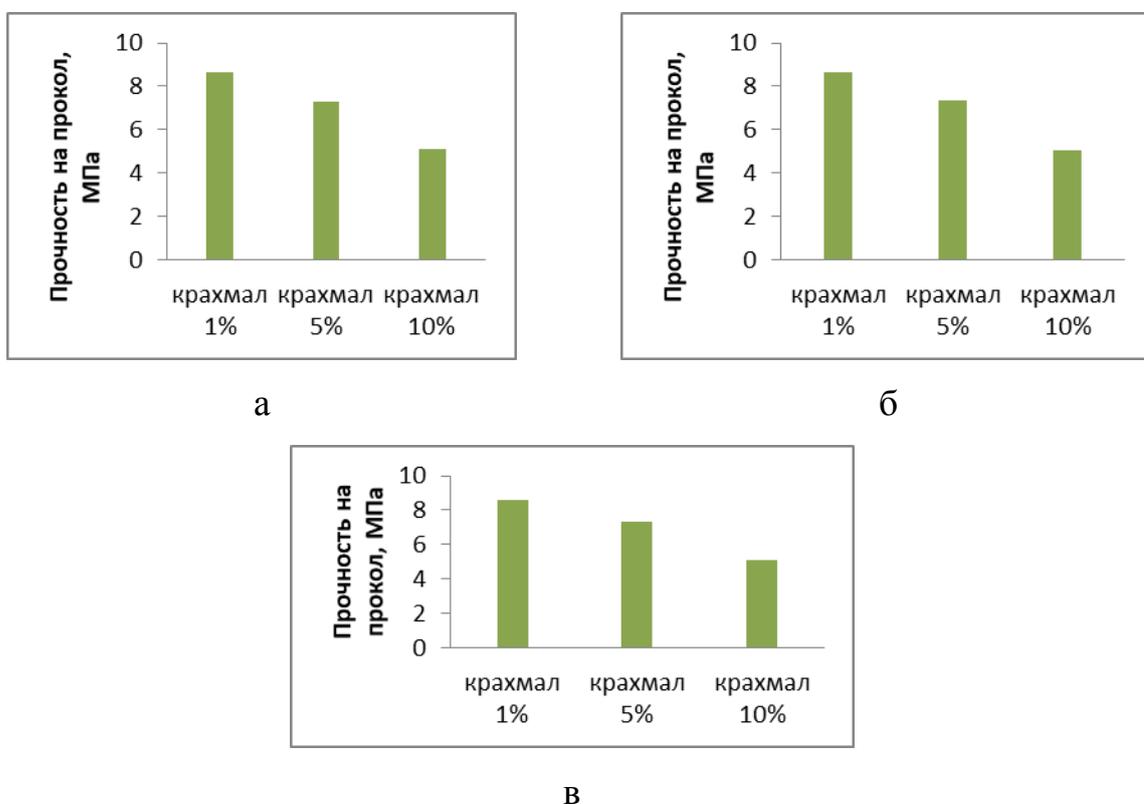


Рисунок 3.50 – Зависимость прочности на прокол ПВХ пленок от доли крахмала в составе композиции при различном времени вальцевания, мин: а – 2; б – 5; в – 10

Зависимости прочности на прокол ПВХ пленок, наполненных крахмалом, описываются следующими экспоненциальными уравнениями:

- для времени вальцевания 2 мин:  $\sigma = 11,6e^{-0,26[K]}$ ;
- для времени вальцевания 5 мин:  $\sigma = 11,7e^{-0,3[K]}$ ;
- для времени вальцевания 10 мин:  $\sigma = 11,6e^{-0,3[K]}$ ;

где  $\sigma$  – прочность на прокол, МПа;  $[K]$  – концентрация крахмала, мас. %

Аналогично эффекту действия неорганических наполнителей введение крахмала в состав пленок ПВХ способствует увеличению твердости, относительному удлинению образцов и уменьшению прочности материалов.

### 3.5 МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПВХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ РЕАКТИВНЫМ ТРАВЛЕНИЕМ

Процессы модифицирования поверхности полимерных материалов низкотемпературной плазмой приводит к функционализации поверхностного слоя пленок ПВХ, что дает возможность ускорения процесса деградации композитов на их основе.

В настоящей работе для подтверждения данного утверждения было проведено травление поверхности поливинилхлоридных пленок различного состава низкотемпературной плазмой в среде кислород-аргон. На рисунке 3.51 и 3.52 представлены микрофотографии ПВХ композитов с пектином, в качестве наполнителя, до и после травления.

Можно отметить, что травление композитов вызывает изменения не только поверхности образцов: на ней появляются шероховатости, кратеры и другие несплошности, но и структурные химические изменения композитов на основе ПВХ/пектин, см. рисунки 3.53 - 3.55.

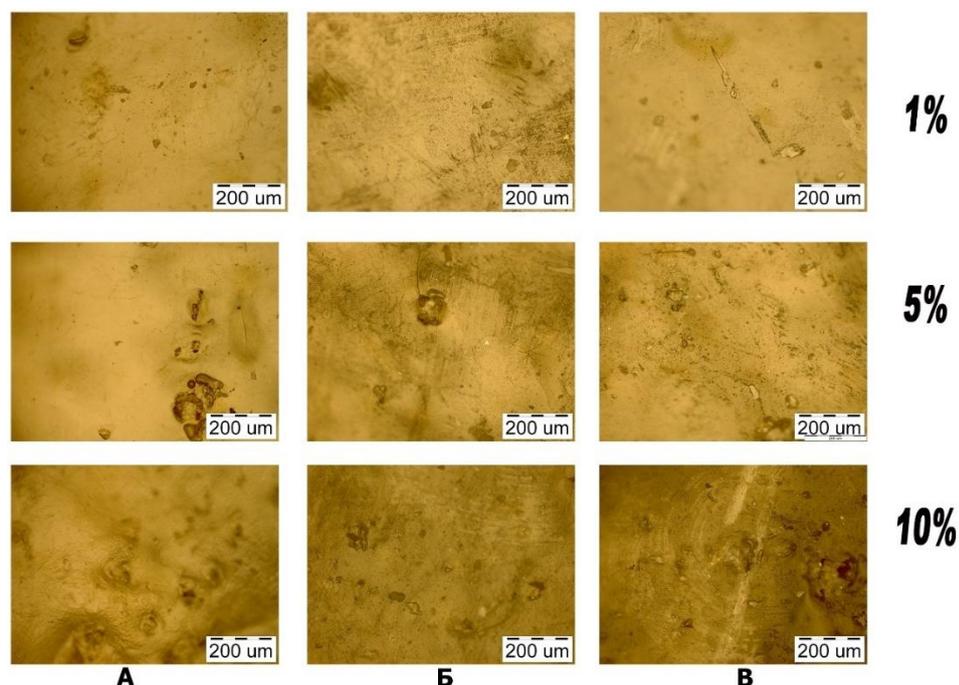


Рисунок 3.51 — Сравнительные фотографии образцов ПВХ пленок с различным содержанием пектина до травления и после травления различной

длительности (x200): А — не травленные образцы, Б — образцы, травленные 5 минут, В — образцы, травленные 10 минут

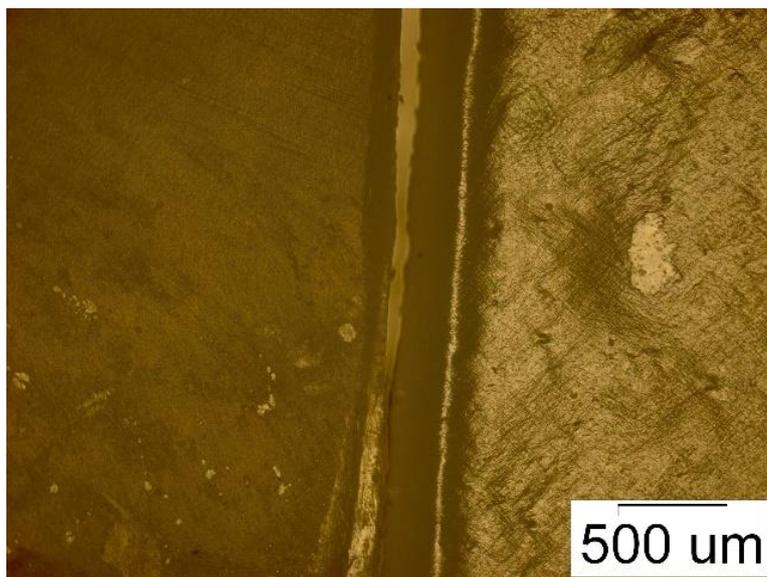


Рисунок 3.52 – Сравнение травленного 10 минут и не травленного образца с содержанием пектина 10 мас.% в ПВХ образце

Как видно из рисунка 3.53, в ИК-Фурье-спектрах образцов ПВХ пленок, наполненных 1 мас.% пектина, наблюдается увеличение интенсивности пиков в областях 3362, 2914 и 1098  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих колебанию –ОН групп. Следует заметить, не происходит изменения интенсивности пика на 1731  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям карбонильной группы.

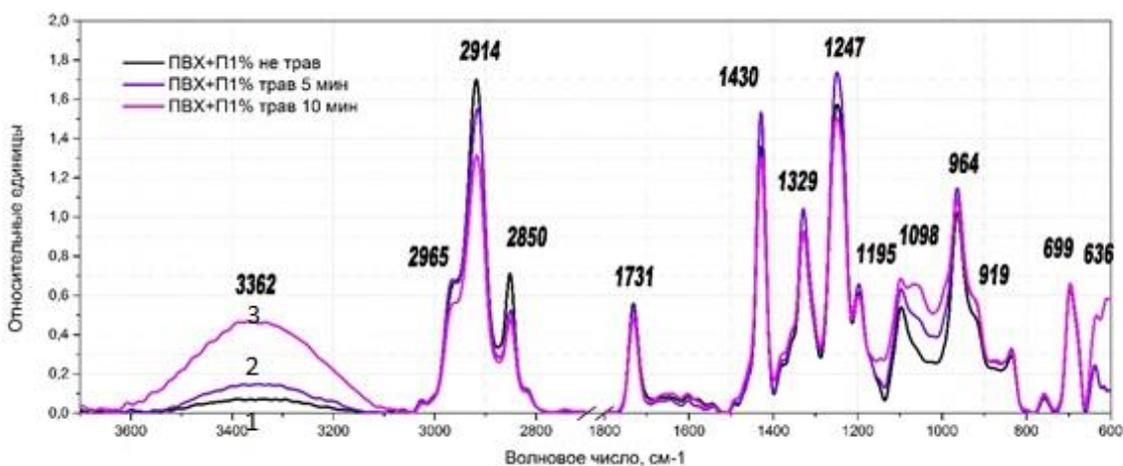


Рисунок 3.53 – ИК-спектры ПВХ пленок, наполненных 1 мас.% пектина с различной длительностью травления, мин: 1 – без травления; 2 – 5; 3 – 10

Значительные изменения наблюдаются в области  $636\text{ см}^{-1}$  после травления образцов композитных ПВХ пленок, связанное с деформационными колебаниям С-Сl групп.

Аналогичные изменения наблюдаются в спектрах ПВХ композитов при содержании в них пектина – 5 мас.%, однако интенсивность пиков –ОН групп возрастает не столь значительно, по сравнению с образцами, содержащими всего 1 мас.% наполнителя. На спектрах, представленных на рис.3.54, более отчетливо проявляются «пектиновые» пики:  $1653\text{ см}^{-1}$ , небольшие пики в промежутке с ( $1000\text{-}1100$ )  $\text{см}^{-1}$ .

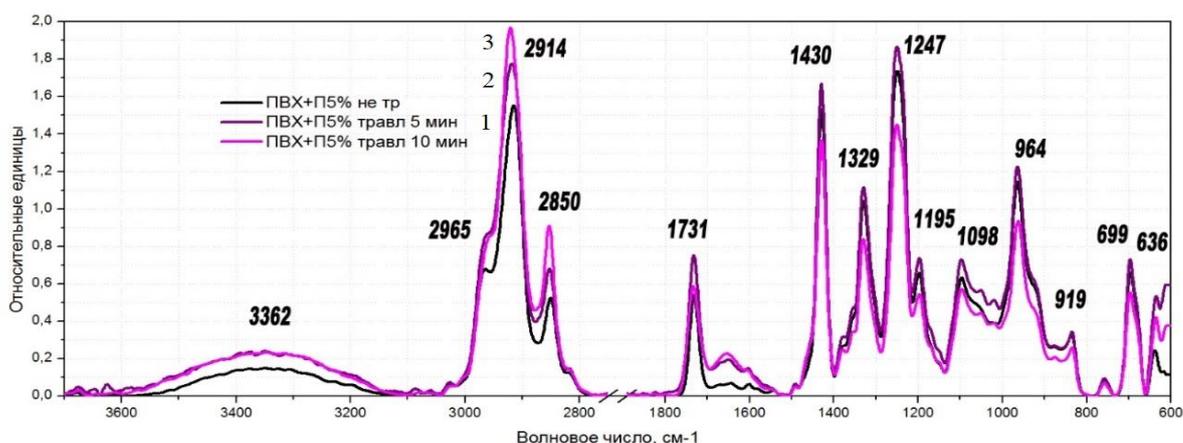


Рисунок 3.54 – ИК-спектры ПВХ пленок, наполненных 5 мас.% пектина с различной длительностью травления, мин: 1 – без травления; 2 – 5; 3 – 10

На рисунке 3.55 представлены спектры ПВХ образцов, наполненных пектином с концентрацией 10 мас.%, так же до и после травления. Как можно заметить из рисунка 3.55, травление не оказывает значительного влияния на интенсивности пиков группы –ОН (свободной), однако значительно, по сравнению с предыдущими исследованными образцами, изменяет интенсивности волновых чисел карбонильной группы, которая характеризует окисленность полимерных образцов. Таким образом, можно сказать, что использование плазмохимической обработки для образцов ПВХ, содержащих 10 мас.% пектина, приводит к окислительной деструкции пленок.

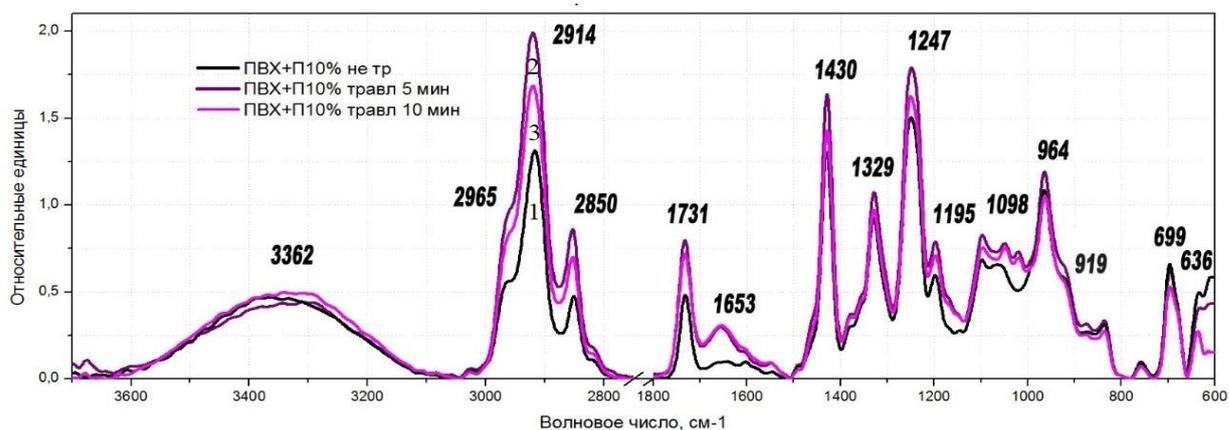


Рисунок 3.55 – ИК-спектры ПВХ пленок, наполненных 10 мас.% пектина с различной длительностью травления, мин: 1 – без травления; 2 – 5; 3 – 10

Так же в работе были исследованы ПВХ пленки, содержащие 10 мас.% крахмала и бентонита, модифицированные плазмоионным травлением. Результаты экспериментов можно видеть на рисунках 3.56 и 3.57.

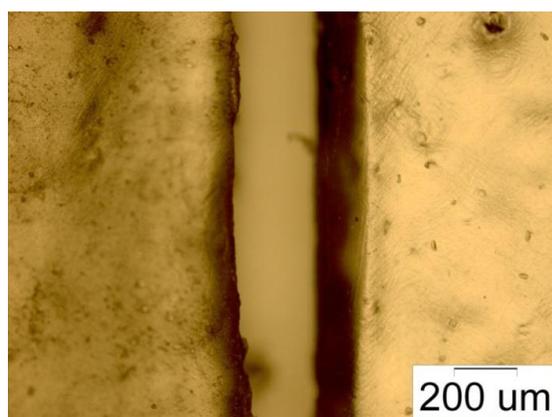


Рисунок 3.56 – Сравнение травленного 10 минут и не травленного образца ПВХ пленки с содержанием крахмала 10 мас.%

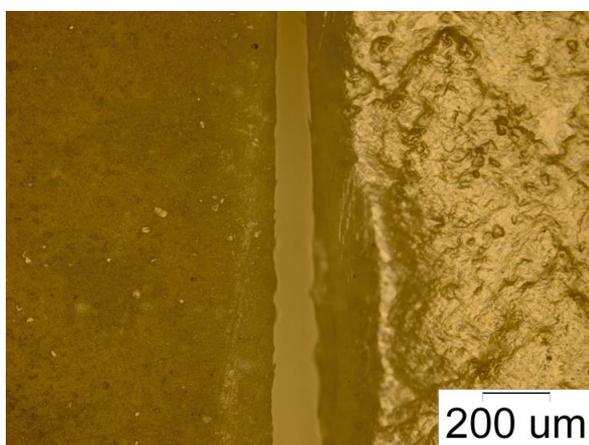


Рисунок 3.57 – Сравнение травленного 10 минут и не травленного образца ПВХ пленки с содержанием бентонита 10 мас.%

Как видно из микрофотографий поверхности ПВХ образцов, наполненных крахмалом и бентонитом, до и после травления в течение 10 минут, наиболее существенные изменения морфологии наблюдаются для минерал-наполненных полимерных пленок [181].

### **3.6 ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ БЕНТОНИТНАПОЛНЕННЫХ ПВХ ПЛЕНОК УФ-ОБЛУЧЕНИЕМ**

Кроме применения биополимеров, в качестве наполнителей, при создании “зеленой” упаковки часто используются фотокаталитические добавки, представляющие собой полупроводниковые оксиды, введение которых, способствует протеканию окисления полимеров, под действием УФ-излучения.

Бентонит представляет собой слоистый минерал, обладающий способностью набухать, и состоящий в основном из таких оксидов как:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ . Наличие полупроводниковых частиц (оксиды железа и титана) в составе бентонита может вызывать фотокаталитическое окисление поливинилхлоридных пленок, содержащих этот наполнитель.

В ходе настоящей работы была изучена окислительная деструкция ПВХ композиций, содержащих бентонит, различной концентрации, при облучении нефилтрованным светом ртутной лампы мощностью 1 кВт с расстояния 20 см в течение 100 ч. Степень окислительной деструкции композитных ПВХ пленок определялась по изменению интенсивности полос поглощения карбонильных и гидроксильных групп.

В ходе фотокаталитической деструкции композитов на основе ПВХ и бентонита происходит повышение концентрации карбонильных групп, возникающих на поверхности пленки. В результате взаимодействия макромолекул с кислородом происходит образование перекисных радикалов, отрывающих водород от молекул полимера с образованием гидроперекисей и новых макрорадикалов. При УФ-облучении полимерные гидроперекиси распадаются на карбонильные и гидроксильные радикалы, продолжающие

радикально индуцированный процесс разложения как ПВХ, так и гидроперекисей.

Как видно, из рис. 3.58 и рис. 3.59, происходит увеличение интенсивностей в областях  $3100 - 3300 \text{ см}^{-1}$  и  $1600 - 1750 \text{ см}^{-1}$  ( $1742 - \nu(\text{C}=\text{O})$ ), соответствующее наличию гидроксильных и карбонильных групп и наличию водородной связи, а также понижение интенсивности в области  $694 - 636 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее  $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ .

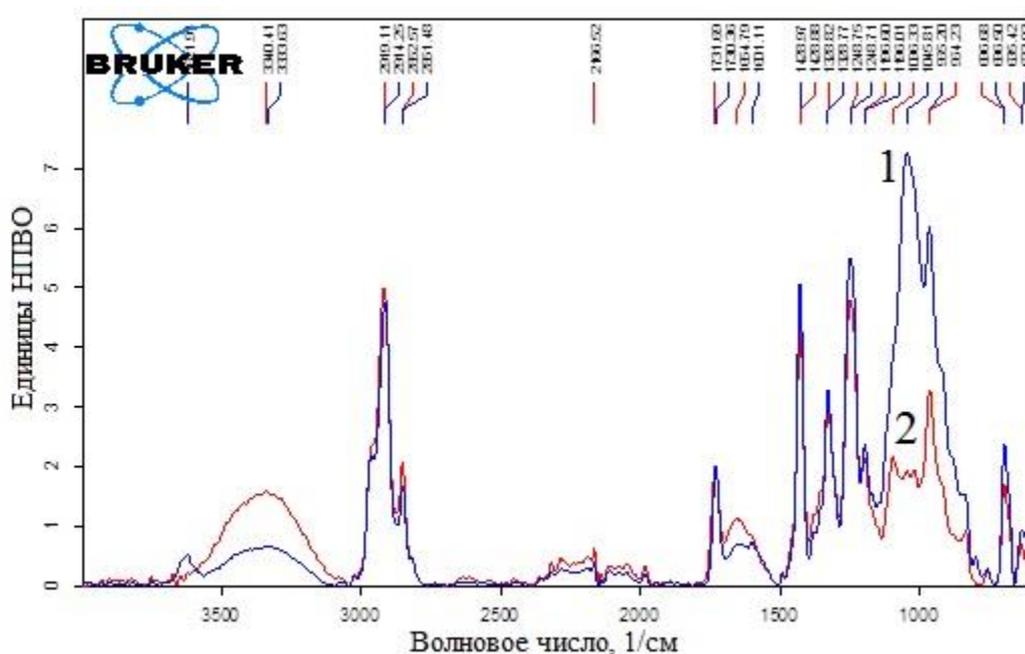


Рисунок 3.58 – ИК-спектры полимерных композитов с содержанием 10 мас.% бентонита до (1) и после УФ обработки(2)

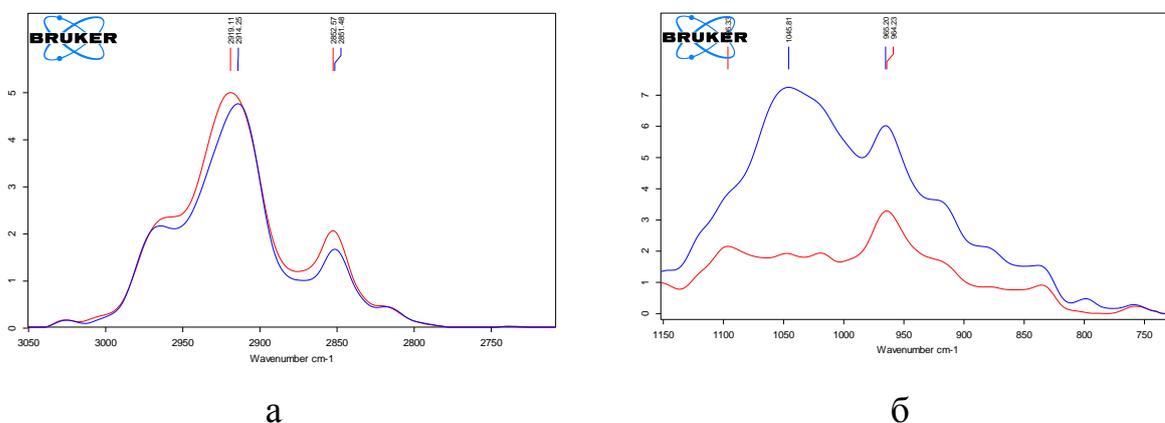


Рисунок 3.59 – ИК-спектры полимерных композитов с содержанием 10 мас.% бентонита

При УФ-облучении ПВХ пленки без наполнителя деструкция полимера происходит только в тонком поверхностном слое, а уменьшение интенсивности пиков, соответствующего связи C-Cl, говорит об отсутствии каталитического процесса.

### **3.7 ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПВХ ПЛЕНОК**

#### **3.7.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ТЕСТОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ КОНДУКТОМЕТРИИ**

В настоящее время всё более актуальной становится задача применимости достаточно объективных, простых, доступных, дешевых и экспрессных способов оценки устойчивости как вновь разрабатываемых, так и уже ранее используемых материалов к деградации, индуцируемой различными факторами [182]. Причем, среди последних, живые организмы являются одними из наиболее действенных разрушающих агентов. В настоящее время устойчивость полимерных материалов к биодegradации до сих пор оценивается в основном визуально, а следовательно, в значительной мере субъективно и весьма длительно [183].

По методикам, описанным в Главе 2 раздела 2.4.4.1 были проведены исследования по изучению метаболизма тестовых организмов на поверхности полимерных пленок, модифицированных органическими (пектином и крахмалом) и неорганическим наполнителями. Инкубация с микроорганизмами проводилась в течении 5 часов при температуре 40°C. При этом, с интервалом 30 минут регистрировались значения рН, окислительно–восстановительного (редокс) потенциала (Е, мВ) и удельной линейной электропроводности (Х, мСм/см) жидкой питательной среды, содержащей тестовые микроорганизмы.

На рисунках 3.60 и 3.61 представлены зависимости изменения рН питательного раствора в течение 5 часов для полимерных композитов,

содержащих крахмал, пектин и бентонит, с массовой долей наполнителей 10 мас. %.

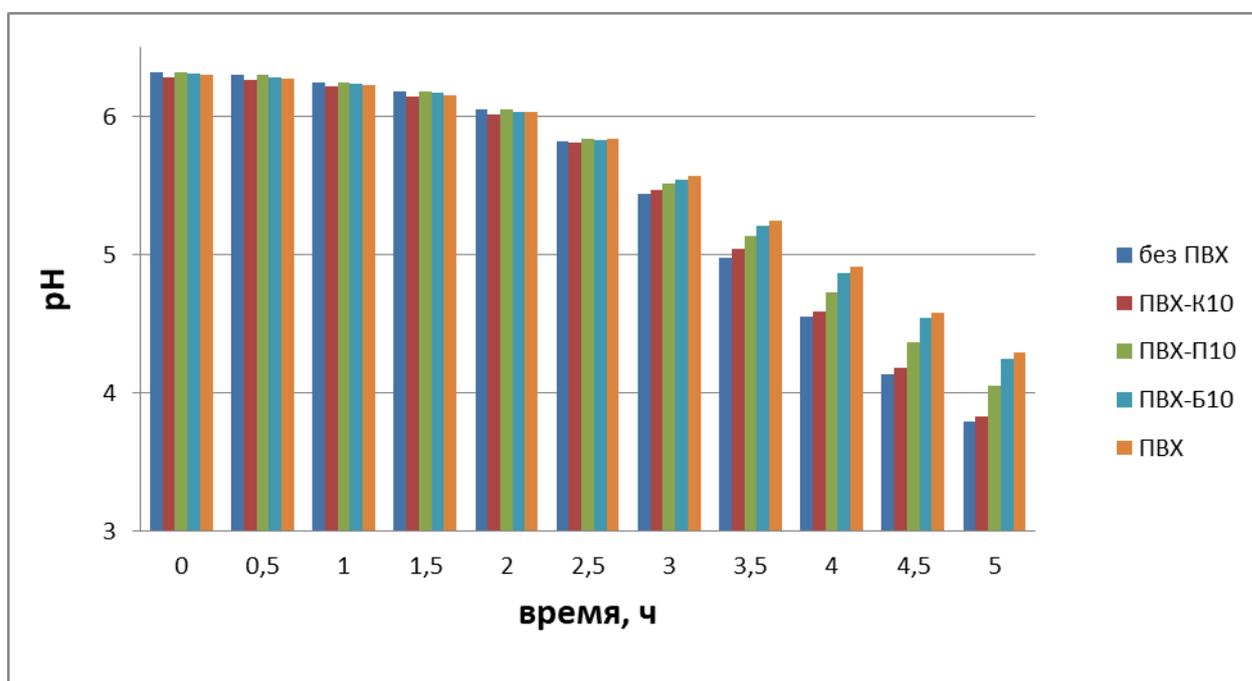


Рисунок 3.60 – Зависимость рН питательной среды от времени инкубации для различных ПВХ композитов

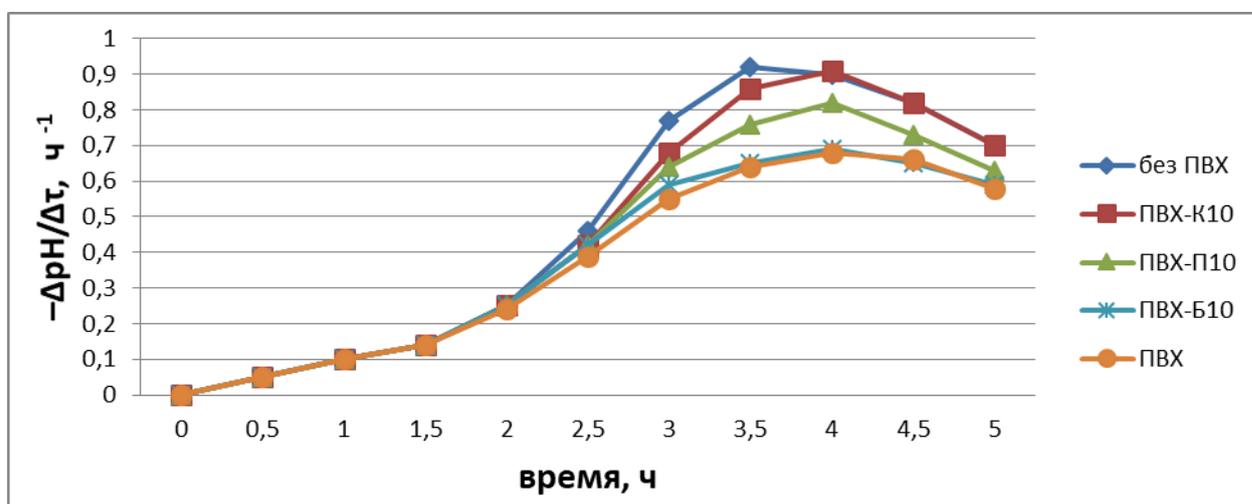


Рисунок 3.61 – Усредненная дифференциальная зависимость  $-\Delta pH / \Delta t$  от времени инкубации

Как видно из рисунков 3.60, 3.61 и 3.62 значения рН питательной среды после помещения в них полимерных композиционных материалов на основе ПВХ изменяются как в зависимости от времени инкубации, так и от природы наполнителя. Во всех случаях, использование ПВХ композиций приводит к

понижению рН исследуемых растворов, однако, в меньшей степени, чем в чисто питательной среде.

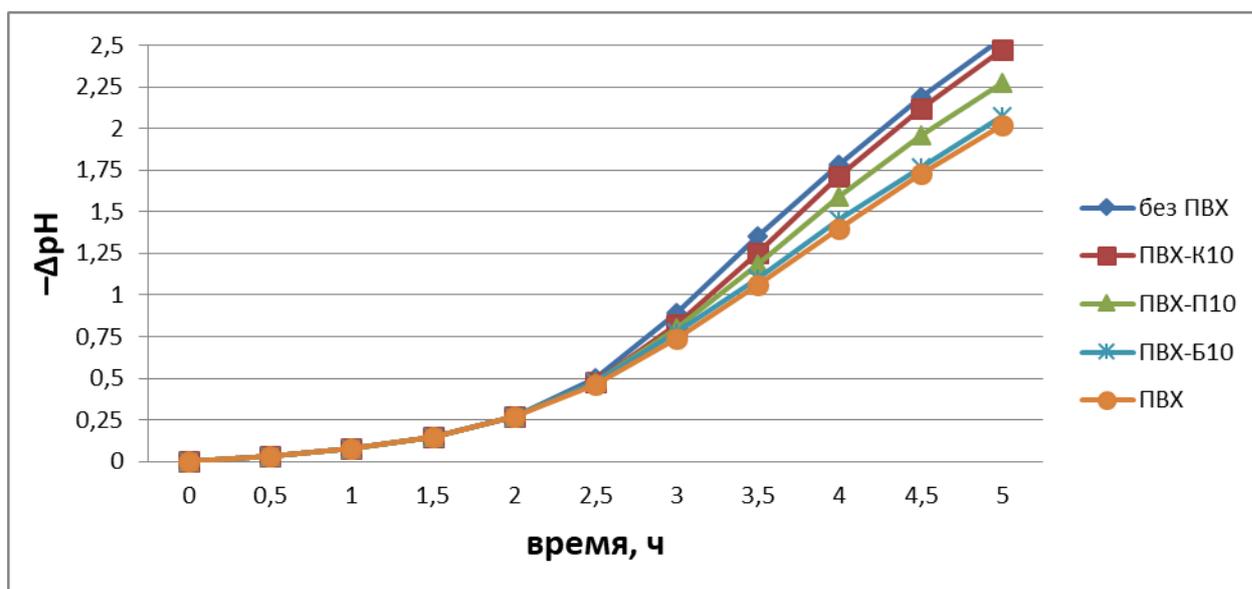


Рисунок 3.62 – Усредненная интегральная зависимость  $-\Delta\text{pH}$  от времени инкубации

Наибольшее приближение к рН питательной среды наблюдалось для ПВХ, наполненного крахмалом. Пленки, содержащие бентонит в первые 5 часов вели себя аналогично ненаполненным ПВХ образцам.

При изучении окислительно–восстановительного потенциала ( $E$ , мВ) питательных сред, после внесения в них ПВХ композитов, с наполнением бентонита, пектина и крахмала концентрацией 10 мас.%, представленных на рисунках 3.63 – 3.66, в течение 5 часов, видно, что кривые имеют аналогичные зависимости: увеличение времени инкубирования приводит к росту редокс-потенциала.

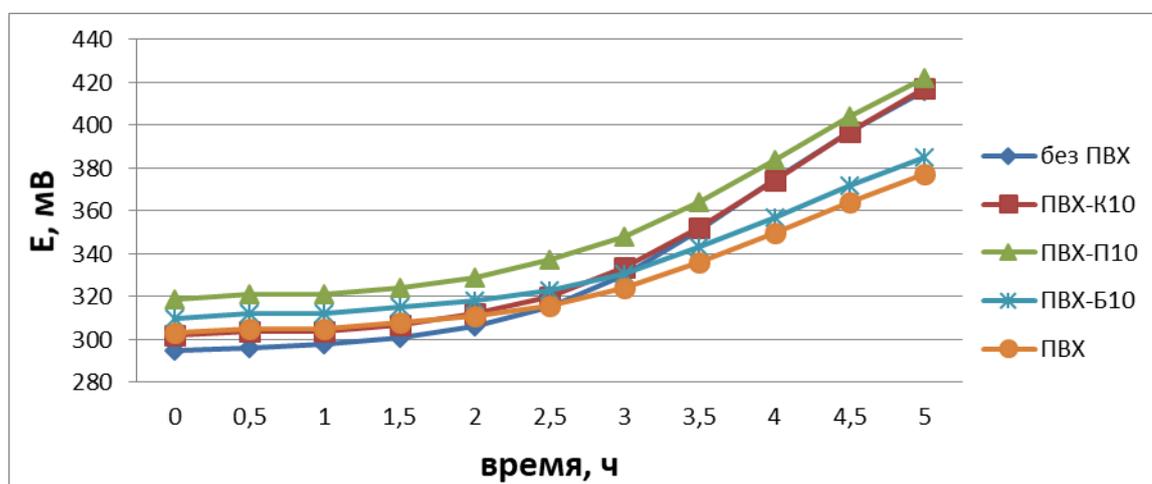


Рисунок 3.63 – Зависимость редокс-потенциала от времени инкубации

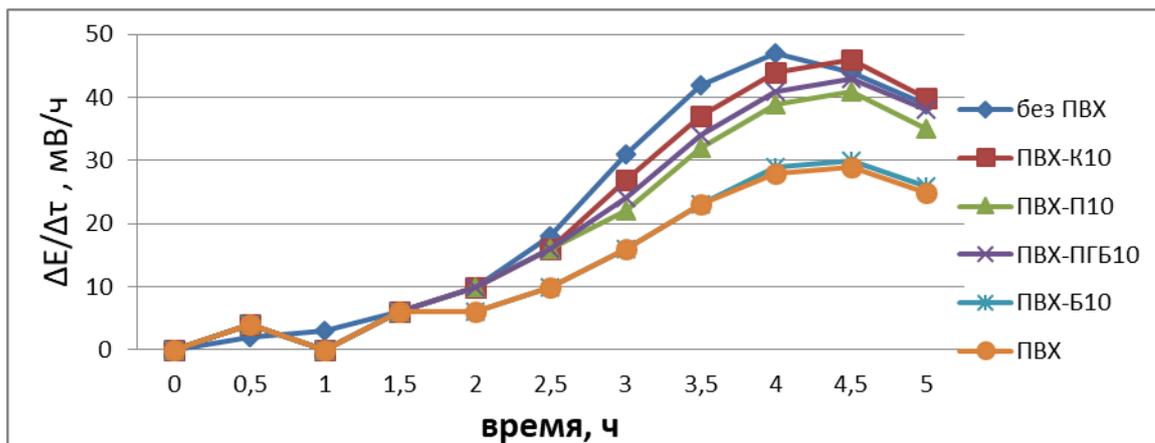


Рисунок 3.64 – Усредненная дифференциальная зависимость  $-\Delta E/\Delta \tau$  от времени инкубации

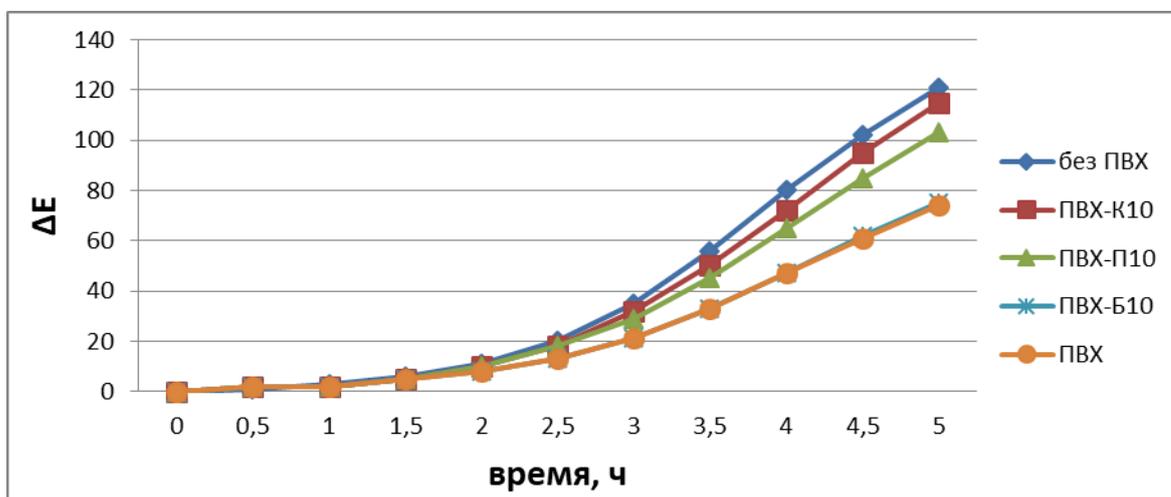


Рисунок 3.65 – Усредненная интегральная зависимость  $\Delta E$  от времени инкубации

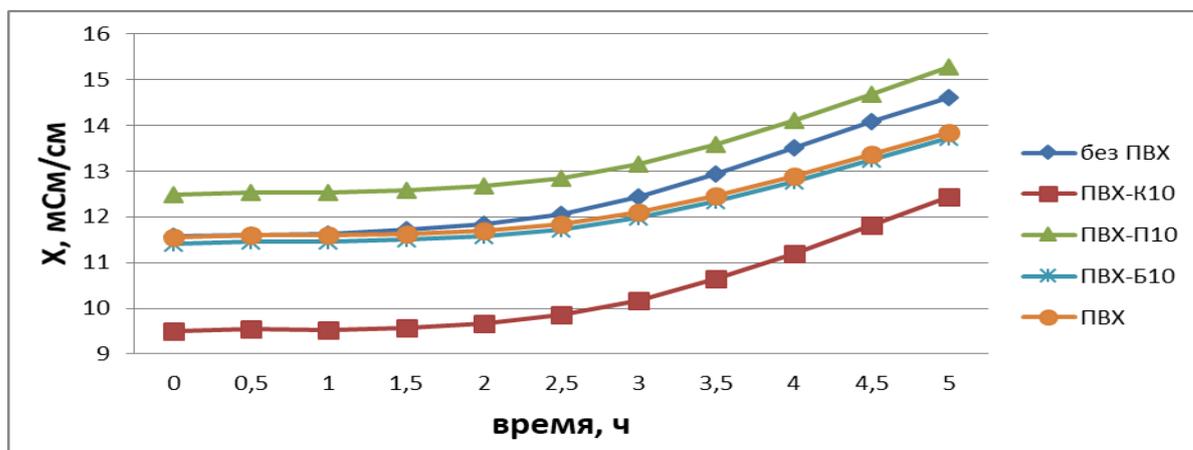


Рисунок 3.66 – Зависимость удельной линейной электропроводности от времени инкубации

Аналогичные зависимости наблюдались и для значений удельной линейной электропроводности ( $X$ , мСм/см) жидкой питательной среды, содержащей тестовые микроорганизмы и полимерные композитные ПВХ материалы (см. рисунок 3.67 и 3.68). При этом, следует отметить, что наибольшие изменения значений наблюдались в присутствии ПВХ пленок, наполненных крахмалом [184].

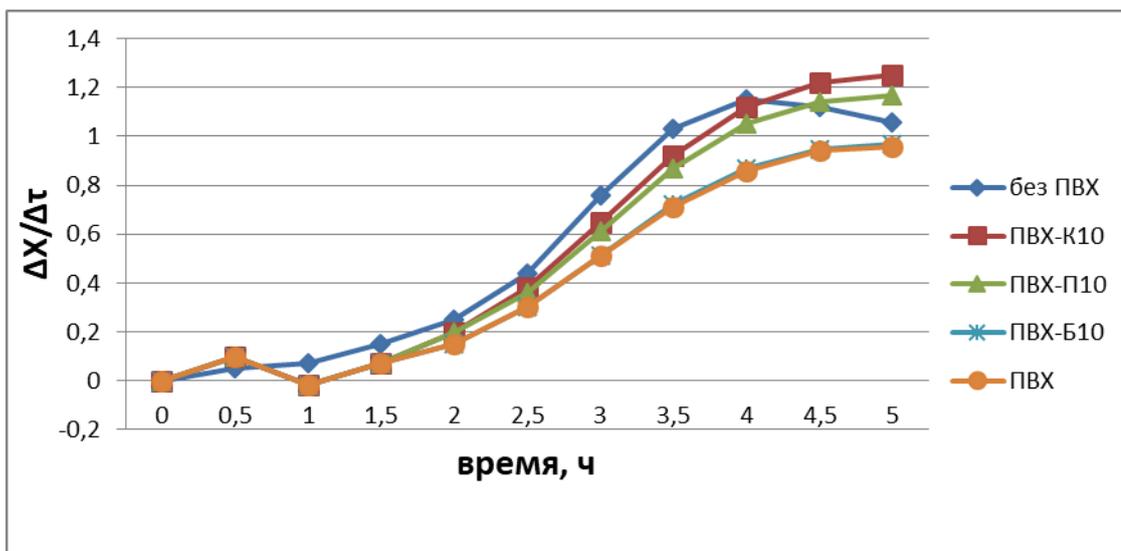


Рисунок 3.67 – Усредненная дифференциальная зависимость  $\Delta X/\Delta t$  от времени инкубации

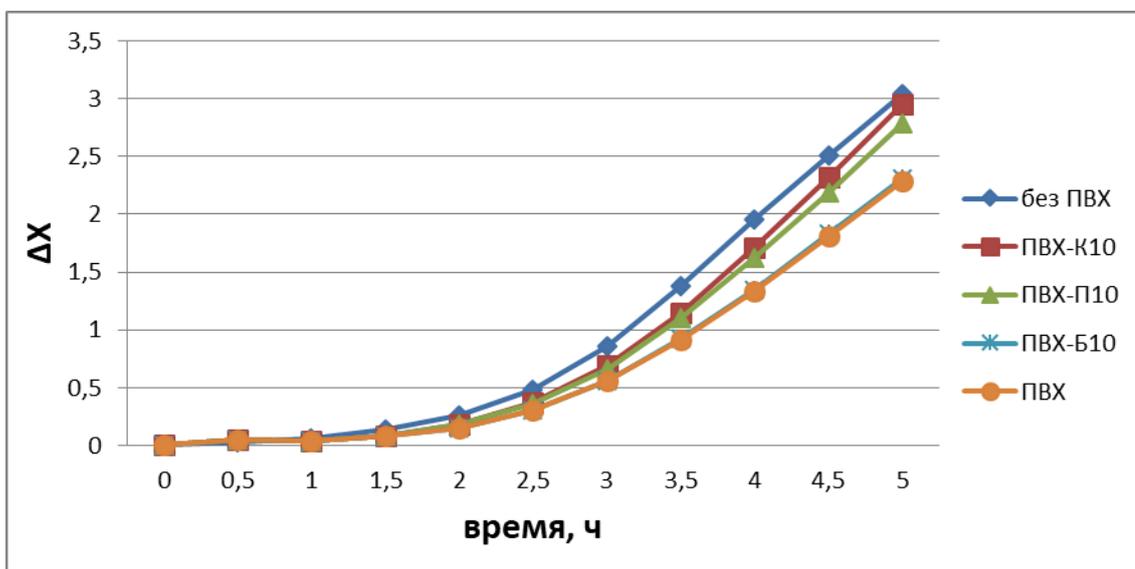


Рисунок 3.68 – Усредненная интегральная зависимость  $\Delta E$  от времени инкубации

В таблице 3.6 представлены значения степени ингибирования жизнедеятельности тестовых организмов в присутствии ПВХ композитов различного состава, содержащего 10 мас.% наполнителя.

Таблица 3.6 – Степень ингибирования жизнедеятельности тестовых микроорганизмов в присутствии полимерных композитов

Образец	$\epsilon_{pH}$ , %	$\epsilon_E$ , %	$\epsilon_X$ , %	$\epsilon_\Sigma$ , %
ПВХ	-20±0,5	-39±0,9	-25±0,6	-28±10
ПВХ-К1	-18±0,4	-34±0,8	-24±0,6	-25±8
ПВХ-К10	-3±0,1	-5±0,1	-3±0,1	-4±1
ПВХ-П1	-19±0,5	-38±0,9	-24±0,6	-27±10
ПВХ-П10	-11±0,3	-15±0,4	-9±0,2	-12±3
ПВХ-Б1	-25±0,6	-44±1,1	-29±0,7	-33±10
ПВХ-Б10	-19±0,5	-38±0,9	-24±0,6	-27±10

Как видно из представленной таблицы 3.6, пленки ПВХ без наполнителя, либо наполненные минимальным количеством добавок (1 мас.%) ингибируют жизнедеятельность микроорганизмов в слое питательной среды, граничащей с пленкой. Введение 1 мас.% бентонита ещё больше ингибировало жизнедеятельность тестовых микроорганизмов в течении первых 5 часов. Однако, при введении большего количества наполнителя (до 10 мас.%) ингибирующее влияние ПВХ на микроорганизмы почти полностью снималось. Добавление 10 мас.% пектина в меньшей степени способствовало восстановлению жизнедеятельности тестовых микроорганизмов, чем в случае добавления 10 мас.% крахмала. Добавление же 10 мас.% бентонита практически не оказывало влияния на жизнедеятельность тестовых микроорганизмов по сравнению с ненаполненной полимерной пленкой на основе ПВХ.

### 3.7.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ВСЛЕДСТВИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИХ С ТЕСТОВЫМИ ОРГАНИЗМАМИ

Изменение механических свойств полученных полимерных композитов в результате их взаимодействия с тестовыми микроорганизмами представлены на рисунке 3.69.

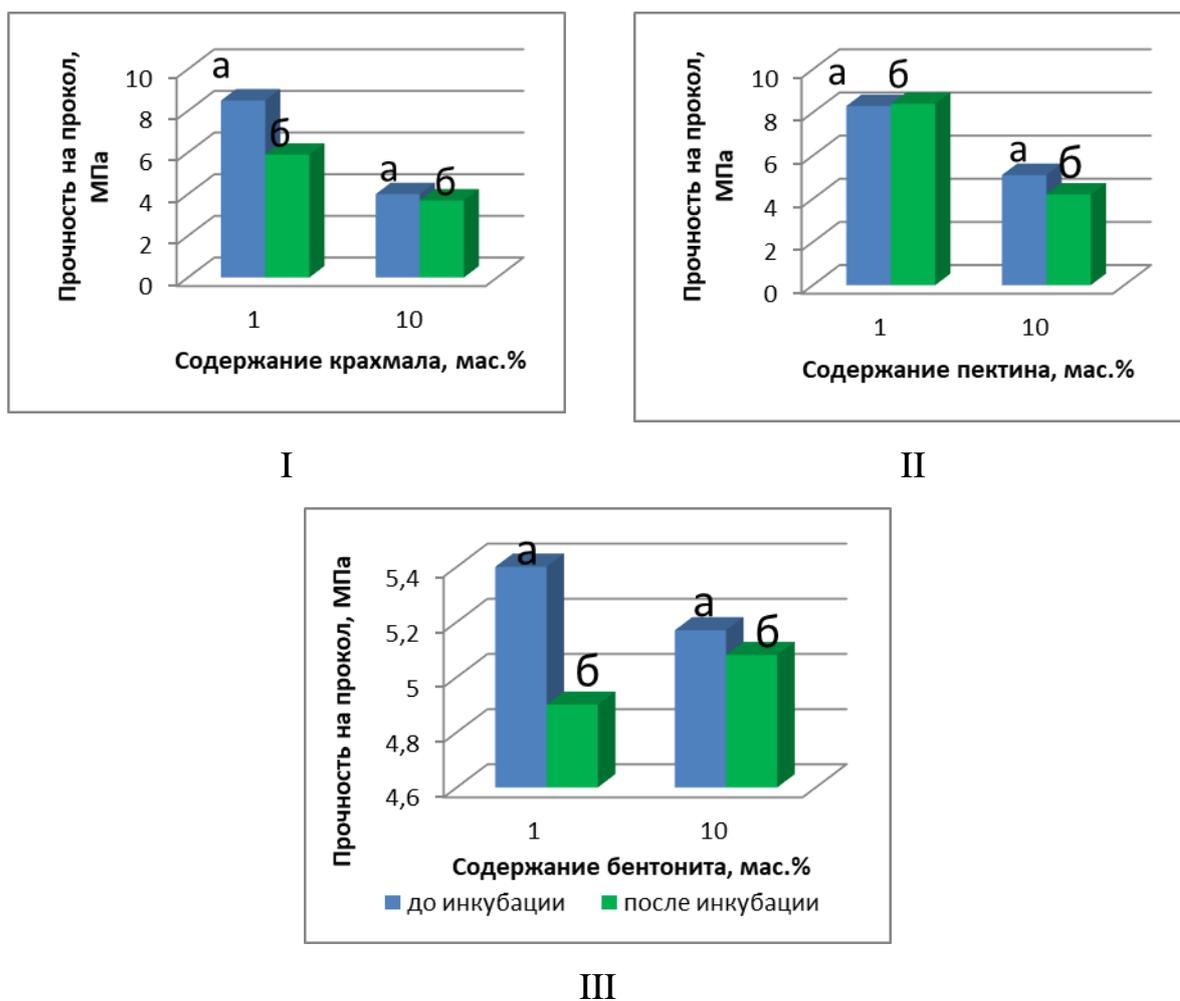


Рисунок 3.69 – Изменение прочности на прокол полимерных композитов до (а) и после инкубации с микроорганизмами (б): I – ПВХ-композиты с крахмалом, II – ПВХ-композиты с пектином, III – ПВХ-композиты с бентонитом

Для сравнения было выбрано максимальное и минимальное наполнение ПВХ пленок. На рисунке 3.69 и таблице 3.7 представлены значения изменения прочности на прокол полимерных ПВХ пленок,

наполненных различными наполнителя в концентрации 1 и 10 мас.% до и после инкубации.

Из представленных данных рисунка 3.69 видно, что инкубация в течение 3-х суток в присутствии тестовых микроорганизмов достаточно значительно уменьшала прочность на прокол полимерных композитов с содержанием крахмала 1 мас.%, пектина 10 мас.%, и бентонита 1 мас.%. Причем, в результате их жизнедеятельности прочность пленок, содержащих крахмал, уменьшалась в тем большей степени, чем меньше было крахмала и бентонита в образцах исходно ( $\epsilon_B = -31\%$  у композита ПВХ-К1). А прочность пленок, содержащих пектин, наоборот, в результате жизнедеятельности тестовых микроорганизмов, уменьшалась, в тем большей степени, чем больше было пектина в образцах исходно ( $\epsilon_B = -18\%$  у ПВХ-П10 и  $\epsilon_B = -13\%$  у ПВХ-ПГБ10).

Таблица 3.7 – Изменение прочности полимерных композитов относительно ненаполненного ПВХ

образец	ПВХ-К1	ПВХ-К10	ПВХ-П1	ПВХ-П10	ПВХ-Б1	ПВХ-Б10
$\epsilon_K, \%$	-37	-70	-39	-62	-90	-61
$\epsilon_B, \%$	-31	-8	0	-18	-9	-2

В общем случае, можно сказать, что введение наполнителей, после инкубации с микроорганизмами уменьшает прочностные характеристики ПВХ пленок в среднем в 1,2 – 1,5 раза. При этом, следует заметить, что наибольшие изменения наблюдаются у композитов, содержащих минеральный наполнитель с массовой долей 1 мас.%, что, вероятнее всего, можно объяснить теорией малых добавок.

На рисунке 3.70 и 3.71 представлены синхронные спектры возбуждения фотофлуоресценции ПВХ пленок с добавлением крахмала и пектина, соответственно, регистрируемые со сдвигами длин волн эмиссии

относительно возбуждения, до и после инкубации их с тестовыми микроорганизмами.

Концентрация наполнителя в ПВХ образце после его инкубации с тестовыми микроорганизмами рассчитывалась по формуле:

$$C_A = C_{D1} + (I_A - I_{D1}) \times (C_{D2} - C_{D1}) / (I_{D2} - I_{D1}) \quad (1)$$

где  $C_{D1}$  и  $C_{D2}$  – концентрации наполнителей в исходных образцах;  $I_{D1}$  и  $I_{D2}$  – интенсивности флуоресценции или упругого светорассеяния в исходных образцах с концентрациями наполнителей  $C_{D1}$  и  $C_{D2}$ ;  $I_A$  – интенсивность флуоресценции или упругого светорассеяния в образце с исходной концентрацией наполнителя  $C_{D1}$  после инкубации его с тестовыми микроорганизмами.

Концентрация наполнителя в исследуемых образцах после их инкубации, рассчитанная на основании спектров упругого светорассеяния образцов (см. рисунки 3.70.а и 3.71.а) по формуле 1, составила  $C_A = 2$  и  $8\%$  для ПВХ материалов, исходно содержащих 5 и 10 % крахмала, и  $C_A = 3,5$  и  $7\%$  для ПВХ материалов, исходно содержащих 5 и 10 % пектина.

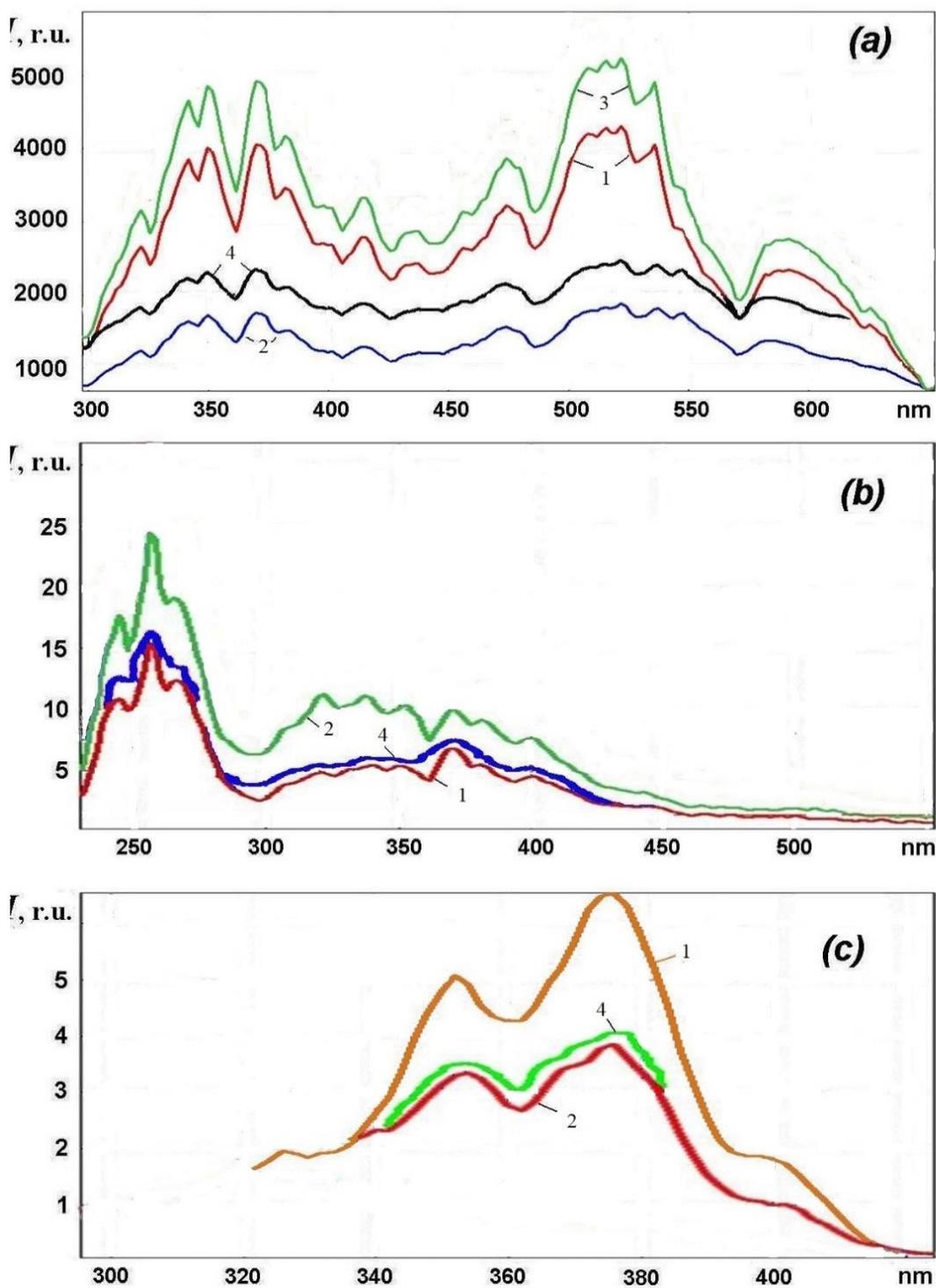


Рисунок 3.70 – Синхронные спектры возбуждения фотофлуоресценции ПВХ пленок с добавлением разных количеств крахмала, регистрируемые со сдвигами длин волн эмиссии относительно возбуждения ( $D_{wl}$ ): 0 (а), 40 (б) и 60 (с) нм: 1 – ПВХ-К5, 2 – ПВХ-К10, 3 – ПВХ-К5 после инкубации их с тестовыми микроорганизмами, 4 – К10 после инкубации их с тестовыми микроорганизмами

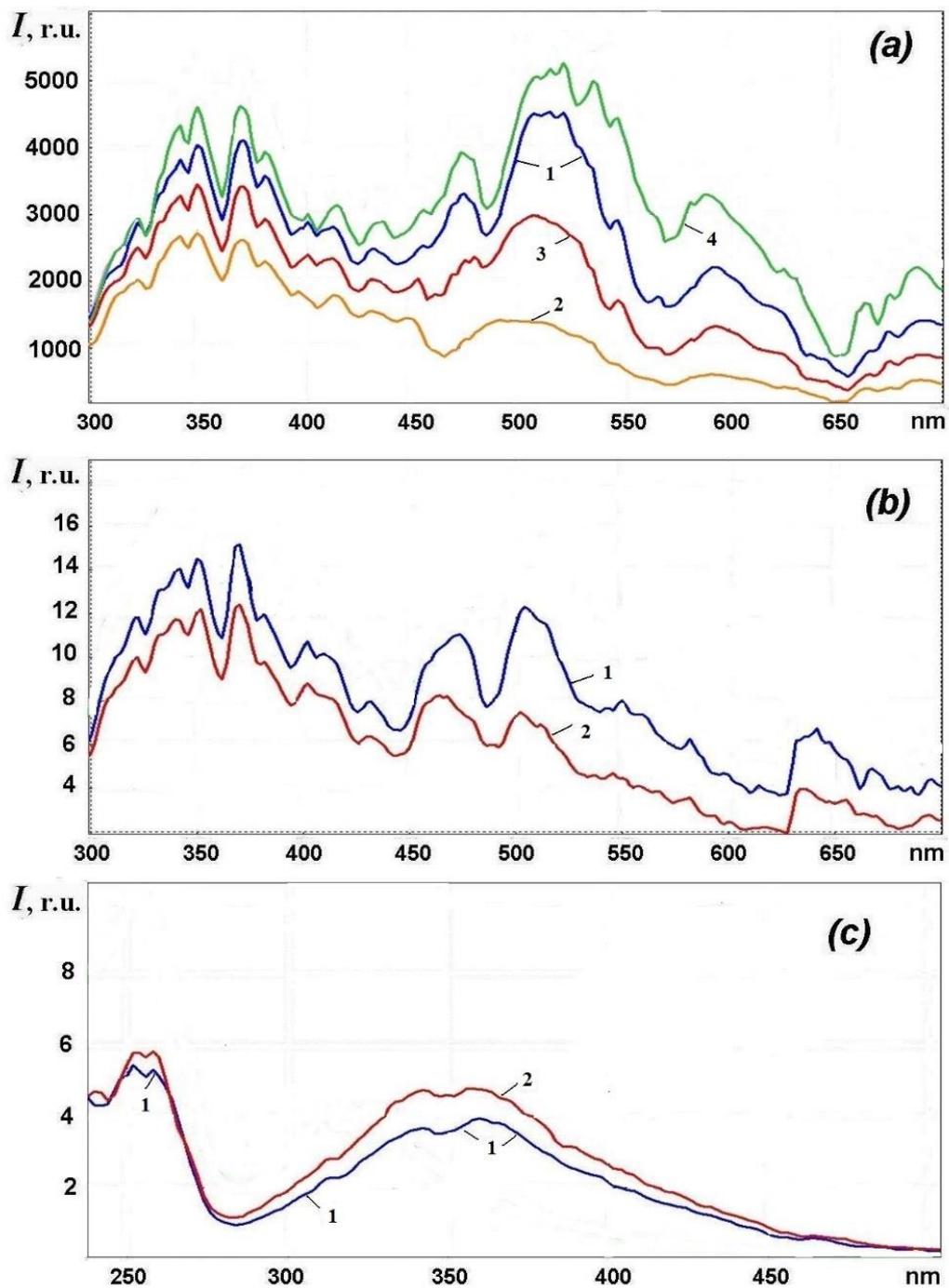


Рисунок 3.71 – Синхронные спектры возбуждения фотофлуоресценции ПВХ пленок с добавлением разных количеств пектина, регистрируемые с  $Dwl = 0$  (a), 30 (b) и 85 (c) нм1 – ПВХ-П5, 2 – ПВХ-П10, 3 – ПВХ-П5 после инкубации их с тестовыми микроорганизмами, 4 – П10 после инкубации их с тестовыми микроорганизмами

В ходе работы для каждого из образцов ПВХ композитов были определены следующие коэффициенты деградации, обусловленные различными факторами:

$K_{TD} = 100 \times (\sigma_B - \sigma_R) / \sigma_R$  – общий коэффициент разлагаемости (отражающий изменение прочности тестируемых образцов после инкубирования их в ЖПС с тестовыми микроорганизмами относительно исходной прочности эталонных образцов);

$K_{MD} = 100 \times (\sigma_I - \sigma_R) / \sigma_R$  – коэффициент механоразлагаемости (обусловленной различными механическими воздействиями на тестируемые образцы), отражающий изменение исходной прочности тестируемых образцов относительно исходной прочности эталонных образцов;

$K_{CD} = 100 \times (\sigma_C - \sigma_I) / \sigma_I$  – коэффициент хеморазлагаемости (обусловленной взаимодействием тестируемых образцов с водой и другими химическими компонентами, содержащимися в стерильной ЖПС), отражающий изменение прочности тестируемых образцов после инкубирования их в стерильной ЖПС относительно исходной прочности тех же образцов;

$K_{BD} = 100 \times (\sigma_B - \sigma_C) / \sigma_C$  – коэффициент биоразлагаемости (обусловленной взаимодействием тестируемых образцов с тестовыми микроорганизмами), отражающий изменение прочности тестируемых образцов после инкубирования их в ЖПС с тестовыми микроорганизмами относительно прочности образцов того же материала после инкубирования их в стерильной ЖПС,

где  $\sigma_I$ ,  $\sigma_C$  и  $\sigma_B$  – средняя по выборке прочность на прокалывание исходных, контрольных и биоразлагаемых образцов тестируемого материала,

$\sigma_R$  – средняя по выборке прочность на прокалывание эталонного материала (в качестве которого в данном случае был взят 100% ПВХ), не подвергавшегося инкубации.

На основании анализа полученных значений  $K_{TD}$ ,  $K_{MD}$ ,  $K_{CD}$  и  $K_{BD}$ , представленных в таблице 3.8, а также графиков зависимостей  $I_{od}$  и  $X$  от

времени инкубации тестируемых образцов, 3.70 и 3.71 в присутствии тестовых микроорганизмов, был сделан общий вывод о причинах и степени устойчивости каждого из исследуемых материалов к различным видам деградации.

Таблица 3.8 - Прочность на прокалывание и коэффициенты деградации тестируемых материалов в различных условиях полимерных ПВХ образцов

Состав образца	Прочность образцов ( $\sigma$ , МПа)			$K_{MD}$ , %	$K_{BD}$ , %	$K_{CD}$ , %	$K_{TD}$ , %
	исходная ( $\sigma_I$ )	контрольная ( $\sigma_C$ )	биоразлагаемая ( $\sigma_B$ )				
100% ПВХ	13,5±0,7	13,5±0,7	13,0±0,7	0	-4	0	-4
1 мас.% крахмал	8,5±0,5	8,4±0,5	7,6±0,5	-37	-10	-1	-44
5 мас.% крахмал	6,2±0,4	6,1±0,4	4,9±0,4	-54	-20	-2	-64
10 мас.% крахмал	4,0±0,3	3,9±0,3	2,4±0,2	-70	-39	-2	-82
1 мас.% пектин	9,1±0,5	9,1±0,5	8,7±0,5	-33	-5	0	-36
5 мас.% пектин	6,8±0,5	6,7±0,5	6,2±0,5	-50	-8	-1	-54
10 мас.% пектин	4,7±0,4	4,6±0,3	3,9±0,3	-65	-15	-2	-71
5 мас.% ПБ	5,7±0,3	5,5±0,4	6,4±0,5	-58	+16	-3	-53
10 мас.% ПБ	5,1±0,3	4,9±0,4	5,9±0,5	-62	+20	-4	-56
15 мас.% ПБ	4,2±0,3	4,0±0,5	4,9±0,5	-69	+23	-5	-64

Как видно из таблицы 3.8 все используемые наполнители значительно уменьшали механическую прочность исследуемых композиционных полимерных материалов относительно чистого ПВХ (от  $K_{MD}=-33\%$  при добавке к ПВХ всего 1 мас.% пектина до  $K_{MD}=-70\%$  при добавке к ПВХ 10 мас.% крахмала; см. табл.3.8). Следует отметить, что уменьшение происходило в тем большей мере, чем в большем количестве используемые наполнители содержались в исследуемых материалах; а также в большей мере в присутствии крахмала, чем в присутствии пектина.

Следует отметить, что устойчивость к действию влаги у всех исследуемых ПВХ материалов, наоборот, была весьма высокой ( $K_{CD}$  от 0 до  $-2\%$ ; см. табл.3.8) и мало зависела от вида и количества веществ, добавляемых к полимерной матрице.

Эффективность биодegradации исследуемых материалов при добавке к ПВХ пектина также увеличивалась не значительно (от  $K_{BD}=-5\%$  до  $K_{BD}=-15\%$  при добавке к ПВХ от 1 до 10 мас.% пектина, соответственно, относительно  $K_{BD}=-4\%$ , наблюдавшегося для чистого ПВХ (см. табл.3.8). В то время как добавка к чистому ПВХ тех же количеств крахмала увеличивала биодegradируемость получаемых материалов существенно более значимо (от  $K_{BD}=-10\%$  до  $K_{BD}=-39\%$  при добавке к ПВХ от 1 до 10 мас.% крахмала, соответственно; см. табл.3.8). Но основным фактором, определяющим общую дegradируемость исследуемых материалов, в большей мере определяла их механоразрушаемость (см.  $K_{MD}$ ).

Кроме того, все используемые добавки снижали антимикробное действие ПВХ-основы исследуемых материалов. Причем снижение это происходило в тем большей мере, чем большее количество крахмала или пектина содержалось в исследуемом материале; а при одинаковом количестве последних – в большей мере в присутствии крахмала нежели в присутствии пектина (см. рис. 3.72, 3.73).

Усредненные интегральные зависимости интенсивности упругого светорассеяния ( $I_{od}$ ) и удельной линейной электропроводности по

низкочастотному переменному току ( $X$ ) от времени инкубации ( $\tau$ ) при 30 С *Escherichia coli* ATCC 25922 в ИТС в присутствии и в отсутствие тестируемых материалов, представлявших собой пленки толщиной 0,3 мм, изготовленные на основе ПВХ с добавлением 0, 1, 5 и 10 мас.% крахмала и пектина представлены на рисунке 3.72. По оси ординат отложены значения  $\Delta Iod^* = Iod - Iod_0$  (а) и  $\Delta X^* = X_0 - X$  (б), где  $Iod_0$  и  $X_0$  – значения соответствующих параметров при  $\tau=0$ . Ошибки, полученные при усреднении данных для каждой экспериментальной точки, не представлены, поскольку для любой точки составляли в относительном выражении не более 8%.

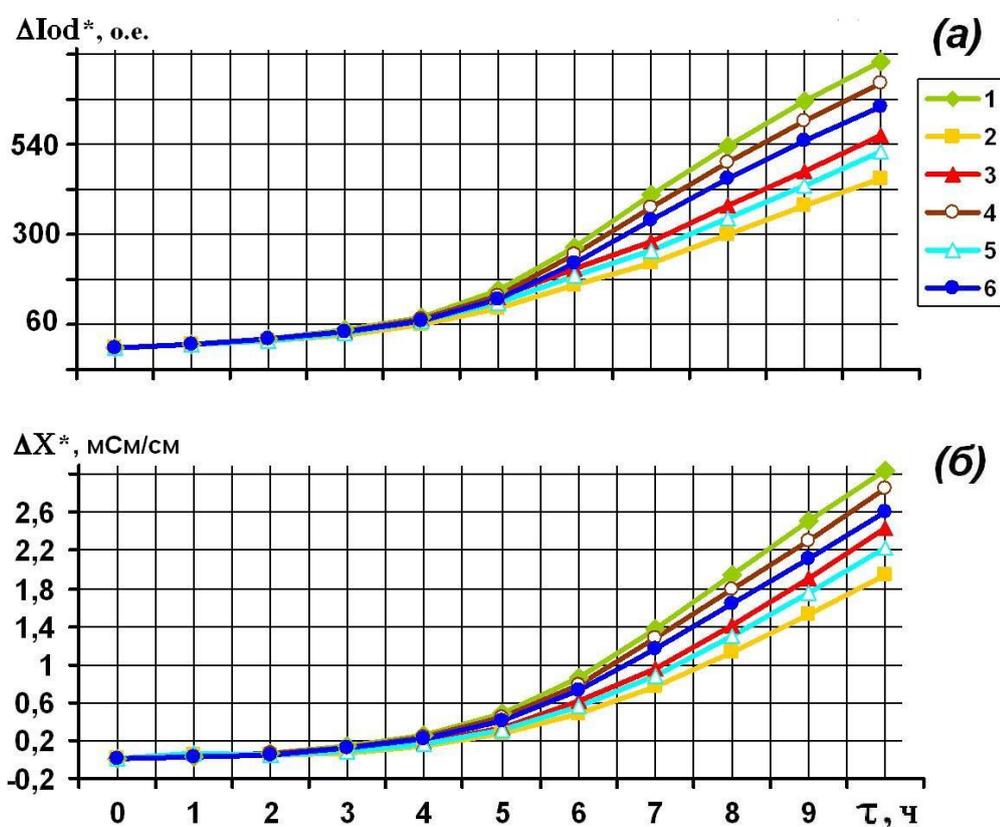


Рисунок 3.72 – Усредненные интегральные зависимости интенсивности упругого светорассеяния ( $Iod$ ) и удельной линейной электропроводности по низкочастотному переменному току ( $X$ ) от времени инкубации ( $\tau$ ) при 30 °С *Escherichia coli* ATCC 25922 в ИТС в присутствии и в отсутствие (контроль, линия 1) тестируемых материалов, на основе ПВХ с добавлением 0, 1, 5 и 10 мас.% крахмала и пектина. Значения, полученные для *E.coli*, инкубированных в присутствии полимерных материалов, содержащих 1

мас.% крахмала или пектина (линия 2), 5 и 10 мас.% крахмала (линии 3 и 4) и 5 и 10 мас.% пектина (линии 5 и 6), соответственно

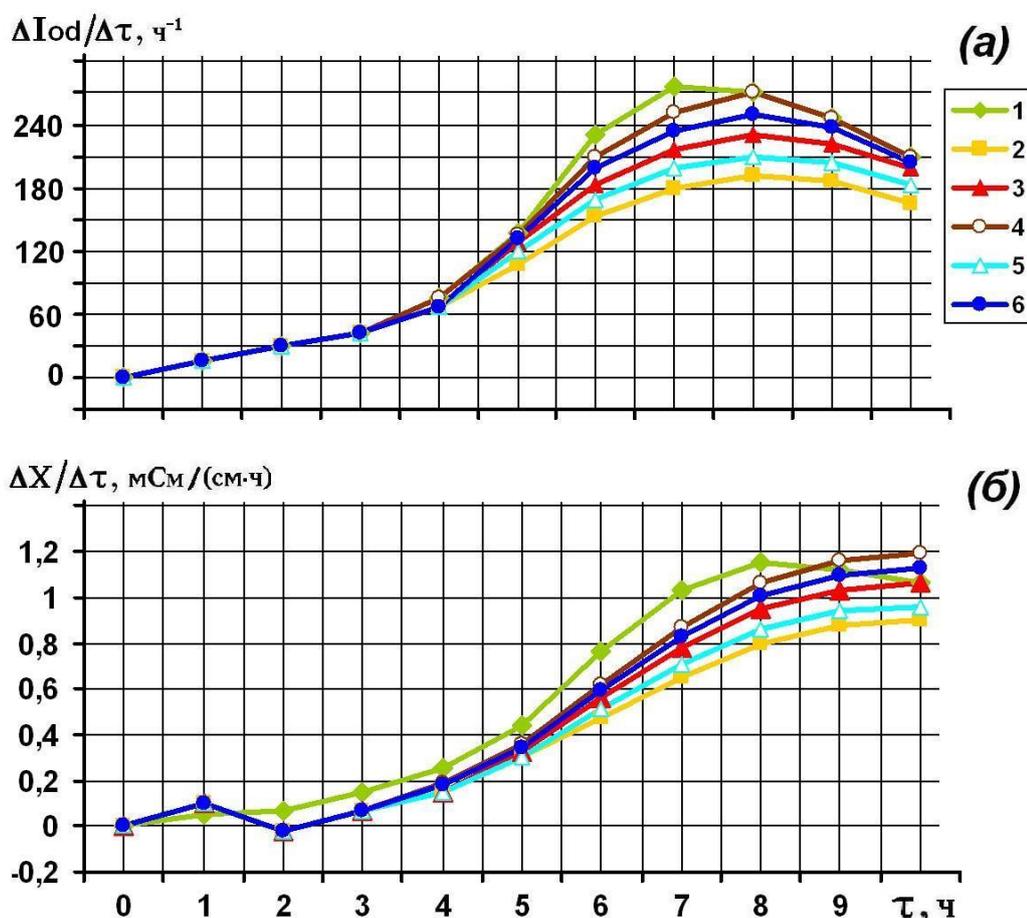


Рисунок 3.73 – Усредненные дифференциальные зависимости  $Iod$  и  $X$  от времени инкубации ( $\tau$ ) при 30 С *E.coli* в ИТС в присутствии и в отсутствие ПВХ пленок с различными добавками. При этом, по оси ординат отложены значения  $\Delta Iod_i / \Delta \tau_i = (Iod_i - Iod_{i-1}) / (\tau_i - \tau_{i-1})$  (а) и  $\Delta X_i / \Delta \tau_i = (X_{i-1} - X_i) / (\tau_i - \tau_{i-1})$  (б)

При подробном рассмотрении рисунков 3.72 и 3.73 можно отметить также, что максимальная интенсивность метаболизма *E.coli* (выражаемая величиной  $|\Delta X / \Delta \tau|$ ) во всех случаях достигалась тогда, когда скорость роста рассматриваемых микроорганизмов, выражаемая величиной  $\Delta Iod / \Delta \tau$ , уже начинала уменьшаться. Значения  $\Delta X / \Delta \tau$  у *E.coli* в начальный период их инкубации в присутствии тестируемых материалов изменялись немонотонно,

что, вероятно, связано с адаптацией тестовых микроорганизмов при проведении экспериментов.

На рисунке 3.74 представлены зависимости прочности на прокол полимерных композитных ПВХ пленок, содержащих 5 мас.% бентонита, до и после инкубации их с микроорганизмами, для образцов, полученных при времени вальцевания 2, 5 и 10 мин.

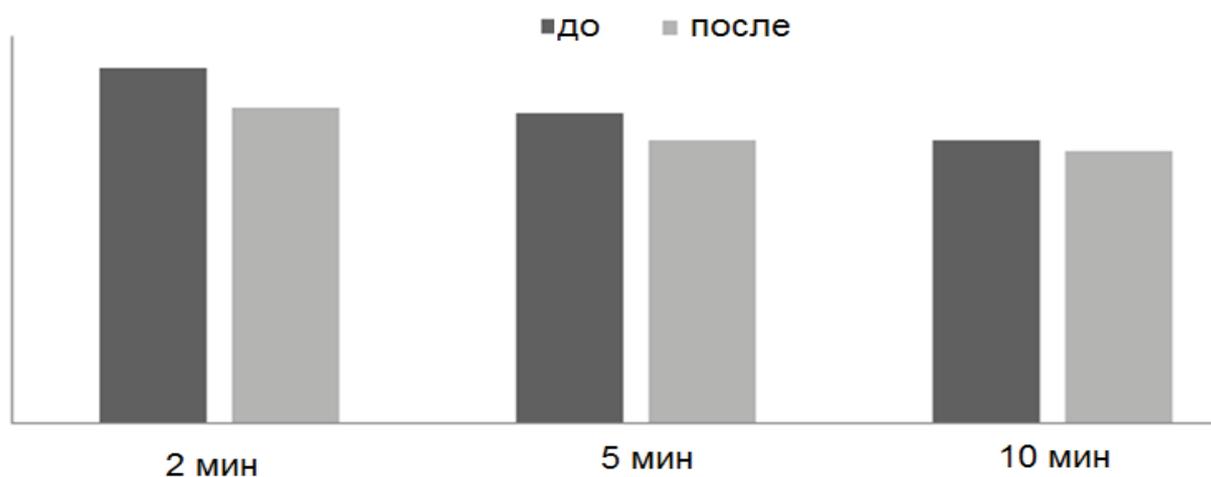


Рисунок 3.74 – Изменение прочности на прокол полимерных композитных пленок, содержащих 5 мас.% бентонита, до и после инкубации с микроорганизмами, приведенное для образцов, полученных при смешении компонентов в течении 2, 5 и 10 мин

Как видно из рисунка 3.74, введение бентонита в состав композита уменьшает прочность композитов на основе ПВХ после воздействия на них тестовых микроорганизмов, что является подтверждением биodeградации материала. Это можно объяснить способностью бентонита впитывать и удерживать влагу, с одной стороны, а также получению менее упорядоченной структуры, с другой стороны, а следовательно, благоприятно воздействует на жизнедеятельность бактерий.

Кроме того, увеличение времени обработки полимерного композита на вальцах приводит к уменьшению способности к биodeградации: при смешении компонентов в течение 5 мин прочность на прокол после биотестирования уменьшается на 11 %, а при смешении в течение 10 мин –

только на 4 %. Это объясняется получением более сшитой структуры при увеличении времени обработки ПВХ пленок.

В ходе работы были проведены исследования влияния колоний мицелиального гриба *Paecilomyces carneus* на биodeградацию композитных пленок на основе ПВХ в зависимости от состава и природы наполнителей и времени вальцевания. Образцы полимерных композиций выдерживали 1,5 месяца при комнатной температуре. Как видно из фотографий, представленных на рисунке 3.75, после взаимодействия с микроорганизмами однородность образцов увеличивалась, а дисперсность уменьшалась. Таким образом, микроорганизмы, взаимодействуя с композитными пленками наполненными бентонитом, не разрушают значимо структуру ПВХ матрицы и не уменьшают количество бентонита в образцах (УФ-, ВИД- и ИК-спектры этих образцов в результате их взаимодействия с микроорганизмами изменяются мало), но за счёт своих экзоферментов и других метаболитов, очевидно, способствуют растворению бентонита и более однородному и мелкодисперсному его распределению в общем объеме полимерной матрицы ПВХ. Это, в свою очередь, способствует увеличению прочности ПВХ-пленок с добавками бентонита после их взаимодействия с микроорганизмами, что видно из результатов проведения тестов на прокалывание этих образцов до и после их взаимодействия с микроорганизмами, см. таблицу 3.9.

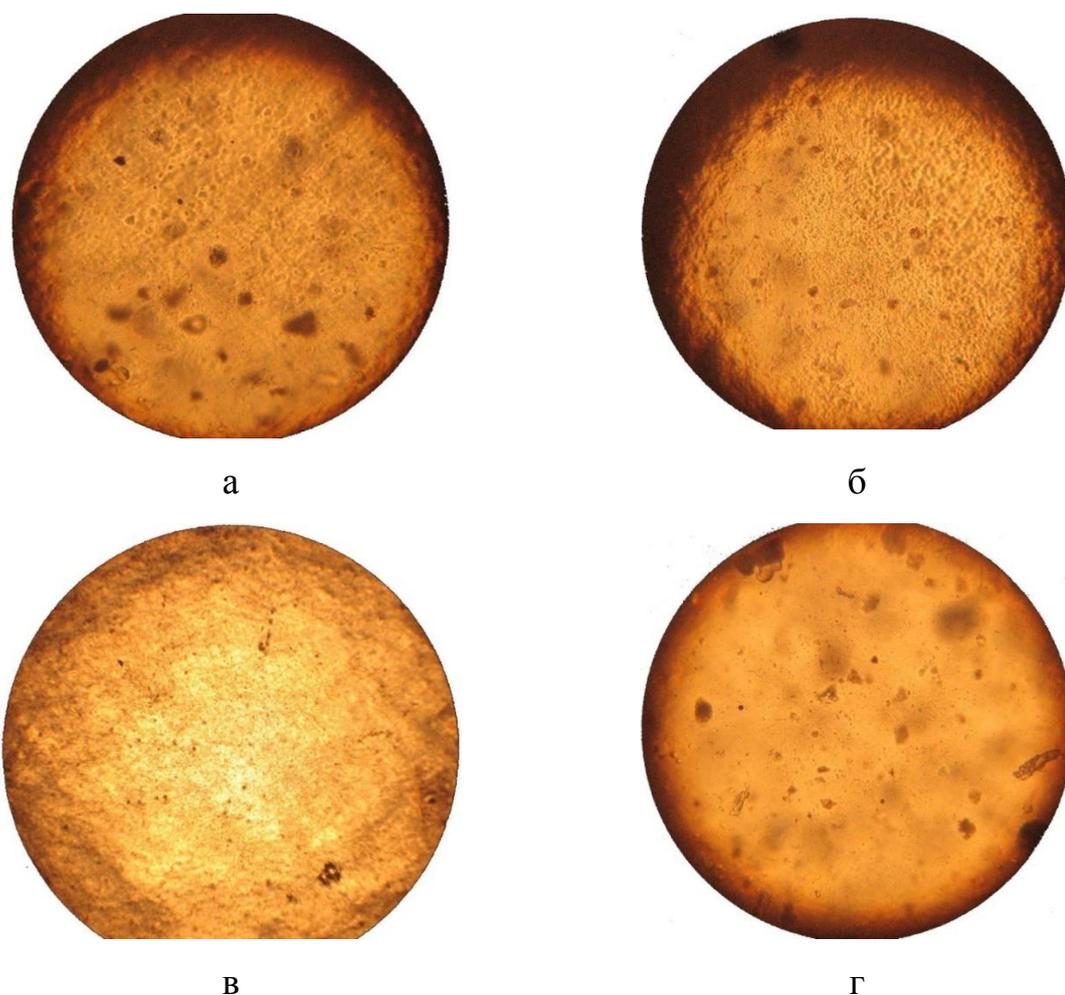


Рисунок 3.75 – Фотографии поверхности ПВХ пленок, содержащих 5 мас.% бентонита и полученных при различном времени вальцевания 2 (а, б) и 10 мин (в, г) до (а, в) и после (б, г) инкубирования в грибами

Таблица 3.9 – Изменение прочности на прокалывание ПВХ-пленок с добавками бентонита вследствие взаимодействия их с тестовыми микроорганизмами

Наполнитель	Прочность ( $\sigma$ , МПа)	
	Исходная	Биоразлаг-45сут
100% ПВХ	13,5±0,90	—
Б-5-2	5,7±0,2	8,5±0,3
Б-5-5	5,4±0,5	6,15±0,2
Б-5-10	5,1±0,7	6,98±0,1
Б-10-2	4,87±0,04	7,41±0,1
Б-10-5	5,17±0,04	5,78±0,2
Б-10-10	5,09±0,22	5,65±0,4
Б-15-2	4,48±0,26	5,72±0,2
Б-15-5	4,2±0,1	5,09±0,1
Б-15-10	4,34±0,06	5,35±0,1

Хотя, в целом, механическая прочность образцов с бентонитом при этом всё же оставалась существенно меньшей, чем в случае чистой ПВХ-основы, и значимо уменьшалась с увеличением содержания бентонита в исследуемых образцах.

### 3.7.3 ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОМПОСТИРОВАНИИ ПВХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

Наиболее подходящей биологической средой для деградации полимерных изделий будет являться почва, поскольку в ней содержатся разнообразные микроорганизмы, такие как почвенные бактерии, грибы, и др., способствующие процессу разложения [185].

Изучение влияния компостирования на эксплуатационные характеристики пленок ПВХ после окончания их срока службы является одной из важных задач, связанных с процессами утилизации полимерных отходов.

В ходе работы было проведено исследование по компостированию ПВХ композитных пленок в течение 90 суток. Полученные результаты представлены на рисунках 3.76-3.78 и в таблице 3.10.

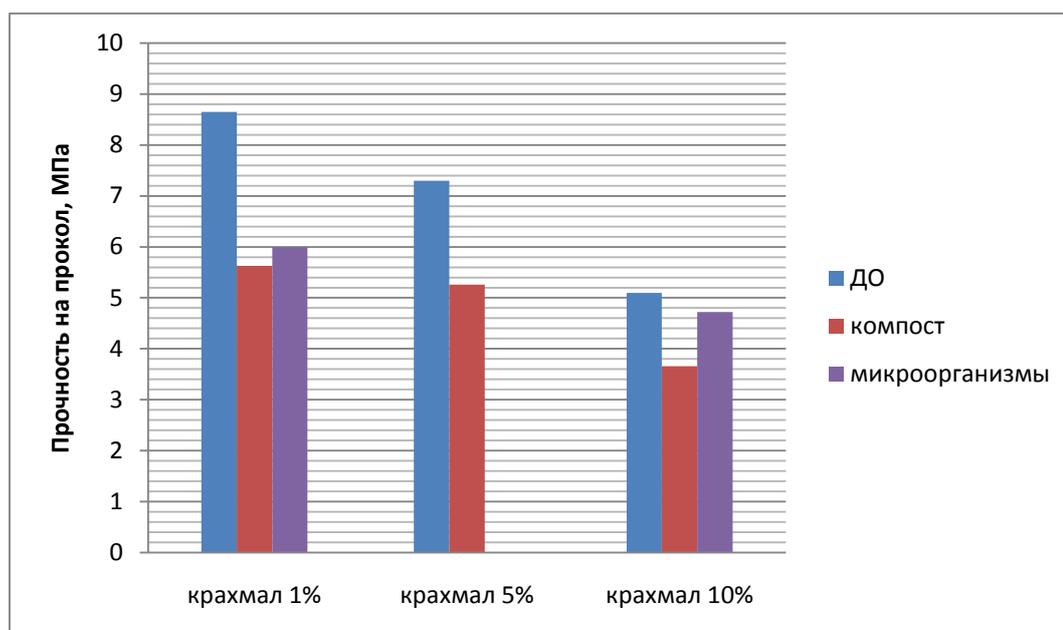


Рисунок 3.76 – Изменение прочности на прокол в процессе биодegradации полимерных композитных пленок ПВХ, наполненных крахмалом

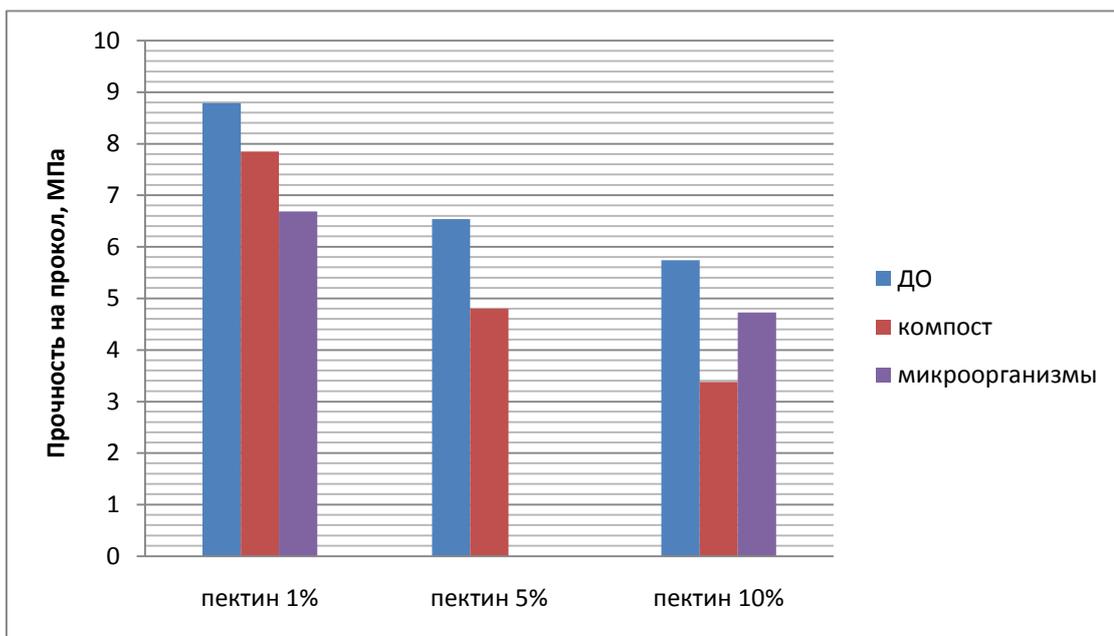


Рисунок 3.77 – Изменение прочности на прокол в процессе биодegradации полимерных композитных пленок ПВХ, наполненных пектином

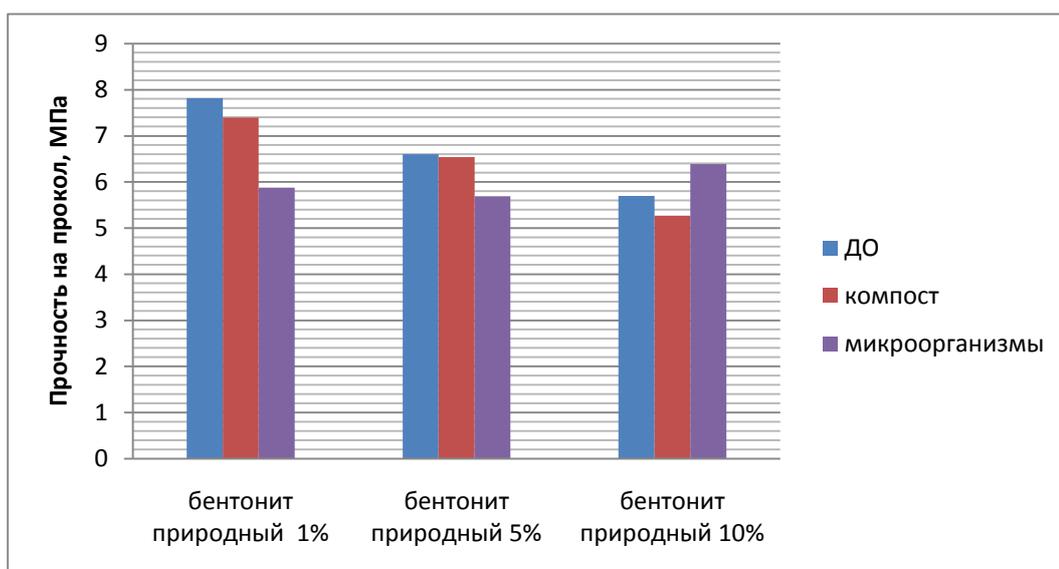


Рисунок 3.78 – Изменение прочности на прокол в процессе биодegradации полимерных композитных пленок ПВХ, наполненных природным бентонитом

Как видно из представленных рисунков, в общем случае, прочность на прокол полимерных композиционных материалов на основе ПВХ и наполнителей: бентонита, крахмала и пектина, понижается в среднем, в 1,5 – 2 раза, что объясняется деструкцией полимерного материала.

Таблица 3.10 – Прочностные характеристики полимерных ПВХ композитов до и после процесса биodeградации.

Состав	Прочность на прокол, МПа		
	До	компост	микроорганизмы
ПВХ – чистый	13,325	10,4	-
крахмал 1%	8,65	5,63	6,00
крахмал 5%	7,3	5,26	-
крахмал 10%	5,1	3,66	4,72
Пектин 1%	8,79	7,85	6,685
Пектин 5%	6,54	4,80	-
Пектин 10%	5,74	3,38	4,73
Бентонит природный 1%	7,82	7,40	5,88
Бентонит природный 5%	6,6	6,54	5,69
Бентонит природный 10%	5,7	5,27	6,39

Для всех исследуемых образцов ПВХ композитных пленок компостирование приводит к разрушению материала в целом.

На рисунке 3.79 представлен график зависимости прочности на прокол полимерных минерал-наполненных ПВХ пленок от времени компостирования в течение 90 суток. Наиболее существенное изменение прочностных характеристик после 15 дней компостирования.

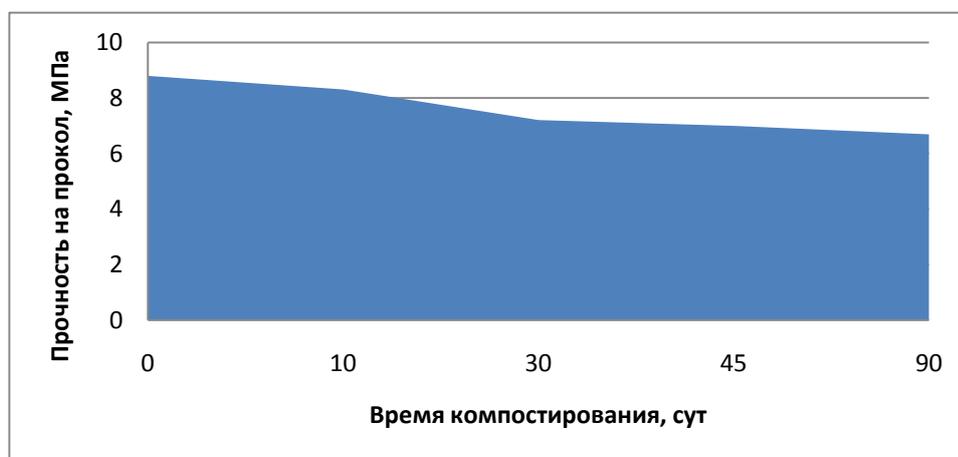


Рисунок 3.79 – Изменение прочности на прокол пленки на основе ПВХ и бентонита в процессе компостирования

На рисунках Г.1-Г.5 Приложения Г и рисунке 3.80 представлены значения изменения прочности на прокол для бентонит-наполненных ПВХ пленок, полученных при различном времени вальцевания до и после компостирования, а также действия микроорганизмов.

Интересно отметить, что, в общем случае, наблюдается незначительное упрочнение полимерного композита при проведении эксперимента в питательной среде в течение 3 первых дней, что возможно связано, прежде всего, с особенностью метаболизма микроорганизмов [186].

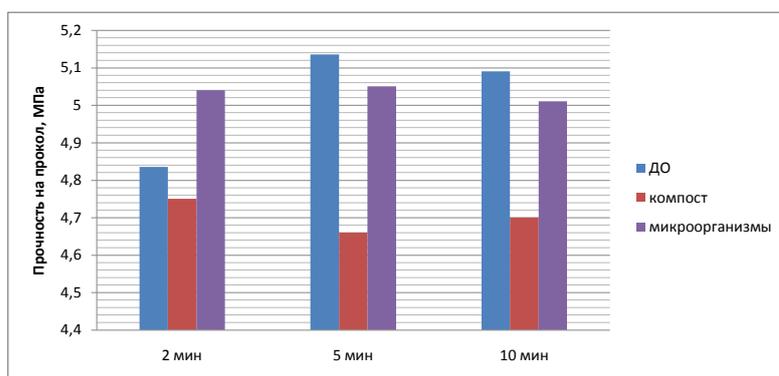


Рисунок 3.80 – Влияние времени вальцевания на прочность на прокол полимерных композитных пленок на основе ПВХ наполненных 10 мас.% бентонита в результате биоразложения

Изменения в ИК-спектрах для пленок ПВХ, наполненных бентонитом и пектином, концентрацией 5 мас.%, выдержанных в компосте в течение 45 суток, представлены на рисунках 3.81-3.83.

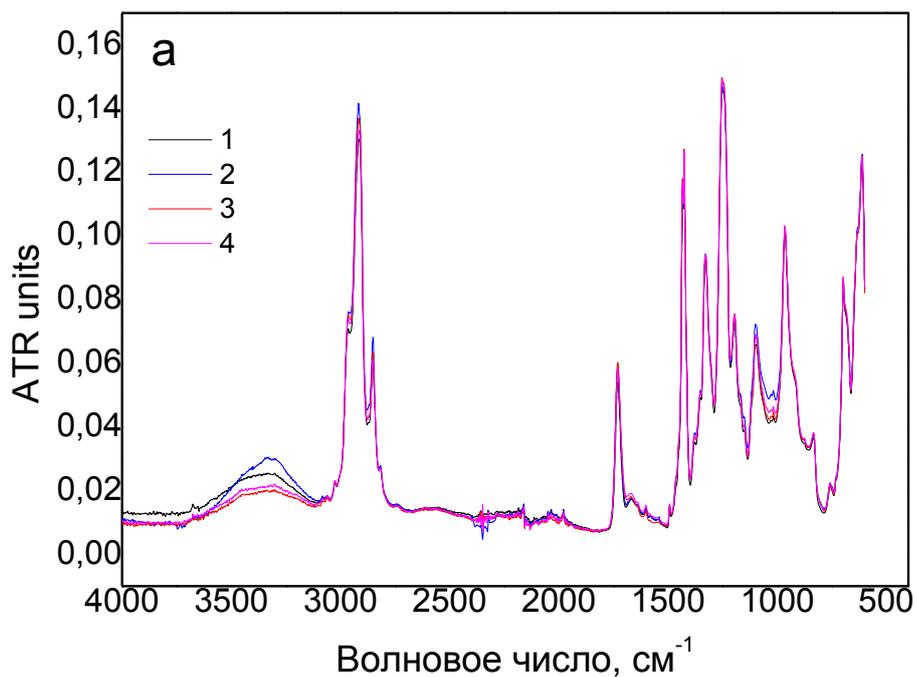


Рисунок 3.81 – ИК спектры, нормированные по полосе  $1430\text{ см}^{-1}$ , ПВХ в начальный момент времени (1), после биодegradации в течение 10 (2), 45 суток (3) и 90 суток (4)

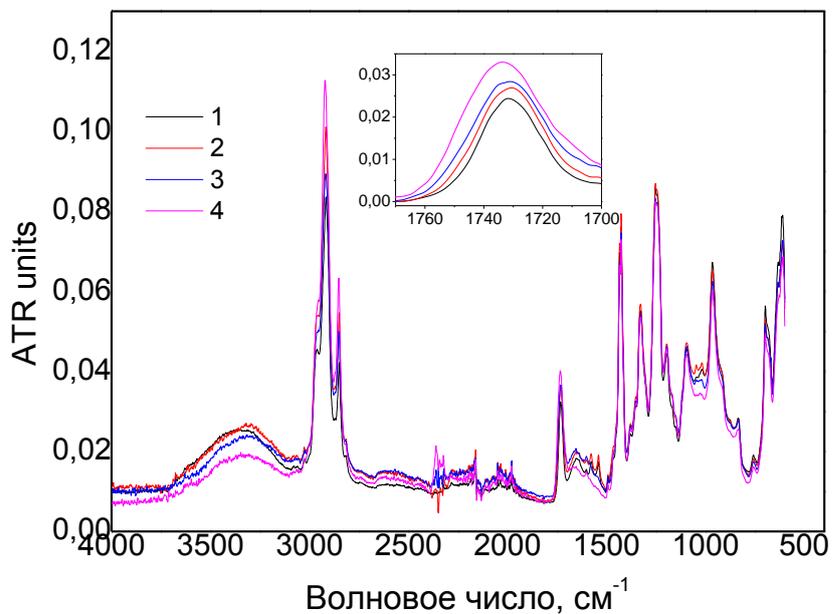


Рисунок 3.82 – ИК спектры, нормированные по полосе  $1430\text{ см}^{-1}$ , композита ПВХ/бентонит начальный момент времени (1), после биодegradации в течение 10 (2), 45 суток (3) и 90 суток (4)

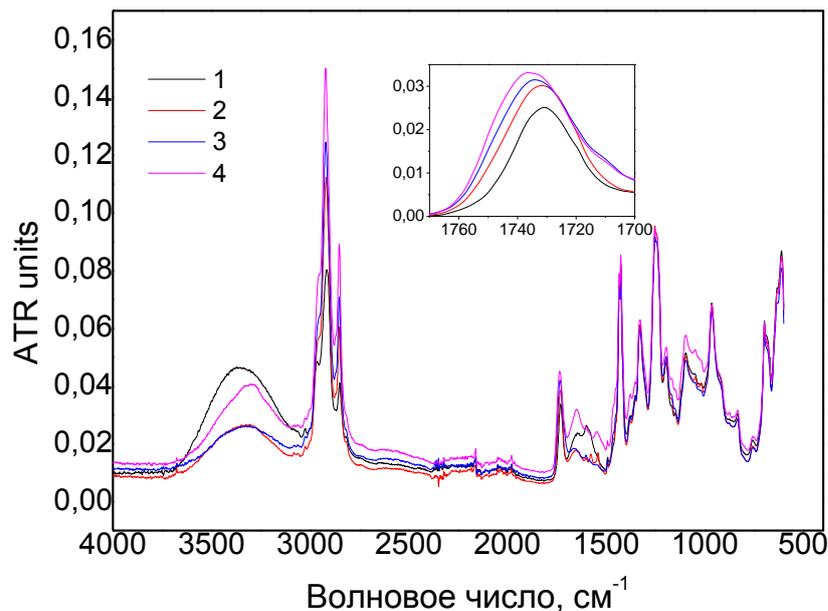


Рисунок 3.83 – ИК спектры, нормированные по полосе  $1430\text{ см}^{-1}$ , композита ПВХ/пектин начальный момент времени (1), после биодegradации в течение 10 (2), 45 суток (3) и 90 суток (4)

Как видно из рисунков 3.81-2.83 значительные изменения наблюдаются в интенсивностях полос поглощения в зависимости от времени компостирования полимерных ПВХ пленок, наполненных бентонитом и пектином, связанные с деструктирующими процессами, протекающими при компостировании.

Для количественной оценки процессов биодegradации, были вычислены отношения оптических плотностей выбранных диапазонов по отношению к внутреннему стандарту (деформационные колебания группы C-H) на частоте  $1430\text{ см}^{-1}$  (таблица 3.11). Анализ изменений в области валентных колебаний карбонильной группы (область  $1720\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о протекании процесса дegradации полимерных композитов, одновременно с миграцией пластификатора. Интересно отметить, что наибольшее изменение величины карбонильной группы происходит при 1

мас.% наполнении композитов ПВХ бентонитом и пектином, что отмечалось и ранее.

Таблица 3.11 – Относительные изменения полос поглощения карбонильной группы ( $D_{1730}$ ) и группы С-Cl ( $D_{690}$ ) в ПВХ пленок после компостирования

Образец	Время биodeградации	$D_{1730}/D_{1430}$	$\Delta(C=O)$ , %	$D_{690}/D_{1430}$	$\Delta(C-Cl)$ , %
ПВХ	0	0,4438	-	0,4868	-
	10	0,4721	+6.3	0,4843	-0,51
	30	0,4849	+9.2	0,4783	-1,7
	45	0,4881	+9.9	0,4758	-2.3
ПВХ_Б1	0	0,4091	-	0,5311	-
	10	0,4983	+21.8	0,5166	-2,7
	30	0,5087	+24.3	0,5073	-4,4
	45	0,6035	+47.5	0,4980	-6,2
ПВХ_Б5	0	0,4089	-	0,4999	-
	10	0,4610	+12.7	0,4754	-4,9
	30	0,5057	+23.6	0,4736	-5,2
	45	0,5216	+25.1	0,4697	-6
ПВХ_Б10	0	0,4221	-	0,5	-
	10	0,4499	+6,6	0,4919	-1,6
	30	0,4858	+15,1	0,4879	-2,4
	45	0,5411	+28,2	0,4763	-4,7
ПВХ_П1	0	0,4304	-	0,4967	-
	10	0,4753	+10,4	0,5052	-1,7
	30	0,5321	+23,6	0,5062	-1,9
	45	0,6210	+44,3	0,5161	-3,9
ПВХ_П5	0	0,4094	-	0,4773	-
	10	0,4364	+5.4	0,4961	-3,9
	30	0,4513	+10.2	0,5125	-7,3
	45	0,4688	+14.5	0,5155	-8
ПВХ_П10	0	0,4255	-	0,4984	-
	10	0,4449	+4.5	0,4809	-3,5
	30	0,5158	+21.2	0,4738	-4,9
	45	0,5206	+22.3	0,4659	-6,5

Уменьшение оптических плотностей полос поглощения С-Cl (валентные колебания групп С-Cl поливинилхлорида в области 693, 636 и 610  $\text{см}^{-1}$ ) указывает на процесс дегидрохлорирования образцов ПВХ и его композитов.

В наблюдаемых спектрах ПВХ пектин-наполненных композитов после компостирования появляются полосы О-Н деформационных колебаний (вне плоскости) в той же области, что приводит к сложности интерпретации процесса дегидрохлорирования.

При этом, как видно из таблицы 3.11, увеличение доли наполнителя происходит к повышению интенсивности, соответствующее наличию водородной связи ( $3200 - 3300 \text{ см}^{-1}$ ) и колебаний С=О группы и уменьшение колебаний С – Cl, что соответствует окислительным процессам и деструкции изучаемого материала.

На рисунке 3.84-3.86 представлены микрофотографии ПВХ пленок, наполненных бентонитом, пектином, крахмалом соответственно после компостирования в течении 30 уток.

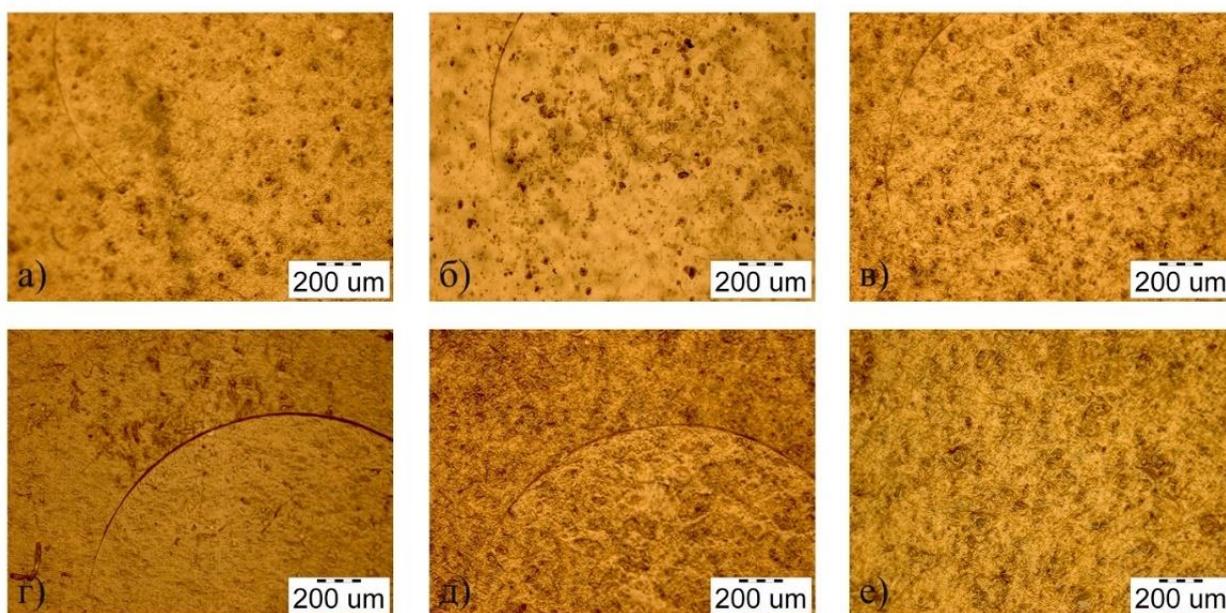


Рисунок 3.84 – Микрофотографии (x200) ПВХ наполненные бентонитом: А – ПВХ-Б5 время вальцевания 5 мин; Б – ПВХ-Б5 время вальцевания 10 мин; В – ПВХ-Б10 время вальцевания 5 мин; Г – ПВХ-Б15 время вальцевания 2 мин; Д – ПВХ-Б15 время вальцевания 5 мин; Е – ПВХ-Б15 время вальцевания 10 МИН

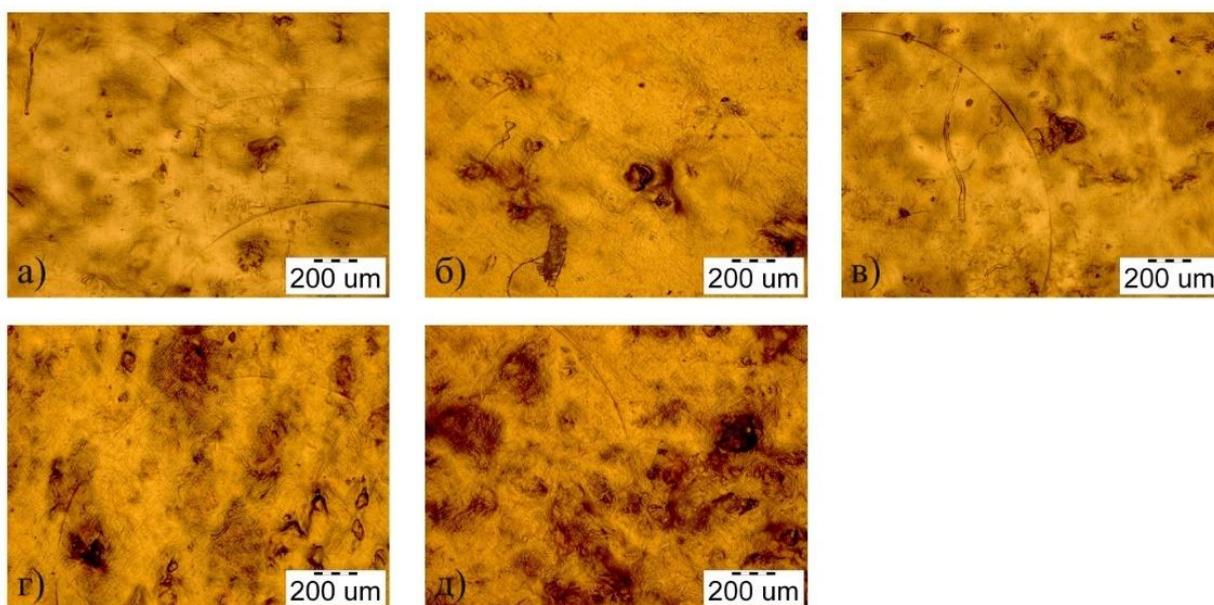


Рисунок 3.85 – Микрофотографии (x200) ПВХ наполненные пектином: а) ПВХ-П5 время вальцевания 2 мин; б) ПВХ-П5 время вальцевания 5 мин; в) ПВХ-П10 время вальцевания 2 мин; г) ПВХ-П10 время вальцевания 5 мин; д) ПВХ-П15 время вальцевания 2 мин

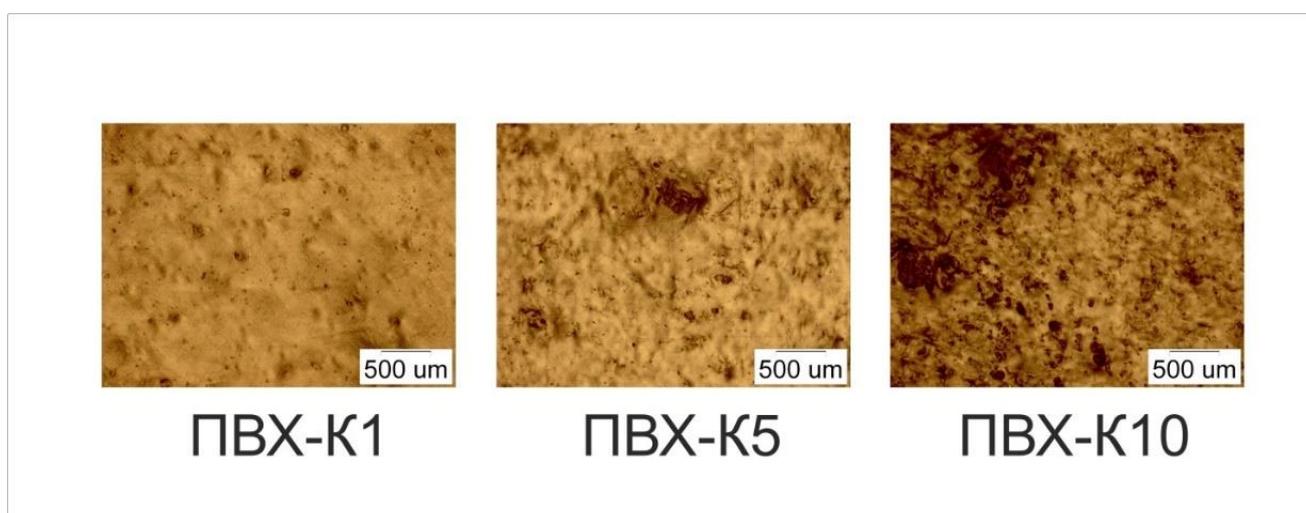


Рисунок 3.86 – Микрофотографии (x500) ПВХ наполненные крахмалом

Как видно из приведенных выше рисунков после компостирования существенно изменяется морфология поверхности композитов на основе ПВХ.

Таким образом, наиболее существенные изменения в морфологии поверхности ПВХ пленок, а также физико-механических характеристик,

наблюдалось при проведении компостирования в течение 90 дней и действия мицелия гриба *Raecilomyces carneus*.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны деградируемые композиционные материалы на основе поливинилхлорида, наполненные до 15 мас.% бентонитом, пектином и крахмалом, с приемлемыми физико-механическими и специальными характеристиками, предназначенные для применения в качестве упаковки. Выявлены возможности прогнозирования прочностных свойств полимерных композиционных материалов в зависимости от природы и доли наполнителя.
2. Установлено влияние технологических параметров: времени и температуры вальцевания, концентрации наполнителей на эксплуатационные характеристики ПВХ композитов. Время обработки на вальцах в течение 5 минут позволяет получить композиционные полимерные материалы с улучшенными прочностными и оптическими характеристиками. Показана целесообразность изготовления ПВХ наполненных пектином пленок с концентрацией более 5 мас.% при температуре 165°C.
3. Используемые наполнители оказывают существенное влияние на оптические и термические характеристики композиционных ПВХ пленок: уменьшают светлость, понижают мутность, увеличивают шероховатость поверхности, смещают температуру стеклования композитов в более высокотемпературную область. Наибольший эффект отмечен при использовании бентонита в количестве 10 мас.-%: температура стеклования увеличивается на 5 – 10°C.
4. Показано, что воздействие УФ-излучения или плазмохимической обработки на композиционные ПВХ пленки приводит к модификации приповерхностных слоев полимерного материала, и как следствие, уменьшает их устойчивость к внешним деструктивным воздействиям. Значительные изменения в химической структуре ПВХ пленок наблюдалось после травления полимерных образцов в течение 10 мин.

5. Продемонстрировано, что использование в качестве наполнителя – крахмала в большей степени повышает биodeградируемые свойства композиционного материала, по отношению к не модифицированному ПВХ, чем пектин, или бентонит при одинаковой концентрации добавок. При этом с увеличением содержания наполнителя до 15 мас.% возрастает степень биodeградации материала и приводит к понижению прочности на прокол в 1,5 – 2 раза. Основным фактором, определяющим общую деградируемость исследуемых композитов, являлась их механоразрушаемость.
6. Разработанные составы деградируемых композиционных ПВХ материалов с ускоренным жизненным циклом и регулируемые прочностными характеристиками прошли успешные испытания при изготовлении упаковочной пленки.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Чалая Н.М. Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы // Пластические массы. 2006. № 1. С. 4-7
2. Информация о результатах анализа состояния и развития отрасли производства полимерной продукции государств-членов ЕАЭС [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://www.eurasiancommission.org/ru/act/prom\\_i\\_agroprom/dep\\_prom/SiteAssets/Forms/DispForm.aspx?ID=139](http://www.eurasiancommission.org/ru/act/prom_i_agroprom/dep_prom/SiteAssets/Forms/DispForm.aspx?ID=139). — Дата доступа 03.04.2017.
3. Кирсанов С.А., Мустафин Г.В. Мировой и российский опыт утилизации твердых бытовых отходов // Вестник Омского университета. Серия: Экономика. 2014. № 2. С. 114-120.
4. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид//пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 728 с
5. Крыжановский В.К., Николаев А.Ф. Физическое структурирование и технические свойства композиционных материалов на основе сетчатых полимеров // Механика композиционных материалов и конструкций. 1981. № 4. С. 696.
6. Аминова Г.Ф., Габитов А.И., Маскова А.Р., Рысаев Д.У., Горюшинский И.В. Новые типы композиционных пвх-материалов отделочного назначения // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. № 3 (25). С. 80-85.
7. Минер К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. -М.: Наука, 1982. -272 с.
8. Bailey W. J., Kuruganli V.K., Angle J.S. Agriculture and synthetic polymers. Biodegradability and utilization // ACS symposium. -1990. -P. 149-160.
9. Leadbitter J. PVC and sustainability // Progress in Polymer Science 2002. Personal communication — 2012.
10. Sadat-Shojai M., Bakhshandeh G-R. Recycling of PVC wastes // Polymer Degradation and Stability. 2011. V. 17, № 61, P. 507–514.

11. Галимова Н.Я., Аблясова А.Г., Адыева Н.А. Исследование технологических и эксплуатационных свойств модифицированных ПВХ композиций // В сборнике: Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики «АНТЭ-2015». 2015. С. 223-226.
12. Liu C., Luo Y.F., Jia Z.X., Zhong B.C., Li S.Q., Guo B.C. Enhancement of mechanical properties of poly(vinyl chloride) with polymethyl methacrylate grafted halloysite nanotube // *Express Polym. Lett.* 2011. № 5. С. 42-43.
13. Статистика мирового производства и потребления полимеров по данным ЕЭК // [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://mplast.by/novosti/2015-08-11-statistika-mirovogo-proizvodstva-i-potrebleniya-polimerov-po-dannyim-eek/> — Дата доступа 04.12.2017.
14. Albeniz S., Vicente M.A., Trujillano R., Korili S.A., Gil A. Synthesis and characterization of organosaponites. Thermal behavior of their poly(vinyl chloride) nanocomposites // *Appl. Clay Sci.* 2014. Т. 100. № 1. С. 63-69.
15. Симонов-Емельянов И.Д., Марков А.В., Прокопов Н.И., Аншин В.С., Петров О.О., Мунькин Н.И. Влияние саморазогрева при переработке на термостабильность и светостойкость окрашенных жестких и пластифицированных ПВХ композиций // *Пластические массы.* 2013. № 2. С. 51-54.
16. Маргулис П.М., Овчинников Ю.В., Лебедев В.П., Шлыкова М.Н., Кронман А.Г. Влияние структуры полимера, природы и концентрации пластификатора на дефектообразование в пластифицированных поливинилхлориде и сополимерах винилхлорида // *Высокомолекулярные соединения, Том А XXIV.* - 1982. - №12. - С. 735-741.
17. Grigoryeva O., Fainleib A., Stepanenko L., Sergeeva L., Pissis P. Recycling of PVC/PU waste and reuse in PVC formulations: structure-property relationship // *Polymer Engineering and Science.* 2005. Т. 45. № 6. С. 801-808.
18. Vasanthkumar M.S., Bhatia R., Arya V.P., Sameera I., Parasad V., Jayanna H.S. Characterization, charge transport and magnetic properties of multiwalled

carbon nanotube–polyvinyl chloride nanocomposites // *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostruct.* 2014. № 56. С. 89-95.

19. Pulngern T., Chitsamran T., Chucheepsakul S., Rosarpitak V., Patcharaphun S., Sombatsompop N. Effect of temperature on mechanical properties and creep responses for wood/PVC composites // *Construction and Building Materials.* 2016. Т. 111. С. 191-196.

20. Халтуринский Н.А., Голованов А.В., Попова М.Н., Соловьева Е.В., Пелевин Ю.А. Материалы из вторичного ПВХ пониженной горючести//*Известия ЮФУ. Технические науки.* 2013. № 8 (145). С. 120-124.

21. Ahn S.H., Park J.T., Kim J.H., Ko Y., Hong S.U. Nanocomposite membranes consisting of poly(vinyl chloride) graft copolymer and surface-modified silica nanoparticles // *Macromol. Res.* 2011. Т. 2. № 9. С. 427-431.

22. Plastics Europe Market Research Group. *Plastics – the Facts 2011 – An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2010.* Plastic Europe Association of Plastic Manufacturers —2011.

23. Гуткович С.А., Михаленко М.Г. Особенности пластифицированных композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ) с различной молекулярной массой // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2013. Т 10. № 2. С. 251-253.

24. Низамов Р.К. полифункциональные наполнители для поливинилхлоридных композиций строительного назначения // *Строительные материалы.* 2006. № 7. С. 68-70.

25. Шарипов Б.Ф., Абдрахманова Л.А., Артамонов А.В., Гаркави М.С., Нефедьев А.П., Немых Г.А. влияние гидроксидов металлов на свойства ПВХ-композиции // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета.* 2016. № 4 (38). С. 402-408.

26. Мухин А.М., Галимов Э.Р., Шибиков В.Г. Технологические и эксплуатационные свойства композиционных материалов на основе поливинилхлорида // *Вестник Казанского технического университета им. А.Н. Туполева/* 2012. №4. вып.2. С. 47-51.

27. Ebnalwaled A.A., Thabet A. Controlling the optical constants of PVC nanocomposite films for optoelectronic applications // *Synthetic Metals*. 2016. Т. 220. С. 374-383.
28. Долбин, И.В. Алоев, В.З. Козлов, Г.В. Заиков, Г.Е. Дебердеев, Р.Я. Взаимосвязь огнестойкости и структуры для нанокомпозитов поливинилхлорид/органоглина // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т 16. № 11. С. 125-128.
29. Марков А.В., Персиц В.Г., Марков В.А., Аншин В.С., Романов В.С. Модифицирование наполненных жестких ПВХ композиций полиорганосилоксаном // *Пластические массы*. 2010. № 9. С. 46-49.
30. Седых В.А., Жучков А.В. Технические свойства упаковочных пленок на основе ПВХ // *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2013. № 2 (56). С. 141-146.
31. Справочное руководство по испытаниям пластмасс и анализу причин их разрушения / пер. с англ.; под ред. А.Я. Малкина. М.: Научные основы и технологии, 2009. С. 331 – 333.
32. Ito M., Nagai K. Analysis of degradation mechanism of plasticized PVC under artificial aging conditions // *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Т. 92. № 2. С. 260-270.
33. Черноусова Н.В., Старков А.И., Ибрагимов Р.В. Влияние пластификаторов на термические и эксплуатационные характеристики ПВХ пленок // В сборнике: *Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ-2016)* сборник материалов международной научно-технической конференции. 2016. С. 248-251.
34. Samal, S.K., Fernandes, E.G., Corti, A. et al. Bio-based polyethylene-lignin composites containing a pro-oxidant/pro-degradant additive: preparation and characterization // *J. of Polymers and the Environment*. 2014. V.22. N.1. P.58-68.
35. Патент 2093531 Полимерная композиция — 1997.

36. Asadinezhad A. et al. Polysaccharides coatings on medical-grade PVC: A probe into surface characteristics and the extent of bacterial adhesion // *Molecules*. 2010. T 15. № 2. С. 1007-1027.
37. Fritz H.G., Seidenstücker T., Bölz U., Juza M., Schroeter J., Enders H.-J. Study on production of thermoplastics and fibers based mainly on biological materials // *Agro Ind Research Division*. 1994. № 6 С. 392-399.
38. Abdolmaleki A., Mallakpour S., Borandeh S. The use of novel biodegradable, optically active and nanostructured poly (amide-ester-imide) as a polymer matrix for preparation of modified ZnO based bionanocomposites // *Mater. Res. Bull.* 2012. № 47. С. 175-179.
39. Штильман Н.И. Полимеры медико-биологического назначения // *Высокомолекулярные соединения*. 2010 Т. 52. № 9. С.1551-1569.
40. Katarzyna Leja, Grażyna Lewandowicz Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review // *Polish J. of Environ. Stud.* 2010. V. 19. № 2. P. 255-266
41. Билибин А. Ю., Зорин И.М. Деструкция полимеров, её роль в природе и современных медицинских технологиях//*Успехи химии*. -2006. -Т.5 -Вып. 2. - С. 151-162.
42. Mallakpour S., Jarahiyan A., Iran J. An eco-friendly approach for the synthesis of biocompatible poly(vinyl alcohol) nanocomposite with aid of modified CuO nanoparticles with citric acid and vitamin C: mechanical, thermal and optical properties // *Chem. Soc.* 2015. V. 3. No. 1. P. 87-98.
43. Y. Haishims. Screening study on hemolysis suppression effect of an alternative plasticizer for the development of a novel blood container made of polyvinyl chloride // *J. Biomed Mater Res Part B*. 2014. 102B. P. 721-728.
44. Асланбек Балов Мировой рынок биополимеров // *TheChemicalJournal, химический журнал*. 2013. №3. С. 48-54.
45. Mallakpour S., Javadpour M. Design and characterization of novel poly(vinyl chloride) nanocomposite films with zinc oxide immobilized with biocompatible citric acid // *Colloid Polym. Sci.* 2015. No. 2. P. 293-296.

46. Готлиб Е.М., Нгуен А., Милославский Д.Г., Садыкова Д.Ф. Экологические аспекты использования производных растительных масел в полимерной химии // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. № 4. С. 17-20.
47. Van Der Zee M., Stoutjesdijk P.A. Structure-biodegradation relationships of polymeric materials. 1. Effect of degree of oxidation on biodegradability of carbohydrate polymers // Journal of environmental polymer degradation. 1997. № 3. P. 235–242
48. Antsiperov V.E., Bugaev A.S., Zabrosaev I.V. A new PVC/SPB detection method: based on analytical spectra technique // В сборнике: BSB 2016 - International Conference on Bioinformatics and Systems Biology 2016. С. 7552150.
49. Jansen J.J., Oldland A.R., Kiser T.H. Evaluation of Phenylephrine Stability in Polyvinyl Chloride Bags // Hosp Pharm. 2014. №49(5). P. 455-457
50. Lee SR, Park HM, Lim HL, Kang T, Li X, Cho WJ, Ha CS. Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites // Polymer. 2002/ vol. 43. P. 2495 – 2500.
51. Goldberg D. Review of the biodegradability and utility of poly(caprolactone) // Journal of Environmental Polymer Degradation. 1995. V. 3. № 2. P. 61-67.
52. Патент 2100356 Состав пластификатора для поливинилхлоридных композиций и способ его получения — 1997.
53. Хасанова Г.Б. Биоразлагаемые полимеры - путь к устойчивому развитию природы и общества // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 18. С. 323-325.
54. Гришин А.Н., Гуткович А.Д., Шебырев В.В. Современные тенденции развития производства ПВХ // Пластики. 2004. №1. С. 29-33
55. Садиева Н.Ф., Алиева А.З., Зейналов Э.Б., Искендерова С.А., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К. Новые композиционные материалы на основе поливинилхлорида // Пластические массы. 2014. № 9-10. С. 13-15.

56. Лутфуллаев С.Ш. Исследование влияния наполнителей на свойства ПВХ композиций // Актуальные научные исследования в современном мире. 2016. № 5-2 (13). С. 116-119.
57. Гроссман Ф. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ// М.: Научные основы и технологии, 2009. С. 550.
58. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Марков А.В., Ильин А.И., Ганиев Э.Ш., Марков В.А., Назарова Н.А. Оценка жестких ПВХ композиций различными методами // Пластические массы. 2011. № 7. С. 12-15.
59. Машуков, Н.И., Халиков, Р.М., Хараев, А.М. Стабилизация и модификация молекулярных структур // Saarbrucken: Palmarium Academic Publishing. 2014. № 3. С.210-213.
60. Патент 2095381 Композиция на основе поливинилхлорида для пеноплена — 1997.
61. Арипов Э.А., Пяк Л.Х., Хамидов Б.Н., Мергенбаева Х.У., Абдувалиев Н.А. Пластификаторы, стабилизаторы и наполнители ПВХ композиций // Ташкент, изд. Фан, 1994
62. Масюров В.Ю., Осипчик В.С., Егоров П.Г., Лебедева Е.Д. Исследование влияния наполнителя на свойства ПВХ-композиций // Пластические массы. 2005. № 2. С. 44-45.
63. Галимов Э.Р., Мухин А.М., Галимова Н.Я., Яруллина А.Ф. Исследование наполненных ПВХ композиций методом инфракрасной спектроскопии // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2013. № 2-2. С. 80-83.
64. Гузеев В.В., Борт Д.Н., Ежов В.С., Батуева Л.И., Белякова Л.К. Структура наполненных композиций на основе поливинилхлорида // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1981. № 9. С. 1931.
65. Degradation and Stabilization of PVC/ by E.D. Owen, Ed., Elsevier, London and New York, 1984. 320 p
66. Groenewoud L. M. of pendant groups H. et al. Removal of vinyl polymers by argon plasma treatment // Langmuir. 1999. Т 15. № 16. С. 5396-5402.

67. Abdul Majeed B.A., Sabar D.A. Preparations of Organoclay Using Cationic Surfactant and Characterization of PVC/ (Bentonite and Organoclay) Composite Prepared via Melt Blending Method // Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering. 2017. V. 18. No. 1. P. 17-36.
68. Субботин Е.В., Щербинин А.Г., Ершов С.В. Термический анализ ПВХ-пластиков//Научно-технический вестник Поволжья. 2013. № 5. С. 59-62.
69. Brebu M., Bhaskar T., Murai K., Muto A., Sakata Y., Uddin Md.A. The effect of PVC and/or PET on thermal degradation of polymer mixtures containing brominated ABS // Fuel. 2004. T. 83. № 14-15 SPEC. ISS.. С. 2021-2028.
70. Ponce-Ibarra V.H., Benavides R., Cadenas-Pliego G., Maldonado H. Thermal degradation of PVC synthesized with a titanocene catalyst II. Complementary isothermal results // Polymer Degradation and Stability. 2007. T. 92. № 6. С. 1133-1140.
71. Минскер, К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида// М.: Химия, 1979. 272 с
72. Romero-Guzman M.E., Flores O., Flores A., Romo-Uribe A., Alvarado-Tenorio B., Campillo B. Cold-drawn induced microstructure in PVC-bentonite nanocomposites // Polym. Adv. Technol. 2011. V. 22. P. 836-846.
73. Baric B., Kovacic T. Isothermal degradation of PVC/MBS blends // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1998. T. 54. № 3. С. 753-764.
74. Лавров Н.А., Колерт К., Ксенофонтов В.Г., Лаврова Т.В., Белухичев Е.В. О механизме деструкции поливинилхлорида // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2012. № 16 (42). С. 031-035.
75. Жазаева Е.М., Тхакахов Р.Б., Ошхунов М.М. Прочность и работа разрушения термообработанных смесей полимеров на основе ПВХ и СКН // Пластические массы. 2013. № 9. С. 54-57.
76. Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Зайцева О.В., Вишневецкий В.В., Осипов Н.В., Шараев Ю.В. Технология каландрования полимеров для изготовления

тканей с мембранным покрытием // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 13. С. 102-109.

77. Горшков В.С., Шапиро Т.М., Шашкова Л.К., Комлев В.К. Реологические свойства ПВХ-пластизолой // Пластические массы. 1975. № 8. С. 56-58.

78. Starnes W.H. Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride) // Progress in polymer science. 2002. Vol. 27. P. 2133–2170.

79. Патент 2100388 Способ получения поливинилхлоридной композиции — 1997.

80. Yoshikatsu T., Kiyoshi E. Structure and thermal degradation of poly(vinyl chloride) synthesized by various polymerization catalyst // Polymer Degradation and Stability. 2011 V. 96. I. 7. P. 1321-1326.

81. Kamo T., Kondo Y., Koderu Y., Sato Y., Kushiyama S. Effects of solvent on degradation of poly(vinyl chloride) // Polymer Degradation and Stability. 2003. Т. 81. № 2. С. 187-196.

82. Karayildirim T., Yanik J., Yuksel M., Saglam M., Vasile C., Bockhorn H. The effect of some fillers on PVC degradation // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2006. V. 75. № 2. P. 112–119

83. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров // Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Научный мир, 2007, 212 с

84. Франческо Л.М. Вторичная переработка пластмасс// СПб.: Профессия, 2007. 400 с

85. Thomas G S, Radha A. VKamath, P. V., and. Kannan S, Thermally Induced Polytype Transformations among the Layered Double Hydroxides (LDHs) of Mg and Zn with Al // Phys. Chem. 2006, V. P. 110-118.

86. Юнгникель Х., Виппенхон Х. Поливинилхлорид в промышленности// Государственное издательство литературы по строительству и архитектуре - Москва, 2010. 168с

87. Клинков А.С., Соколов М.В., Беляев П.С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов//Тамбов. 2005.

88. Yu J., Sun L., Ma C., Qiao Y., Yao H. Thermal degradation of PVC: a review//Waste Management. 2016. Т. 48. С. 300-314.
89. Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структура и свойства нанокompозитов полимер/органоглина// М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2013. 316 с.
90. Chaochanchaikul K., Sombatsompop N., Rosarpitak V. Structural and thermal stabilizations of PVC and wood/PVC composites by metal stearates and organotin // BioResources. 2011. Т. 6. № 3. С. 3115-31
91. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Аншин В.С., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями // Тонкие химические технологии. 2012. Т. 7. № 4. С. 100-105.
92. Park, K. H., Chung D.J. Stability study of docetaxel solution (0,9%, saline) using Non-PVC and PVC tubes for intravenous in polyvinyl chloride bags for intravenous administration // Biomaterial Research. 2015. № 2 (19). P. 1-5.
93. Karapire C., Kus M., Turkmen G., Icli S., Trevithick-Sutton C.C., Foote C.S. Photooxidation studies with perylenediimides in solution, pvc and sol-gel thin films under concentrated sun light // Solar Energy. 2005. Т. 78. № 1. С. 5-17.
94. Нафикова Р.Ф., Мазина Л.А., Степанова Л.Б., Дебердеев Т.Р., Калинина Д.Ш., Насыров И.И., Дебердеев Р.Я. повышение жизнеспособности поливинилхлоридных пластизолой // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 18. С. 116-118.
95. Focke W.W., Muiambo H., Mhike W., Kruger H.J., Ofosu O. Flexible PVC flame retarded with expandable graphite // Polymer Degradation and Stability. 2014. Т. 100. № 1. С. 63-69.
96. Акопова Г. С., Стрекалова Л. В., Малич Я. В., Самсонова В. В. Комплексный подход к решению проблемы снижения доли отходов, направляемых на захоронение, в дочерних обществах и организациях ОАО «Газпром» // Вести газовой науки. 2013. №2 (13) С.37-42.

97. Hosseinpour PM., Morshedian J., Barikani M., Azizi H., Pakdaman A.S. Vinyl // Addit. Technol. 2010. V. 16. P. 127–134.
98. Федеральный закон об отходах производства и потребления [Электронный ресурс]/ Режим доступа: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&nd=102365722&rdk=&backlink=1>. — Дата доступа 04.04.2017.
99. Кравцова М. В., Васильев А. В., Волков Д. А., Башкиров Ю. Ю. Оценка экологических рисков в процессе утилизации твердых бытовых отходов // Известия Самарского научного центра РАН. 2014. №1-7 С.1849-1857.
100. Бабунова М.В., Прочухан Ю.А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 4. С. 875-887
101. Ахмадеева О. А., Урусова А. С. Проблема обращения полимерных отходов в Российской Федерации // Молодой ученый. 2016. №8. С. 486-488.
102. Глаголева А.А., Смирнов В.Ф., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Стручкова И.В., Безухова О.В. Изменение физико-механических свойств композиций на основе поливинилхлорида и природных полимеров в процессе микробиологических повреждений // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 5-1. С. 129-132.
103. Шубов Л.Я., Доронкина И.Г., Борисова О.Н. Извлечение полимерных материалов из твердых бытовых отходов и их утилизация // Сервис в России и за рубежом. 2015. Т. 9. № 2 (58). С. 15-24.
104. Beltran M., Marcilla A. PVC plastisols decomposition by FT-IR spectroscopy // European Polymer Journal. 1997. Т. 33. № 8. С. 1271-1280.
105. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам// пер.6-го англ.изд. СПб. ЦОП "Профессия". 2010. С. 1144.
106. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ogami A, Ueda K. New polylactide/layered silicate nanocomposites // Chem Mater. 2003.vol. 15. P. 1456 – 1465.

107. Mikulasova M., Kosikova B., Alexy P., Kacik F., Urgelova E. Effect of blending lignin biopolymer on the biodegradability of polyolefin plastics // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 2001. T. 17. № 6. С. 601-607.
108. Benaniba M.T., Nageotte V.M. Evaluation Effects of Biobased Plasticizer on the Thermal, Mechanical, Dynamical Mechanical Properties and Permanence of Plasticized PVC // J. of Appl. Polym. Sci. 2010. V.118(6). P. 3499 – 3508.
109. Latini G., Ferri M., Chiellini F. Materials degradation in PVC medical devices, dehp leaching and neonatal outcomes // Current Medicinal Chemistry. 2010. T. 17. № 26. С. 2979-2989.
110. González-Ortiz LJ, Arellano M, Sánchez-Pèna MJ, Mendizàbal E. Effect of stearate preheating on the thermal stability of plasticized PVC compounds // Polym Degrad Stab. 2006. V.91. –P. 2715-2722.
111. Augier L., Sperone G., Vaca-Garcia C., Borredon M.-E. Influence of the wood fibre filler on the internal recycling of poly(vinyl chloride)-based composites // Polymer Degradation and Stability. 2007. T. 92. № 7. С. 1169-1176.
112. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р., Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. С. 362-370.
113. Steenwijk D.S., Frissen J., van der Kolk G.E., van Haveren H.C., Geus J. The compatibility of (natural) polyols with heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride): Their effect on rheology and implications for plate-out // Polymer Degradation and Stability. 2008. V. 93. issue 1, P. 50 – 58.
114. Rodolfo Jr. A., Mei L.H.I. Mechanisms of PVC degradation and stabilization: a review // Polimeros. 2007. T. 17. № 3. С. 263-275.
115. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: теория и эксперимент. – М.: Наука, 2008. – 380 с.
116. Абрамов В.В., Чалая Н.М. Вторичная переработка полимерных отходов: анализ существующих методов // Твердые бытовые отходы. 2012. № 1. С. 21-24.

117. Perera M.C.S., Ishiaku U.S., Ishak Z.A.M. Thermal degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary blends and PVC/ENR50/NBR ternary blends studied by DMA and solid state NMR // *Polymer Degradation and Stability*. 2000. Т. 68. № 3. С. 393-402.
118. Фатоев И.И., Мавланов Б.А., Муродова И.Н. Структура и свойства пластифицированного поливинилхлорид. // *Пластические массы*. 2007. № 11. С. 57-62.
119. Результаты и отчет РОСПРИРОДНАДЗОРА в виде презентации к докладу «О ходе работ по выявлению и понуждению к ликвидации мест несанкционированного размещения твердых бытовых отходов» [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://rpn.gov.ru/results\\_reports](http://rpn.gov.ru/results_reports). — Дата доступа 23.04.2017.
120. Demirdag I.U.S. Investigation of the Relation between the Specific Heat Capacity and Material properties of some National Building and Facing Stones // *International Journal of Rock Machines & Mining Sciences*. 2006. V.43(5). P. 831-835.
121. Нафикова Р.Ф., Мазина Л.А., Дмитриев Ю.К., Загидуллин Р.Н., Дебердеев Р.Я. Одностадийный энерго-и ресурсосберегающий способ производства металлсодержащей смазки «Викол» для ПВХ // *Химическая промышленность сегодня*. 2005. № 8. С. 32-34.
122. Сибирцев В.С., Кулаков А.Ю., Строев С.А. Кондуктометрическое биотестирование в применении к оценке про- и антибактериальных свойств католитов и анолитов // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2016. Т. 16. № 3. С. 573–576.
123. Гришин А.Н., Гуткович С.А., Шебырев В.В. Влияние молекулярной массы поливинилхлорида на температуру хрупкости пластифицированной композиции // *Химическая технология*. 2007. №8 .С.359-361.
124. Levchik S.V., Weil E.D. Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC // *Polym Advan Technol*. 2005. №16(10). P. 707–716.

125. Ikeda R. Stability of infiximab in polyvinyl chloride bags // Am. J. Health Syst. Pharm. 2012. № 17. P. 1509-1512.
126. John M.J., Thomas S. Biofibres and biocomposites // Carbohydrate Polymers. 2008. T. 71. № 3. С. 343-364.
127. Zhang L., Zhang J., Ding X., Zhu J., Liu Y., Fan Y., Wu Y., Wei Y. Synthesis and Application of a New Environmental Friendly Plasticizer // American Journal of Biomedical Science and Engineering. 2015. No 1. Pp. 9–19.
128. Tacidelli A. R., Alves J. J. N., Vasconcelos L. G. S., Brito R. P. Increasing PVC suspension polymerization productivity – An industrial application. // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2009. V. 48. I. 1. P. 485-492.
129. Rodriguez, Cohen, Rodriguez, Cohen, Ober, Archer. Principles of Polymer Systems// Principles of Polymer Systems 2003. № 2. P. 97–101.
130. Смирнов В.Ф., Глаголева А.А., Мочалова А.Е., Смирнова Л.А., Смирнова О.Н., Аникина Н.А. Влияние факторов биологической и физической природы на биодеградацию и физико-химические свойства композиций на основе поливинилхлорида и природных полимеров // Пластические массы. 2017. № 7-8. С. 47-50.
131. Folarin O.M. Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review // International Journal of the Physical Science. 2011. Vol.6(18). P. 4323 -4330.
132. Купцов А.Х., Жижиин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров: справочник// М.: Физматлит, 2001. 581 с.
133. Кряжев Д.В. Исследование устойчивости к действию микромицетов композиции на основе природных полисахаридов и синтетических полимеров // Вестник ННГУ, сер. Химия. 2006. Вып. 1(5). С. 71-76.
134. Semenov S.A., Gumargalieva K.Z., Zaikov G.E. Biodegradation and durability of materials under the effect of microorganisms// VSP International Science Publ., 2003, 199 pp

135. Daan S. van Es. The compatibility of (natural) polyols with heavy metal- and zinc-free poly(vinyl chloride): Their effect on rheology and implication for plate-out // *Polymer Degradation and stability*. 2007. Vol.93. P. 50 -58.
136. Domb A.J., Kost J., Wiseman D.M. *Handbook of Biodegradable Polymers*// Harwood Academic Publishers: Singapore, 1997.
137. Смирнов В.Ф. Деструкция микромицетами композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров // *Поволжский экологический журнал*. 2011. № 4. С. 537-541.
138. Singh B., Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation // *Polymer Degradation and Stability*. 2008. Т. 93. № 3. С. 561-584.
139. Об утилизации отходов в Российской Федерации [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=193>. — Дата доступа 03.04.2017.
140. Еренков О.Ю., Петрова С.И., Богачев А.П., Чиркун В.Н. Инновационный способ переработки отходов ПВХ // *Ученые заметки ТОГУ*. 2016. Т. 7. № 4. С. 442-444.
141. Кряжев Д.В. Устойчивость композиционных материалов на основе синтетических и природных полимеров к действию микромицетов в природных условиях // *Вестник ННГУ*. 2010. № 2-2. С. 536-540
142. Легонькова О.А. Биодеструкция упаковочных материалов // *Твердые бытовые отходы*. 2010. № 8. С. 42-43.
143. Филипович Т.А., Зубец И.В. Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы - альтернатива традиционным полимерам // *Здоровье и окружающая среда*. 2011. № 19. С. 156-162.
144. Керницкий В. И., Жир Н. А. Биополимеры - дополнение, а не альтернатива // *Полимерные Материалы*. 2015. №2. С. 28-34.
145. Вильданов Ф. Ш., Латыпова Ф. Н., Красуцкий П. А., Чанышев Р. Р. Биоразлагаемые полимеры современное состояние и перспективы использования // *Баш. хим. ж.*. 2012. №1 С.135-139.

146. Карпунин И.И., Кузьмич В.В., Балабанова Т.Ф. Классификация биологически разлагаемых полимеров // Наука и техника. 2015. №5 С.53-59.
147. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Русанова С.Н. Биоповреждения и защита синтетических полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 10. С. 166-173.
148. Васильева Н. Г. Биоразлагаемые полимеры//Вестник Казанского технологического университета. 2013. №22. С.156-157
149. Гумаргалиева Г.З., Калинина И.Г. Материаловедческие основы биодеструкции полимерных материалов // Полимерные материалы. 2010. № 7-8. С. 58-62.
150. Shah A.A. Biological degradation of plastics: A comprehensive review // Biotechnology Advances. 2008. V. 26. P. 246-265.
151. Колесникова Н.Н. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена и древесной муки // Вестник КТУ. 2013. Т. 16. № 21. С. 164-167.
152. Гурина М.С., Каримова Р.Д., Чернова В.В., Кулиш Е.И., Заиков Г.Е. Биодеструкция пленок хитозана // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 11. С. 119-121.
153. Lazaridou A., Costas G. Biliaderis Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition // Carbohydrate polymers. 2002. № 48. P.179 -190.
154. Васнев В. А. Биоразлагаемые полимеры // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1997. Т. 39. № 12. С. 2073-2086.
155. Пономарева О.А., Федорченко К.Ю., Филимонов И.С., Легонькова О.А., Королева О.В. Биополимеры и продукты на их основе сегодня: классификация, получение, применение, перспективы (обзор) // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 9. С. 18-26.

156. Avella M., Jan J. De Vlieger, Errico M. Em., Fischer S., Vacca P., Volpe M. Gr. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications // Food Chemistry. 2005. № 93. P. 467-474.
157. Asyakina L.K., Dolganyuk V.F., Belova D.D., Peral M.M., Dyshlyuk L.S. The study of rheological behavior and safety metrics of natural biopolymers // Foods and Raw Materials. 2016. Т 4. № 1. С. 70-78.
158. Grisa A.M.C., Simioni T., Cardoso V., Zeni M., Brandalise R.N., Zoppas B.C.D.A. Biological degradation of PVC in landfill and microbiological evaluation // Polimeros. 2011. Т. 21. № 3. С. 210-216
159. Луканина Ю.К., Хватов А.В., Колесникова Н.Н., Попов А.А. Биокмпозиции ПЭНП - добавки, ускоряющие биодеструкцию // Биотехнология: состояние и перспективы развития материалы VIII Московского Международного Конгресса. ЗАО «Экспо-биохим-технологии», РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. С. 369-370.
160. Масталыгина Е.Е., Попов А.А. Биоразлагаемые полимерные материалы для упаковки потребительских товаров // Товаровед продовольственных товаров. 2013. № 7. С. 41-48.
161. Закирова А.Ш., Канарская З.А., Михайлова О.С., Василенко С.В. Биodeградируемые пленочные материалы. Часть 1. Биodeградируемые пленочные материалы на основе синтетических и микробиологически синтезированных полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 9. С. 155-162.
162. Закирова А.Ш., Канарская З.А., Михайлова О.С., Василенко С.В. Биodeградируемые пленочные материалы часть 2. Биodeградируемые пленочные материалы на основе природных, искусственных и химически модифицированных полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 10. С. 114-121.
163. Ермолович О.А. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов // Биотехнология. 2005. Вып. 4. С. 47-54

164. Тасекеев М.С., Еремеева Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК: Аналитический обзор.— Алматы: НЦ НТИ, 2009. — 200с.
165. Сибирцев В.С., Наумов И.А., Куприна Е.Э., Олехнович Р.О. Применение методики импедансного биотестирования для оценки действия фармацевтических соединений на рост микроорганизмов. // Химико-фармацевтический журнал. 2016. Т. 50. № 7. С. 51–55.
166. Tetto JA, Steeves DM, Welsh EA, Powell BE. Biodegradable poly(1-caprolactone)/clay nanocomposites // ANTEC. 1999. V.1. P.1628 – 1632.
167. Lu D. R., Xiao C. M., Xu S. J., Starch-based completely biodegradable polymer materials // eXPRESS Polymer Letters. 2009. Vol.3. No.6. P. 366–375.
168. McGlashan St. A., Halley P. J., Preparation and characterisation of biodegradable starch based nanocomposite materials // Polymer Science in Queensland: Celebrating 40 Years of Research. 2003. Vol.52. Is.11. P.1767-1773.
169. Патент 2473578 Биоразлагаемая термопластичная композиция — 2013.
170. Патент 2480495 Новая биоразлагаемая полимерная композиция, пригодная для получения биоразлагаемого пластика, и способ получения указанной композиции — 2012.
172. DIN 5033 «Colorimetry - Part 7: Measuring conditions for object colours»9
173. DIN 5039 «Licht, Lampen, Leuchten - Begriffe, Einteilung»
174. ISO 13468 «Plastics — Determination of the total luminous transmittance of transparent materials»
175. DIN EN 10049 Measurement of roughness average Ra and peak count R<sub>Pc</sub> on metallic flat products»
176. ГОСТ 9.060 – Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению
177. Волкова К.В. , Ситникова В.Е., Сибирцев В.С., Успенская М.В., Белухичев Е.В., Сивцов Е.В. Дegrадируемые композиции на основе поливинилхлорида и бентонита//Химическая промышленность сегодня. М:

178. Волкова К.В., Носенко Т.Н., Успенская М.В., Белухичев Е.В., Сивцов Е.В. Исследование термических характеристик полимерных композитов на основе поливинилхлорида // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. № 40(66). С. 55-60
179. Автореферат диссертации на тему "Поливинилхлоридные пластикаты пониженной горючести для кабельной промышленности" МУСОВ Исмет Вячеславович , 28 НОЯ 2013, Нальчик, 2013
180. Vollova K., Uspenskaya M., Sivtsov E., Belukhichev E. The study of polymer composites based on polyvinylchloride film and biopolymer filler // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 2017, Vol. 17, No. 41, P. 225-230
181. Волкова К.В., Успенская М.В., Троценко И.В., Баля В.К., Сивцов Е.В., Белухичев Е.В. Исследование влияния плазмохимической обработки на свойства полимерных пленок на основе поливинилхлорида // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17. № 5(111). С. 834-840
182. Денисюк И.Ю., Позднякова С.А., Корякина И.Г., Успенская М.В., Волкова К.В. Фотодеградация полимера, инициированная наночастицами ZnO // Оптика и спектроскопия .2016. Т. 121.№ 5. С. 833-836
183. Sibirtsev V.S., Olekhnovich R.O., Samuylova E.O. Assessment of integral toxicity of water resources by instrumental methods of analysis. // SGEM Conference Proceedings. 2017, V. 17, № 61, P. 507–514.
184. Кайя М. Биодegradуемые полимеры и способы их получения. Патент RU 2535202.
185. Soghomonyan D., Akopyan K., Trchounian A. pH and oxidation-reduction potential change of environment during growth of lactic acid bacteria: Effects of oxidizers and reducers // Applied Biochemistry and Microbiology. 2011. Т. 47. № 1. С. 27-31.

186. Сибирцев В.С., Волкова К.В., Хайдаров А.Х., Чан Тхань Ту ан, Строев С.А., Радин М.А. Исследование биодegradации, а также антимикробных свойств поливинилхлоридных пленок с добавками пектина и крахмала. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2018. Т. 18. № 1. С. 43–49. doi: 10.17586/2226-1494-2018-18-1-43-49

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### «Термогравиметрический анализ полимерных композитов»

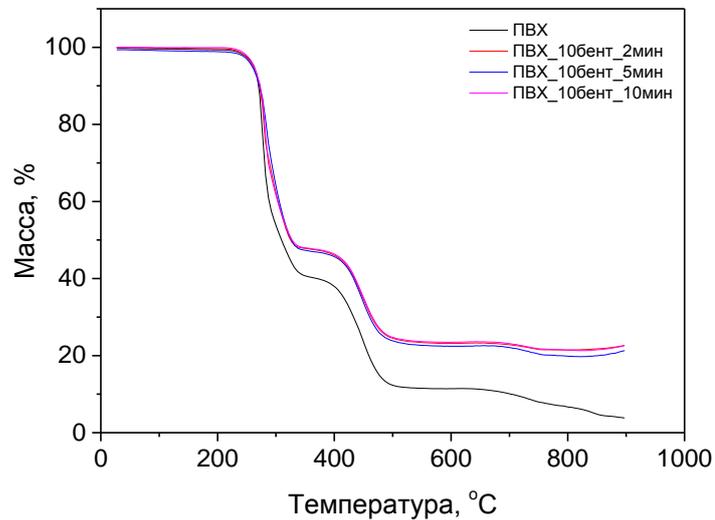


Рисунок А.1. – Термогравиметрические кривые полимерных композитов на основе ПВХ и 10 мас.% бентонита при различном времени вальцевания

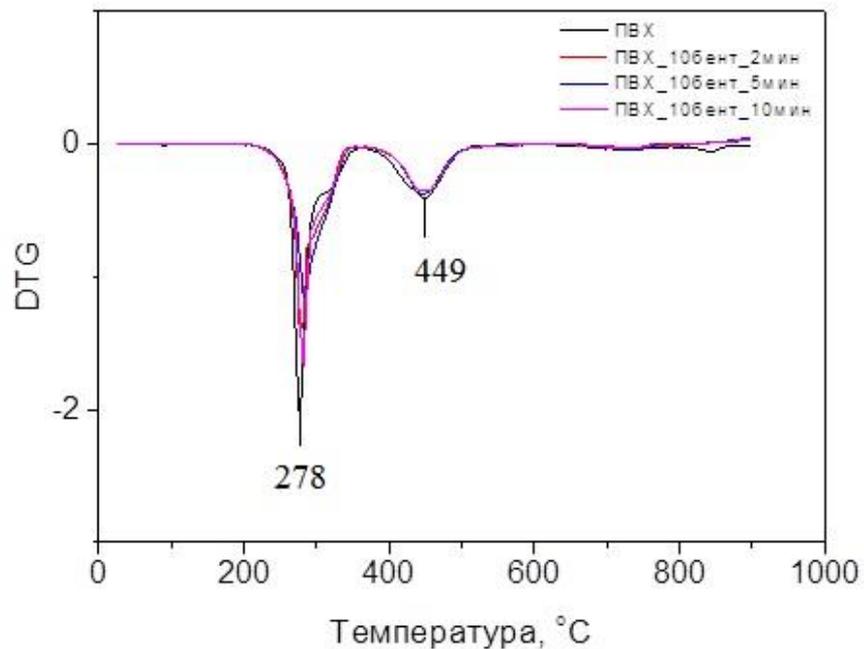


Рисунок А.2. – DTG кривые полимерных композитов на основе ПВХ и 10 мас.% бентонита

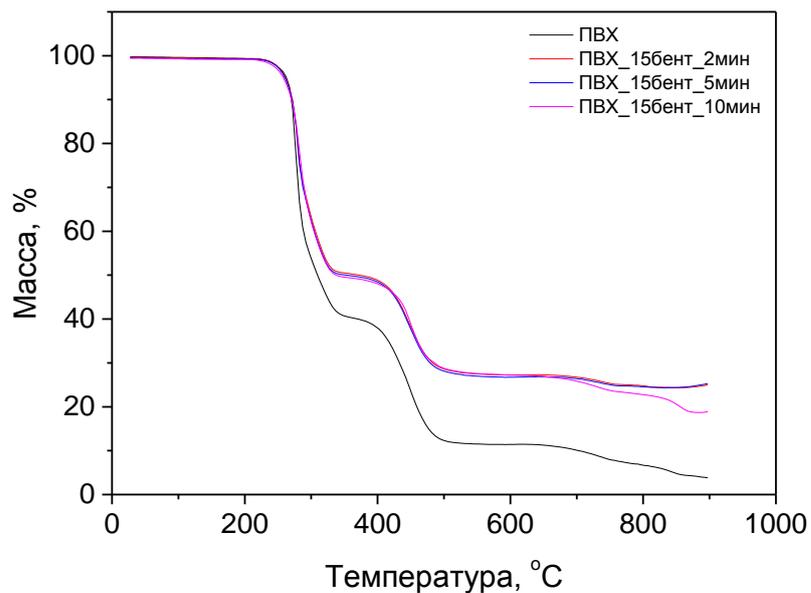


Рисунок А.3. – Термогравиметрические кривые полимерных композитов на основе ПВХ и 15 мас.% бентонита при различном времени вальцевания

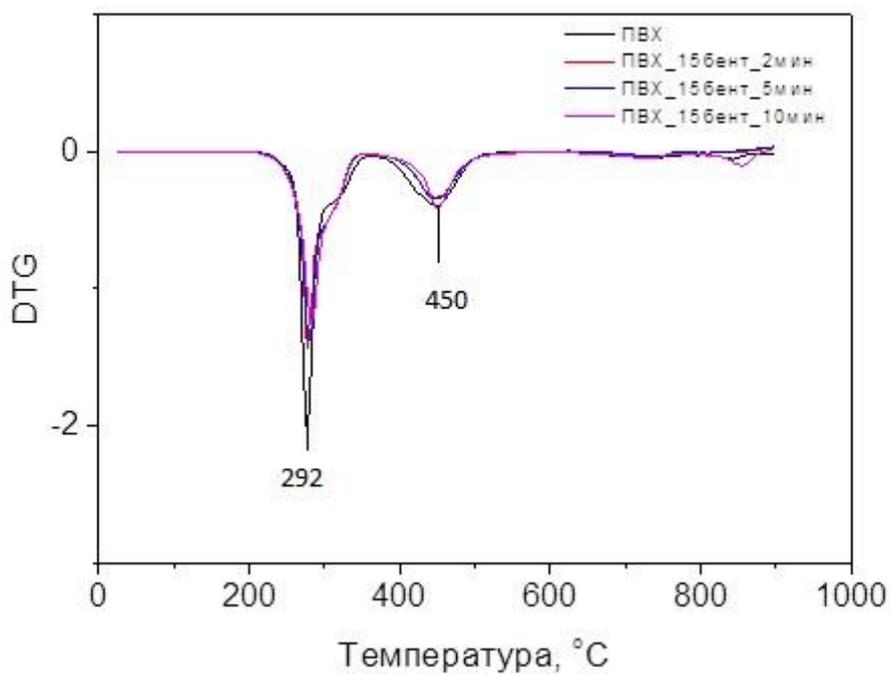


Рисунок А.4. – DTG кривые полимерных композитов на основе ПВХ и 10 мас.% бентонита

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### «ИК-спектры полимерных композитных пленок на основе ПВХ»

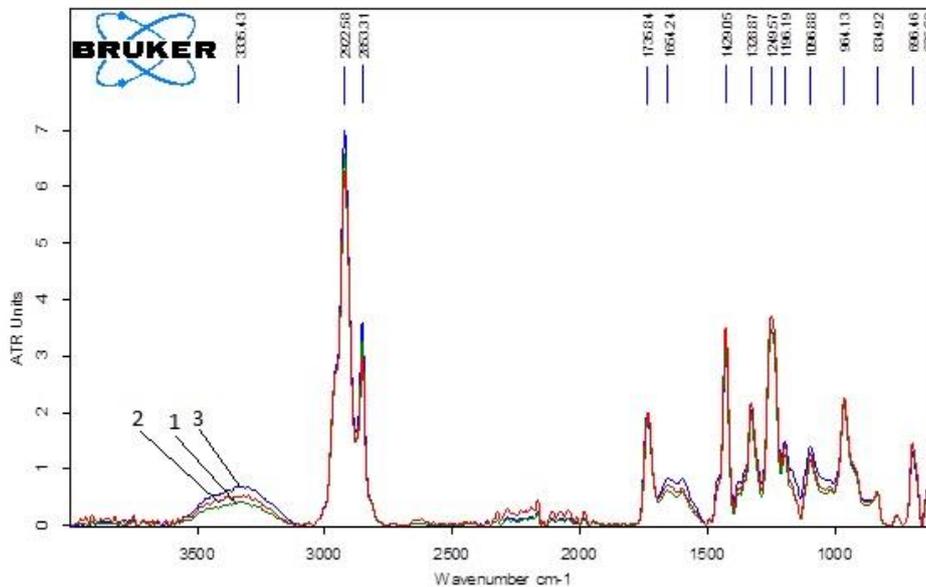


Рисунок Б.1 – ИК спектры полимерных композиций на основе ПВХ наполненных 1 мас.% крахмала от времени вальцевания: 1 – 2 мин, 2 – 5 мин, 3 – 10 мин

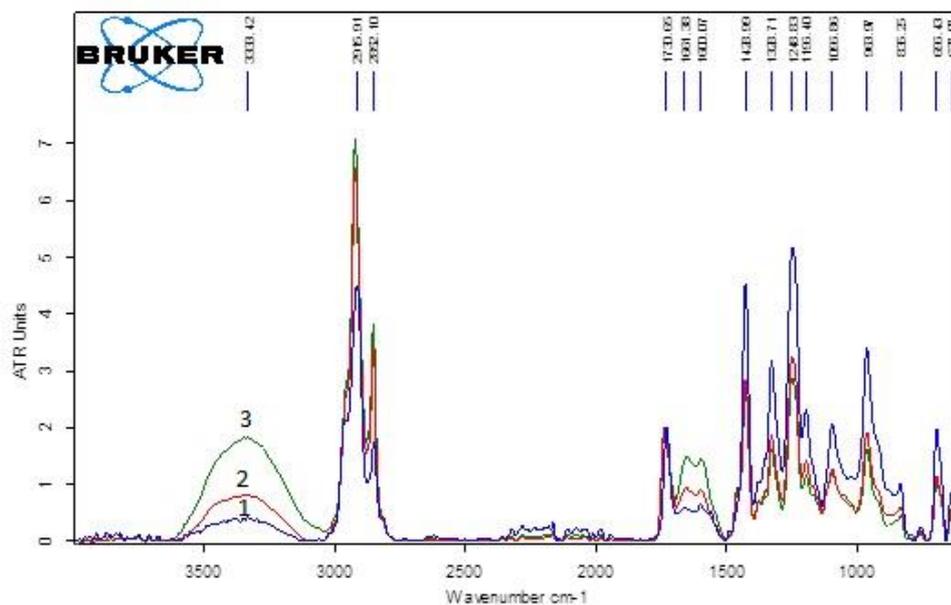


Рисунок Б.2 – ИК спектры полимерных композиций на основе ПВХ наполненных 10 мас.% крахмала от времени вальцевания: 1 – 2 мин, 2 – 5 мин, 3 – 10 мин

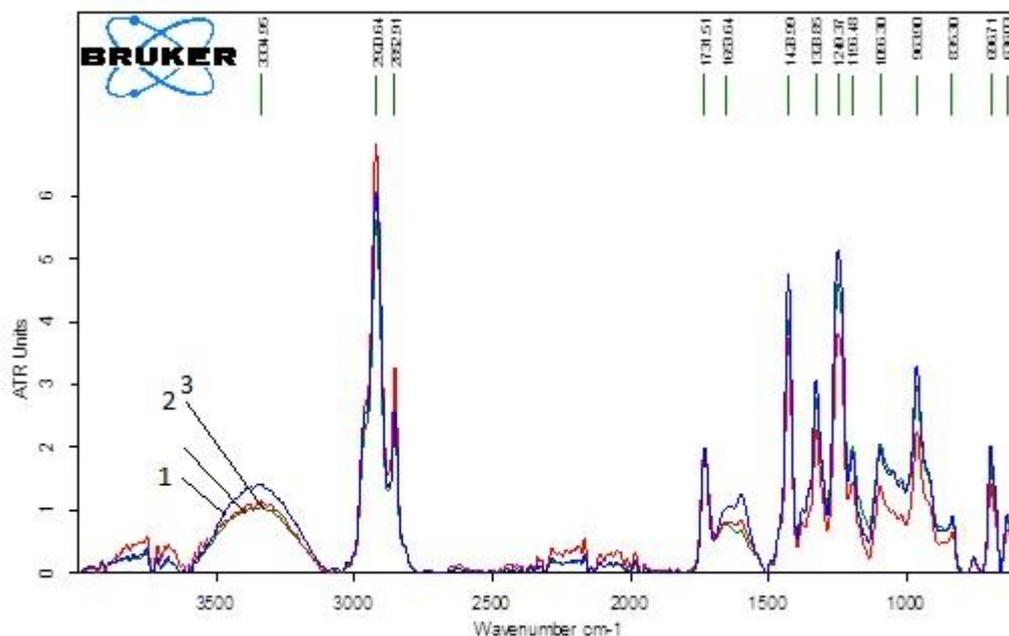


Рисунок Б.3 – ИК спектры полимерных композиций на основе ПВХ наполненных 5 мас.% пектина от времени вальцевания: 1 – 2 мин, 2 – 5 мин, 3 – 10 мин

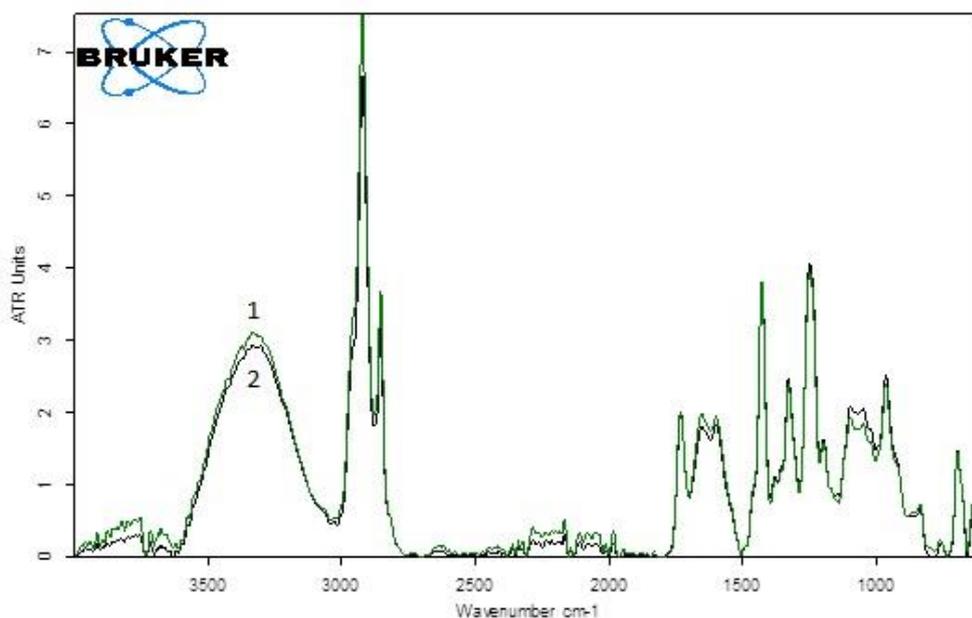


Рисунок Б.4 – ИК спектры полимерных композиций на основе ПВХ наполненных 10 мас.% пектина от времени вальцевания: 1 – 2 мин, 2 – 5 мин

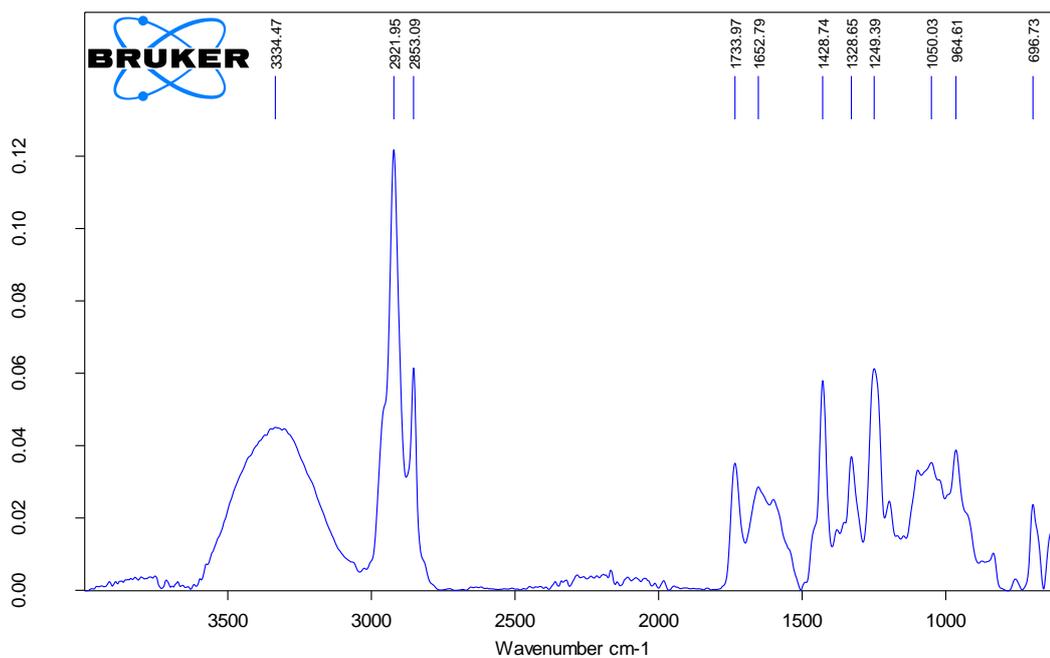


Рисунок Б.5 – ИК спектры полимерных композиций на основе ПВХ наполненных 15 мас.% пектина (время вальцевания 2 мин)

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### «Дифференциальный термический анализ полимерных композитов»

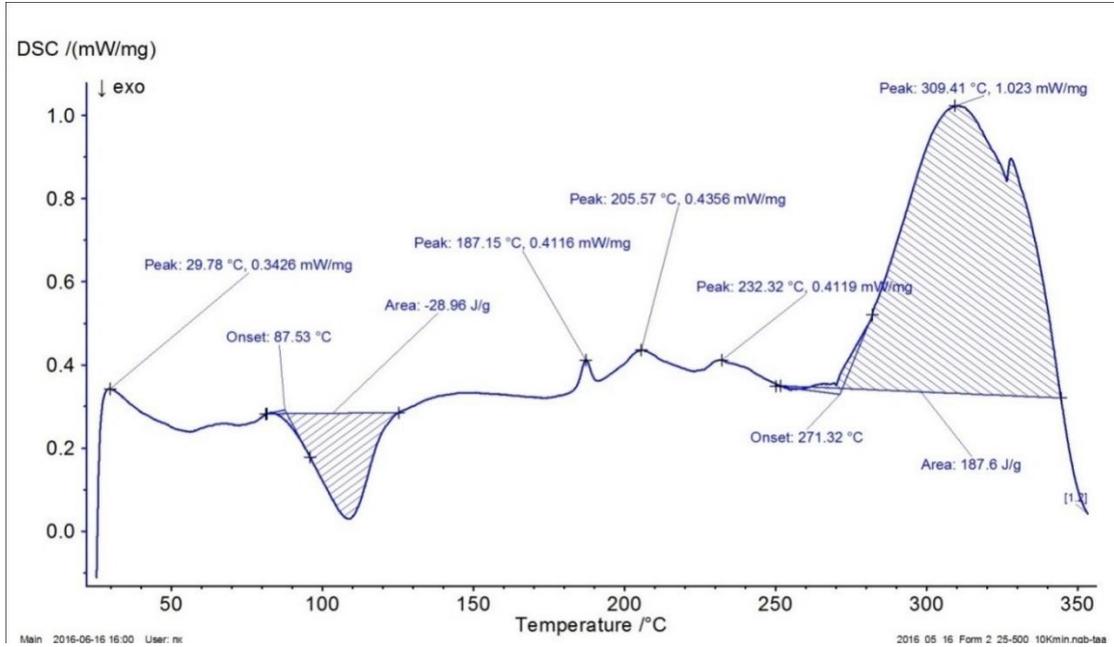


Рисунок В.1 – Термограмма композита 10 мас.% пектина

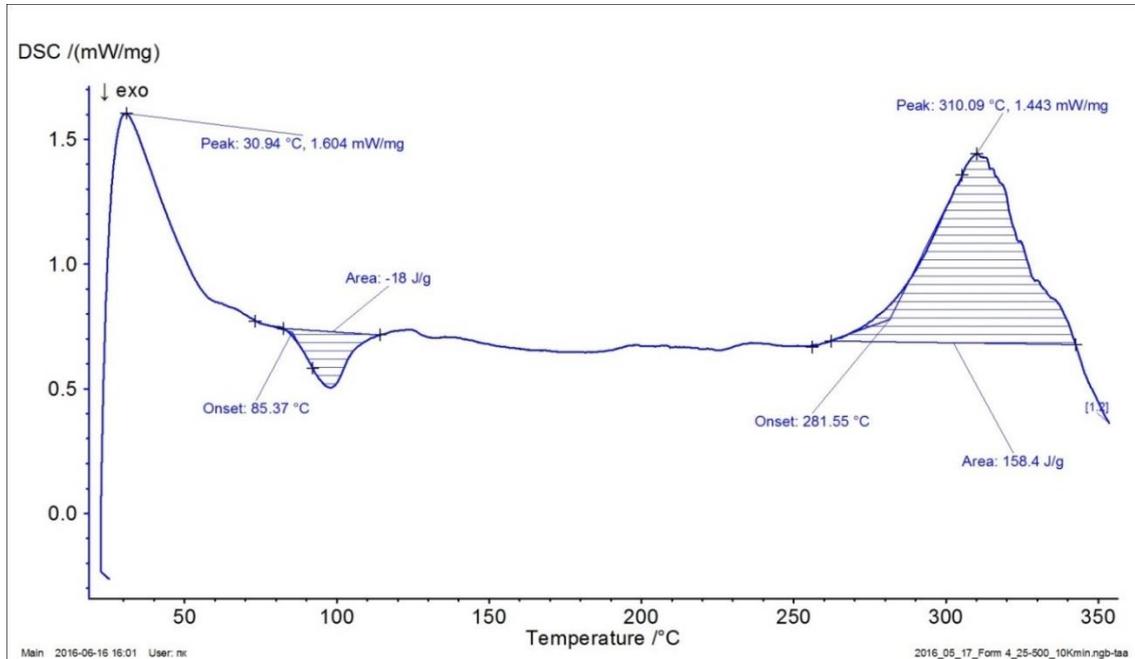


Рисунок В.2 – Термограмма композита 5 мас.% пектина

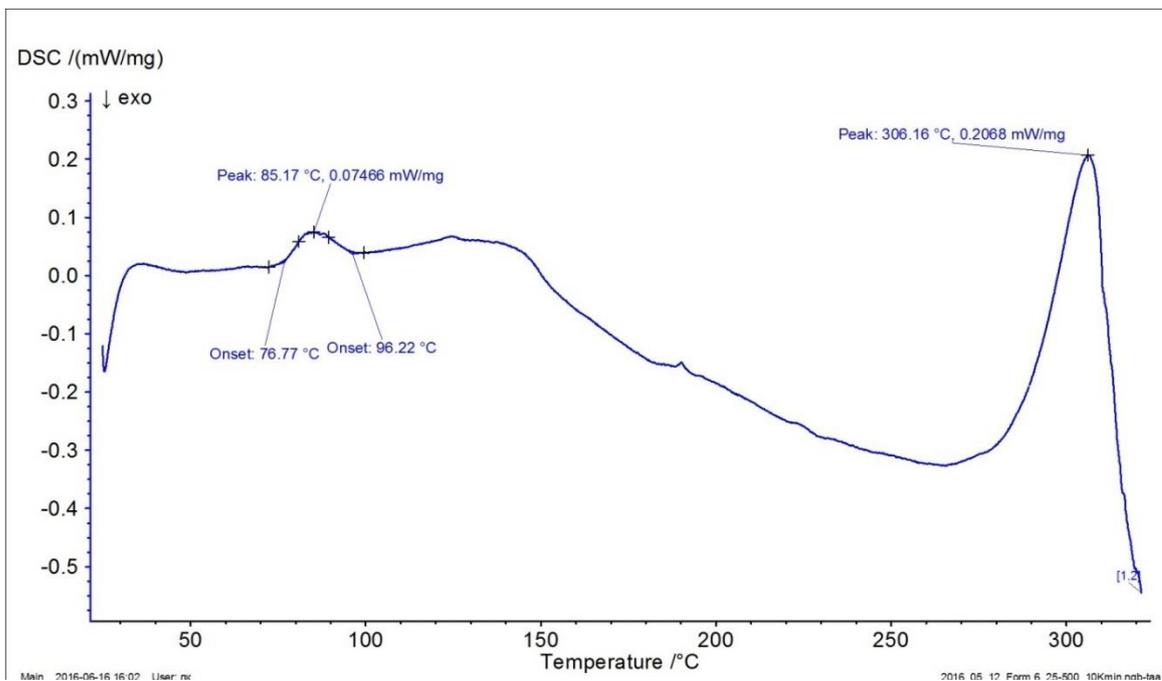


Рисунок В.3 – Термограмма композита 1 мас.% пектина

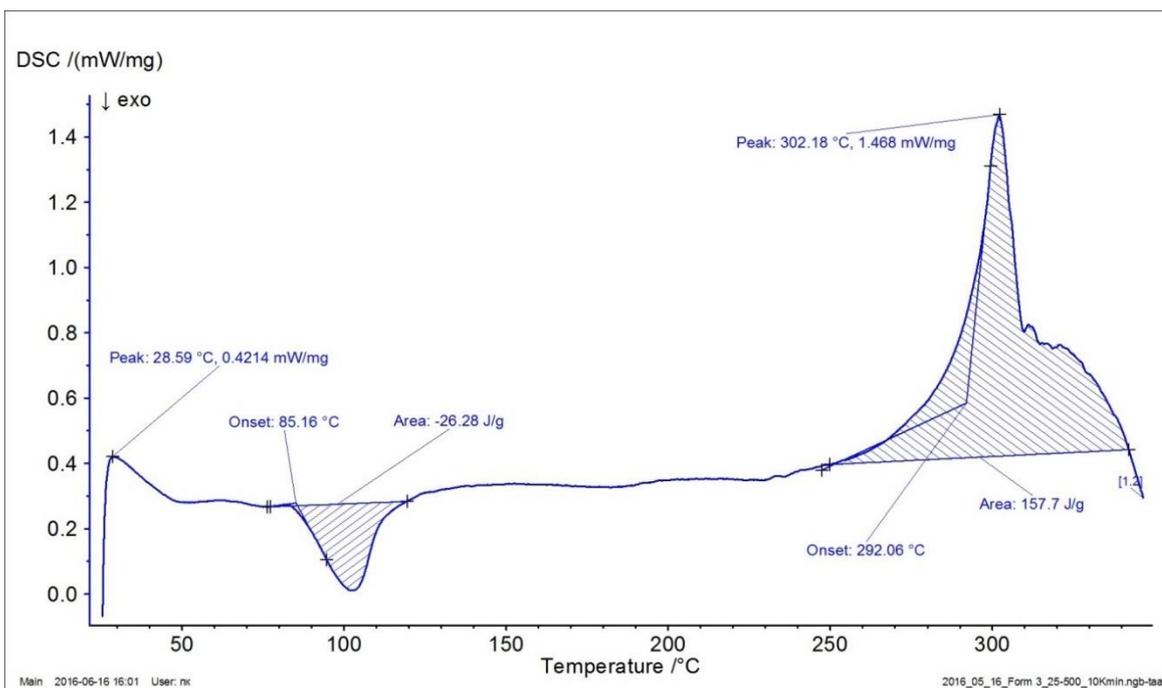


Рисунок В.4 – Термограмма композита 5 мас.% бентонита

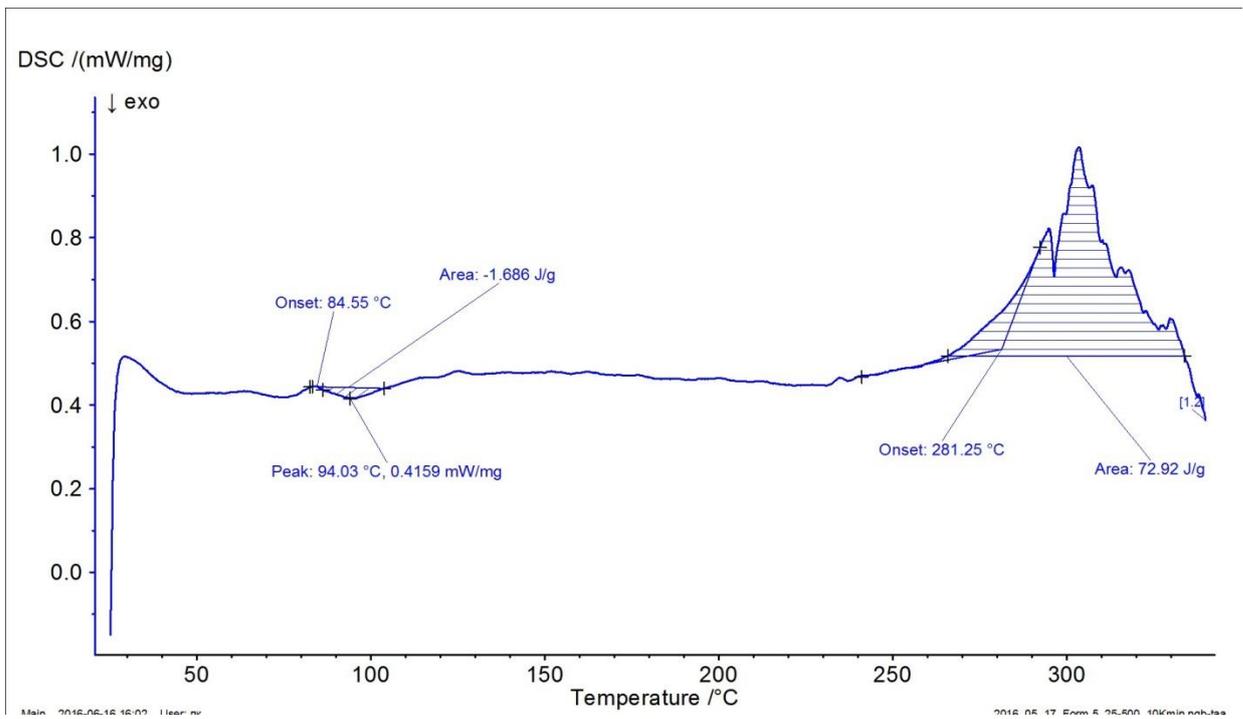


Рисунок В.5 – Термограмма композита 1 мас.% бентонита

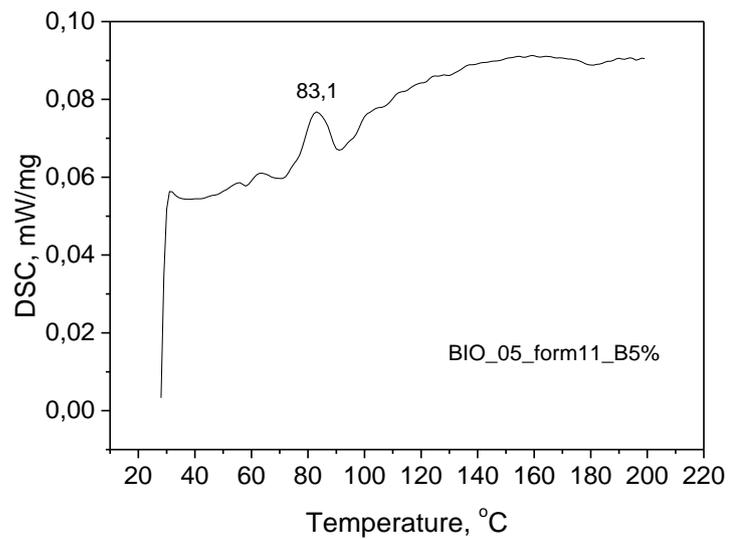


Рисунок В.6 – DSC-кривая композита 5 мас.% бентонита

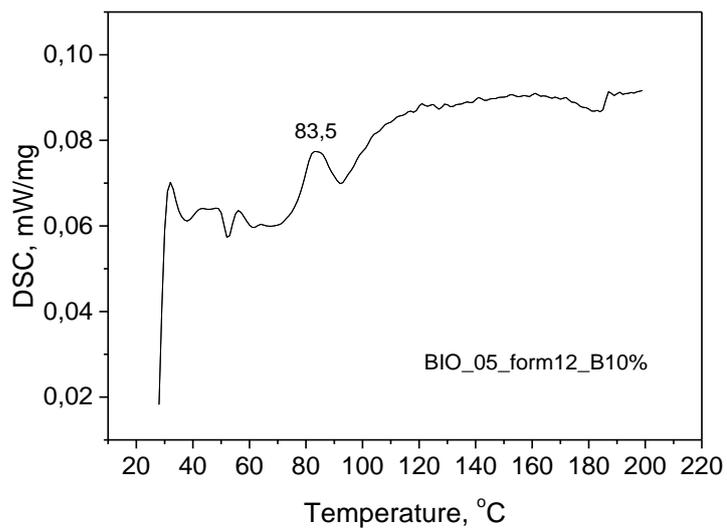


Рисунок В.7 – DSC-кривая композита 10 мас.% бентонита

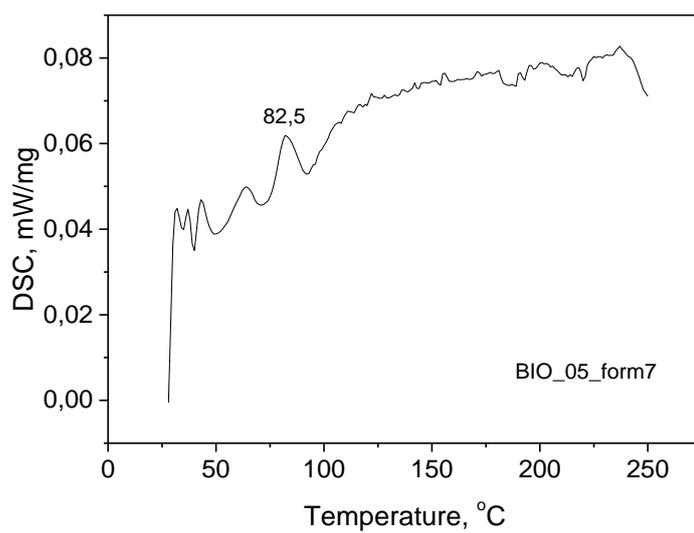


Рисунок В.8 – DSC-кривая композита 1 мас.% пектина

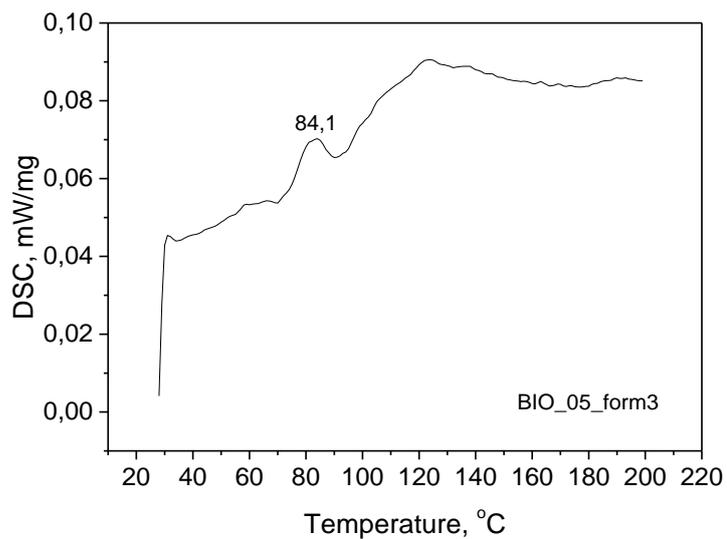


Рисунок В.9 – DSC-кривая композита 5 мас.% пектина

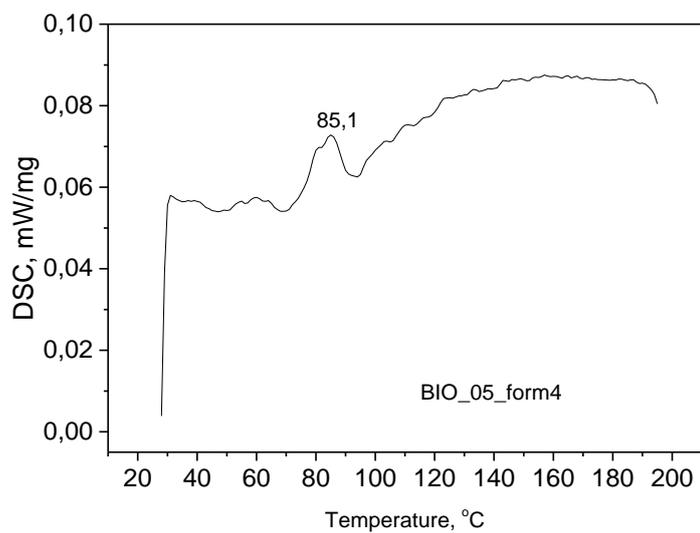


Рисунок В.10 – DSC-кривая композита 5 мас.% пектина

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### «Прочностные характеристики новых полимерных деградируемых КОМПОЗИТОВ»

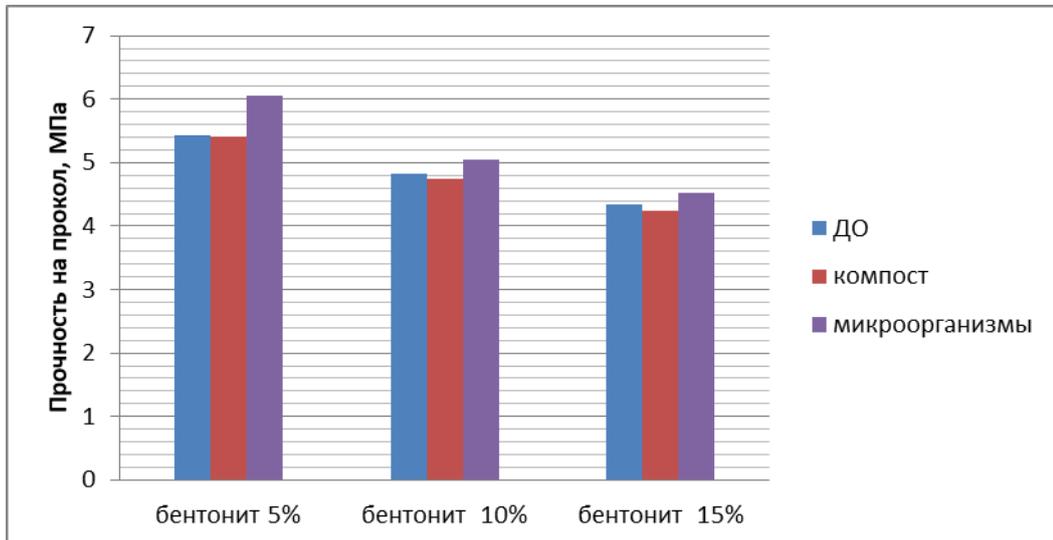


Рисунок Г.1 – Изменение прочности на прокол в процессе биодegradации композитных пленок наполненных бентонитом при времени вальцевания 2 МИН

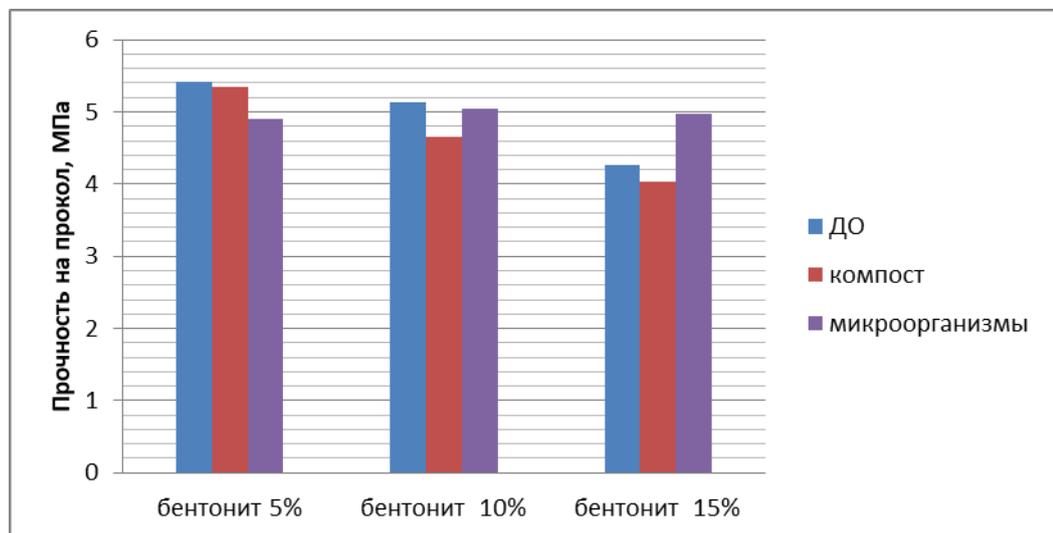


Рисунок Г.2 – Изменение прочности на прокол в процессе биодegradации композитных пленок наполненных бентонитом при времени вальцевания 5 МИН

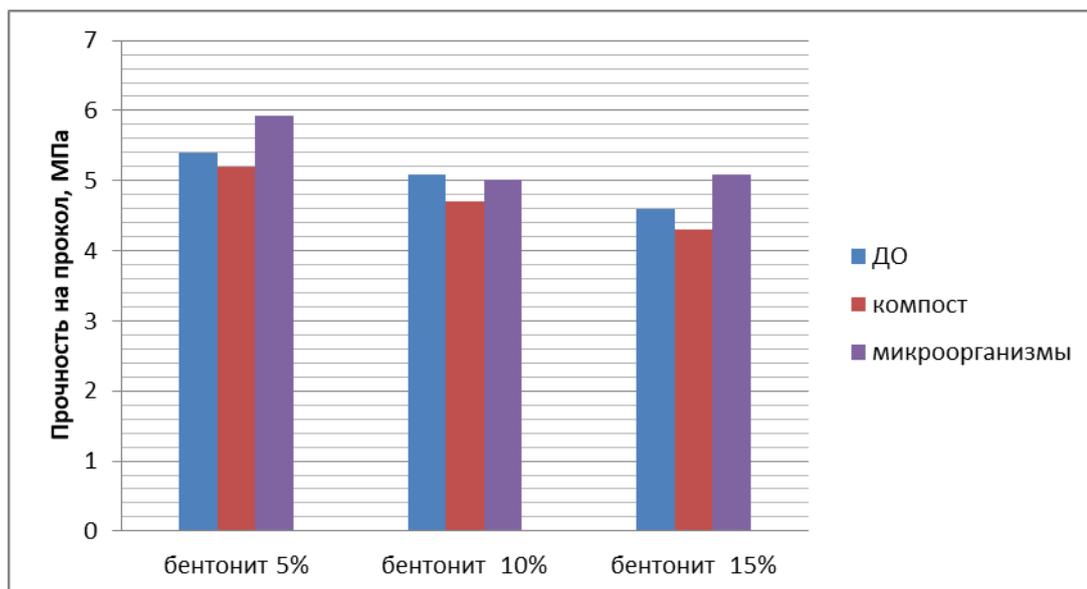


Рисунок Г.3 – Изменение прочности на прокол в процессе биодegradации композитных пленок наполненных бентонитом при времени вальцевания 10 МИН

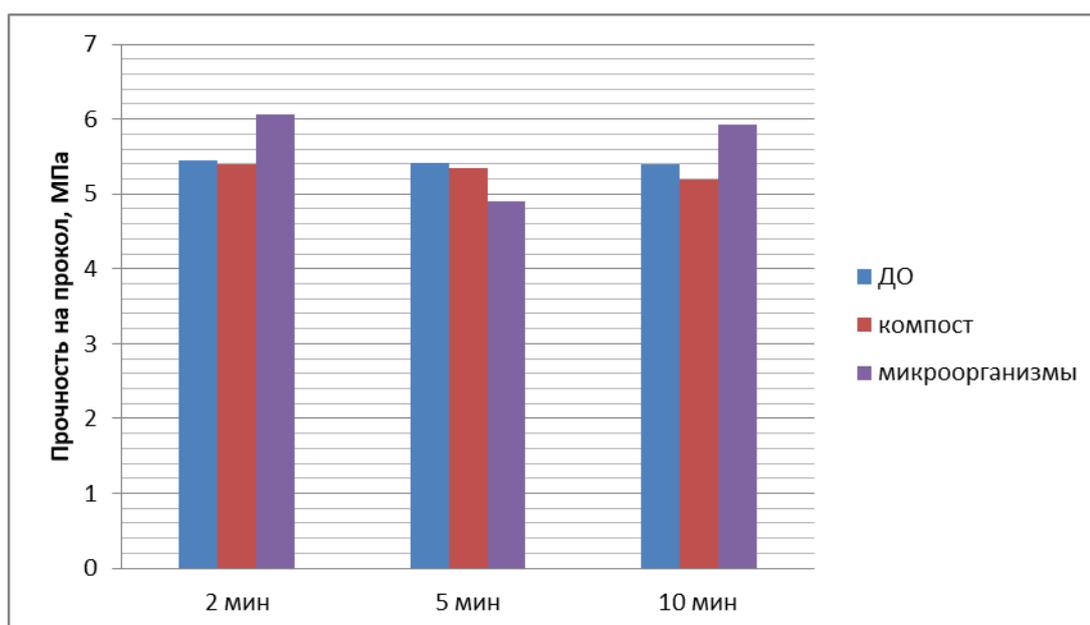


Рисунок Г.4 – Влияние времени вальцевания на прочность на прокол композитных пленок на основе ПВХ наполненных 5мас.% бентонита в результате биоразложения

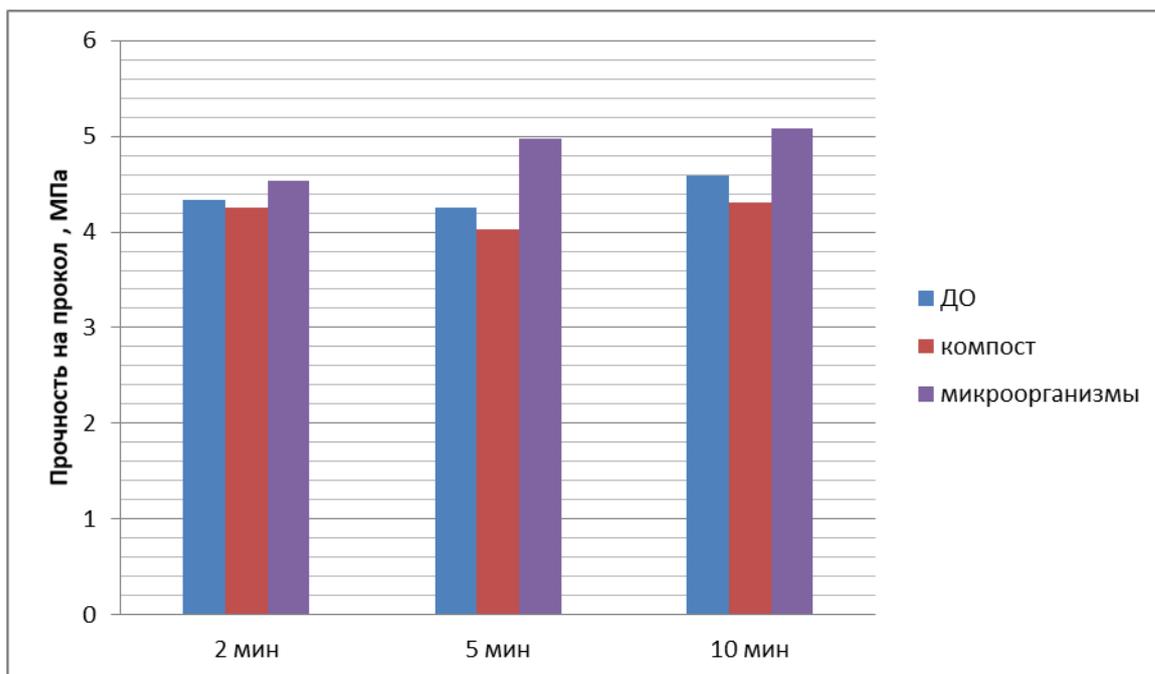


Рисунок Г.5 – Влияние времени вальцевания на прочность на прокол композитных пленок на основе ПВХ наполненных 15 мас.% бентонита в результате биоразложения