

На правах рукописи



ШЕЛЕНКОВ ПАВЕЛ ГЕННАДЬЕВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ
БИОКОМПОЗИТОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Научный руководитель: **Пантюхов Петр Васильевич**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Кириш Ирина Анатольевна**
доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой
«Промышленный дизайн, технология упаковки и экспертиза»
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Российский
биотехнологический университет (РОСБИОТЕХ)»

Марков Анатолий Викторович
доктор технических наук, профессор кафедры химии и
технологии переработки пластмасс и полимерных композитов
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский
технологический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Российский
государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии.
Дизайн. Искусство)»

Защита состоится «___» _____ 2025 года в ___ часов на заседании Диссертационного
совета 24.1.038.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук по адресу:
119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической
физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский
проспект д.38 и на веб сайте:
<https://biochemphysics.ru/ru/odissertacii/Диссертация%20Шеленкова%20Павла%20Геннадьевич%20а/>

Автореферат разослан _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
24.1.038.01 кандидат химических наук



Мазалецкая Лидия Ивановна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время остро стоит вопрос создания биоразлагаемых материалов. В среде специалистов по полимерным материалам обсуждается проблема разработки экологичной упаковки для снижения уровня пластиковых отходов. Сегодня существует два пути решения данной проблемы. Первый – это синтез новых полимерных материалов, способных полностью разрушаться под воздействием факторов окружающей среды, таких как солнечный свет, влага, кислород воздуха и микробиота почвы. Среди таких материалов наиболее известны полилактид, полигидроксиалканонат и т.п. Недостатком данных материалов являются их низкие эксплуатационные свойства, такие как, температура размягчения, прочность при разрыве, хрупкость. Изделия из них хотя и подвержены разложению в окружающей среде, но имеют значительные ограничения по применению, а также высокую стоимость, по сравнению с традиционными синтетическими полимерами.

Вторым путем решения проблемы накопления неразлагаемого пластикового мусора является создание композиционных материалов на основе синтетических полимеров и природных полимерных наполнителей, таких как целлюлоза, крахмал, хитозан, древесная мука и т.д. Такие материалы обладают достаточно высокими эксплуатационными характеристиками, а после окончания их жизненного цикла, при попадании в компост, подвергаются воздействию микробиоты почвы, при этом разрушается природный наполнитель, а образовавшиеся метаболиты, в сочетании с климатическими факторами, разрушают синтетический полимер матрицы композиции. Недостатком подобных материалов является плохая совместимость природного наполнителя с синтетической полимерной матрицей. Для улучшения совместимости полимера матрицы с наполнителем в композиты вводят различные добавки (компабилизаторы). Обычно для введения добавок в полимер матрицы применяются высоконаполненные композиты (суперконцентраты / мастербатчи), как например суперконцентрат красителя. В суперконцентратах содержание наполнителя варьируется от 50 до 90 масс. %.

Исследования, проводимые в рамках данной работы, направлены на изучение структуры и свойств высоконаполненных композиций на основе сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) и природного наполнителя, разработанных в качестве суперконцентратов, а также готовых биокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и разработанных суперконцентратов.

Цель и задачи работы:

- 1) изучение влияния структуры СЭВА на свойства высоконаполненных композиций на его основе.
- 2) изучение влияния содержания СЭВА в тройных биокомпозитах (ПЭНП/СЭВА/наполнитель) на их свойства, включая способность к биоразложению.

Для достижения данных целей были поставлены следующие задачи:

- 1) создание суперконцентратов с природными наполнителями на основе различных марок СЭВА, отличающихся молекулярной массой и содержанием винилацетатных (ВА) групп.
- 2) установление влияния содержания ВА групп в СЭВА и его молекулярной массы на прочностные, деформационные и реологические свойства высоконаполненных композиций, а также на водопоглощение как косвенную характеристику биоразлагаемости.

- 3) выбор оптимальной марки СЭВА и создание на ее основе тройных композиций с природным наполнителем и полиэтиленом низкой плотности, содержание наполнителя в которых одинаковое (30 масс. %), при различном соотношении СЭВА/ПЭНП.
- 4) изучение влияния содержания СЭВА на свойства тройных композиций ПЭНП/СЭВА/природный наполнитель, включая способность к биоразложению
- 5) установление влияния типа природного полимерного наполнителя на способность к биоразложению тройных композиций на его основе.

Научная новизна работы. Впервые установлены и обобщены корреляционные зависимости между химическим строением, молекулярными характеристиками СЭВА и структурно-динамическими характеристиками высоконаполненных композитов на основе дисперсных целлюлозных наполнителей различной морфологии. Впервые для системы СЭВА-целлюлозный наполнитель установлены фундаментальные принципы влияния химического строения СЭВА на уровень межмолекулярного взаимодействия с целлюлозными микрочастицами, проявляющегося в изменении структурно-динамических свойств композитов. Продемонстрирована роль концентрации винилацетатных групп СЭВА в формировании межмолекулярного взаимодействия на границе раздела полимерной матрицы с дисперсными частицами полярных наполнителей и как следствие, изменение комплекса эксплуатационных параметров и стойкости к внешним агрессивным факторам окружающей среды. Определено влияние морфологии дисперсных частиц целлюлозных наполнителей в формировании комплекса физико-механических, сорбционно-диффузионных, реологических, термических свойств и кинетики биодегradации композитов на основе СЭВА и полиэтилена (ПЭ).

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлено, что с ростом концентрации винилацетатных групп увеличивается скорость и степень водопоглощения, снижается модуль упругости, растет стойкость к окислению дисперсно-наполненных композитов на основе СЭВА.

Впервые обнаружен эффект антиокислительной стабилизации СЭВА древесной мукой при переработке в расплаве. Описан эффект увеличения стойкости композиций СЭВА с древесной мукой (ДМ) к термоокислению, связанный с диффузией низкомолекулярных циклических соединений из ДМ в матрицу СЭВА. При этом, данный эффект тем больше, чем выше концентрация ВА звеньев в матрице СЭВА. В работе установлены температурно-временные условия стабилизации полиолефиновой матрицы при создании композитов с ДМ.

Показано, что наличие адгезионного взаимодействия между СЭВА и ДМ препятствует отрыву полимерной матрицы от дисперсного наполнителя в процессе деформирования. Установлено влияние концентрации СЭВА в композициях ПЭНП/СЭВА/природный наполнитель, на эксплуатационные характеристики данных композиций включая их способность к биодеструкции в почве.

В работе научно обоснована предельная концентрация целлюлозного наполнителя в суперконcentратах на основе СЭВА – 60 масс.%. Найдено оптимальное содержание добавки СЭВА в тройных композициях с ПЭ и природным наполнителем (40 масс. %), которое позволяет получить пленочные материалы с оптимальной совокупностью прочностных, деформационных, диффузионных характеристик и максимальной биоразлагаемостью.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. При использовании более высокомолекулярного СЭВА повышаются механические характеристики высоконаполненных композиций СЭВА/ДМ и СЭВА/МКЦ (модуль

упругости, прочность и деформация при растяжении). При этом существует линейная зависимость максимальной прочности при растяжении и деформации при разрыве от десятичного логарифма показателя текучести расплава (ПТР) исходной марки СЭВА.

2. С увеличением содержания винилацетатных звеньев в СЭВА улучшаются деформационные свойства высоконаполненных композиций с природными наполнителями. Также при увеличении содержания винилацетатных звеньев в СЭВА увеличивается водопоглощение и степень биоразложения композиций ПЭ/СЭВА/природный наполнитель.

3. При смешении в расплаве СЭВА с ДМ происходит диффузия антиоксидантов из ДМ в полимерную матрицу. Этим объясняется эффект термоокислительной стабилизации полимерной матрицы.

Личный вклад автора состоял в проведении исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании положений и выводов, а также подготовке статей к публикации. Достоверность результатов, полученных в работе, достигалась применением комплекса современных методов исследования, а также многократной повторностью испытаний. Все исследования проводились автором лично или при непосредственном его участии. Материалы диссертации доложены автором в виде устных и стендовых докладов на конференциях, симпозиумах, конгрессах.

Степень достоверности результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечена использованием современных методов исследования структуры и свойств полимерных материалов. При проведении экспериментов были использованы такие методы исследования полимеров, как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), ИК-Фурье спектроскопия, термогравиметрический анализ, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и т.п. Достоверность полученных в работе данных обеспечивалась инструментальной и статистической оценкой погрешности измерения, а также согласованием полученных результатов с литературными данными.

Апробация работы. Материалы диссертации представлены на: VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры» (Москва, Россия, 2017, 2024), VI научной молодежной школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (Москва, Россия, 2018); V Global Conference on Polymer and Composite Materials (Китаюсю, Япония, 2018); международной конференции FarEastConference (Владивосток, Россия, 2019); 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8) (Новосибирск, Россия, 2023); ежегодной молодежной конференции в ИБХФ РАН-ВУЗы (Москва, Россия); III Международной научной конференции «Новые материалы и технологии для устойчивого развития» (Москва, Россия, 2024); XXVI ежегодной научной конференции "ПОЛИМЕРЫ-2025" (Москва, Россия, 2025).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, из них – 7 статей в международных и российских рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК; 8 тезисов в сборниках трудов научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 166 страницах, содержит 92 рисунка, 28 таблиц. Работа состоит из введения, 3 глав, заключения (выводов) и списка литературы, включающего 166 наименований.

Сокращения, принятые в работе. ДМ – древесная мука, МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза, ДСК- дифференциальная сканирующая калориметрия, СЭВА – сополимер этилена с винилацетатом, ПЭНП – полиэтилен низкой плотности, ВА – винилацетат.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи исследования, а также показана теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературных источников, посвященный анализу фазовой структуры смесей на основе ПЭНП и СЭВА. Изучено влияние наполнителя на свойства высоконаполненных композиций с целлюлозосодержащими наполнителями. Проведена оценка влияния структуры композиций на основе полиэтилена с наполнителями, а также на способность к биоразложению.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. Объектами исследования являлись суперконцентраты на основе СЭВА (LG Chem, Южная Корея), с различным содержанием винилацетата и различной молекулярной массой, наполненные целлюлозосодержащими частицами. Также рассматривались биокomпозиты – тройные композиции ПЭНП/СЭВА/природный наполнитель, содержащие ПЭНП (марка 10803-020, «Уфаоргсинтез»). В качестве природного наполнителя использовали древесную муку (ДМ) или микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ). В Таблицах 1 и 2 приведены основные характеристики исходных полимеров и наполнителей.

Таблица 1. Характеристики природных целлюлозосодержащих наполнителей

	Наполнитель	Содержание целлюлозы [масс. %]	Содержание лигнина [масс. %]	Содержание пентозанов [масс. %]	Содержание полиуроновой кислоты [масс. %]
1	Древесная мука (ДМ)	46	20	29	5
2	Целлюлоза (МКЦ)	100	-	-	-

Таблица 2. Характеристики исходных полимеров

№	Полимер	Содержание ВА групп		Показатель текучести расплава (ПТР) [г/10мин]	Прочность при разрыве [МПа]	Относительное удлинение при разрыве [%]	Плотность [г/см ³]
		[масс.%]	[мол.%]				
1	СЭВА 28005	28	11	5	23,0 ± 0,5	860 ± 5	0,951
2	СЭВА 28025	28	11	25	19,7 ± 0,5	820 ± 10	0,951
3	СЭВА 28150	28	11	150	9,5 ± 0,2	670 ± 10	0,946
4	СЭВА 15006	15	5	6	24,6 ± 0,6	630 ± 15	0,936
5	СЭВА 19150	19	7	150	11,4 ± 0,7	500 ± 15	0,940
6	ПЭНП	-	-	2	17,0 ± 0,4	598 ± 9	0,917

Наполнители были предварительно высушены в сушильном шкафу при температуре 105°C и просеяны через сито с размером ячейки 100 мкм. Затем, на смесительных обогреваемых вальцах UBL6175BL (Китай), были приготовлены серии суперконцентратов с природными наполнителями, наполнением 50%, 60% и 70% по массе, с каждой из 5 вышеперечисленных марок СЭВА. Температура валков составляла 130°C и 150 °C при скорости вращения 8 об/мин. После охлаждения при 25 °C, полученные композиции измельчались при помощи ножевой мельницы Вибротехник РМ 120 (Россия). Затем, измельченные композиции подвергались прессованию на гидравлическом прессе GT-7014-H (Gotech, Тайвань) при температуре 140 °C

и давлении 40 кгс/см², в течение 1 мин. В результате были получены пленки, толщиной от 0,3 мм до 0,6 мм. Для исследования физико-механических свойств из пленок вырубали образцы в виде двусторонней лопатки длиной 75 мм и шириной рабочей части 4 мм, для исследования кинетики водопоглощения вырезали квадратные образцы со стороной 50 мм, а для оценки реологии использовали дробленую композицию.

После исследования суперконцентратов, были получены биоккомпозиты на основе ПЭНП марки 10803-020, СЭВА марки 28025 (с содержанием винилацетата 28 масс.% и ПТР 25 г/10 мин) и наполнителя (ДМ или МКЦ), в которых содержание наполнителя составляло 30 масс.%, а соотношение ПЭНП/СЭВА было различным. Биоккомпозиты получали путем смешения на вальцах суперконцентратов на основе СЭВА с ПЭНП. Условия приготовления аналогичны условиям приготовления суперконцентратов. Состав полученных тройных биоккомпозитов представлен в Таблице 3.

Таблица 3. Состав тройных биоккомпозитов

Биоккомпозиты с древесной мукой (ДМ)		Биоккомпозиты с микрокристаллической целлюлозой (МКЦ)	
Д0	ДМ 30 масс. % + ПЭНП 70 масс. %	Ц0	МКЦ 30 масс.% + ПЭНП 70 масс.%
Д13	ДМ 30 масс.% + СЭВА 13 масс.% + ПЭНП 57 масс.%	Ц13	МКЦ 30 масс.% + СЭВА 13 масс.% + ПЭНП 57 масс.%
Д20	ДМ 30 масс.% + СЭВА 20 масс.% + ПЭНП 50 % масс.	Ц20	МКЦ 30 масс.% + СЭВА 20 масс.% + ПЭНП 50 масс.%
Д30	ДМ 30 масс.% + СЭВА 30 масс.% + ПЭНП 40 масс.%	Ц30	МКЦ 30 масс.% + СЭВА 30 масс.% + ПЭНП 40 масс.%
Д35	ДМ 30 масс.% + СЭВА 35 масс.% + ПЭНП 35 масс.%	Ц35	МКЦ 30 масс.% + СЭВА 35 масс.% + ПЭНП 35 масс.%
Д70	ДМ 30 масс.% + СЭВА 70 масс.%	Ц70	МКЦ 30 масс.% + СЭВА 70 масс.%

Поставленные в работе задачи решали традиционными и современными методами исследования с привлечением широкого спектра оборудования ЦКП ООО «Метаклэй Исследования и Разработки», ЦКП ИБХФ РАН и ЦКП РЭУ им. Г.В. Плеханова.

- Термогравиметрический анализ (ТГА) природных наполнителей проводили на синхронном термоанализаторе TG 209 F1 Iris (Netzsh, Германия). Анализ суперконцентратов производился с помощью термогравиметрического анализатора TGA/DSC3+ (Mettler Toledo, Швейцария). Измерение производилось в атмосфере воздуха (100 мл/мин): нагрев до 850 °С со скоростью 20 К/мин.
- Оценку термостабильности суперконцентратов, проводили методом определения периода индукции окисления (ПИО). Испытания проводились согласно ГОСТ Р 56756 с помощью калориметра DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия), при скорости нагрева 10 °С/мин.
- Оценку размера частиц и распределение по размерам частиц природного полимерного наполнителя, определяли методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе Bettersizer 2600 (Китай), в водной среде при скорости вращения 1600 об./мин, с обработкой ультразвуком.
- Микрофотографии порошков наполнителей, а также смесей ПЭНП/СЭВА, были получены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Использовался сканирующий электронный микроскоп Vega 3SB (Tescan, Чехия), ускоряющее напряжение – 20 кВ, рабочее расстояние от 9 до 15 мм.

- Исследование физико-механических свойств суперконцентратов и биокomпозитов, проводили в соответствии со стандартом ГОСТ 34370-2017 на универсальной испытательной машине AI-7000M (Gotech, Тайвань) при скорости растяжения 10 мм/мин.
- Химический состав оценивали с помощью ИК-Фурье спектроскопии, методом многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), на ИК-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) с алмазным кристаллом. Диапазон длин волн $4000 \leq V \leq 600 \text{ см}^{-1}$.
- Водопоглощение суперконцентратов и биокomпозитов измеряли согласно ГОСТ 4650-2014 при температуре $+23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Определение ПТР проводили согласно ГОСТ 11645-73, при помощи вискозиметра ИИРТ-5М (Россия), при $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и нагрузках 2,16 и 10 кг. Диаметр капилляра 2,095 мм.
- Оценку газопроницаемости пленок биокomпозитов измеряли на приборе VAC-V1 (Labthink, Китай), согласно ISO 15105-1 манометрическим методом. Газопроницаемость измеряли по кислороду при температуре $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Для определения плотности суперконцентратов и биокomпозитов применяли метод гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 15139-69 п.3.
- Дефектность суперконцентратов рассчитывали, как разницу расчетной и истинной плотности. Расчетную плотность получали суммированием плотностей всех компонентов смеси, умноженные на дольные коэффициенты, равные их процентному содержанию в смеси. Истинную плотность определяли методом гидростатического взвешивания.
- Для оценки биодеструкции биокomпозитов, применялся почвенный тест в восстановленном грунте, подготовленном согласно ГОСТ 9.060-75. Пленочные образцы погружали вертикально в грунт и выдерживали в течение 2 лет с периодическим контролем. Грунт с образцами хранили в пластиковом контейнере в лаборатории при температуре $25 \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Параллельно с почвенным тестом в лабораторных условиях, проводили исследование биодеструкции биокomпозитов в реальных условиях. Пленочные образцы помещались в почву на открытом полигоне в Одинцовском районе Московской области, на выделенном участке был снят естественный почвенный слой, вместо которого был помещен грунт, подготовленный согласно ГОСТ 9.060-75.
- Для оценки изменений в образцах после биодеструкции использовали метод рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы были получены на отражение по рентгенооптической схеме Брэгга-Брентано на дифрактометре HZG4 (Freiburger Prisionsmechanik, Германия) с графитовым монохроматором дифрагированного пучка (излучение $\text{CuK}\alpha$) и низкофоновой подложкой из монокристаллического кремния.
- Изменения цвета образцов биокomпозитов после их экспозиции в грунте оценивали по изменению цветовых координат $L^*a^*b^*C^*h$, при помощи спектрофотометра VS450 (X-Rite, США), в спектральном интервале 400-700 нм. Стандартный осветитель D65 (дневной свет).
- Оценку изменения кристаллической структуры полиэтилена в биокomпозитах проводили при помощи дифференциально-сканирующей калориметрии на калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия), при скорости 10°K/мин .
- Процентное содержание природного наполнителя в масс. % композиций Д20 и Ц20 до и после их экспонирования на полигоне в течение 2 лет рассчитывали по следующей формуле:

$$\varepsilon = \frac{(M_{\text{H}})}{M_{\text{нав}}} \cdot 100$$
 где $M_{\text{нав}}$ - масса навески биокomпозита, M_{H} – масса наполнителя, полученного при помощи растворения навески биокomпозита массой 0,2 -0,5 г в 150 мл о-ксилола при $T=140^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Раствор биокomпозита подвергался фильтрации при помощи воронки Бунзена через фильтр (синяя лента) с размером пор 2-3 мкм. M_{H} рассчитывали, как

разницу массы фильтра с наполнителем, высушенного до постоянной массы при комнатной температуре и исходной массы фильтра.

Третья глава, состоящая из двух разделов, посвящена результатам исследования и их обсуждению.

Первый раздел посвящен изучению суперконцентратов на основе сополимеров этилена с винилацетатом и природных полимерных наполнителей. Для получения биокмполитов методом смешения в расплаве, природные наполнители должны проявлять термическую стойкость при температуре переработки. С этой целью, методом ТГА, было проведено исследование термической стойкости наполнителей. По результатам ТГА было определено, что термодеструкция ДМ начинается при более низкой температуре, чем у МКЦ. Для ДМ начало термического разложения было зарегистрировано при температуре 270°C, а для МКЦ при 327°C. Максимальная скорость разложения МКЦ определена в диапазоне от 330°C до 350°C, тогда как у ДМ наблюдается два диапазона максимальной скорости снижения массы, от 270°C до 300°C и от 350°C до 380°C. Это объясняется тем, что ДМ, в отличие от МКЦ, имеет в своем составе лигнин и низкомолекулярные компоненты, из-за этого процесс разложения идет ступенчато и в более широком температурном диапазоне. По результатам СЭМ можно было заметить, что частицы МКЦ имеют более правильную форму, чем частицы ДМ. На поверхности частиц ДМ происходит расслоение волокон частицы, в то время как поверхность частиц целлюлозы выглядит гладкой. При анализе частиц природного наполнителя методом лазерной дифракции, было установлено, что у ДМ более широкая область распределения частиц по размерам несмотря на то, что частицы обоих наполнителей просеивались через сито с одинаковым диаметром ячейки (100 мкм) (рисунок 1). У МКЦ более узкое распределение частиц, доля мелких частиц размером менее 20 мкм у обоих наполнителей одинаковая, около 10%, а доля крупной фракции 75-100 мкм существенно отличается: 6% у МКЦ против 13% у ДМ. При этом, у МКЦ не было обнаружено частиц крупнее 100 мкм, а у ДМ таких частиц около 16%. Это объясняется более вытянутой формой частиц ДМ, которые способны пройти через ячейку сита по диаметру, но длина которых превышает диаметр ячейки. Таким образом, у ДМ больше доля крупных частиц, чем у МКЦ.

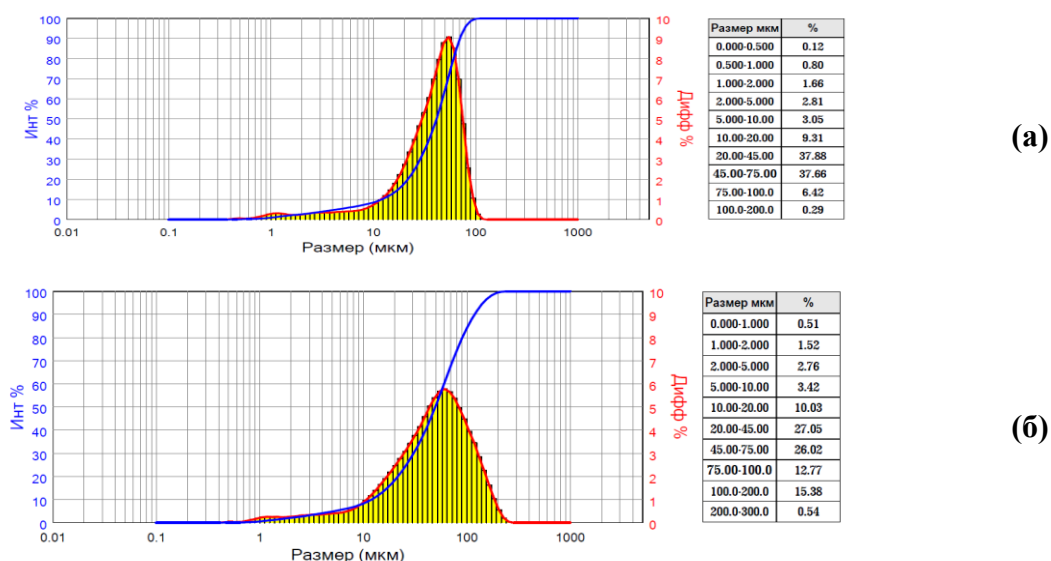


Рисунок 1. Кривые распределения частиц по размерам

(а) – микрокристаллическая целлюлоза, (б) – древесная мука

Дефектность суперконцентратов (СЭВА/природный наполнитель) была определена как разность расчетной и экспериментально полученной плотностей суперконцентратов. На рисунке 2 представлена дефектность композиций для всех составов суперконцентратов.

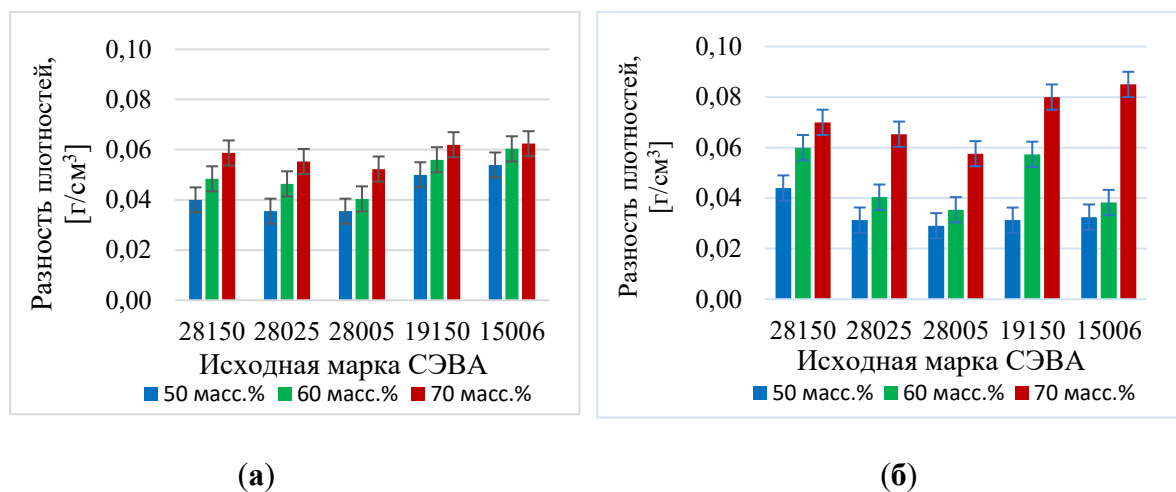


Рисунок 2. Дефектность (разность плотностей) суперконцентратов, полученных из СЭВА различных марок. (а) – суперконцентраты с МКЦ, (б) – суперконцентраты с ДМ

С увеличением содержания наполнителя дефектность суперконцентратов увеличивается во всех рядах образцов. Дефектность образцов, наполненных ДМ и МКЦ находится на сопоставимом уровне, кроме композиций с 70 масс. % ДМ, которая получилась крайне дефектной на всех матрицах. Можно сделать вывод, что максимальная степень наполнения ДМ для создания гомогенных суперконцентратов – 60 масс. %, при этом, МКЦ можно наполнять до 70 масс. %, а возможно и выше. При одинаковом содержании ВА групп, дефектность композиции слегка увеличивается с увеличением ПТР исходной марки СЭВА. Сравнивая композиции с одинаковым ПТР исходного СЭВА, но разным содержанием ВА в СЭВА видно, что в биокомпозитах с МКЦ снижение доли ВА, увеличивает дефектность. Это можно объяснить совместимостью ВА с целлюлозой, приводящей к снижению дефектности. Однако в композициях с ДМ такая тенденция не прослеживается.

Для оценки влияния молекулярной массы СЭВА на свойства суперконцентратов, было проведено исследование прочностных и деформационных характеристик при растяжении исходных марок СЭВА и композиций суперконцентратов с природными наполнителями. В работе рассмотрено, как меняются физико-механические характеристики у образцов суперконцентратов, основанных на СЭВА с одинаковым содержанием винилацетата (28 масс. %), но с разным ПТР (5, 25 и 150 г/10 мин). На рисунке 3 представлены диаграммы растяжения образцов. У всех марок чистого СЭВА на кривых растяжения не наблюдалось предела текучести. При введении наполнителей, меняется характер зависимости прочности при растяжении от деформации – появляется предел текучести в области малых деформаций. Наблюдается различное поведение в области предела текучести в зависимости от вида наполнителя. У образцов с МКЦ при достижении предела текучести напряжение резко снижается (образуется «зуб текучести») и затем, происходит пластическое течение образца с небольшим упрочнением в области высоких деформаций (более 150 %).

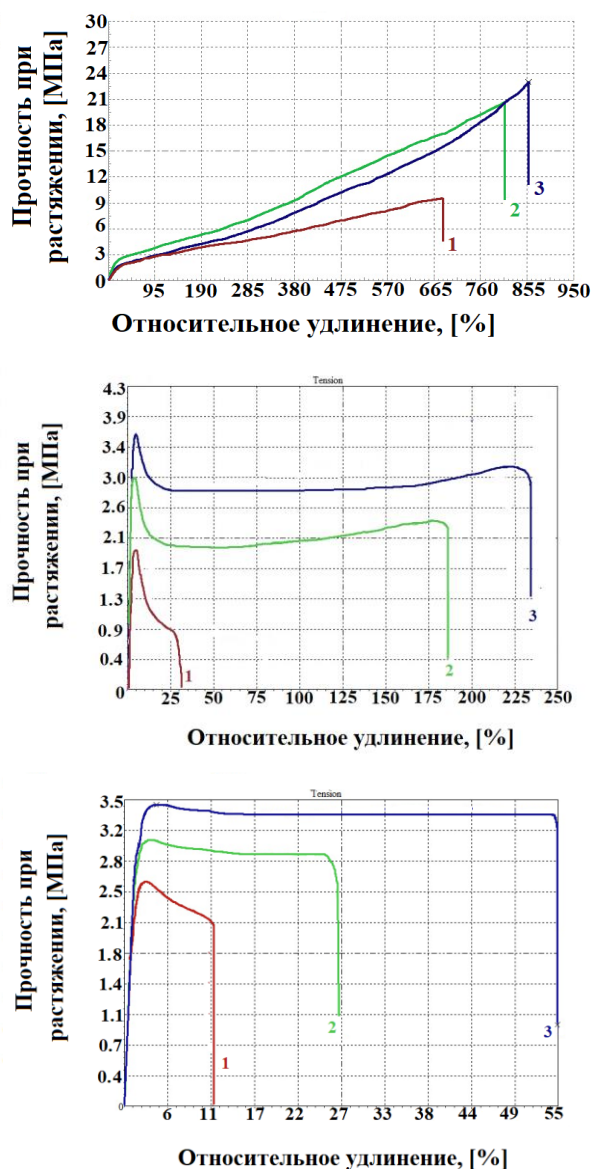


Рисунок 3. Диаграммы растяжения образцов чистого СЭВА (а), СЭВА + МКЦ (50 масс.%) (б), СЭВА + ДМ (50 масс.%) (в). 1 – ПТР 150 г/10 мин, 2 – ПТР 25 г/10 мин, 3 – ПТР 5 г/10 мин.

У образцов с ДМ при достижении предела текучести напряжение практически не снижается вплоть до точки разрыва. Данный эффект можно объяснить различным взаимодействием матрицы и дисперсного наполнителя. МКЦ слабо взаимодействует с СЭВА и при достижении предела текучести часть наполнителя отслаивается от матрицы и уровень напряжений падает. Далее происходит ориентационная вытяжка при постоянной нагрузке («холодное течение» полимера). В случае частиц ДМ с высокой удельной поверхностью взаимодействие с матрицей велико благодаря образованию многочисленных зацеплений и переплетений участков макромолекул СЭВА с волокнами ДМ, что препятствует отрыву матрицы от частиц наполнителя. ДМ имеет заметно большую площадь контакта с полимерной матрицей, более полное объемное заполнение, по сравнению с МКЦ. Таким образом, МКЦ в меньшей степени связывает матрицу, позволяя ей частично сохранять деформационную способность, в отличие от ДМ. Более полное насыщение матрицы ДМ, создает большую жесткость, как следствие более высокий модуль упругости по сравнению с композициями с МКЦ. Добавление дисперсных наполнителей в СЭВА приводит к снижению относительного удлинения при разрыве. Относительное удлинение суперконцентратов с МКЦ выше, чем с ДМ. Это также подтверждает гипотезу о существенном адсорбционном взаимодействии СЭВА и частиц ДМ. При ориентации матрицы в поле действия растягивающих сил происходит уплотнение матрицы и сближение дисперсных частиц наполнителя с образованием крупных агломератов, которые выступают дефектами структуры и приводят к концентрации напряжений и, как следствие, разрыву образца. Также было обнаружено, что чем выше молекулярная масса СЭВА (ниже ПТР), тем выше его модуль упругости. Модуль упругости значительно увеличивается при снижении содержания винилацетата в сополимере. С увеличением количества ВА звеньев, растет гибкость макромолекулярной цепи СЭВА. При последующем растяжении образцов суперконцентратов, наблюдается предел текучести в диапазоне деформации при растяжении

а объяснить различным взаимодействием матрицы и дисперсного наполнителя. МКЦ слабо взаимодействует с СЭВА и при достижении предела текучести часть наполнителя отслаивается от матрицы и уровень напряжений падает. Далее происходит ориентационная вытяжка при постоянной нагрузке («холодное течение» полимера). В случае частиц ДМ с высокой удельной поверхностью взаимодействие с матрицей велико благодаря образованию многочисленных зацеплений и переплетений участков макромолекул СЭВА с волокнами ДМ, что препятствует отрыву матрицы от частиц наполнителя. ДМ имеет заметно большую площадь контакта с полимерной матрицей, более полное объемное заполнение, по сравнению с МКЦ. Таким образом, МКЦ в меньшей степени связывает матрицу, позволяя ей частично сохранять деформационную способность, в отличие от ДМ. Более полное насыщение матрицы ДМ, создает большую жесткость, как следствие более высокий модуль упругости по сравнению с композициями с МКЦ. Добавление дисперсных наполнителей в СЭВА приводит к снижению относительного удлинения при разрыве. Относительное удлинение суперконцентратов с МКЦ выше, чем с ДМ. Это также подтверждает гипотезу о существенном адсорбционном взаимодействии СЭВА и частиц ДМ. При ориентации матрицы в поле действия растягивающих сил происходит уплотнение матрицы и сближение дисперсных частиц наполнителя с образованием крупных агломератов, которые выступают дефектами структуры и приводят к концентрации напряжений и, как следствие, разрыву образца. Также было обнаружено, что чем выше молекулярная масса СЭВА (ниже ПТР), тем выше его модуль упругости. Модуль упругости значительно увеличивается при снижении содержания винилацетата в сополимере. С увеличением количества ВА звеньев, растет гибкость макромолекулярной цепи СЭВА. При последующем растяжении образцов суперконцентратов, наблюдается предел текучести в диапазоне деформации при растяжении

б

в

до 5 %, причем данный параметр, в пределах ошибки эксперимента, практически совпадает для одной и той же марки СЭВА, независимо от типа наполнителя (МКЦ или ДМ). Сопоставимые значения прочности при пределе текучести у суперконцентратов с МКЦ и ДМ указывают на отсутствие влияния природы наполнителя на начальный процесс перестройки структуры матрицы. Лишь при дальнейшей деформации (свыше 5%) различие в морфологических особенностях наполнителя существенно влияет на процесс растяжения. Следует отметить, что изложенное положение справедливо для процесса растяжения суперконцентратов с наличием предела текучести, за которым следует необратимая пластическая деформация. Однако при увеличении содержания наполнителя, выше 50 масс. %, деформация при разрыве приобретает хрупкий характер. Предельная деформация, сопровождающаяся разрывом, для суперконцентратов с 60% и 70% наполнителя не превышает 7-9%. Исключение составляет лишь композиция на основе СЭВА 28005 с 60% МКЦ ($\epsilon \sim 50\%$).

При увеличении ПТР исходной марки СЭВА, как следствие со снижением его молекулярной массы, у суперконцентратов, а также и у исходных сополимеров, падает максимальная прочность и относительное удлинение при растяжении. Причем данное снижение имеет вид линейной логарифмической зависимости. Все зависимости максимальной прочности (σ) и деформации при разрыве (ϵ), от Lg (ПТР) имели линейный характер. Полученные данные указывают на существование закономерности, позволяющей количественно связать вязкостные параметры, а значит и молекулярно-массовые, с физико-механическими свойствами суперконцентратов СЭВА с наполнителями. Все полученные данные описываются следующими аналитическими зависимостями:

$$\sigma = \sigma_0 - k_{\sigma} * Lg(\text{ПТР}) \quad (1)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 - k_{\epsilon} * Lg(\text{ПТР}) \quad (2)$$

где σ_0 и ϵ_0 – предельные значения максимальной прочности и деформации при разрыве соответственно, которыми теоретически обладал бы сополимер с такой высокой молекулярной массой, при которой значение ПТР стремится к нулю, ввиду высокой вязкости, k_{σ} и k_{ϵ} – коэффициенты, характеризующие зависимость σ и ϵ от ПТР.

Суперконцентраты на основе марок СЭВА с содержанием 15 и 19 масс. % ВА, имеют относительно низкие деформационные показатели (ϵ менее 10%), что значительно ниже по сравнению с композициями на основе СЭВА с содержанием винилацетата 28 масс. %, при тех же значениях ПТР исходного СЭВА (рисунок 4). Отсюда следует, что увеличение доли винилацетатных звеньев в сополимере, приводит к росту величины (ϵ) высоконаполненных композиций. Причем, если деформационные показатели существенно снижаются при уменьшении содержания ВА в СЭВА от 28 до 19 масс. %, то величина σ , наоборот растет на 10-30%. Подобная картина наблюдается и у чистого СЭВА. Видимо, рост параметра σ , у суперконцентратов, при снижении содержания ВА в СЭВА, определяется в первую очередь свойствами самой полимерной матрицы. ВА звенья являются своего рода дефектами макромолекулы, их рост снижает степень кристалличности и повышает дефектность кристаллитов, из-за чего снижается температура плавления. При сравнении сополимеров с 15 и 19 масс. % ВА с образцом, содержащим 28 масс. % ВА, более наглядно перейти от весовых к мольным процентам, которые составляют 5, 7 и 11 мол. % соответственно. Видимо, при содержании 7 ВА звеньев на 100 звеньев сополимера, еще не достигается достаточная степень дефектности и образец сохраняет прочностные свойства. Дальнейшее повышение доли

звеньев ВА, в частности до 11 звеньев, приводит к образованию более дефектной надмолекулярной структуры, при которой образец имеет более высокое значение ϵ . При этом, эта дефектность в малой степени сказывается на свойствах чистого СЭВА (без добавки наполнителя), и в большей степени проявляется в композициях с наполнителями.

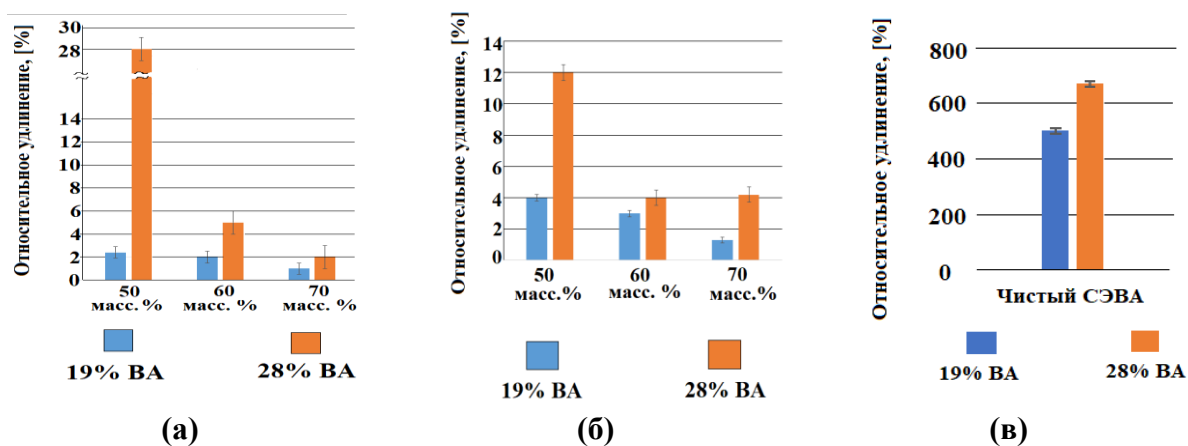


Рисунок 4. Относительное удлинение при разрыве суперконцентратов при ПТР исходного СЭВА 150 г/10 мин. (а) – при наполнении МКЦ, (б) – при наполнении ДМ, (в) – для исходных СЭВА.

При использовании суперконцентратов для производства изделий расплавленными методами важное значение имеет термостойкость и стабильность к термоокислительной деградации полимера и наполнителя. Компоненты суперконцентрата подвергаются термическому воздействию дважды: в процессе изготовления гранулы и при производстве готового изделия. Поэтому в работе детально исследовали термостабильность суперконцентратов СЭВА-МКЦ и СЭВА-ДМ, как в динамическом, так и в изотермическом режимах. Определяли не только период термостабильности индивидуальных компонентов, но и влияние на эту характеристику возможного межмолекулярного взаимодействия полимерной матрицы и дисперсного наполнителя. Результаты ТГА указали на то, что суперконцентраты с ДМ более стабильны при нагреве, чем с МКЦ. В таблице 4 приведены значения температур термической деструкции суперконцентратов, полученных из СЭВА с различным содержанием ВА. Суперконцентраты с ДМ имеют более широкий температурный диапазон термодеструкции, по сравнению с МКЦ. Это объясняется большим количеством компонентов химического состава ДМ, одни из которых начинают разрушаться раньше целлюлозы (гемицеллюлозы), другие существенно позже (лигнин). В целом, суперконцентраты с ДМ показали более высокую термическую стабильность, чем с МКЦ на всех матрицах СЭВА. У суперконцентратов на основе СЭВА марок 19150 и 28005 с ДМ температура пика термодеструкции выше, чем у чистых матриц. Таким образом, можно предположить, что ДМ оказывает эффект термической стабилизации на полимерную матрицу СЭВА. Это подтверждают данные по исследованию суперконцентратов методом ИК-Фурье спектроскопии. ИК-спектр суперконцентрата СЭВА-МКЦ соответствует сумме спектров исходных компонентов. Поэтому был сделан вывод, что МКЦ в матрице СЭВА является инертным наполнителем. Однако, в отличие от композиций с МКЦ, на ИК-спектрах суперконцентратов с ДМ, обнаруживается новый пик в области $1600-1650 \text{ см}^{-1}$, причем он растет с ростом ВА в исходном СЭВА.

Таблица 4. Температуры начала, пика и окончания термической деструкции суперконцентратов и исходных компонентов

Состав	$T_{\text{нач}},$ °C	$T_{\text{пик}},$ °C	$T_{\text{кон}},$ °C
	$\Delta = \pm 0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$		
ДМ	253,4	354,3	756,3
МКЦ	311,3	358,0	374,3
СЭВА 15006	330,2	373,7/480,7	516,6
СЭВА 15006+50% ДМ	266,0	373,3/492,0	514,5
СЭВА 15006+50% МКЦ	317,1	359,0/489,3	512,5
СЭВА 19150	312,5	371,6/484,3	513,0
СЭВА 19150+50% ДМ	260,9	374,0/491,7	514,8
СЭВА 19150+50% МКЦ	306,2	358,0/486,0	514,2
СЭВА 28005	329,0	367,0/486,7	512,5
СЭВА 28005+50% ДМ	258,5	371,3/488,0	835,0
СЭВА 28005+50% МКЦ	307,6	356,3/489,7	514,0

При детальном рассмотрении спектров (рисунок 5) видно, что данный пик имеет два максимума, один из которых под номером (1) 1590 см^{-1} , дублирует пик ДМ, а второй (2) 1650 см^{-1} , небольшой пик спектра СЭВА. Полоса 1590 см^{-1} относится к ароматическим соединениям, полифенольным соединениям из лигнина, входящего в состав ДМ. Полосу 1650 см^{-1} обычно относят к окисленным фенолам (бензофенонам) и одновременно пику

двойной связи, остающейся в ВА. С увеличением числа ВА групп в полимерной матрице низкомолекулярные вещества, десорбированные из ДМ, лучше диффундируют в матрицу (рост пика бензольных колец на 1590 см^{-1}).

Для более детального изучения эффекта термической стабилизации полимерной матрицы

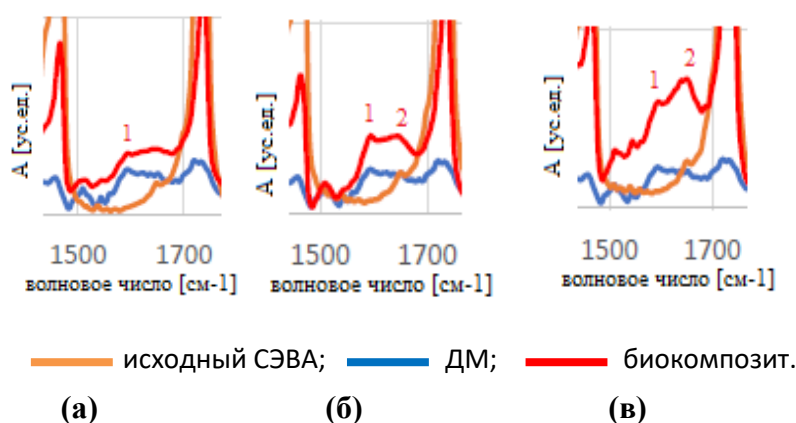


Рисунок 5. Изменение пика в ИК-спектрах суперконцентратов на основе СЭВА с ДМ, с увеличением ВА в исходном СЭВА: (а) – ВА 15 масс. %, (б) – ВА 19 масс. %, (в) – ВА 28 масс. %

Замечено, что суперконцентраты на основе СЭВА с большим содержанием ВА (19 и 28 масс. %) имеют больший период термостабильности (около 80 мин). В то время как для суперконцентрат на основе СЭВА с 15 масс. % ВА имеет показатель менее 60 минут. Данное увеличение термостабильности суперконцентратов можно связать с лучшей диффузией природных антиоксидантов в СЭВА с большим содержанием ВА.

суперконцентратов, была проведена оценка термостабильности суперконцентратов методом измерения периода индукции окисления (ПИО). В изотермических условиях ($T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$) чистый СЭВА начинает окисляться существенно раньше, чем суперконцентрат с ДМ (рисунок 6). Причем сам наполнитель (ДМ), вообще не подвергся окислению за весь период проведения испытания.

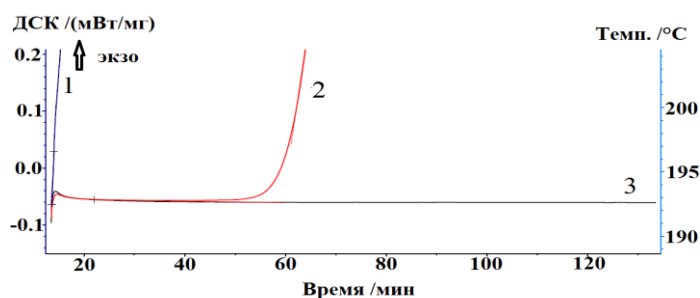


Рисунок 6. ПИО высоконаполненных композиций с ДМ и СЭВА с содержанием 15% ВА, при температуре 200 °С. Кривые: 1 – СЭВА, 2 – СЭВА + ДМ (50 масс.%), 3 – ДМ

был дополнительно подтвержден результатами ДСК в динамическом режиме. Начало термодеструкции суперконцентратов с ДМ наблюдалось при более высокой температуре, чем у аналогичных суперконцентратов с МКЦ.

Водопоглощение суперконцентратов является косвенной характеристикой их биоразлагаемости т.к. рост микроорганизмов возможен лишь в присутствии влаги. Водопоглощение суперконцентратов с ДМ возрастает как по мере увеличения содержания наполнителя, так и по мере увеличения содержания ВА групп в исходном сополимере (рисунок 7).

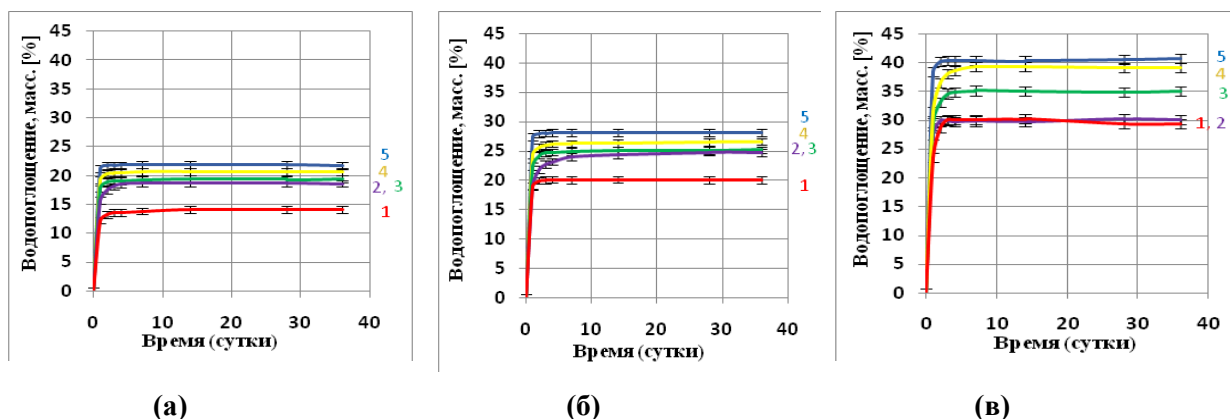


Рисунок 7. Кинетические кривые водопоглощения суперконцентратов с ДМ, полученных из СЭВА различных марок: 1 – 15006; 2 – 19150; 3 – 28005; 4 – 28025; 5 – 28150. Содержание ДМ 50 масс.% (а); 60 масс.% (б); 70 масс.% (в)

Очевидно, полярная природа винилацетата позволяет суперконцентрату сорбировать большее количество влаги при большем его содержании. Сравнивая наполнители, было отмечено, что водопоглощение суперконцентратов с МКЦ на 20 – 30% ниже, чем с ДМ. Это объясняется более рыхлой структурой частиц ДМ. При этом зависимость водопоглощения от содержания ВА в СЭВА сохраняется. Высокое водопоглощение указывает на потенциально высокую скорость биоразложения композиций с ДМ в условиях окружающей среды.

Для оценки реологических свойств суперконцентратов определяли их ПТР (Таблица 5). При добавлении 50 масс. % МКЦ в СЭВА ПТР упал приблизительно на порядок, а при добавлении такого же количества ДМ, приблизительно на два порядка. Разница в течении биокомпозитов с разными наполнителями объясняется геометрией частиц, вытянутые и шероховатые частицы ДМ в большей мере снижают текучесть СЭВА, чем более сферические и гладкие частицы МКЦ. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителей течение композиций практически останавливается.

В суперконcentратах СЭВА-МКЦ эффект увеличения термостабильности обнаружен не был. Это подтверждает вывод об отсутствии межмолекулярного взаимодействия между МКЦ и СЭВА. Таким образом, при наполнении СЭВА чистой целлюлозой, сополимер не стабилизируется, а при наполнении древесной мукой, происходит термоокислительная стабилизация полимерной матрицы за счет диффузии в нее полифенольных антиоксидантов. Обнаруженный эффект термической стабилизации суперконцентратов ДМ

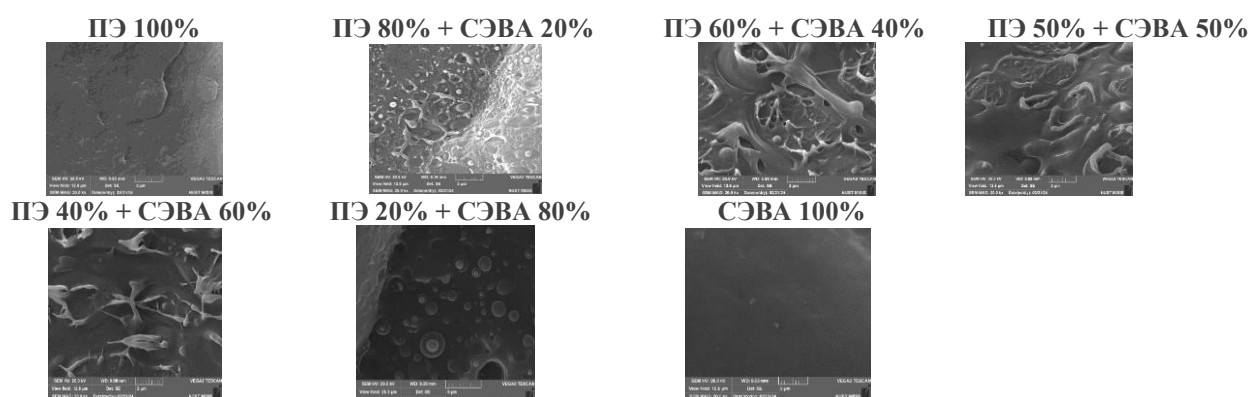
Таблица 5. ПТР суперконцентратов (погрешность измерения <10%)

Содержание ВА в исходном СЭВА [% масс.]	ПТР исход- ного СЭВА* [г/10мин]	Показатель текучести расплава высоконаполненных композитов (ПТР) [г/10мин]							
		Наполнение 50 масс. %				Наполнение 60 масс. %		Наполнение 70 масс. %	
		МКЦ *	ДМ *	МКЦ **	ДМ **	МКЦ **	ДМ **	МКЦ **	ДМ **
28	5	0,5	0,03	8,7	2,9	2,5	0,3	0	0
28	25	4,0	0,28	21,3	7,1	10,0	0,8	0,19	0
28	150	17,1	0,65	95,0	18,1	25,0	0,9	0,76	0
15	6	1,5	0,08	10,6	3,4	3,6	0,3	0	0
19	150	16,7	0,15	92,0	16,5	22,0	0,8	0,43	0

* Нагрузка = 2,16 кгс, $T=190^{\circ}\text{C}$; ** Нагрузка = 10 кгс, $T=190^{\circ}\text{C}$

Это означает, что суперконцентраты, содержащие более 70% наполнителя, невозможно перерабатывать на стандартном оборудовании для термопластов.

Второй раздел посвящен изучению структуры и свойств тройных биокompозитов ПЭНП/СЭВА/природный наполнитель. Составы биокompозитов разрабатывались таким образом, чтобы содержание наполнителя в них было 30 масс. %, а соотношение СЭВА к ПЭНП различалось (см. Таблица 3), это позволило оценить влияние соотношения ПЭНП/СЭВА на свойства. В результате исследования свойств суперконцентратов (СЭВА/природный наполнитель), по совокупности эксплуатационных и технологических характеристик, была выбрана оптимальная марка СЭВА – 28025. Для оценки совместимости выбранной марки СЭВА с ПЭНП были созданы двойные композиции ПЭНП/СЭВА, тем же методом, что и биокompозиты. Методом СЭМ была изучена фазовая структура двойных композиций ПЭНП/СЭВА в зависимости от содержания СЭВА в смеси (рисунок 8).

**Рисунок 8.** Микрофотографии (СЭМ) сколов двойных композиций ПЭ/СЭВА

При содержании 20 масс. % СЭВА в полиэтилене, на микрофотографиях видны небольшие эллипсовидные включения, представляющие собой домены СЭВА, распределенные в матрице полиэтилена. При 40 масс. % СЭВА в полиэтилене наблюдается заметное изменение фазовой структуры, эллипсовидные включения отсутствуют, а сополимер образует свою продолженную фазу в полиэтилене. В диапазоне содержания СЭВА от 40 до 60 масс. % образуется взаимопроникающая структура двух полимеров. При 80 масс. % СЭВА на микрофотографиях видны включения дисперсной фазы полиэтилена в матрице СЭВА. Размер включений ПЭНП в СЭВА больше, чем у СЭВА в ПЭНП. При формировании структуры

сначала кристаллизуется полиэтилен, при этом, росту его кристаллов не мешает расплав СЭВА. СЭВА кристаллизуется в уже сформированной жесткой структуре полиэтилена, поэтому рост его кристаллитов сильно ограничен. Этим объясняется различие в размере доменов двух полимеров. По аналогичной технологии были получены тройные биокомпозиты ПЭ/СЭВА/природный наполнитель, их состав приведен в Таблице 3. Была проведена оценка их деформационных и прочностных характеристик при растяжении (рисунок 9). Относительное удлинение полимерной композиции при растяжении, с введением 30 масс. % наполнителя, снизилось на порядок, с 600% до 44% при наполнении МКЦ и до 9% при наполнении ДМ. При этом, прочность снизилась примерно в 2,5 раза. Добавление СЭВА улучшило деформационные характеристики наполненной композиции, значительно увеличив относительное удлинение при растяжении (до 317% для МКЦ и до 120% для ДМ, при содержании СЭВА в матрице 50 масс. %).

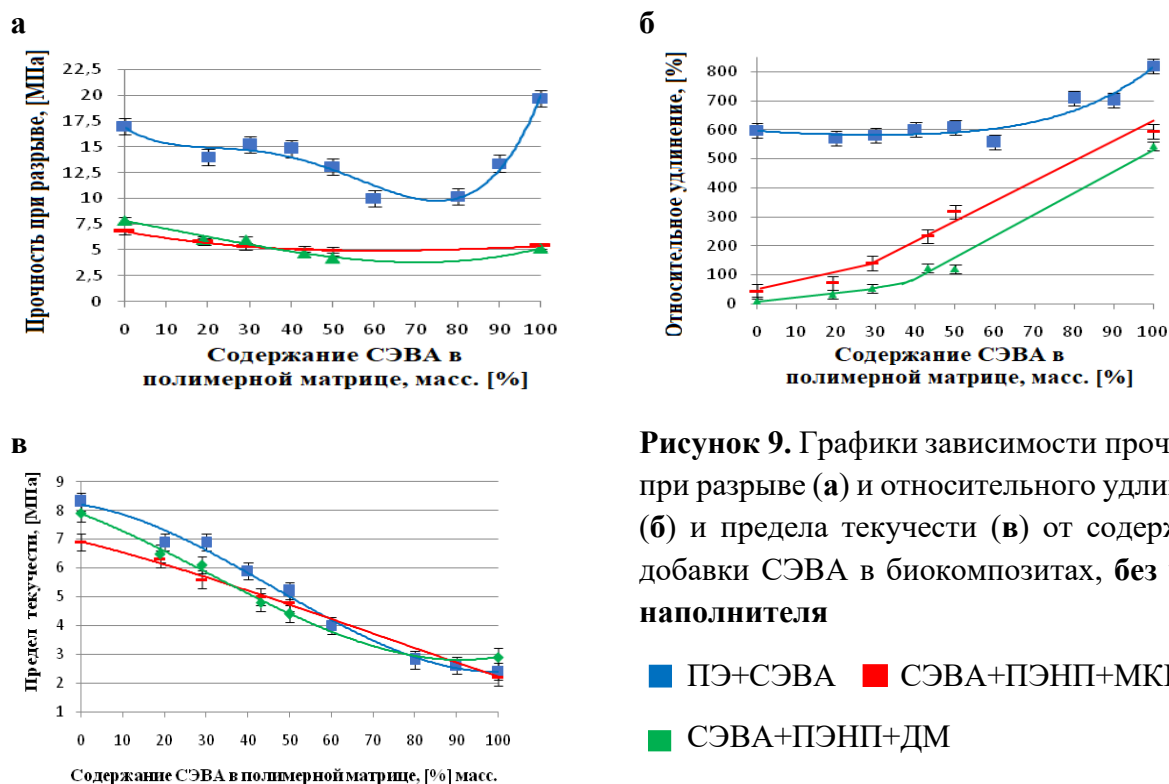


Рисунок 9. Графики зависимости прочности при разрыве (а) и относительного удлинения (б) и предела текучести (в) от содержания добавки СЭВА в биокомпозитах, без учета наполнителя

До содержания СЭВА 50 масс. % в полимерной матрице, характер кривых прочности при разрыве у наполненных композиций практически такой же, как и у ненаполненных, причем можно заметить, что у ненаполненных композиций, прочность при разрыве падает до содержания СЭВА 60 масс. %, а с 80 масс. % начинает увеличиваться, также в интервале содержания СЭВА от 60 до 80 масс. % увеличивается и относительное удлинение двойных композиций. В данном диапазоне содержания СЭВА происходит инверсия фаз. Из взаимопроникающей структуры (40-60 масс. %) формируется непрерывная фаза СЭВА (>60 масс. %), а полиэтилен, начинает образовывать фазу включения. Также, было проведено измерение предела текучести тройных композиций. Предел текучести не зависит от введения наполнителя, при этом наблюдается его аддитивное снижение с увеличением содержания СЭВА.

Для тройных биокомпозитов с ПЭНП, был проведен эксперимент по оценке водопоглощения. С увеличением содержания СЭВА в композициях, водопоглощение увеличивалось (рисунок 10). Это объясняется большей гидрофильностью СЭВА по сравнению с полиэтиленом. Водопоглощение у биокомпозитов, наполненных ДМ, было выше, чем у композиций, наполненных МКЦ. Это связано с формой частиц. Частицы ДМ имеют более развитую поверхность, создавая большую площадь межфазного контакта, чем частицы МКЦ. При этом, пористость биокомпозитов с ДМ, вероятно, выше, чем с МКЦ, что подтверждается результатами по большей высокой дефектности материалов с ДМ в сравнении с МКЦ (рисунок 2).

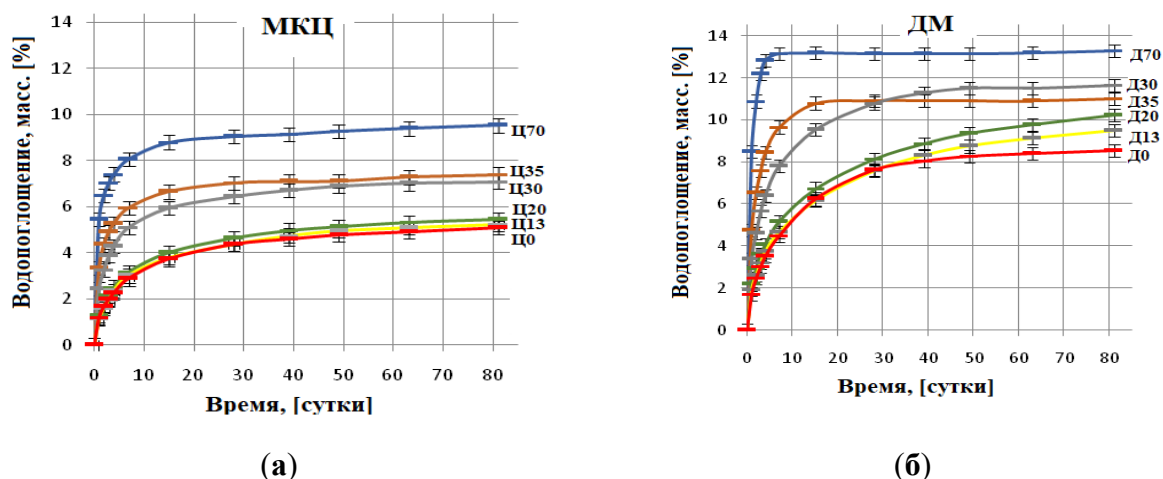


Рисунок 10. Кинетические кривые водопоглощения биокомпозитов. а – композиции с МКЦ, б – композиции с ДМ. Обозначения составов приведены в Таблице 3

Для оценки диффузионных свойств, было проведено исследование пленок биокомпозитов на газопроницаемость по кислороду. У ПЭНП газопроницаемость в три раза ниже, чем у СЭВА. Введение наполнителя снижает газопроницаемость композиций в 1,5-2 раза. Это снижение можно объяснить увеличением длины диффузионного пути. Газопроницаемость биокомпозитов с древесной мукой ниже, чем у биокомпозитов с целлюлозой, вероятно, это связано с формой частиц наполнителя. Длина пути молекулы кислорода в среде цилиндрических частиц наполнителя (ДМ) больше, чем в среде сферических частиц (МКЦ). При этом наблюдается экспоненциальная зависимость роста газопроницаемости с увеличением содержания СЭВА в полимерной матрице.

Реологические характеристики биокомпозитов оценивали по величине ПТР. С увеличением содержания СЭВА в смеси экспоненциально возрастает ПТР, как для наполненных, так и для ненаполненных смесей. При введении наполнителя ПТР матрицы снижается примерно в 1,5-2 раза, при этом композиции с МКЦ имеют более высокий ПТР нежели композиции с ДМ. Это можно объяснить разной формой частиц наполнителя. Цилиндрические частицы ДМ хуже текут в расплаве, чем сферические частицы МКЦ.

Методом гидростатического взвешивания, было проведено измерение плотности биокомпозитов. Плотность как двойных композиций ПЭНП/СЭВА, так и биокомпозитов, аддитивно увеличивается с увеличением содержания СЭВА. Также, при введении природного наполнителя, плотность композиции возрастает примерно на 10%. Это связано с истинной плотностью наполнителей (плотность МКЦ – 1,5 г/см³, плотность ДМ – 1,4 г/см³), поэтому

плотность биокomпозитов выше ($1,02 - 1,07 \text{ г/см}^3$), чем плотность полимеров матрицы ($0,92 - 0,95 \text{ г/см}^3$).

Третий раздел посвящен изучению биоразлагаемости биокomпозитов. Наиболее универсальным методом оценки биоразлагаемости биокomпозитов является почвенный тест поскольку материалы подвергаются совокупному воздействию грибов и бактерий. После экспозиции образцов в почве, оценивали потерю массы. Было установлено, что с увеличением содержания СЭВА в композиции, возрастает потеря массы (рисунок 11).

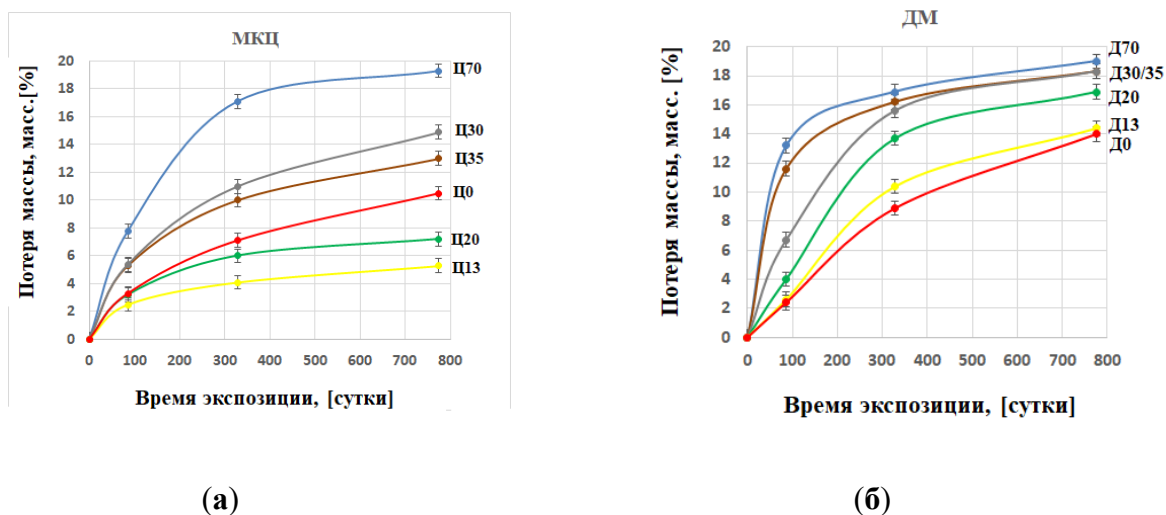


Рисунок 11. Кинетические кривые биоразлагаемости биокomпозитов при экспонировании в лабораторных условиях (по потере массы). а – композиции с МКЦ, б – композиции с ДМ. Обозначения составов приведены в Таблице 3

Данная динамика подтверждается как при экспонировании в лабораторных условиях, так и при экспонировании на открытом полигоне. И лишь в случае наполнения МКЦ, смесь природного наполнителя с чистым полиэтиленом показывает большее значение потери массы, чем при содержании СЭВА 20 масс. % и 30 масс. % в ПЭНП. Это можно объяснить следующим, при введении СЭВА до 30 масс. % в полиэтилен, он образует в нем фазу включения, при этом наполнитель, который распределен главным образом в СЭВА, оказывается закапсулированным в матрице полиэтилена, что препятствует доступу к нему воды и микроорганизмов. Однако данный эффект не наблюдается при наполнении ДМ. По-видимому, причина этого в том, что многие частицы ДМ имеют вытянутую форму и не могут быть закапсулированы включениями СЭВА, благодаря чему в композите образуются точки контакта между частицами наполнителя, что позволяет влаге и микроорганизмам из внешней среды проникать в объем композита и разрушать наполнитель. Результаты потери массы коррелируют с данными по водопоглощению. На графиках потери массы образцов после экспозиции в грунте также можно заметить, что происходит заметное увеличение потери массы при содержании СЭВА в полимерной матрице 40 масс. %. Этот факт объясняется перестройкой фазовой структуры в матрице ПЭНП/СЭВА из матрично-дисперсной во взаимопроницающую.

С целью анализа структуры исследуемых биокomпозитов и ее изменений при биodeградации методом рентгеновской дифракции было проведено сравнительное рентгенодифракционное исследование пленок биокomпозитов после их экспозиции в лабораторном грунте в течении 775 суток и контрольных пленок, хранившихся при

постоянной температуре (23 °С) без доступа света и воды. Дифрактограммы исходных компонентов (ПЭНП, СЭВА, МКЦ и ДМ) приведены на рисунке 12-а.

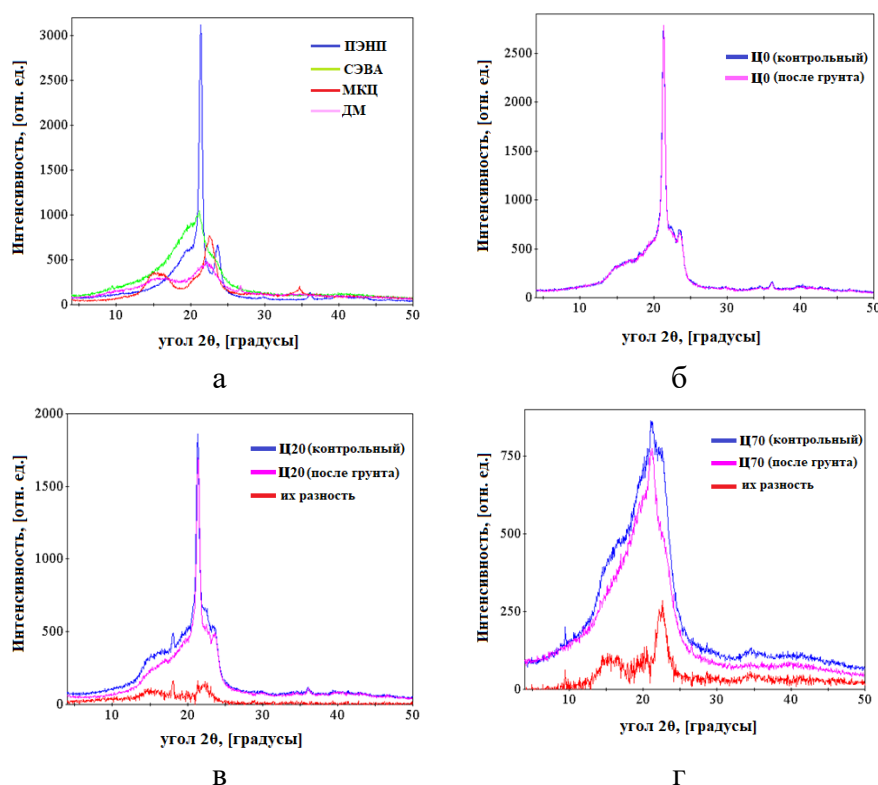


Рисунок 12. Дифрактограммы образцов. (а) – дифрактограммы исходных компонентов, (б) – дифрактограммы образцов Ц0, (в) – дифрактограммы образцов Ц20, (г) – дифрактограммы образцов Ц70.

очень небольшим содержанием кристаллической фазы (~5%). Дифрактограммы порошков МКЦ и ДМ содержат широкие (диффузные) дифракционные максимумы. Дифрактограммы пленки Ц0 в исходном состоянии и после 775 суток экспозиции в грунте, почти идентичны (рисунок 12-б). Наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности вблизи угла $2\theta \approx 22,5^\circ$, соответствующего положению наиболее интенсивного дифракционного пика МКЦ, которое позволяет судить о том, что содержание МКЦ с исходной структурой, после экспозиции в грунте немного уменьшилось. Дифрактограммы пленок Ц20 и Ц70, которые находились в грунте 775 суток, значительно отличаются от дифрактограмм контрольных пленок такого же состава (рисунок 12-в и 12-г). Разностные дифрактограммы, полученные вычитанием дифрактограмм пленок, которые находились в грунте, из дифрактограмм контрольных пленок содержат те же основные дифракционные пики при $2\theta \approx 15,5^\circ$ и $2\theta \approx 22,5^\circ$, которые характерны для МКЦ. Анализ дифрактограмм и последующий расчет показали, что в пленках Ц20 и Ц70, после их экспозиции в грунте, остается соответственно ~18 и ~10% не разрушенной МКЦ. Если бы вся деструктировавшая МКЦ при этом была вымыта из пленок, то даже без учета возможной деструкции полимерной матрицы пленок, это привело бы к уменьшению массы композиций Ц20 и Ц70 на ~12 и ~20% соответственно (см. Таблица 6). В целом, определенное методом РСА количество разрушенного наполнителя сходится со значениями, полученными методом взвешивания образцов после изъятия из грунта. Также это подтверждает гипотезу о том, что первичная потеря массы биокomпозитов происходит преимущественно из-за деструкции растительных наполнителей. Однако, данные расчеты не

Как следует из данных дифрактограмм, пленка ПЭ имеет характерную для полиэтилена аморфно-кристаллическую структуру с ромбической кристаллической решеткой, степенью кристаллическости ~35% и средним размером кристаллов ~15 нм (расчет проведен при помощи формулы Селякова-Шеррера по ширине основного дифракционного максимума ПЭ при $2\theta \approx 21,4^\circ$). В то же время, пленка СЭВА имеет преимущественно аморфную структуру с

учитывают массу грибного мицелия, выросшего внутри пленок (определить эту массу технически затруднительно). По этой причине количество деструктировавшего наполнителя, определенное методом РСА, может несколько превышать значения, полученные взвешиванием.

Таблица 6. Количество деструктировавшего наполнителя определенное методами РСА и методом взвешивания до и после 775 суток экспозиции в грунте

Образец	Содержание СЭВА в полимерной матрице, [масс. %]	Количество деструктировавшего наполнителя, % (данные РСА)	Потеря массы, масс. [%]. (метод взвешивания)
Ц0	0	менее ~5	~11
Ц20	29	~12	~7
Ц70	100	~20	~19
Д0	0	~11	~14
Д20	29	~18	~17
Д70	100	~20	~19

Итак, данные рентгеноструктурного анализа биокomпозитов, наполненных МКЦ, позволяют сделать вывод, что в пленках, содержащих СЭВА, в отличие от пленок на основе только одного ПЭ, биоразложение МКЦ заметно интенсивнее. Та же тенденция ускорения биодеструкции наполнителя при увеличении содержания в биокomпозите СЭВА, наблюдалась по данным рентгеновской дифракции и биокomпозитов, наполненных ДМ. Как следует из данных рентгеновской дифракции, в биокomпозитах на основе ПЭ (без добавок СЭВА) после экспозиции в грунте в случае ДМ разрушается заметно большая часть наполнителя, чем в случае МКЦ. Также, о биодеструкции можно судить по интенсивности роста мицелия на поверхности и в объеме образцов биокomпозитов. На рисунке 13 представлены фотографии образцов биокomпозитов с МКЦ после экспозиции в грунте в лабораторных условиях. На фотографиях видно заметное потемнение образцов начиная с композиции Ц30. Как было показано выше, начиная с 40% СЭВА в полимерной матрице происходит перестройка фазовой структуры в матрице биокomпозита, что значительным образом влияет на биоразложение. Отличие цвета образцов до и после экспозиции в лабораторном грунте, было также оценено в

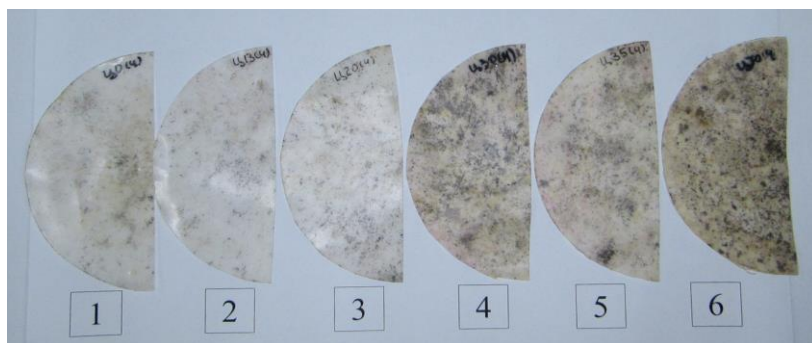


Рисунок 13. Образцы биокomпозитов с МКЦ после экспозиции в лабораторном грунте в течение 775 суток. С разным содержанием СЭВА в полимерной матрице с ПЭНП. 1 – Ц0; 2 – Ц13; 3 – Ц20 4 – Ц30; 5 – Ц35; 6 – Ц70

цветовом пространстве CIE L * C * h, при помощи спектроколориметра X-rite (США). Было обнаружено, что заметное отличие координаты L*, которая характеризует светлоту образца, начинается именно с состава Ц30. Если ΔL^* у образцов Ц0, Ц13, Ц20 после экспозиции в грунте находилось в области 5-6, то начиная с состава Ц30 эта

разница составляла уже порядка 20, что свидетельствует о явном потемнении поверхности образцов Ц30, Ц35, Ц70.

Биокомпозиты с ДМ изначально имели темную окраску, поэтому пятна биообрастания не были так четко видны на фотографиях биокомпозитов как у материалов с МКЦ. По этой причине фотографии биокомпозитов с ДМ после воздействия почвы не приведены в данной работе.

В работе была проведена также оценка биодеструкции образцов по изменению прочностных и деформационных характеристик биокомпозитов до и после вылежки в грунте. Для этого были выбраны две композиции Ц20 и Д20. Образцы в виде полосок (100 x 10 x 0,6 мм) экспонировали на открытом полигоне в Московской области в специально подготовленном (согласно ГОСТ 9.060-75) грунте. Через определенные временные интервалы образцы извлекали из грунта и оценивали изменение деформационно-прочностных характеристик при растяжении. По мере увеличения времени экспонирования образцов в грунте увеличивается относительное удлинение при растяжении (рисунок 14). Это можно объяснить снижением концентрации наполнителя в биокомпозите, поскольку для более низкой концентрации наполнителя характерно более высокое относительное удлинение. При существенном снижении содержания наполнителя относительное удлинение биокомпозита должно стремиться к значениям двойных смесей ПЭНП+СЭВА (~600%), однако реальный рост удлинения не так велик. Вероятно, на относительное удлинение при разрыве влияют два разнонаправленных фактора: снижение содержания наполнителя (приводит к увеличению удлинения) и деструкция полимерной матрицы (приводит к снижению удлинения). Интересно отметить разнонаправленные тенденции поведения биокомпозитов, экспонированных в почвенной среде с контрольными образцами, хранимыми в сухом темном помещении при комнатной температуре. Контрольные образцы в процессе длительного хранения подвергались медленному окислению, что привело к снижению их эластичности. По-видимому, в почве происходит тот же процесс окисления полимерной матрицы, но из-за снижения концентрации наполнителя биокомпозит в целом становится более эластичным. Также о деструкции полимерной матрицы свидетельствует падение прочности при разрыве, хотя при снижении концентрации наполнителя прочность должна была увеличиться. Причем, линейная зависимость снижения прочности от времени позволяет судить о постоянной скорости деструкционных процессов, происходящих в полимерной матрице. Анализ образцов методом ДСК до и после выдержки в грунте показал, что у образцов после экспонирования в грунте увеличивается температура плавления, примерно на 2°С, а степень кристалличности уменьшается на 4-6 %. Данный факт свидетельствует о том, что в грунте разрушаются мелкие

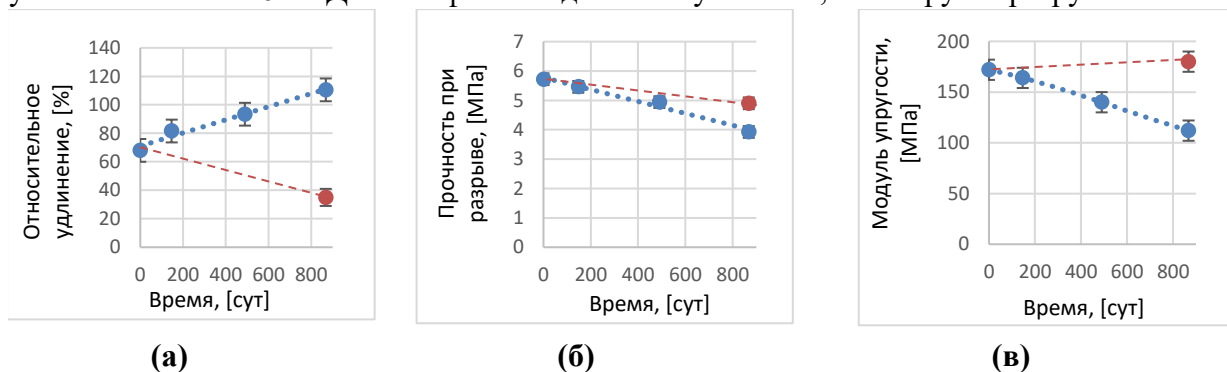


Рисунок 14. Зависимость относительного удлинения (а), прочности при разрыве (б) и модуля упругости (в), от времени экспозиции на полигоне образцов биокомпозитов Ц20:
 Образцы, экспонированные на полигоне
 — Образцы контрольные (хранились при постоянной $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, без доступа света и воды)

дефектные кристаллиты, а совершенная кристаллическая структура не изменяется при внешнем воздействии. Полученный результат согласуется с предыдущими работами по деструкции биокomпозитов на основе полиэтилена.

Также была проведена количественная оценка остаточного содержания наполнителя в биокomпозитах Ц20 и Д20 до и после их экспонирования в грунте (на открытом полигоне). Исходные и биокomпозиты после грунта растворяли в о-ксилоле при температуре 140°C, затем производили фильтрацию полученного раствора, целлюлозосодержащий наполнитель при этом оседал на фильтре. Содержание ДМ в биокomпозите Д20 после биоразложения биокomпозита снизилось на 62%. Содержание МКЦ в Ц20 после биоразложения снизилось на 35,6%. Это коррелирует с общей потерей массы биокomпозитов: Д20 потерял значительно больше массы, чем Ц20. Видимо, деструкция биокomпозита при наполнении ДМ идет интенсивнее, чем при наполнении МКЦ. Это предположение подтверждается данными, полученными при помощи СЭМ. На рисунке 15 представлены микрофотографии образцов до и после их экспонирования на полигоне.

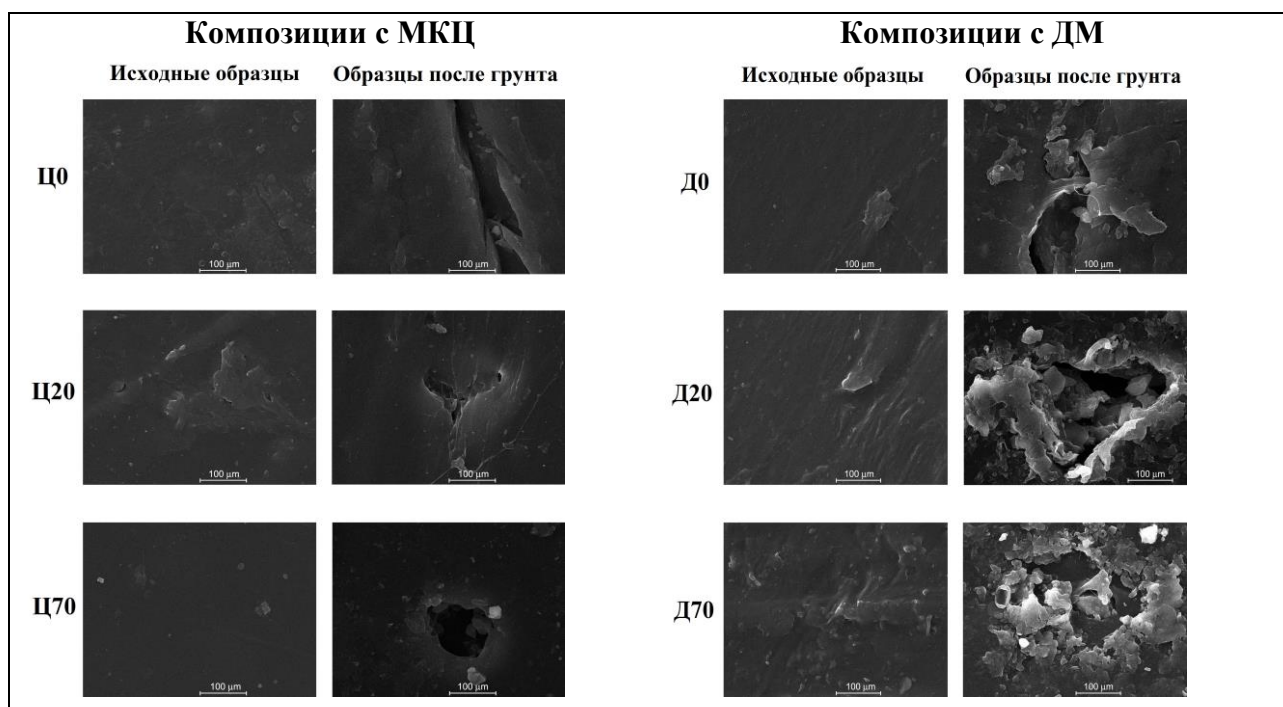


Рисунок 15. Микрофотографии поверхности образцов до и после экспонирования в грунте на полигоне (820 суток), полученные при помощи СЭМ

Видно, что разрушение полимерной матрицы на поверхности композиций с ДМ, после их экспонирования в грунте, значительно интенсивнее, чем в случае наполнения МКЦ. Причем можно заметить, что дефектность поверхности биокomпозитов увеличивается при увеличении содержания добавки СЭВА в композиции, как в случае наполнения МКЦ, так и в случае наполнения ДМ.

Выводы

1. Получены и исследованы суперконцентраты на основе сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) с целлюлозосодержащими наполнителями (древесной мукой и микрокристаллической целлюлозой), для создания биоразлагаемых композитов на основе полиэтилена.

2. Впервые на количественном уровне установлена корреляция между химическим строением, молекулярными характеристиками СЭВА и структурно-динамическими, а также сорбционными свойствами суперконцентратов. Установлена логарифмическая зависимость их прочностных и деформационных свойств от величины ПТР сополимера при одинаковом содержании в нем винилацетатных звеньев. Найденная зависимость обладает прогнозирующей возможностью, позволяющей теоретически рассчитать максимальную прочность и деформацию при растяжении суперконцентратов, исходя из молекулярных параметров СЭВА. Установлено, что при увеличении содержания винилацетата в СЭВА с 5 до 11 мольных % относительное удлинение при разрыве значительно увеличивается, от нескольких раз до 1-ого порядка и более, в зависимости от типа наполнителя и его количества в композиции. Кроме того, при этом заметно растет водопоглощение.
3. Установлено влияние природы наполнителя на формирование физико-механических свойств суперконцентрата. Наполнитель существенно увеличивает модуль упругости. Армирующая роль ДМ в области упругих деформаций более значительна по сравнению с МКЦ за счет большего проникновения частиц ДМ в полимерную матрицу. В области же обратимых деформаций, наполнитель существенно влияет на пластические свойства. Объемные частицы ДМ в большей степени увеличивают вязкость композиции по сравнению с частицами МКЦ.
4. Исследована термоокислительная деструкция суперконцентратов на основе СЭВА и целлюлозосодержащих растительных наполнителей. Обнаружен значительный ингибирующий эффект древесной муки за счет наличия полифенолов в составе лигнина, тогда как целлюлоза не оказывает влияние на термоокисление суперконцентратов.
5. Путем расчета дефектности, определена максимальная степень наполнения СЭВА целлюлозосодержащим наполнителем, подходящая для создания гомогенных суперконцентратов (60 масс. %)
6. Установлено, что добавка наполнителя снижает прочностные показатели биокмпозитов приблизительно в три раза по сравнению с двойными композициями ПЭНП/СЭВА. В значительно большей степени уменьшается деформация при растяжении, особенно при наполнении древесной мукой.
7. Установлено влияние концентрации СЭВА в композициях ПЭНП/СЭВА/ наполнитель 30 масс. % на физико-механические характеристики данных композиций. Обнаружено, что добавка сополимера способствует значительному повышению деформационных характеристик биокмпозитов. При введении до 30 масс. % СЭВА в биокмпозит, относительное удлинение композиций существенно возрастает (до 6 раз) при незначительном уменьшении прочности.
8. Исследовано влияние содержания СЭВА в композициях ПЭНП/СЭВА/ наполнитель 30 масс. %, на скорость биодegradации образцов в почве. Установлено, что добавка СЭВА в значительной степени способствует биологическому разрушению материала.
9. Линейный характер изменения физико-механических параметров тройных композиций в течении всего периода почвенных испытаний (2,3 года) указывает на непрерывность биодеструктивного процесса, протекающего в полимерной матрице и сопровождающегося разрывом макромолекул.

10. Установлено значительное снижение степени кристалличности образцов биокomпозитов (до 20%) в процессе биоразложения в грунте, что указывает на протекание деструктивного процесса в аморфной фазе, который затрагивает и кристаллиты.
11. На основе созданных суперконцентратов получены биокomпозиты на основе полиэтилена, обладающие требуемыми эксплуатационными свойствами и способными к биодеструкции. Разработана технология их получения.

Список публикаций в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, а также включенных в системы цитирования Scopus и Web of Science:

1. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Highly filled biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer and wood flour // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. 369(1). С. 012043.
2. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Mechanical properties of superconcentrates based on ethylene-vinyl acetate copolymer and microcrystalline cellulose // Materials Science Forum. 2020. 992. С. 306–310.
3. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Mechanical properties of bio-composites based on polymer blends of ethylene-vinyl acetate copolymer and polyethylene with natural fillers // Solid State Phenomena. 2021. 316. С. 159–163.
4. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Poletto M., Popov A.A. Influence of vinyl acetate content and melt flow index of ethylene-vinyl acetate copolymer on physico-mechanical and physico-chemical properties of highly filled biocomposites // Polymers. 2023. 15(12). С. 2639.
5. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Krivandin A.V., Popov A.A., Khaidarov B.B., Poletto M. Biocomposites based on polyethylene/ethylene–vinyl acetate copolymer/cellulosic fillers // Journal of Composites Science. 2024. 8(11). С. 464.
6. Shelenkov P.G., Pantyukhov P.V., Aleshinskaya S.V., Maltsev A.A., Abushakhmanova Z.R., Popov A.A., Saavedra-Arias J.J., Poletto M. Thermal stability of highly filled cellulosic biocomposites based on ethylene–vinyl acetate copolymer // Polymers. 2024. 16(15). С. 2103
7. Шеленков П.Г., Пантюхов П.В., Ольхов А.А., Попов А.А. Газопроницаемость пленок на основе смесей полиэтиленов низкой плотности - сэвиленов с целлюлозосодержащими наполнителями // Тонкие химические технологии. 2025. 20(2). С. 146-155.