

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.М. ЭМАНУЭЛЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПЕРОВА АЛЕКСАНДРА НИКОЛАЕВНА

**ВЛИЯНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА
ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ПОЛИЛАКТИДА И ПОЛИЭТИЛЕНА**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук

Ломакин Сергей Модестович

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1. Полилактид и его композиции с целлюлозой.....	10
1.1.1. Полилактид: получение, применение и свойства	10
1.1.2. Термические свойства композиций полилактида с целлюлозой.....	14
1.1.3. Пиролиз полилактида	19
1.1.4. Кинетика термической деструкции полилактида и его композиций с целлюлозой	23
1.2. Полиэтилен и его композиции с целлюлозой.....	27
1.2.1. Полиэтилен: получение, свойства и применение.....	27
1.2.2. Термические свойства композиций полиэтилена с целлюлозой.....	29
1.2.3. Механизм и кинетика термической деструкции полиэтилена и его композиций с целлюлозой.....	29
1.3. Целлюлоза: получение, свойства и применение	36
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	44
2.1. Объекты исследования и их получение	44
2.1.1. Композиции полилактида с целлюлозой	44
2.1.2. Композиции полиэтилена с целлюлозой	44
2.2. Методы исследования	45
2.2.1. Инфракрасная спектроскопия.....	45
2.2.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия	45
2.2.3. Термогравиметрический анализ	46
2.2.4. Кинетический анализ термической деструкции полимеров.....	46
2.2.5. Пиролиз.....	48
2.2.6. Хромато-масс-спектрометрический анализ	49
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	51
3.1. Исследование полилактида и его композиций	51
3.1.1. Инфракрасная спектроскопия полилактида и его композиций.....	51
3.1.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия полилактида и его композиций	53
3.1.3. Термогравиметрический анализ полилактида и его композиций	56
3.1.4. Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия полилактида и его композиций	60
3.1.5. Модельный кинетический анализ термической деструкции полилактида и его композиций.....	64
3.2. Исследование полиэтилена и его композиций	73

3.2.1. Термогравиметрический анализ полиэтилена и его композиций	73
3.2.2. Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия полиэтилена и его композиций.....	78
3.2.3. Модельный кинетический анализ термоокислительной деструкции композиций полиэтилена	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	84
ВЫВОДЫ	87
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	88
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	91
ПРИЛОЖЕНИЕ А Термические свойства композиций полилактида с целлюлозой	110
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Термические свойства композиций полиэтилена с целлюлозой.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В течение последних десятилетий наблюдается значительный рост объемов потребления полимерных материалов, которые нашли широкое применение в упаковочной промышленности, медицине, автомобиле-, судо- и авиастроении, сельском хозяйстве, электронике и т.д. Данная тенденция привела к закономерному увеличению количества полимерных отходов: их производство в мире составляет 3 500 000 тонн в год и может достигнуть 25 000 000 тонн к 2040 году [1]. Полимерные отходы оказывают негативное воздействие на окружающую среду, поэтому их утилизация в настоящее время представляет собой актуальную задачу современной химической промышленности.

Существуют несколько подходов к утилизации отходов полимерной индустрии, среди которых можно отметить механическую, химическую и термическую (пиролитическую) переработку.

В качестве перспективного метода переработки широко распространенных в упаковочной промышленности материалов – полилактида (ПЛ) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в настоящей диссертации рассматривается пиролиз, который позволяет получить ценные химические вещества. Для регулирования выхода целевых продуктов в матрицы ПЛ и ПЭВП была включена микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), являющаяся наиболее распространенным представителем добавок растительного происхождения, которую выделяют из хлопка, льна, древесины и т.д. Представление о закономерностях влияния МКЦ на механизмы термической деструкции ПЛ и ПЭВП позволило разработать подход к оптимизации температурно-временных условий для целенаправленного получения летучих продуктов пиролиза.

Степень разработанности темы

Изучению пиролиза композиций ПЛ с целлюлозой посвящено множество научных трудов. Известно, что термическая деструкция ПЛ и его композиций с

целлюлозой протекает по сложному механизму, включающему внутри- и межмолекулярные реакции переэтерификации, радикальные и нерадикальные реакции разложения, цис-элиминирование и деполимеризацию. Однако в научной литературе не была представлена исчерпывающая информация о влиянии целлюлозы на состав летучих продуктов пиролиза ПЛ.

В рамках данной диссертационной работы были установлены закономерности влияния МКЦ на состав летучих продуктов термического разложения ПЛ и ПЭВП и, соответственно, на механизмы их пиролиза. Так как исследование композиций ПЭВП/МКЦ подтвердило результаты, опубликованные ранее в литературе, большее внимание в настоящей работе уделяется изучению влияния МКЦ на пиролиз ПЛ.

Цель исследования

Целью работы является установление закономерностей влияния МКЦ на термическую деструкцию ПЛ и ПЭВП.

Задачи исследования:

- введение МКЦ в полиэфирную и полиолефиновую матрицы (ПЛ и ПЭВП соответственно);
- определение теплофизических свойств композиций ПЛ с МКЦ;
- исследование термической и термоокислительной стабильности композиций ПЛ/МКЦ и ПЭВП/МКЦ;
- изучение динамики изменения состава летучих продуктов пиролиза ПЛ и ПЭВП в зависимости от содержания МКЦ в композициях;
- подбор математических моделей для описания кинетики термической деструкции ПЛ/МКЦ и термоокислительного разложения ПЭВП/МКЦ;
- расчет кинетических параметров (энергии активации, предэкспоненциального множителя и порядка реакции) термической деструкции ПЛ/МКЦ и термоокислительного разложения ПЭВП/МКЦ с использованием выбранных кинетических моделей.

Научная новизна работы

Ранее утверждалось, что при пиролизе ПЛ не могут образовываться пятичленные циклические продукты (кетоны), поскольку они подвергаются распаду на спиртовые и кислотные фрагменты. В данном исследовании в составе летучих продуктов термической деструкции ПЛ и ПЛ/МКЦ впервые обнаружены пятичленные циклические продукты (цис- и транс- 1,3-диметилдиоксалан-4-оны) и показано влияние МКЦ и температуры пиролиза на изменение количественного состава летучих продуктов пиролиза ПЛ и ПЛ/МКЦ. Известно, что хиральные 1,3-диоксалан-4-оны полезны в стереоселективном синтезе таких соединений, как (2S,5R)-2-трет-бутил-5-метил-1,3-диоксалан-4-он, (2S,5R)-5-бутил-трет-бутил-5-метил-1,3-диоксалан-4-он, (2S,5S)-2-трет-бутил-5-фенил-1,3-диоксалан-4-он, (2S,5S)-2-трет-бутил-5-(1'-(4-метоксифенил)-2'-нитроэтил)-5-фенил-1,3-диоксалан-4-он и т.д. [2; 3]. Также 1,3-диоксалан-4-оны можно рассматривать в качестве перспективных мономеров для алифатических полиэфиров (поли- α -гидроксикислот и полимолочной кислоты) [4–6].

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты исследования состава летучих продуктов пиролиза ПЛ и ПЛ/МКЦ показали образование преимущественно лактидов и их олигомеров и диметилдиоксаланонов. С учетом полученных данных предложена кинетическая модель термической деструкции ПЛ и его композиции с МКЦ, представляющая собой две параллельно протекающие реакции первого порядка, приводящие к образованию пятичленных циклических соединений – цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-онов и шестичленных циклических продуктов – лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров). На основе предложенной кинетической модели термической деструкции композиций ПЛ/МКЦ осуществлен расчет (прогнозирование) суммарных концентраций основных продуктов пиролиза композиций ПЛ/МКЦ (диметилдиоксаланонов и лактидов и их циклических олигомеров) от времени в температурном диапазоне 330–600 °С.

Результаты проведенного исследования могут быть полезны при поиске оптимальных условий утилизации отходов ПЛ и ПЭВП с использованием пиролиза. Знание факторов, вызывающих смещение равновесия в сторону образования целевых продуктов, позволяет рассмотреть пиролиз отработанных полимеров, в частности, ПЛ, в качестве одного из возможных способов их рециркуляции.

Методология и методы исследования

Для идентификации взаимодействия ПЛ с МКЦ в композициях была применена инфракрасная (ИК) спектроскопия. Термические свойства и термическая деструкция композиций ПЛ/МКЦ и ПЭВП/МКЦ были изучены с использованием современных методов анализа: термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), пиролитической хромато-масс-спектрометрии (ХМС) и кинетического анализа данных ТГА, включающего изоконверсионные (безмодельные) и модельные методы.

Положения, выносимые на защиту

1. Установлено, что увеличение концентрации МКЦ в композициях с ПЛ приводит к снижению термической и термоокислительной стабильности ПЛ. В композициях с ПЭВП МКЦ практически не влияет на термическую стабильность ПЭВП, но повышает термоокислительную стабильность ПЭВП;
2. Определены закономерности влияния МКЦ на состав летучих продуктов термической деструкции ПЛ и ПЭВП. МКЦ в композициях с ПЛ способствует увеличению выхода лактидов и их олигомеров, а в композициях с ПЭВП – росту концентрации легких углеводородных соединений фракции C₈–C₁₇;
3. Обнаружено влияние температурных условий пиролиза на состав продуктов термической деструкции ПЛ: чем выше температура пиролиза, тем больше концентрация шестичленных циклических соединений – лактидов и их циклических олигомеров;

4. Предложена кинетическая модель термического разложения ПЛ и ПЛ/МКЦ и рассчитаны эффективные кинетические параметры термической деструкции ПЛ и композиций ПЛ/МКЦ с использованием предложенной кинетической модели;

5. Рассчитаны эффективные кинетические параметры термоокислительной деструкции композиции ПЭВП/МКЦ с использованием двухстадийной кинетической модели последовательно протекающих реакций.

Личный вклад автора

Изложенные в диссертации результаты исследования получены соискателем самостоятельно или при его непосредственном участии. Соискатель принимал участие в приготовлении образцов, изучении их свойств, осуществлял обработку и анализ термоаналитических данных, совместно с научным руководителем занимался постановкой задач, интерпретацией полученных результатов, формулированием положений и выводов и подготовкой материалов публикаций. Результаты диссертационного исследования были представлены соискателем на конференциях и форумах с международным участием.

Степень достоверности результатов

При проведении экспериментов были использованы современные методы исследования полимеров: ИК-спектроскопия, ТГА, ДСК и пиролитическая ХМС. Достоверность представленных в работе результатов обеспечивалась инструментальной и статистической оценкой погрешности измерений, а также согласованием полученных результатов с литературными данными.

Апробация результатов

Материалы исследований были доложены на XIX Ежегодной молодежной конференции с международным участием ИБХФ РАН-ВУЗЫ «Биохимическая физика» (г. Москва, 2019 г.) и шестом междисциплинарном научном форуме с

международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2020 г.).

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликовано 9 печатных работ, включающих 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журналах, индексируемых в базе Scopus, и тезисы 2-х докладов в сборниках трудов научных конференций, входящих в базу РИНЦ.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 123 страницах, содержит 32 рисунка и 19 таблиц. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, материалы и методы, результаты и обсуждение), заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 280 источников, и приложений.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Полилактид и его композиции с целлюлозой

1.1.1. Полилактид: получение, применение и свойства

Полимолочная кислота (ПМК) – это высокомолекулярный термопластичный линейный алифатический полиэфир, мономером которого является 2-гидроксипропионовая (молочная) кислота, получаемая посредством бактериальной ферментации углеводов сельскохозяйственных культур (кукурузы, картофеля, пшеницы, сахарного тростника и т.д.) [7–10] или химического синтеза [11–14].

Следует отметить, что полилактид (ПЛ) имеет те же строение и свойства, что и ПМК, однако его мономером является лактид – циклический димер молочной кислоты, который образуется при деполимеризации олигомеров молочной кислоты. В литературе зачастую ПМК и ПЛ используются в качестве синонимичных терминов. В данной работе предпочтение отдано ПЛ.

И молочная кислота, и лактид существуют в виде стереоизомеров, структура которых представлена на Рисунке 1.

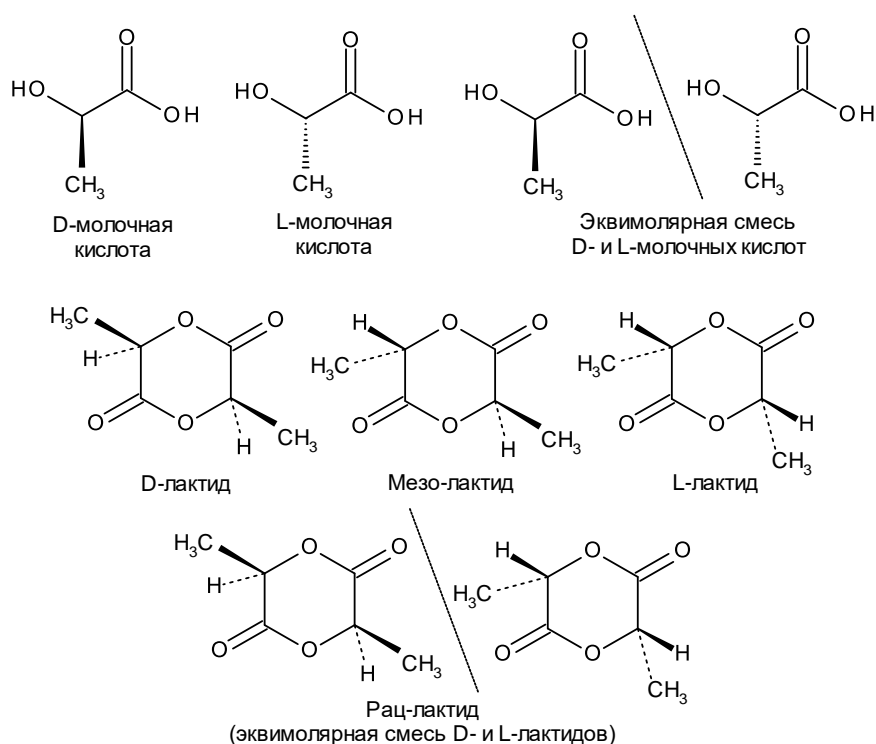


Рисунок 1 – Структура молочной кислоты и лактида [15]

Физические свойства L- и D-молочных кислот практически одинаковы. Однако стереоизомеры лактидов различаются по своим характеристикам: значения температур плавления $T_{пл}$ для L- и D-лактидов находятся в диапазоне 95–98 °С, для мезо- и рац-лактидов – 53–54 °С и 122–126 °С соответственно [15]. L- и D-формы лактида являются оптически активными, мезо-форма оптически неактивна [16].

Из-за стереоселективности процесса промышленное производство молочной кислоты основано на микробной ферментации углеводов [17]: в результате естественной ферментации получается 99,5 % L- и 0,5 % D-молочных кислот, а при химическом синтезе – рацемическая смесь L- и D-энантиомеров [18].

При получении молочной кислоты из растений извлекается крахмал или сахар. Крахмал посредством ферментативного гидролиза превращается в ферментированные сахара (глюкозу или декстрозу), которые расщепляются микроорганизмами при ферментации до молочной кислоты [19].

Основными методами синтеза ПЛ являются:

1. Прямая поликонденсация молочной кислоты [20; 21];
2. Азеотропная поликонденсация молочной кислоты под действием катализатора при перемешивании в высококипящем апротонном растворителе [22; 23];
3. Полимеризация циклического диэфира молочной кислоты – лактида (2,5-дикето-3,6-диметил-1,4-диоксана [29]) – с раскрытием его цикла [24; 25].

На Рисунке 2 представлены наиболее распространенные методы синтеза ПЛ.

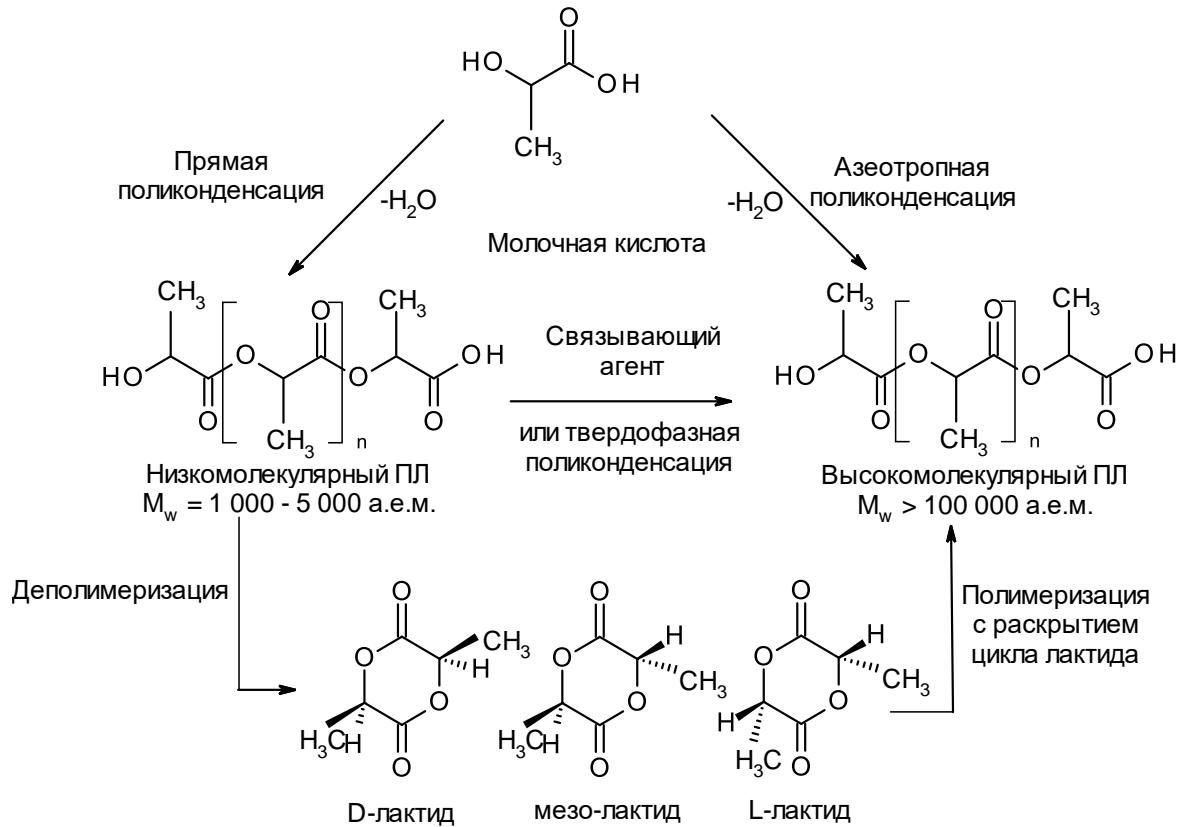


Рисунок 2 – Основные методы синтеза ПЛ [26; 27]

В промышленном масштабе ПЛ производят полимеризацией лактида с раскрытием его цикла (Рисунок 2). Сначала из L- и D-молочных кислот получают низкомолекулярный ПЛ, который при низком давлении и под воздействием катализатора превращается в L-, D- и мезо-лактиды. После очистки осуществляют полимеризацию лактидов с раскрытием их циклов в высокомолекулярные поли(L-, D- и D,L)-лактиды с использованием инициаторов реакции – протонных соединений (воды, спирта и т.д.) и катализатора – преимущественно октоата олова (II) ($Sn(Oct)_2$) [28; 29]. Этот способ синтеза позволяет регулировать молекулярную массу конечного продукта и задавать последовательность и соотношение звеньев L- и D-молочных кислот посредством контроля времени и температуры процесса в сочетании с выбором типа и концентрации катализатора [10; 30; 31].

Стереорегулярные изотактические поли(D-лактид) и поли(L-лактид), полученные из оптически чистых D- или L-лактидов соответственно, представляют собой полукристаллические полиэферы с температурой плавления $T_{пл}$, равной 175–180 °С, и температурой стеклования T_c – 55–60 °С [16; 32].

Атактический поли(D,L-лактид) получается из мезо-лактида и является аморфным. Рацемический стереокомплекс ПЛ, в котором цепи поли(L-лактида) и поли(D-лактида) упакованы бок о бок в соотношении 1:1, обладает кристаллической структурой и зачастую демонстрирует лучшие термостабильность, устойчивость к гидролизу и свойства при растяжении, чем гомополимеры ПЛ [16; 33]. Температура плавления $T_{пл}$ стереокомплекса ПЛ может достигать 230 °С [34].

Аморфный ПЛ растворим во многих органических растворителях: тетрагидрофуране, бензоле, ацетонитриле, диоксане, хлорированных растворителях [35], этиллактате, ацетоне, пиридине, этилацетате, диметилсульфоксиде, ксилоле, N,N-диметилформамиде и метилэтилкетоне [36]. Полукристаллический ПЛ растворяется только в хлорированных растворителях или в бензоле при повышенных температурах [35].

Благодаря биосовместимости, компостируемости и высоким прочностным характеристикам [8; 19; 37] ПЛ получил широкое применение в медицинской сфере (имплантаты, хирургические нити и штифты, системы доставки лекарств) [38–43], в производстве изделий с коротким сроком службы (упаковочный материал, одноразовая посуда) [26; 44–46] и в 3D-печати [47–49].

ПЛ можно обрабатывать с помощью экструзии, литья под давлением, выдувного формования, прядения из расплава и т.д. [50–52]. Однако невысокие значения прочности расплава и скорости кристаллизации затрудняют технологичность, формуемость и вспениваемость ПЛ [53].

ПЛ обладает ограниченной термической стабильностью [8; 54–58], которая зависит от ряда факторов: молекулярной массы, степени кристалличности, оптической чистоты, температуры, водопроницаемости, наличия концевых карбоксильных или гидроксильных групп, остаточных мономеров и катализаторов [58–65]. В соответствии с данными термогравиметрического анализа, представленными в литературе [55; 58; 66–87], ПЛ в инертной среде азота/аргона/гелия при нагревании со скоростью 10 °С/мин, может разлагаться в диапазоне температур от 220 °С до 450 °С.

Согласно исследованиям [54; 60; 61; 88–92], остаточные металлы, входящие в состав катализаторов полимеризации, снижают термическую стабильность ПЛ. Так в работе [61] образцы ПЛ, содержащие 10 000 ppm олова, цинка, алюминия и железа разлагались при температурах ниже на 50 °С, 60 °С, 70 °С и 110 °С соответственно, чем очищенный ПЛ. По убыванию силы воздействия на термическую стабильность ПЛ металлы были определены в последовательность Fe, Al, Zn, Sn [61]. Удаление остаточного олова в процессе ацетилирования концевых гидроксильных групп способствует повышению термической стабильности ПЛ [93].

1.1.2. Термические свойства композиций полилактида с целлюлозой

Известно, что целлюлоза выступает в роли нуклеирующего агента в композициях с ПЛ и обладает огромным потенциалом в качестве добавки, улучшающей характеристики ПЛ, и, соответственно, расширяющей области его применения. Однако из-за различной природы компонентов (ПЛ гидрофобный, целлюлоза гидрофильная) при синтезе их композиций образуются целлюлозные агломераты, которые оказывают негативное влияние на термическую стабильность и физико-механические свойства ПЛ. Преодолению несовместимости фаз способствует обеспечение хорошей адгезии между наполнителем и матрицей [94–97]. О некоторых способах получения композиций ПЛ с целлюлозой, позволяющих предотвратить агломерацию целлюлозных частиц, сообщалось в работах [95; 98; 99].

Оценке влияния целлюлозы на термическую стабильность ПЛ посвящен ряд исследований [74; 76; 80; 85–87; 100–104], результаты которых приведены в Таблице А.1 Приложения А.

Так в работе [76] целлюлозная добавка приводила к повышению термической стабильности ПЛ. Значения температур начала разложения $T_{н.р.}$ композиций ПЛ, содержащих от 1 до 5 масс. % МКЦ, были выше, чем у исходного ПЛ (Таблица А.1 Приложения А). Аналогичная тенденция наблюдалась при добавлении ацетилированных нановолокон бактериальной

целлюлозы в матрицу ПЛ [74]. При содержании 6 масс. % ацетилизованной бактериальной целлюлозы в композиции с ПЛ температуры начала $T_{н.р.}$ и максимальной скорости разложения $T_{м.с.р.}$ возросли на 15 °С и 14 °С соответственно (Таблица А.1 Приложения А) по сравнению с исходным ПЛ [74]. Поверхностное ацетилирование целлюлозных субстратов придало им свойства гидрофобности и таким образом повысило совместимость целлюлозы с ПЛ матрицей, что было подтверждено результатами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) [74].

Результаты ТГА в работе [100] показали, что композиции ПЛ с ацетилизованной микрофибриллярной целлюлозой (АМФЦ) термически более стабильны, чем композиции ПЛ с немодифицированной микрофибриллярной целлюлозой (МФЦ): температуры разложения при потере массы 5 % составили 338 °С и 299 °С соответственно (Таблица А.1 Приложения А). Привитые ацетильные группы способствовали уменьшению количества водородных связей между волокнами целлюлозы и улучшению совместимости компонентов композиций ПЛ [100].

В работе [102] при включении 1–2 масс. % нановолокон целлюлозы (НВЦ) в композиции температура максимальной скорости разложения $T_{м.с.р.}$ ПЛ практически не изменилась, однако при содержании 3 масс. % и 5 масс. % НВЦ в полиэфирной матрице $T_{м.с.р.}$ ПЛ понизилась на 1,5 °С и 0,7 °С соответственно (Таблица А.1 Приложения А).

Включение сферических формиатов наноцеллюлозы (СФНЦ) и нанофибриллярной целлюлозы (НФЦ) в ПЛ матрицу привело к повышению ее термической стабильности за счет образования в процессе термической деструкции целлюлозы большого количества кокса, выступившего в качестве теплового барьера. К тому же присутствие СФНЦ повысило кристалличность ПЛ и улучшило межфазное взаимодействие компонентов композиций ПЛ/СФНЦ [80].

Положительное влияние комплекса наноцеллюлозы с МКЦ (НЦМЦ), полученного с использованием γ -аминопропилтриэтоксисилана, на термическую стабильность ПЛ авторы работы [105] объяснили наличием большого количества

связей Si–O и высокой степенью кристалличности НЦ. Известно, что из-за высокой энергии диссоциации связей Si–O (около 460 кДж/моль) по сравнению со связями C–O (около 350 кДж/моль) и C–C (около 340 кДж/моль) силоксановые полимеры обладают большей термической, гидролитической и химической стойкостью [106].

В работе [87] представлены результаты оценки влияния нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) на термическую стабильность четырех типов ПЛ: аморфного низкомолекулярного (АНМПЛ), аморфного высокомолекулярного (АВМПЛ), полукристаллического низкомолекулярного (КНМПЛ) и полукристаллического высокомолекулярного (КВМПЛ). Композиции ПЛ/НКЦ были приготовлены методом литья из раствора с использованием диметилформамида (ДМФА). При содержании 5 масс. % НКЦ термическая стабильность всех типов ПЛ, кроме АВМПЛ, возросла. Данный эффект связан с ограниченной подвижностью ПЛ цепи, вызванной высокой дисперсностью НКЦ в АНМПЛ, КНМПЛ и КВМПЛ. Плохая дисперсность НКЦ и наличие остатков ДМФА в полимерной матрице привели к снижению значений температур начала и максимальной скорости разложения ($T_{н.р.}$ и $T_{м.с.р.}$) в образце АВМПЛ/НКЦ5 (Таблица А.1 Приложения А) [87].

Композиции ПЛ с полиэтиленгликолем (ПЭГ), МКЦ и НЦ были термически менее стабильны, чем исходный ПЛ, что, вероятно, связано с невысокой термостабильностью ПЭГ и неравномерным распределением МКЦ в полимерной матрице [86; 101].

Уменьшение молекулярной массы ПЛ в результате реакций гидролиза при изготовлении композиций ПЛ/НКЦ в расплаве способствовало снижению термической стабильности ПЛ [104].

О влиянии целлюлозных наполнителей на тепловые эффекты стеклования, кристаллизации и плавления ПЛ сообщалось в исследованиях [85–87; 101; 104; 107–118], результаты которых представлены в Таблице А.2 Приложения А.

Так в работе [110] было установлено, что решающим фактором развития кристалличности в композициях с ПЛ является рельеф поверхности целлюлозы, а

не ее химический состав. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и оптической микроскопии целлюлозосодержащих композиций ПЛ показали, что частицы МКЦ более эффективны в качестве нуклеирующих агентов, чем волокна целлюлозы (ВЦ). Целлюлоза способствует уменьшению скорости релаксации ПЛ по причине ограниченной подвижности цепей ПЛ в присутствии армирующих агентов, о чем свидетельствуют более высокие значения температуры стеклования T_c ПЛ в композициях с целлюлозой (Таблица А.2 Приложения А) [110]. Однако в работе [116] сообщалось, что содержание 2–10 масс. % целлюлозы в ПЛ не оказало влияния на температуру стеклования T_c ПЛ. Также было отмечено, что из-за усиления зародышеобразования и роста кристаллов, вызванных целлюлозой, увеличилась теплота холодной кристаллизации $\Delta H_{\text{хк}}$ ПЛ [116].

Добавка 1 масс. % силилированных нанокристаллов целлюлозы (СНКЦ) повысила эффективность зародышеобразования в композициях с ПЛ (степень кристалличности χ поли(L-лактида), композиций поли(L-лактид)/НКЦ1 и поли(L-лактид)/СНКЦ1 составила 14,3 %, 16,4 % и 30,4 % соответственно (Таблица А.2 Приложения А)) и обеспечило высокую дисперсность частиц по сравнению с исходными НКЦ [107].

Включение технических волокон целлюлозы (ВЦ) и обработанных озоном ВЦ (ОВЦ) ускорило кристаллизацию ПЛ [109]. Результаты ДСК-измерений композиции ПЛ, содержащего 10 масс. % ВЦ, в диапазоне скоростей охлаждения 5–20 °С/мин показали отсутствие пика холодной кристаллизации. Аналогичный эффект наблюдался при исследовании композиций ПЛ/ОВЦ в диапазоне скоростей охлаждения 5–40 °С/мин [109].

Присутствие пластификатора и остатков растворителя, который может использоваться при изготовлении композиций ПЛ с целлюлозой, приводит к снижению температуры стеклования T_c ПЛ. Так в работе [108] температура стеклования T_c ПЛ при добавлении пластификатора (лимонена) уменьшилась более, чем на 20 °С в композициях ПЛ/МКЦ (Таблица А.2 Приложения А). Результаты исследования [87] показали, что остатки растворителя (ДМФА) в

композициях ПЛ/НКЦ также способствовали уменьшению температуры стеклования T_c ПЛ.

Целлюлозные добавки могут ограничивать сегментальную подвижность цепей ПЛ, что приводит к повышению температуры его стеклования T_c [98]. Понижение температур холодной кристаллизации $T_{хк}$ с ростом содержания НКЦ в композициях с ПЛ было обусловлено иницированием процессов гетерогенной кристаллизации в присутствии НКЦ. Авторы работы [98] предположили, что отсутствие холодной кристаллизации при исследовании композиций, полученных по растворной технологии, может быть связано со значительно большей скоростью кристаллизации при испарении растворителя в присутствии НКЦ. Высокая скорость кристаллизации, по мнению авторов исследования [98], препятствовала образованию целлюлозных агломератов в данных композициях. На основании анализа данных ДСК в работе [98] было установлено, что включение НКЦ способствовало гетерогенному зарождению кристаллов в композициях ПЛ/НКЦ.

В работе [104] представлены результаты оценки влияния НКЦ и привитого сополимера НКЦ с поли(2-этилгексилакрилатом) (ПЭГА-НКЦ) на термические свойства ПЛ. Отсутствие пика кристаллизации ненаполненного ПЛ на кривой ДСК обусловлено медленной кристаллизацией, о которой сообщалось в публикациях [119–121]. Включение исходных и привитых НКЦ в ПЛ матрицу не оказало влияния на температуры стеклования T_c и плавления $T_{пл}$ ПЛ, однако способствовало кристаллизации (экзотермический пик на ДСК термограмме при 98 °С) и увеличению степени кристалличности χ полимера с 11 % для исходного ПЛ до 21,1 % и 25,1 % для композиций, содержащих 2 масс. % НКЦ и ПЭГА-НКЦ соответственно (Таблица А.2 Приложения А) [104]. Более высокая степень кристалличности χ композиций ПЛ с ПЭГА-НКЦ свидетельствовала о лучшем межфазном взаимодействии, чем в случае ПЛ с исходными НКЦ, что было подтверждено результатами сканирующей электронной микроскопии [104].

1.1.3. Пиролиз полилактида

Согласно результатам исследований [59; 70; 122–124], термическая деструкция ПЛ протекает по более сложному механизму, чем простая деполимеризация с образованием лактидов, и может включать более двух параллельно протекающих процессов [64; 81; 125–128]. Помимо лактидов и циклических олигомеров в составе летучих продуктов термического разложения ПЛ были идентифицированы диоксид и монооксид углерода, метилкетен, ацетон, ацетальдегид, акриловая кислота и другие соединения [58; 59; 61; 67; 68; 71; 123; 129–133]. Причем олигомеры лактида, согласно исследованию [58], при пиролизе ПЛ в температурном диапазоне 250–450 °С составляли более 50 масс. % летучих продуктов деструкции ПЛ.

В работах [54; 56; 59–62; 64; 78; 90; 122; 125; 132–136] были рассмотрены различные механизмы пиролиза ПЛ, включающие деполимеризацию, случайный разрыв цепей, внутри- и межмолекулярные переэтерификации.

В исследовании [60] сообщалось о пяти возможных реакционных путях термической деструкции ПЛ при температурах выше 200 °С:

– внутри- и межмолекулярных реакций переэтерификации, приводящих к образованию шестичленных циклических соединений – лактидов и их циклических олигомеров (Рисунок 3, реакции НР₁ и НР₂);

– согласованной нерадикальной реакции, приводящей к образованию ацетальдегида и монооксида углерода (Рисунок 3, реакция НР₃);

– цис-элиминировании (отщеплении) с образованием акриловой кислоты и олигомеров с открытой структурой цепи, имеющих двойную углерод-углеродную связь и концевую карбоксильную группу (Рисунок 3, реакция НР₄);

– радикальных реакциях гомолиза алкил-кислородной (Рисунок 4) и ацил-кислородной (Рисунок 5) связей, приводящих к образованию нескольких типов кислород- и углерод-центрированных макрорадикалов;

– селективной деполимеризации, катализируемой оловом и приводящей к образованию исключительно лактида.

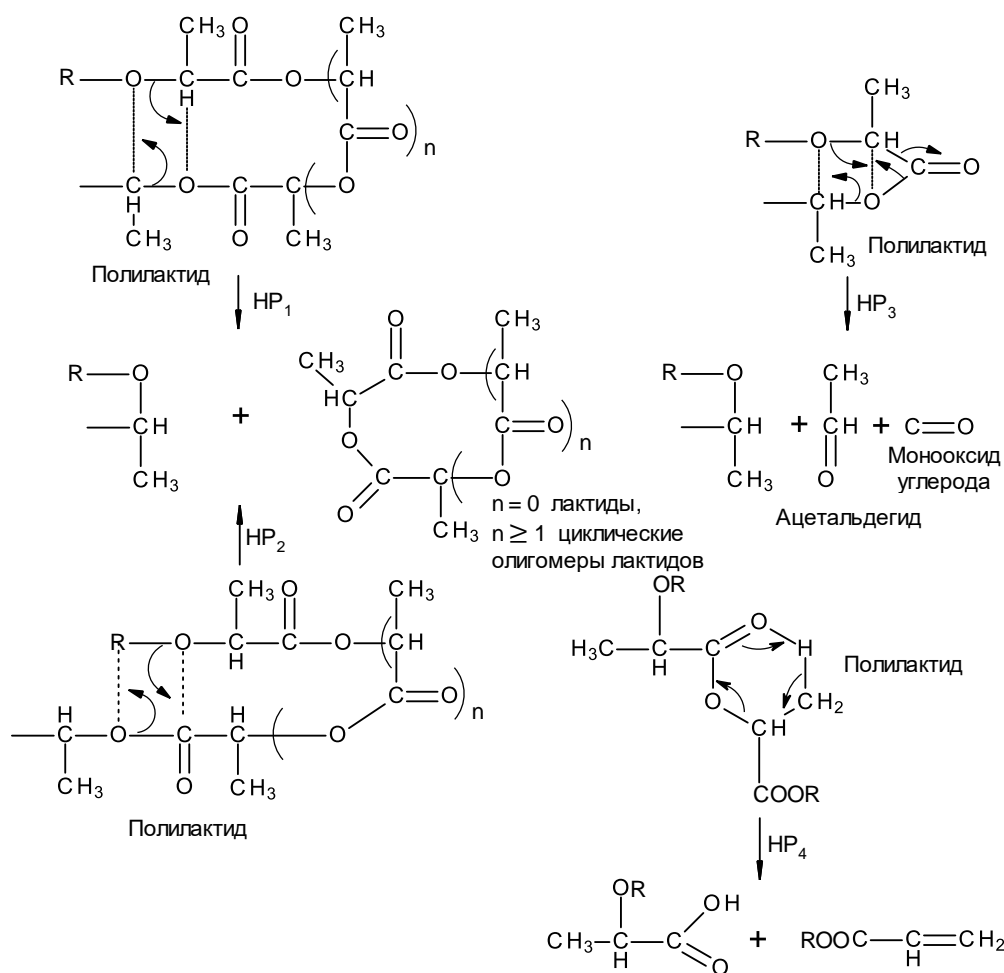


Рисунок 3 – Механизм нерадикальных реакций обмена сложными эфирами, где HP₁, HP₂, HP₃ и HP₄ – нерадикальные реакции № 1, 2, 3 и 4 соответственно [59; 60]

Нерадикальная реакция обмена сложными эфирами с участием концевых гидроксильных групп цепи (Рисунок 3) протекает со сравнительно низкой энергией активации из-за легкости образования вовлеченного переходного состояния [59]. В зависимости от точки основной цепи ПЛ, в которой происходит реакция, и размера циклического переходного состояния продуктом этой реакции может быть лактид и олигомерные кольца с более чем двумя повторяющимися звеньями (реакции HP₁ и HP₂, Рисунок 3) или ацетальдегид и монооксид углерода (реакция HP₃, Рисунок 3) [59; 60]. Конечным продуктом цис-элиминирования (реакция HP₄, Рисунок 3) является акриловая кислота. Также могут образовываться олигомеры с открытой структурой цепи, содержащие двойную углерод-углеродную связь и концевую карбоксильную группу [60].

Нерадикальные процессы сложного обмена могут дополняться радикальными процессами гомолиза алкил-кислородной (Рисунок 4) и ацил-кислородной (Рисунок 5) связей ПЛ с образованием нескольких типов кислород- и углерод-центрированных макрорадикалов [59].

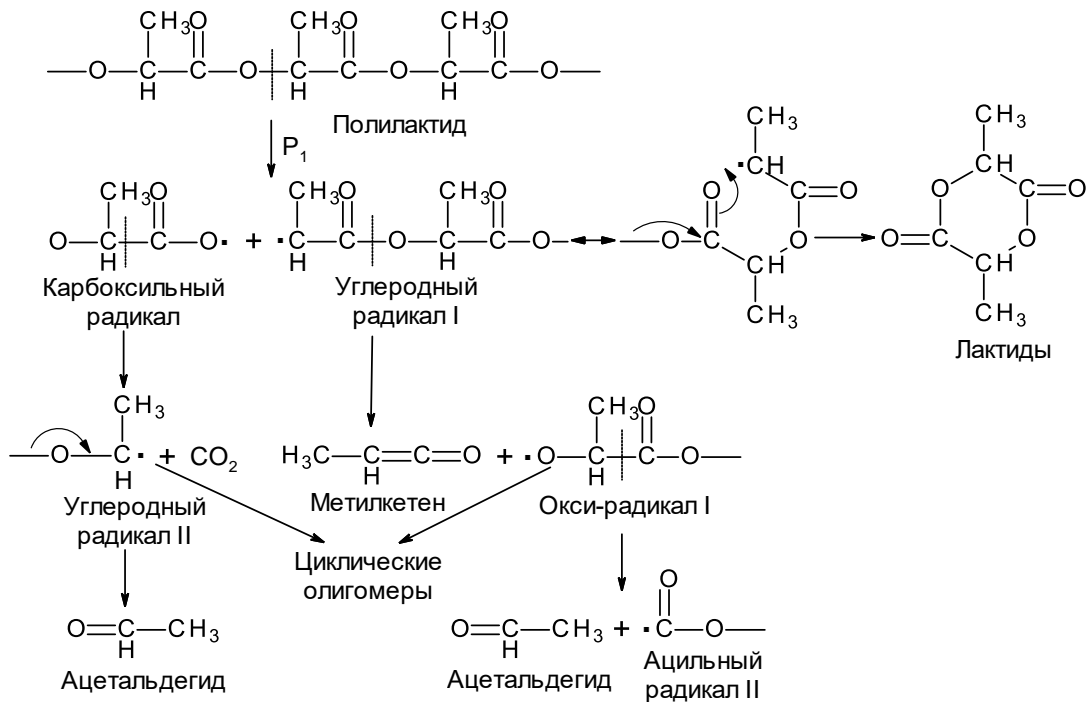


Рисунок 4 – Радикальный механизм термической деструкции ПЛ с гомолизом алкил-кислородной связи, где P₁ – радикальная реакция № 1 (гомолиз алкил-кислородной связи) [59; 60]

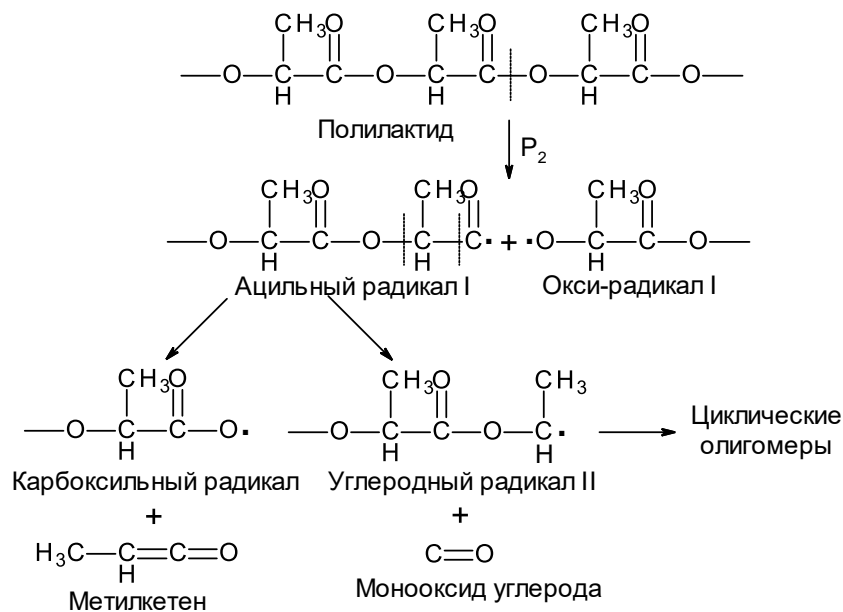


Рисунок 5 – Радикальный механизм термической деструкции ПЛ с гомолизом ацил-кислородной связи, где P₂ – радикальная реакция № 2 (гомолиз ацил-кислородной связи) [59; 60]

Образованные в результате реакций P_1 и P_2 (Рисунок 4 и Рисунок 5) макрорадикалы могут разлагаться с отщеплением более мелких фрагментов: монооксида и диоксида углерода, ацетальдегида и метилкетена.

В работе [60] диоксид углерода рассматривается в качестве маркера радикальных реакций, а также сообщается, что при температурах выше 200 °С доминируют реакции переэтерификации. Авторы исследования [129] предполагают, что цис-элиминирование с образованием акриловой кислоты и ациклических олигомеров и переэтерификация с выделением лактидов и их циклических олигомеров являются основными реакциями при пиролизе ПЛ.

Известно, что октоат олова (II) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ускоряет пиролиз ПЛ и способствует его селективной деполимеризации [54; 60; 88; 89]. Аналогичное влияние на термическую деструкцию ПЛ оказывает присутствие цинка [125]. Авторы работы [125] предположили, что при температурах ниже 330 °С соединения цинка ускоряют как межмолекулярную переэтерификацию, приводящую к образованию низкомолекулярного поли(L-лактида), так и селективную деполимеризацию низкомолекулярного поли(L-лактида). При температурах выше 330 °С первичный процесс термического разложения поли(L-лактида), не содержащего соединения цинка, представлял собой две параллельно протекающие конкурирующие реакции: случайный разрыв полимерной цепи посредством цис-элиминирования с образованием сложного акрилового эфира в качестве ω -конца остаточной молекулы и внутримолекулярную переэтерификацию с выделением лактидов [125].

Таким образом, согласно литературным источникам [64; 81; 125–128], пиролиз ПЛ представляет собой сложный процесс, однако наличие остаточных катализаторов полимеризации, содержащих, в частности, цинк и олово, приводит к смещению равновесия в сторону деполимеризации с образованием лактидов [54; 60; 88; 89; 125].

1.1.4. Кинетика термической деструкции полилактида и его композиций с целлюлозой

Кинетика термической деструкции ПЛ исследована в ряде работ на основе данных изотермических измерений при различных температурах [59; 60; 63; 64] и динамических измерений при различных скоростях нагревания β [63; 64; 67; 69; 71; 81; 82; 90] с использованием изоконверсионного и модельного подходов.

Авторы работ [135; 137–139] предположили, что пиролиз ПЛ соответствует модели разрыва цепей по закону случая. По уравнению Аррениуса в работе [138] рассчитаны значения энергии активации E_a , равные 142 кДж/моль и 137 кДж/моль для первой (характеризуется образованием преимущественно олигомеров, содержащих карбоксильные и гидроксильные группы) и второй (характеризуется выделением карбоновой кислоты при температурах выше 200 °С) стадий термической деструкции ПЛ соответственно [138]. В источнике [135] на основе модели разрыва цепей по закону случая для основной стадии термического разложения ПЛ (при относительной остаточной массе w менее 0,5) рассчитана энергия активации, равная 178 кДж/моль. Также в исследовании [139] установлено, что при степени превращения (конверсии) α , превышающей 0,5, экспериментальные данные лучше аппроксимирует кинетическая модель трехмерной реакции на границе раздела фаз R_3 .

В работе [60] с использованием кинетической модели реакции первого порядка в области невысоких степеней превращения α от 0,01 до 0,1 рассчитана энергия активации E_a пиролиза ПЛ, равная 110 кДж/моль. Авторы исследования [60] сообщили, что тенденция роста энергии активации E_a от 190 до 270 кДж/моль при более высоких степенях превращения α указывает на более сложную кинетику процесса и может свидетельствовать о термической деструкции цепей ПЛ по закону случая.

В исследованиях [81; 140] для расчета кинетических параметров термической деструкции ПЛ применена модель двумерной нуклеации по уравнению Авраами-Ерофеева A_2 . В работе [140] сообщалось о том, что модель двумерной реакции на границе раздела фаз R_2 также подходит для описания

кинетики пиролиза ПЛ. В статье [81] отмечено, что кинетические модели реакции первого порядка F_1 и трехмерной нуклеации по уравнению Авраами-Ерофеева A_3 способны, наряду с моделью A_2 , довольно точно предсказать кинетику пиролиза ПЛ.

Работы [86; 101; 141–143] посвящены изучению кинетики термической деструкции композиций ПЛ с целлюлозой. Расчетные значения кинетических параметров пиролиза данных композиций представлены в Таблице А.3 Приложения А.

Исследование композиций ПЛ с НКЦ, полученной посредством гидролиза фильтровальной бумаги с использованием азотной, фосфорной, соляной и серной кислот (композиции ПЛ/НКЦ- HNO_3 , ПЛ/НКЦ- H_3PO_4 , ПЛ/НКЦ- HCl и ПЛ/НКЦ- H_2SO_4 соответственно), показало следующие результаты [141]. Расчетное значение кажущейся энергии активации E_a термической деструкции ПЛ/НКЦ- HNO_3 (142,33 кДж/моль) выше, чем ПЛ/НКЦ- H_3PO_4 (133,93 кДж/моль), ПЛ/НКЦ- HCl (133,27 кДж/моль), ПЛ/НКЦ- H_2SO_4 (129,53 кДж/моль) и исходного ПЛ (132,94 кДж/моль) (Таблица А.3 Приложения А). Доминирующим механизмом пиролиза ПЛ/НКЦ- H_2SO_4 и ПЛ/НКЦ- HNO_3 является разрыв полимерных цепей по закону случая, а ПЛ/НКЦ- H_3PO_4 и ПЛ/НКЦ- HCl – деполимеризация [141]. Максимальный выход монооксида углерода, диоксида углерода и альдегидов наблюдался при разложении ПЛ/НКЦ- H_2SO_4 , а минимальный – при деструкции ПЛ/НКЦ- HNO_3 [141]. Термоаналитические данные композиций ПЛ/НКЦ описаны кинетическими моделями F_3 , F_2 , A_2 , A_3 , A_n и D_1 (уравнения реакций представлены в Таблице 1 Подраздела 2.2.3) при различных степенях превращения α [141].

Результаты исследования микропористых композиционных пен на основе ПЛ, содержащего 1–3 масс. % НКЦ, показали, что их разложение протекает по сложному механизму [142]. Расчетные значения кажущейся энергии активации E_a пиролиза ПЛ и композиций ПЛ/НКЦ (164,3–217,3 кДж/моль) (Таблица А.3 Приложения А) несколько выше, чем опубликованные в работе [141], что может быть связано с большими затратами энергии на передачу тепла из-за наличия газовых пустот во вспененных структурах композиций [142]. Для описания

пиролиза ПЛ предложены следующие кинетические модели: F_1/R_1 (при α , равном 0,1), D_3 (при α , равном 0,3), R_1 (в диапазоне α от 0,4 до 0,6), F_2 (в диапазоне α от 0,6 до 0,8) и D_4/D_1 (при значениях α выше 0,8) [142]. Термическая деструкция композиций ПЛ/НКЦ независимо от концентрации целлюлозного наполнителя описана следующими кинетическими моделями: F_1/R_1 (при значениях α менее 0,2), F_3 (в диапазоне α от 0,3 до 0,4), F_2 (при α , равном 0,6) и D_4/D_1 (при значениях α выше 0,7) [142]. На основе результатов кинетического анализа и данных комбинированного метода ТГА/ИК-Фурье спектроскопии ПЛ и композиций ПЛ/НКЦ авторы работы [142] пришли к выводу, что частицы НКЦ не изменяют механизм термического разложения ПЛ пен. Исследования неизотермической кристаллизации композиций ПЛ/НКЦ показали, что НКЦ при небольших количествах (около 1 масс. %) действует как зародышеобразующий агент и при более высоких загрузках препятствует сворачиванию цепей ПЛ [142].

В источнике [143] сообщалось о том, что включение 5 масс. % НКЦ привело к снижению энергии активации ПЛ (Таблица А.3 Приложения А).

В работах [86; 101] опубликованы результаты исследования кинетики термического разложения композиций ПЛ, содержащего полиэтиленгликоль (ПЭГ), МКЦ и НКЦ. Расчетные значения кажущейся энергии активации E_a пиролиза образцов показали, что ПЭГ снижает термическую стабильность ПЛ [86; 101]. Включение 1–5 масс. % МКЦ в композицию ПЛ/ПЭГ приводит к увеличению энергии активации E_a , однако ее значения в композициях ПЛ/ПЭГ/МКЦ меньше, чем у исходного ПЛ (Таблица А.3 Приложения А). Содержание 1 масс. % МКЦ в композиции вызывает зародышеобразование и рост кристалличности ПЛ, а увеличение ее загрузки до 3–5 масс. % снижает кристалличность ПЛ из-за агломерации целлюлозных частиц [86; 101]. Результаты ИК-Фурье спектроскопии показали увеличение количества свободных гидроксильных групп с ростом концентрации пластификатора ПЭГ в композиции [86; 101].

Таким образом, анализ материалов публикаций, посвященных исследованию термических свойств и пиролизу композиций ПЛ с целлюлозой, показал следующее:

- обеспечение равномерного распределения целлюлозы в ПЛ матрице затруднено из-за склонности целлюлозы к агломерации по причине разной природы компонентов (ПЛ гидрофобный, а целлюлоза гидрофильная) [144];
- целлюлозные наполнители могут оказывать как положительное (целлюлозный кокс может выступать в качестве теплового барьера), так и отрицательное (из-за агломерации частиц целлюлозы) влияние на термическую стабильность ПЛ;
- целлюлоза выступает в роли зародышеобразователя в композициях с ПЛ;
- остаточные катализаторы снижают термическую стабильность ПЛ и оказывают влияние на механизм его термической деструкции, способствуя селективной деполимеризации ПЛ;
- термическая деструкция ПЛ и его композиций с целлюлозой протекает по сложному механизму, который может включать, по меньшей мере, два параллельно протекающих процесса;
- для расчета кинетических параметров термической деструкции ПЛ и его композиций с целлюлозой использовались различные методы, включающие изоконверсионные, модельные подходы и их комбинации (Таблица А.3 Приложения А);
- для описания механизма пиролиза ПЛ и его композиций с целлюлозой использовались различные кинетические модели (Таблица А.3 Приложения А), которые, по данным исследований [141; 142], меняются в зависимости от степени превращения α .

1.2. Полиэтилен и его композиции с целлюлозой

1.2.1. Полиэтилен: получение, свойства и применение

Полиэтилен (ПЭ) – термопластичный полимер, относящийся к классу полиолефинов и получаемый посредством полимеризации этилена.

В зависимости от давления, при котором производят ПЭ, его подразделяют на ПЭ высокого давления (ПВД), ПЭ среднего давления (ПСД) и ПЭ низкого давления (ПНД) [145]. ПВД называют полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), а ПСД и ПНД – ПЭ высокой плотности (ПЭВП).

ПЭ различаются по степени разветвленности цепей (ПСД наименее разветвлен, ПВД – наиболее), и, следовательно, по степени кристалличности и плотности, молекулярной массе, молекулярно-массовому распределению и другим характеристикам [145].

ПЭ является неполярным полимером, обладает высокими электроизоляционными свойствами, низкой газо- и паропрооницаемостью, инертен к действию многих химических веществ: не реагирует со щелочами, растворами нейтральных, кислых и основных солей, органическими кислотами, растворами солей-окислителей и даже с концентрированными соляной и плавиковой кислотами [145]. ПЭ разрушается под воздействием сильных окислителей (азотная кислота, концентрированная серная кислота), жидких и газообразных фтора и хлора, вступает в реакции хлорирования, сульфохлорирования, бромирования и фторирования [145].

Химическая стойкость ПЭ зависит от молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и плотности (определяющий показатель: чем выше плотность ПЭ, тем выше его химическая стойкость) [145]. ПЭ при комнатной температуре набухает в органических растворителях, но не растворяется в них. При температуре выше 80 °С ПЭ растворяется во многих органических растворителях, особенно хорошо в алифатических и ароматических углеводородах и их галогенпроизводных [145].

ПЭ обладает низкой термической стойкостью, которая резко снижается при воздействии кислорода воздуха и солнечных лучей, в результате чего он подвергается старению и становится хрупким. Для повышения устойчивости ПЭ к воздействию факторов окружающей среды используются антиоксиданты (дифениламин, тиодипропионаты и т.д.) [146].

В соответствии с данными термогравиметрического анализа, проведенного при скорости нагревания $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в инертной среде азота/аргона [147–158], ПЭ может разлагаться в диапазоне температур от $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $519\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Присутствие катализаторов снижает термическую стабильность ПЭ. Так включение 36,9 масс. % алюмосиликатного катализатора МСМ1 в матрицу ПЭНП приводит к снижению температуры максимальной скорости разложения $T_{\text{м.с.р.}}$ ПЭНП на $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ [159]. Результаты исследования термических свойств ПЭНП с коммерчески доступными катализаторами (кислым оксидом алюминия (КОА), нейтральным оксидом алюминия (НОА), оксидом кремния II (SiO_2) и силикагелем) [160] показали, что наибольшую эффективность проявляет КОА, который благодаря большому размеру пор и наличию сильных и активных кислотных центров снижает $T_{\text{м.с.р.}}$ ПЭНП на $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ в композиции ПЭНП/КОА20. Также авторы работы [160] отметили, что площадь поверхности, количество кислотных центров и размер пор являются ключевыми факторами энергоэффективного разложения полимеров. Особая роль кислотности катализатора в термической деструкции ПЭ также подтверждена в работе [161].

ПЭВП обладает высоким модулем упругости, отличной химической стойкостью и в меньшей степени подвергается разрушению под действием ультрафиолетового излучения, чем ПЭНП. Это свойство позволяет рассматривать ПЭВП как перспективный материал для долгосрочного использования [162].

В настоящее время ПЭ широко применяется в качестве электроизоляционного и упаковочного материала и для изготовления различных изделий (гибкие контейнеры, бутылки, трубопроводы и т.д.) [162; 163].

1.2.2. Термические свойства композиций полиэтилена с целлюлозой

Оценке влияния целлюлозы на термическую стабильность ПЭ посвящены исследования [153; 158; 164–167], результаты которых приведены в Таблице Б.1 Приложения Б.

Так в работе [158] сообщалось, что термическая деструкция композиций ПЭНП/НВЦ представляет собой двухстадийный процесс: разложение НВЦ в температурном диапазоне от 284 °С до 362 °С и ПЭНП при температурах выше 465 °С (Таблица Б.1 Приложения Б). Присутствие НВЦ в композициях приводит к повышению термической стабильности ПЭНП: $T_{м.с.р.}$ увеличивается на 2–9 °С при добавлении 1–3 масс. % частиц НВЦ, которые выступают в роли барьера термической деструкции [158]. Аналогичная тенденция наблюдалась в работе [165]: $T_{м.с.р.}$ композиций ПЭНП, содержащих 30 и 50 масс. % целлюлозы, выше на 3 °С и 11 °С соответственно, чем у исходного ПЭНП (Таблица Б.1 Приложения Б).

Армирование матрицы ПЭ наночибриллирной целлюлозой (НФЦ) приводит к снижению термической стабильности ПЭ [164]. Причем при увеличении содержания наполнителя от 3 до 5 масс. % температура начала разложения $T_{н.р.}$ ПЭ уменьшается на 31 °С (Таблица Б.1 Приложения Б) [164]. В исследованиях [166; 167] присутствие от 25 до 75 масс. % целлюлозы также приводит к снижению температуры максимальной скорости разложения $T_{м.с.р.}$ ПЭСП и ПЭВП (Таблица Б.1 Приложения Б). Вероятно, увеличение загрузки целлюлозы снижает термическую стабильность ПЭ вследствие агломерации частиц наполнителя.

Оценка данных ТГА композиций ПЭ с целлюлозой в исследованиях [153; 168; 169] не показала выраженного взаимодействия между целлюлозой и ПЭ в процессе дегазации.

1.2.3. Механизм и кинетика термической деструкции полиэтилена и его композиций с целлюлозой

Пиролиз ПЭ протекает по радикально-цепному механизму [170–172], один из вариантов которого представлен на Рисунке 6.

В соответствии с Рисунком 6 инициирование термической деструкции ПЭ осуществляется по двум основным направлениям: разрыву цепи по углерод-углеродной связи с образованием простых первичных радикалов $P_{п}^{\bullet}$ (реакция 1а) и быстрому гомолизу «слабых звеньев» (реакция 1б).

Первичный радикал $P_{п}^{\bullet}$ может вступать в следующие реакции [170]:

- β -расщепления с образованием мономера ПЭ – этилена (реакция 2 на Рисунке 7);

- переноса атома водорода от другой цепи полимера П с образованием насыщенного концевой фрагмента цепи А' и вторичного радикала $P_{в}^{\bullet}$ (реакция 3а на Рисунке 6). Последующее β -расщепление вторичного радикала $P_{в}^{\bullet}$ приводит к образованию ненасыщенного концевой фрагмента цепи Б и первичного радикала $P_{п}^{\bullet}$ (реакция 3б на Рисунке 6), степень полимеризации которых почти в два раза ниже, чем у $P_{в}^{\bullet}$;

- отщепления водорода от той же самой полимерной цепи (внутримолекулярному 1,х-водородному сдвигу) с образованием вторичного радикала на ближнем конце цепи $P_{в}^{\bullet'}$ (реакция 4а на Рисунке 6). Последующее β -расщепление $P_{в}^{\bullet'}$ приводит к образованию летучего 1-алкена и $P_{п}^{\bullet}$ с умеренно сниженной степенью полимеризации (СП) (реакция 4б на Рисунке 6) или к образованию Б с умеренно восстановленной степенью полимеризации и небольшим алкильным радикалом (реакция 4в на Рисунке 6), который в конечном итоге посредством межмолекулярного переноса атома водорода преобразуется в летучий линейный алкан (ЛА) (реакция 4г на Рисунке 6). Однако $P_{в}^{\bullet'}$ может претерпевать дополнительные последовательные внутримолекулярные 1,х-водородные сдвиги, которые вызывают перемещение радикального центра дальше по цепи (реакция не отображена на Рисунке 6), или переносу (реакция 4д на Рисунке 6);

- отщепления водорода от той же самой полимерной цепи (внутримолекулярному 1,х-водородному сдвигу) с перемещением радикального

центра намного дальше по полимерной цепи ($n \gg x$) с образованием $P_v \bullet'$ (реакция 5 на Рисунке 6).

Обрыв цепей осуществляется посредством реакций радикального соединения (реакции 6а, 6в, 6е на Рисунке 6) или диспропорционирования (реакции 6б, 6г-д, 6ж на Рисунке 6). Реакции радикального соединения приводят к образованию длинноцепочечного разветвленного полимера (ДРП) (реакция 6в на Рисунке 6) или сшитого с помощью поперечных связей П (реакция 6е на Рисунке 6), в то время как реакции диспропорционирования приводят к получению П, содержащего транс-виниленовую группу (ТВГ). Иногда рассматривается мономолекулярный режим обрыва цепей, при котором небольшой радикал $P \bullet$ испаряется (реакция 6з на Рисунке 6), конкурируя, например, с реакцией 4г на Рисунке 6 [170].

Существуют два основных подхода к моделированию пиролиза ПЭ. Первый, использованный в работах [173–176], предусматривает всестороннее определение процессов образования и рекомбинации радикалов, представленных сотнями химических реакций. Несмотря на то, что модели такого типа могут предоставить подробную информацию об окончательном распределении соединений, они требуют большого количества входных параметров [177]:

- оценку кинетики каждой из существующих химических связей;
- физические и химические свойства огромного числа вовлеченных молекул, включая температуры плавления и испарения, тепловые эффекты, определение степени разветвленности и насыщенности каждого вещества, статистический анализ возможных путей реакции, которые может выбрать молекула случайным образом и т.д.

Второй подход, использованный в работах [177–180], предусматривает упрощенное моделирование пиролиза, поскольку при высоких степенях превращения (конверсии) α процесс термической деструкции ПЭ может соответствовать кинетической модели реакции первого порядка F_1 .

В большинстве исследований для описания кинетики термического разложения ПЭ использовалась преимущественно модель реакции n -го порядка F_n

[171; 177; 179–282]. Однако она не учитывает полидисперсность полимеров и различия между летучими веществами, выделение которых сопровождается потерей массы образца, и нелетучими фрагментами, образующимися в ходе реакции [183].

Модель случайной цепной диссоциации предусматривает, что не каждый разрыв химических связей приводит к образованию летучих фрагментов. Но основным ее недостатком является невозможность аналитически представить кинетику пиролиза [177].

Авторы работ [180; 184; 185] описали кинетику термической деструкции ПЭ моделью двумерной реакции на границе раздела фаз R_2 . На основе этой модели рассчитаны значения кажущейся энергии активации E_a , равные (248 ± 10) кДж/моль для ПЭВП [180], (214 ± 8) кДж/моль для ПЭНП [180], 208,27 кДж/моль для ПЭВП [184], 212,65 кДж/моль для ПЭНП [184] и 177,20 кДж/моль для ПЭНП [185]. В статье [180] сообщалось, что значения кажущейся энергии активации E_a термической деструкции ПЭ практически неизменны в диапазоне α от 0,1 до 0,9, что свидетельствует о протекании процесса в одну стадию. В работе [184] с использованием кинетической модели R_2 найден порядок реакций n , равный 0,6 и 0,7 для ПЭВП и ПЭНП соответственно.

Для описания кинетики термического разложения ПЭВП в исследовании [156] предложена модель двумерной нуклеации согласно уравнению Аврами-Ерофеева A_2 и рассчитана кажущаяся энергия активации E_a , равная 264 кДж/моль.

Несмотря на то, что механизм и кинетика термической деструкции ПЭ достаточно хорошо изучены, имеется немного публикаций, посвященных изучению особенностей термического разложения данного полимера в смеси с целлюлозой.

Работа [169] посвящена исследованию природы и механизма синергетических эффектов при совместном пиролизе ПЭНП и целлюлозы. Увеличение количества жидкой фракции и уменьшение выхода полукокса при термической деструкции смеси полиэтилена с целлюлозой в реакторе указывает на наличие синергетических эффектов [169]. Во время дегазации

идентифицированы типы взаимодействий «газ-газ» и/или «твердая фаза-газ» (при этом твердое вещество выступало в роли катализатора, а не реагента), которые привели к увеличению на 7 % выхода жидкости. По причине взаимодействий типов «газ-газ», «жидкость-жидкость» и/или «жидкость-газ» в процессе конденсации продуктов деструкции возросло на 8 % количество жидкости. Авторы работы [169] пришли к выводу, что во время конденсации и дегазации продуктов термической деструкции смеси ПЭ и целлюлозы происходят синергетические взаимодействия.

В исследовании [186] анализ данных пиролитической хромато-масс-спектрометрии смеси ПЭНП и целлюлозы показал, что измеренная площадь пика ангидросахаров выше расчетной, а кетонов, напротив, ниже расчетной. Следует отметить, что расчетные площади пиков представляют собой суммы соответствующих значений, полученных при пиролизе компонентов смеси по отдельности [186]. Синергетические взаимодействия ПЭНП и целлюлозы усиливают образование ангидросахаров и углеводов за счет стимулирования расщепления гликозидных связей и реакций переноса водорода [186].

При совместном пиролизе с ПЭ целлюлоза образует радикалы, которые инициируют разрыв полиолефиновой цепи [187–190]. Полиолефиновая цепь может выступать в качестве донора водорода, который стабилизирует полученные при термической деструкции целлюлозы радикалы, что приводит к снижению выхода полукокса [187].

Результаты исследования синергетических эффектов между целлюлозой и ПЭВП показали, что ПЭВП вызывает разложение кислородосодержащих продуктов деструкции целлюлозы, которое подавляет образование карбогидратных, альдегидных, кетоновых и фурановых групп [167]. При этом целлюлоза стимулирует образование алкановых и алкеновых групп [167]. Предложенный в работе [167] механизм совместного пиролиза целлюлозы и ПЭ представлен на Рисунке 7.

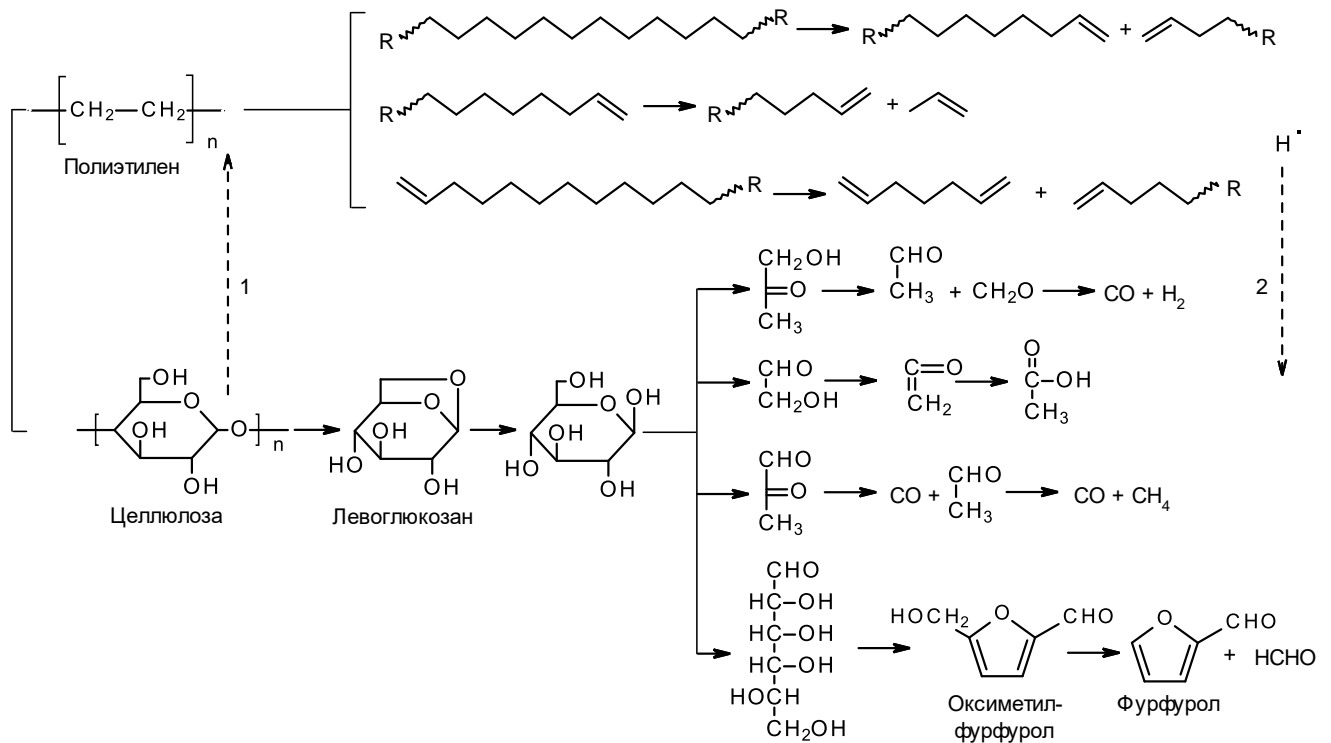


Рисунок 7 – Механизм совместного пиролиза целлюлозы и ПЭ, где 1 – атака цепи ПЭ радикалами целлюлозы, инициирующими разрыв полиолефиновой цепи, 2 – реакция переноса водорода [167]

В соответствии с Рисунком 7, пути совместного пиролиза целлюлозы и ПЭ могут включать разрыв цепей по закону случая, гомолитический разрыв β -связей, ретроальдольную конденсацию, дегидратацию и реакции декарбоксилирования [167].

Влиянию непосредственно целлюлозы на кинетику термической деструкции ПЭ посвящены исследования [191; 192]. Так в работе [191] для описания термоаналитических данных ПЭ, целлюлозы и смеси ПЭ и целлюлозы была применена модель реакции первого порядка F_1 . Результаты кинетического анализа исследованных образцов показали, что рассчитанные значения кажущейся энергии активации E_a термической деструкции при совместном пиролизе компонентов смеси уменьшаются практически в два и три раза для целлюлозы и ПЭ соответственно (Таблица Б.2 Приложения Б), что свидетельствует об их синергетическом взаимодействии. Совместный пиролиз ПЭ и целлюлозы был охарактеризован двумя последовательными реакциями первого порядка [191].

В работе [192] предложена четырехстадийная модель термического разложения композиций ПЭНП, включающая две пары конкурирующих реакций n -го порядка, одна из которых соответствует деструкции целлюлозы и этилцеллюлозы, а вторая – разложению ПЭНП. На основе рассчитанных значений кинетических параметров авторы работы [192] установили, что диффузионные ограничения затрудняют улетучивание продуктов разложения целлюлозы и этилцеллюлозы в процессе совместного пиролиза с полиолефиновой матрицей.

Для кинетического анализа термической деструкции композиций ПЭ с многослойным картоном (МК) в исследовании [193] был предложен подход, учитывающий начальные стадии разложения гемицеллюлозы и целлюлозы. При этом для оценки степени превращения α целлюлозы остаточную массу нормировали по реальному содержанию целлюлозы в МК. На основании результатов проведенных исследований было установлено, что кажущаяся энергия активации E_a термического разложения целлюлозного компонента снижалась при повышении содержания ПЭ (Таблица Б.2 Приложения Б). Это также свидетельствует о синергетическом механизме термического разложения полиолефиновой матрицы и целлюлозы, при котором ПЭ может выступать либо в качестве барьера, затрудняющего удаление летучих продуктов деструкции целлюлозы, либо как эффективная среда для радикальных реакций [193].

1.3. Целлюлоза: получение, свойства и применение

Целлюлоза является наиболее распространенным в природе полисахаридом $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ и главной составляющей клеточных стенок растений [145; 194–196]. Целлюлозу могут синтезировать из глюкозы некоторые роды бактерий: *Acetobacter*, *Pseudomonas*, *Gluconacetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* и *Sarcina* [13; 197; 198]. Также ее можно извлечь из источников растительного происхождения: древесины, хлопка, льна, джута, рами, рисовой и пшеничной соломы и т.д. [199–208].

Целлюлоза может находиться в растениях в чистом виде, но обычно ей сопутствуют гемицеллюлозы, лигнины и небольшие количества экстрактивных

веществ (пектин и воски) [209–212]. В древесине содержится около 40–50 масс. % целлюлозы, в соломе – 40–50 масс. %, в бамбуке – 40–55 масс. %, в джуте – 60–65 масс. %, в рами – 70–75 масс. %, во льне – 70–80 масс. %, в хлопке – более 90 масс. % [213]. Для выделения целлюлозы необходимо разрушить или растворить нецеллюлозные компоненты (например, лигнин и гемицеллюлозу) путем сульфитной, натронной или сульфатной варки [194; 214; 215].

Макромолекулы целлюлозы состоят из остатков D-глюкопиранозы, соединенных между собой эфирными мостиками – 1-4-β-гликозидными связями [13; 216; 217]. Целлюлоза относится к отдельной группе гетероцепных полимеров – полиацеталам. Ее асимметрические атомы углерода имеют строго определенную конфигурацию, а цепь – регулярное строение [195]. Структура целлюлозы представлена на Рисунке 8.

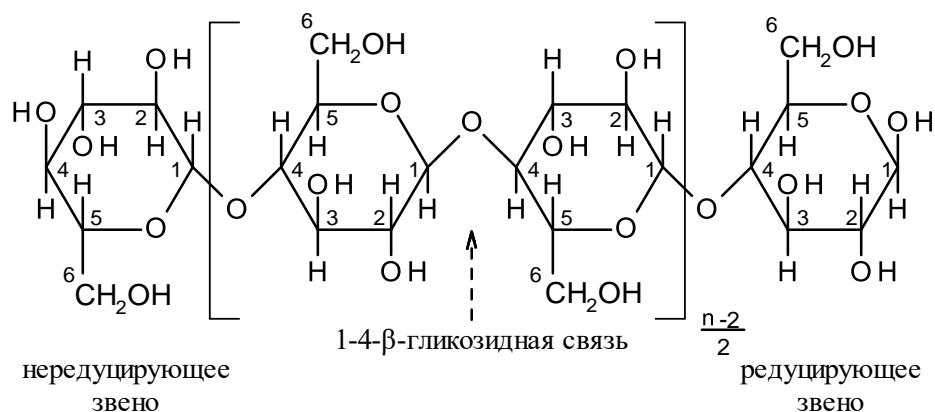


Рисунок 8 – Строение макромолекулы целлюлозы [216]

Повторяющимся звеном целлюлозы является целлобиоза (Рисунок 8) [13; 195; 213; 218–220], которая состоит из двух молекул D-глюкопиранозы, содержащей две вторичных (при атомах углерода № 2 и № 3 на Рисунке 8) и одну первичную (при атоме углерода № 6 на Рисунке 8) реакционноспособные гидроксильные группы [195; 218].

Из-за различного взаимного расположения глюкопиранозных колец и возможности конформационных изменений гидроксиметильных групп целлюлозные цепи могут иметь различную кристаллическую упаковку. Известны несколько полиморфов целлюлозы и их разновидностей, таких как целлюлоза I, II, III, IV и I_α, I_β, III_I, IV_I, III_{II}, IV_{II} [218].

Между соседними глюкопиранозными звеньями в пределах одной цепи образуются внутримолекулярные водородные связи, придающие жесткость цепям целлюлозы. Межмолекулярные водородные связи, возникающие между цепями целлюлозы, относятся к силам межмолекулярного взаимодействия [194]. Кроме того между слоями целлюлозных цепей образуются Ван-дер-Ваальсовы связи [221]. Водородные связи в целлюлозе определяют ее физическую структуру (форму макромолекул, релаксационные и фазовые состояния, надмолекулярную структуру) [195] и оказывают существенное влияние на ее физико-химические свойства: растворимость, относительную реакционную способность гидроксильных групп в повторяющемся звене при атомах углерода № 2 и № 3 (Рисунок 8) и кристалличность [222]. На Рисунке 9 отображены водородные связи внутри и между молекулами целлюлозы.

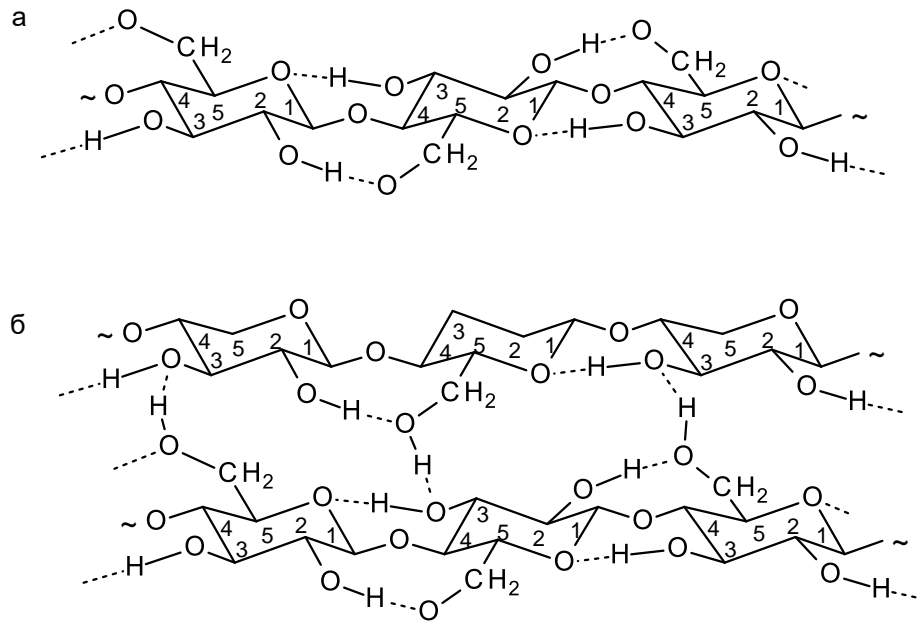


Рисунок 9 – Внутримолекулярные (а) и межмолекулярные (б) водородные связи в целлюлозе [195]

Внутримолекулярные связи образуются между гидроксильной группой при атоме углерода № 3 одного звена и пиранозным кислородом другого звена и между гидроксильной группой при атоме углерода № 2 и группой CH_2OH соседнего звена (Рисунок 9, а). Межмолекулярные водородные связи образуются между группой CH_2OH одной цепи и гидроксильной группой при атоме углерода

№ 3 другой цепи и связь между группой CH_2OH одной цепи и гликозидным кислородом соседней цепи (Рисунок 9, б) [195].

Существует несколько иерархических уровней структурной организации целлюлозы: от макроскопического (клеточные стенки растений, макроволокна) до наноразмерного (микрофибриллы) [223]. Основным элементом надмолекулярной структуры целлюлозы являются микрофибриллы, которые могут собираться в более крупные фибриллы (макрофибриллы) и распадаться на более тонкие продольные элементы – элементарные фибриллы (протофибриллы, нанофибриллы) [195].

Микрофибрилла – это супрамолекулярная единица целлюлозы, состоящая из нескольких параллельных полимерных цепей. На уровне микрофибрилл проявляются основные физические и физико-механические свойства целлюлозы [223]. Толщина, длина, форма и степень кристалличности микрофибрилл зависят от происхождения целлюлозы [224]. Толщина микрофибрилл целлюлозы может достигать нескольких десятков нм, а их длина – десятки мкм. Микрофибрилла целлюлозы состоит из кристаллических и аморфных областей [223].

Высокая энергия когезии, обусловленная водородными связями и превышающая прочность ковалентных связей в макромолекуле, делает невозможным плавление целлюлозы, поэтому при нагревании она подвергается деструкции [195]. Механизм термической деструкции целлюлозы представлен на Рисунке 10.

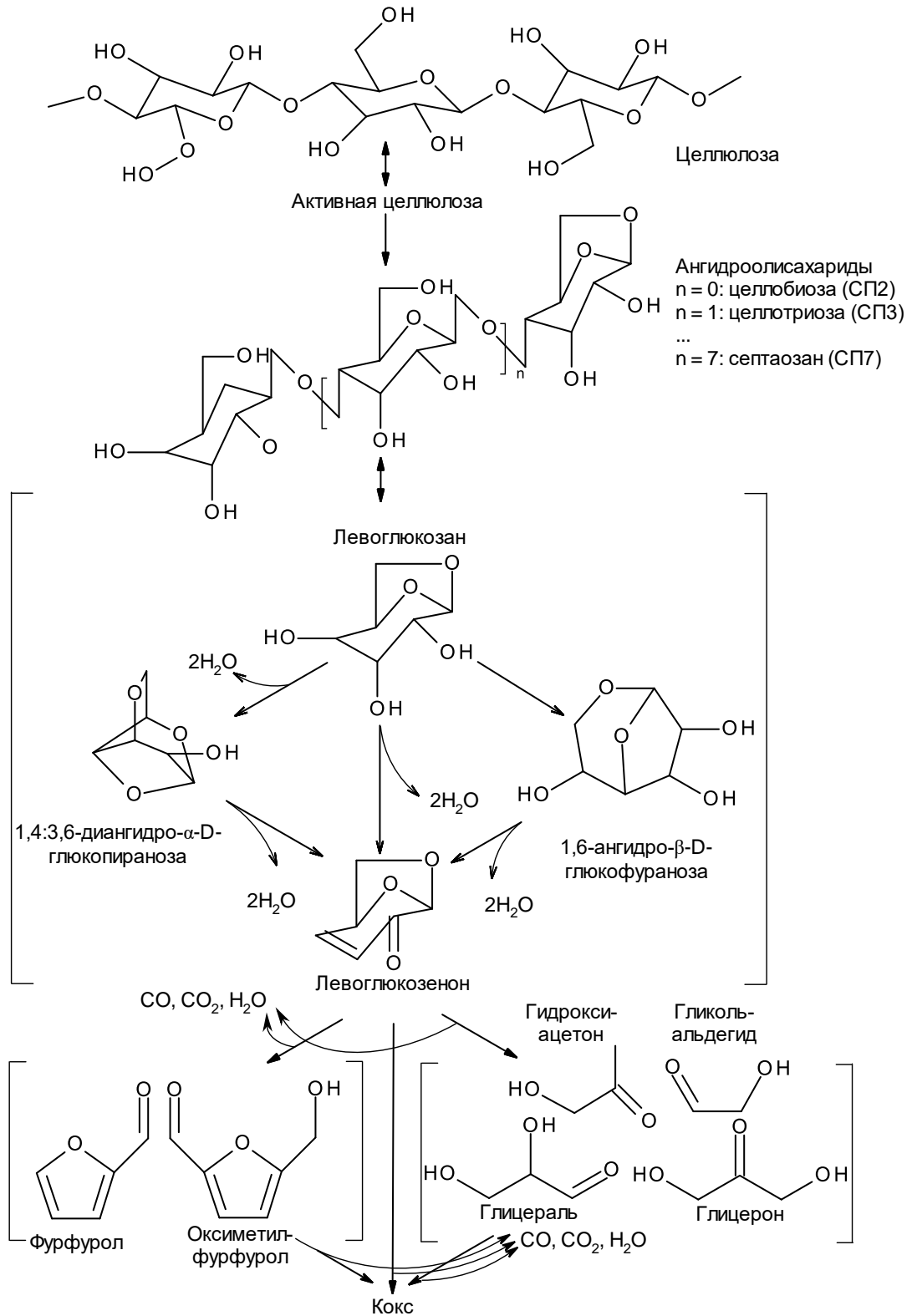


Рисунок 10 – Механизм пиролиза целлюлозы [225], где СП – степень полимеризации

В соответствии с Рисунком 10 термическая деструкция целлюлозы начинается с ее деполимеризации до левоглюкозана (6,8-диоксибицикло [3.2.1] октан-2,3,4-триола), который в результате реакций дегидратации и/или

изомеризации образует другие ангидромоносахариды, включая 1,4:3,6-диангидро- α -D-глюкопиранозу, 1,6-ангидро- β -D-глюкофуранозу и левоглюкозенон (6,8-диоксибицикло[3.2.1]окт-2-ен-4-он). Ангидромоносахариды подвергаются реакции дегидратации, продуктами которой являются фурфурол (2-фуранкарбальдегид) и оксиметилфурфурол (5-гидроксиметилфурфурол), и реакциям фрагментации и ретроальдольной конденсации, приводящих к образованию гидроксиацетона (1-гидроксипропан-2-она), гликольальдегида (гидроксиацетальдегида), глицероля (2,3-дигидроксипропаналь) и глицерона (1,3-дигидроксипропанона-2). В результате реакций декарбонирования и декарбокислирования выделяются оксид и диоксид углерода. При полимеризации продуктов пиролиза целлюлозы образуется кокс [225].

Целлюлоза получила широкое распространение в целлюлозно-бумажной [145; 226] и текстильной промышленности [227; 228]. Является важным источником сырья в производстве этилового спирта [229], лакокрасочных материалов [194], натуральных и искусственных волокон [230; 230] и взрывчатых веществ [232]. Также целлюлозу применяют для синтеза сложных эфиров [233; 234], из которых получают полимерные материалы, растворители, органическое стекло, фармацевтическое сырье и загустители для красящих веществ. Благодаря возобновляемости, доступности, биосовместимости и превосходным механическим свойствам целлюлозу используют для модификации полимерных матриц.

Среди целлюлозных наполнителей можно выделить микрофибриллярную целлюлозу (МФЦ), микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ), нанофибриллярную целлюлозу (НФЦ) и нанокристаллическую целлюлозу (НКЦ). Микро- и наноразмерные материалы в основном отличаются по степени полимеризации, кристалличности и форме частиц в зависимости от метода, который использовался для их извлечения [213].

МФЦ можно получить из растительного сырья после его предварительной обработки (щелочной, окислительной или ферментативной) посредством гомогенизации под высоким давлением [235; 236], криогенного измельчения

[237], ультразвуковой обработки [238] и электроспиннинга (электростатического прядения волокон) [239]. Хотя толщина наноэлементов МФЦ может составлять 3–10 нм, обычно она находится в диапазоне 20–40 нм, так как МФЦ сформирована из пучков целлюлозных микрофибрилл [240]. МФЦ можно использовать для изготовления абсорбирующих листов и фильтрующих материалов, в качестве добавки для улучшения механических свойств картона и бумаги и в качестве загустителей в пищевой и косметической промышленности [219; 241–244].

МКЦ представляет собой очищенную и частично деполимеризованную целлюлозу, полученную посредством обработки α -целлюлозы [207]. МКЦ получают путем гидролитической деструкции растительной массы (хлопковой, древесной) до предельной степени полимеризации целлюлозы [194]. В зависимости от источника целлюлозы предельная степень полимеризации варьируется от 25 до 300 [245]. Основные этапы получения МКЦ включают удаление лигнина, гемицеллюлозы и других компонентов из растительного сырья и выделение целлюлозы, гидролизную обработку (преимущественно, кислотную) для удаления паракристаллических областей целлюлозы и дополнительную обработку для получения конечного продукта [246]. Частицы МКЦ пористые, около 10–50 мкм в диаметре, обладают более высокой кристалличностью и состоят из прочно связанных водородными связями пучков разноразмерных микрофибрилл целлюлозы [218]. Перед использованием в композиционных материалах агрегаты МКЦ обычно разбиваются на более мелкие стержнеобразные частицы микронного размера (длиной 1–10 мкм) [218]. МКЦ применяют в качестве стабилизатора и эмульгатора в фармацевтической, пищевой и косметической промышленности [247–251].

Частицы НФЦ представляют собой более тонкие фибриллы целлюлозы, полученные при использовании специальных методов, способствующих фибриллированию, при механической обработке растительной массы [218; 252; 253]. Частицы НФЦ напоминают элементарные фибриллы в процессе биосинтеза растительной целлюлозы, состоят из 36 целлюлозных цепей, расположенных в кристаллической структуре I β , имеют квадратное сечение и высокое аспектное

отношение (ширина волокон 4–20 нм, длина – 500–2000 нм), представляют собой 100 % целлюлозу, а также содержат кристаллическую и аморфную области [218]. НФЦ отличается от МФЦ тем, что имеет меньший диаметр волокон. В литературе МФЦ и НФЦ иногда употребляется в качестве синонимичных терминов [218].

Нанокристаллы целлюлозы (НКЦ) представляют собой стержнеобразные и нитевидные частицы, остающиеся после кислотного гидролиза растительных волокон, МКЦ, МФЦ или НФЦ. НКЦ имеют высокое аспектное отношение (ширина частиц 3–5 нм, длина – 50–500 нм), состоят из ~ 100 % целлюлозы, являются высококристаллическими (54–88 %) и содержат высокую долю кристаллической структуры I β (68–94 %) [218]. В идеале НКЦ напоминают кристаллические области в элементарных фибриллах в процессе биосинтеза растительной целлюлозы, состоят из 36 целлюлозных цепей, расположенных в кристаллической структуре I β и имеют квадратное сечение [218].

По сравнению с синтетическими волокнами целлюлоза обладает рядом преимуществ: является биоразлагаемой, производится из возобновляемых источников сырья, требует меньшего количества энергии на производство, обладает низким удельным весом, вызывает меньший износ инструментов при обработке [211]. Однако применение целлюлозы ограничено такими недостатками, как переменное качество в зависимости от воздействия различных факторов (например, погоды), гидрофильность, а также низкие температуры термической деструкции волокон по сравнению с температурами обработки полимерных матриц [211].

Расширить возможности применения целлюлозы можно с помощью ее модификации. Методы поверхностной модификации целлюлозы, включающие ацетилирование, этерификацию различными органическими кислотами, силанизацию, силилирование и т.д. подробно описаны в работе [15].

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Объекты исследования и их получение

Объектами диссертационного исследования являются композиции ПЛ/МКЦ и ПЭВП/МКЦ.

2.1.1. Композиции полилактида с целлюлозой

Для получения композиций ПЛ, содержащих 1, 5 и 10 масс. % МКЦ (ПЛ/МКЦ1, ПЛ/МКЦ5 и ПЛ/МКЦ10 соответственно), исходный ПЛ марки PLA 4042D компании Nature Works, Minnetonka, MN, USA ($M_w = 1.3 \times 10^5$ г/моль, $T_{пл} = 155$ °С) предварительно растворяли в течение 48 часов в химически чистом дихлорметане CH_2Cl_2 компании «ХИММЕД» (Россия) при температуре (22 ± 1) °С. К полученному раствору добавляли расчетное количество МКЦ фирмы «Lachema» (Чехия) с размером частиц 20–160 мкм. Растворенную смесь подвергали сонификации в ультразвуковой бане УЗВ-1,3 (ЗАО «ПКФ «Сапфир», Россия, рабочая частота 35 кГц, мощность излучателя 50 Вт) в течение 30 мин при температуре (12 ± 2) °С. После этого растворитель удаляли на роторном испарителе, а полученную смесь сушили в термостате электрическом суховоздушном ТС-1/20 СПУ (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) при 55 °С в течение 4 часов (до постоянного веса). В результате были получены пленки композиций ПЛ/МКЦ, содержащие 1, 5 и 10 масс. % МКЦ.

2.1.2. Композиции полиэтилена с целлюлозой

Для синтеза композиций использовали полиэтилен высокой плотности 273-83 (ПЭВП) производства ООО «Ставролен» (Россия) и микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) фирмы «Lachema» (Чехия) с размером частиц 20-160 мкм. Композиции ПЭВП, содержащие 5, 20 и 50 масс. % МКЦ (ПЭВП/МКЦ5, ПЭВП/МКЦ20 и ПЭВП/МКЦ50 соответственно), были получены смешением компонентов в двухшнековом лабораторном смесителе с объемом камеры 25 см³

(ФИЦ ХФ РАН) при температуре 170 °С и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 5 мин.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные (ИК) спектры образцов были получены методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в ИК-области с преобразованием Фурье с использованием ИК-Фурье-спектрометра Bruker Tensor 27 на приставке НПВО ATR PIKE Miracles™ (PIKE Technologies, Мэдисон, Висконсин, США), оснащенной кристаллом германия (Ge). ИК-спектры записывали в диапазоне 4000–700 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и усреднением по 32-м последовательным сканированиям.

2.2.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

С помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-204 F1 фирмы NETZSCH (Германия) были определены температуры стеклования T_c (°С), температуры холодной кристаллизации (кристаллизации в расплаве) $T_{хк}$ (°С), температуры плавления $T_{пл}$ (°С), а также энтальпии холодной кристаллизации $\Delta H_{хк}$ (Дж/г) и плавления $\Delta H_{пл}$ (Дж/г) ПЛ и его композиций с МКЦ.

Измерение проводилось в инертной атмосфере аргона в двухциклическом динамическом режиме в диапазоне температур 25–200 °С со скоростью 10 °С/мин:

$$\overset{\text{нагревание}}{25 - 200^\circ \text{C}} \rightarrow \overset{\text{охлаждение}}{200 - 25^\circ \text{C}} \rightarrow \overset{\text{нагревание}}{25 - 200^\circ \text{C}} \rightarrow \overset{\text{охлаждение}}{200 - 25^\circ \text{C}} .$$

Навеска образцов составляла $(3 \pm 0,1)$ мг.

Удельный тепловой поток от пика плавления (мВт/мг) корректировали на массу полимера в композиции. Степень кристалличности исследованных образцов, χ , %, вычисляли по формуле (1):

$$\chi = \frac{|\Delta H_{пл} + \Delta H_{хк}|}{\Delta H_{пл}^{100}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – величина энтальпии плавления полимера, $\Delta H_{\text{хк}}$ – величина энтальпии холодной кристаллизации полимера, $\Delta H_{\text{пл}}^{100}$ – теоретическая величина энтальпии плавления 100 %-го кристаллического полимера (энтальпия плавления кристаллической фазы поли-(L-лактида) $\Delta H_{\text{пл}}^{100} = 93,7$ Дж/г [254]).

2.2.3. Термогравиметрический анализ

ТГА исходных материалов и их композиций проводился на термоаналитических весах TG 209 F1 Iris фирмы NETZSCH (Германия) в инертной среде аргона и на воздухе при нагревании от 20 до 800 °C со скоростями 5, 10 и 20 °C/мин. Навеска образцов составляла $(3 \pm 0,1)$ мг.

С помощью ТГА были определены температуры начала разложения $T_{\text{н.р.}}$ (°C) исходных материалов и их композиций и температуры, при которых достигались максимальные скорости разложения $T_{\text{м.с.р.}}$ (°C) образцов на различных стадиях их деструкции.

2.2.4. Кинетический анализ термической деструкции полимеров

Кинетический анализ термической деструкции образцов осуществлялся с помощью программного обеспечения Thermokinetics NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия) с использованием двух подходов к кинетическому анализу термоаналитических измерений химических процессов:

– модель-независимого, позволяющего найти энергию активации E_a исключительно для процессов, которые не содержат параллельных или конкурирующих стадий. Однако данный подход не дает информацию о количестве стадий, их вкладе в полный эффект процесса и о порядке реакции каждой стадии;

– модельного, основанного на предположении о кинетической модели процесса, содержащей до шести стадий, которые могут быть соединены в комбинацию независимых, параллельных, конкурирующих или последовательных реакций. В модельном анализе используется мощный математический аппарат для решения систем дифференциальных уравнений и выполняется статистическое

сравнение протестированных моделей. Поэтому модельный подход позволяет получить те сведения, которые не может предоставить модель-независимый подход.

Обработка термоаналитических данных производилась по методу многовариантной нелинейной регрессии, который не имеет ограничений по отношению к сложности модели. Учитывалось значительное число исходных реакционных моделей, представленных в Таблице 1.

Таблица 1 – Типы реакций и соответствующие им уравнения реакций $dc/dt = -A \exp(-E_a/RT) f(c_0, c_f)$, где c_0 – исходная концентрация реагента, c_f – концентрация конечного продукта [255]

№ п/п	Обозначение	$f(c_0, c_f)$	Реакционная модель
1	2	3	4
1.	F ₁	c_0	Реакция первого порядка
2.	F ₂	c_0^2	Реакция второго порядка
3.	F _n	c_0^n	Реакция n-го порядка
4.	R ₂	$2c_0^{1/2}$	Двумерная реакция на границе раздела фаз
5.	R ₃	$3c_0^{2/3}$	Трехмерная реакция на границе раздела фаз
6.	D ₁	$0,5/(1-c_0)$	Одномерная диффузия
7.	D ₂	$-1/\ln(c_0)$	Двумерная диффузия
8.	D ₃	$1,5c_0^{1/3}(c_0^{-1/3}-1)$	Трехмерная диффузия (тип Яндера)
9.	D ₄	$1,5/(c_0^{-1/3}-1)$	Трехмерная диффузия (тип Гинстлинга-Бронштейна)
10.	D _{1F}	–	Одномерная диффузия (закон Фика)
11.	D _{3F}	–	Трехмерная диффузия (закон Фика)
12.	B ₁	$c_0 \cdot c_f$	Реакция автокатализа, описываемая простым уравнением Праута-Томкинса
13.	B _{na}	$c_0^n \cdot c_f^a$	Реакция автокатализа степени a с реакцией n-го порядка, описываемая уравнением Праута-Томкинса
14.	C _{1-X}	$c_0 \cdot (1 + K_{cat} \cdot X)$	Реакция первого порядка с автокатализом по реагенту X – продукту сложной модели, часто $X = c_f$, K_{cat} – константа скорости автокатализа (реакция автокатализа первого порядка)
15.	C _{n-X}	$c_0^n \cdot (1 + K_{cat} \cdot X)$	Реакция n-го порядка с автокатализом по реагенту X, K_{cat} – константа скорости автокатализа (реакция автокатализа n-го порядка)
16.	A ₂	$2 \cdot c_0 \cdot (-\ln(c_0))^{1/2}$	Двумерная нуклеация согласно уравнению Авраими-Ерофеева

1	2	3	4
17.	A_3	$3 \cdot c_0 \cdot (-\ln(c_0))^{2/3}$	Трехмерная нуклеация согласно уравнению Авраами-Ерофеева
18.	A_n	$n \cdot c_0 \cdot (-\ln(c_0))^{(n-1)/n}$	n-мерная нуклеация согласно уравнению Авраами-Ерофеева

Алгоритм программного обеспечения Thermokinetics NETZSCH-Gerätebau GmbH основан на вычислении значений регрессии по матричному методу Рунге-Кутты пятой степени с помощью встроенной формулы Дормана-Принса для автоматической оптимизации количества значащих цифр [255–257]. Для минимизации отклонений и суммы квадратов отклонений использована улучшенная версия гибридной процедуры, описанная в работе [258]. В итоге особые численные задачи кинетического анализа являются результатом чрезвычайно высокой корреляции кинетических параметров, особенно между параметрами предэкспоненциального множителя A и энергии активации E_a [256].

ТГА деструкции исходных материалов и их композиций проводился в динамических условиях при скоростях нагревания 5, 10 и 20 °С/мин в среде аргона. На предварительном этапе анализа была использована модель-независимая оценка энергии активации для выбора начальных условий и ориентировочной оценки модели процесса по методу Фридмана [259].

2.2.5. Пиролиз

Пиролиз образцов проводился в проточной пиролитической ячейке с зоной нагревания 50 мм. Трубку диаметром 3 мм с исследуемым образцом помещали в ячейку, предварительно нагретую до (400 ± 2) °С (для ПЛ и композиций ПЛ/МКЦ) и до (500 ± 2) °С (для ПЛ, ПЭВП и композиций ПЭВП/МКЦ). В течение 15 минут осуществляли продув аргона через трубку со скоростью 15 мл/мин, при этом смена газа в зоне нагревания составляла до 40 объемов в минуту. Продукты пиролиза ПЛ и композиций ПЛ/МКЦ конденсировали в охлажденном до 4 °С дихлорметане объемом 0,6 мл, а продукты пиролиза ПЭВП и композиций ПЭВП/МКЦ – в охлажденном до 4 °С н-гексане объемом 1,5 мл.

2.2.6. Хромато-масс-спектрометрический анализ

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) образцов проводилась на комплексе приборов, включающем газовый хроматограф Trace-1310, масс-спектрометрический детектор ISQ фирмы Thermo Fisher Scientific (США) и систему обработки данных на базе персонального компьютера. Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке TR-5MS длиной 15 м и внутренним диаметром 0,32 мм с неподвижной фазой 95%-диметил-5%-дифенилполисилоксан, толщина пленки 0,25 мкм.

ХМС ПЛ и композиций ПЛ/МКЦ проводился в следующем режиме. При начальной температуре колонки 40 °С дихлорметановые растворы продуктов пиролиза образцов термостатировали в течение 3 мин, затем нагревали до 120 °С со скоростью 7 °С/мин, далее со скоростью 15 °С/мин повышали температуру до 300 °С и термостатировали в течение 1 мин. Температура интерфейса составляла 250 °С, температура инжектора – 250 °С. Газ-носитель – гелий – подавался со скоростью 1,1 мл/мин. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл, использовался режим с делением потока 1:40. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ, диапазон сканирования 35-600 а.е.м. Скорость сканирования 0,3 скана/с.

ХМС ПЭВП и композиций ПЭВП/МКЦ осуществлялся в следующем режиме. При начальной температуре колонки 40 °С гексановые растворы продуктов пиролиза образцов термостатировали в течение 2 минут, затем нагревали до 290 °С со скоростью 15 °С/мин и термостатировали 5 мин. Температура интерфейса составляла 250 °С, температура инжектора – 250 °С. Объем вводимой пробы составлял 1 мкл, использовался режим с делением потока 1:40. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ, диапазон сканирования 45–600 а.е.м. Скорость сканирования 0,3 скана/с.

Идентификация и интерпретация компонентов смеси проводилась путем сравнения масс-спектров полученных хроматографических пиков с масс-

спектрами электронной базы NIST 2011, масс-спектрами стандартных соединений и с учетом особенностей ионизации электронным ударом.

Для каждого идентифицированного соединения была определена относительная площадь пика ($ОПП_i$) в соответствии с формулой (2):

$$ОПП_i = \frac{ПП_i}{\sum ПП_i} \cdot 100, \quad (2)$$

где $ПП_i$ – площадь i -го пика индивидуального продукта, $\sum ПП_i$ – сумма площадей пиков всех продуктов.

Относительная площадь пиков фракции f углеводородов ($ОПП_f$) является суммой $ОПП_i$ соответствующей фракции.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование полилактида и его композиций

3.1.1. Инфракрасная спектроскопия полилактида и его композиций

На Рисунке 11 показаны ИК-спектры ПЛ, ПЛ/МКЦ5, ПЛ/МКЦ10 и МКЦ. В Таблице 2 представлена информация об основных характерных пиках исследованных образцов.

Таблица 2 – Идентификация характерных пиков ИК-спектров ПЛ и его композиций с МКЦ

Колебания	Положение пика, см ⁻¹		
	ПЛ	ПЛ/МКЦ5	ПЛ/МКЦ10
Маятниковые колебания CH ₂	756	756	756
Преимущественно C–C валентные колебания	870	866	865
Валентные колебания C–O–C	1046	1047	1047
Симметричные и асимметричные валентные колебания C–O–C	1090	1089	1089
	1132	1130	1130
C–O валентные колебания в C–O–C	1185	1185	1184
	1265	1265	1265
Симметричные деформационные колебания CH ₃ -групп	1382	1382	1382
Асимметричные деформационные колебания CH ₃ -групп	1454	1453	1453
C=O валентные колебания	1756	1754	1754
Валентные симметричные колебания в группе CH ₃	2952	2950	2949

Примечание: идентификация характерных ИК-пиков исследованных образцов проводилась посредством сравнения экспериментальных значений со значениями, представленными в литературных источниках [260–263].

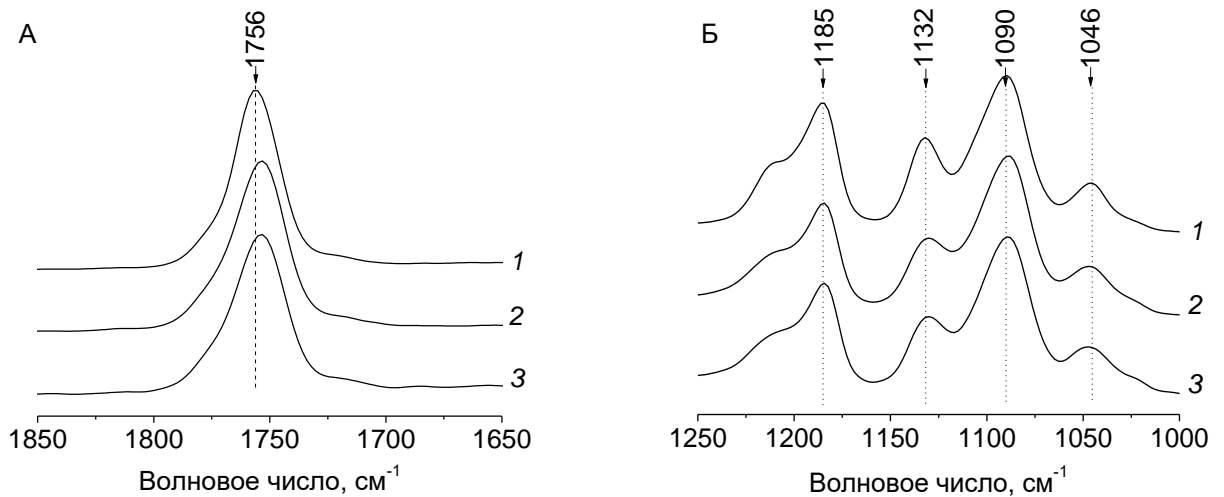
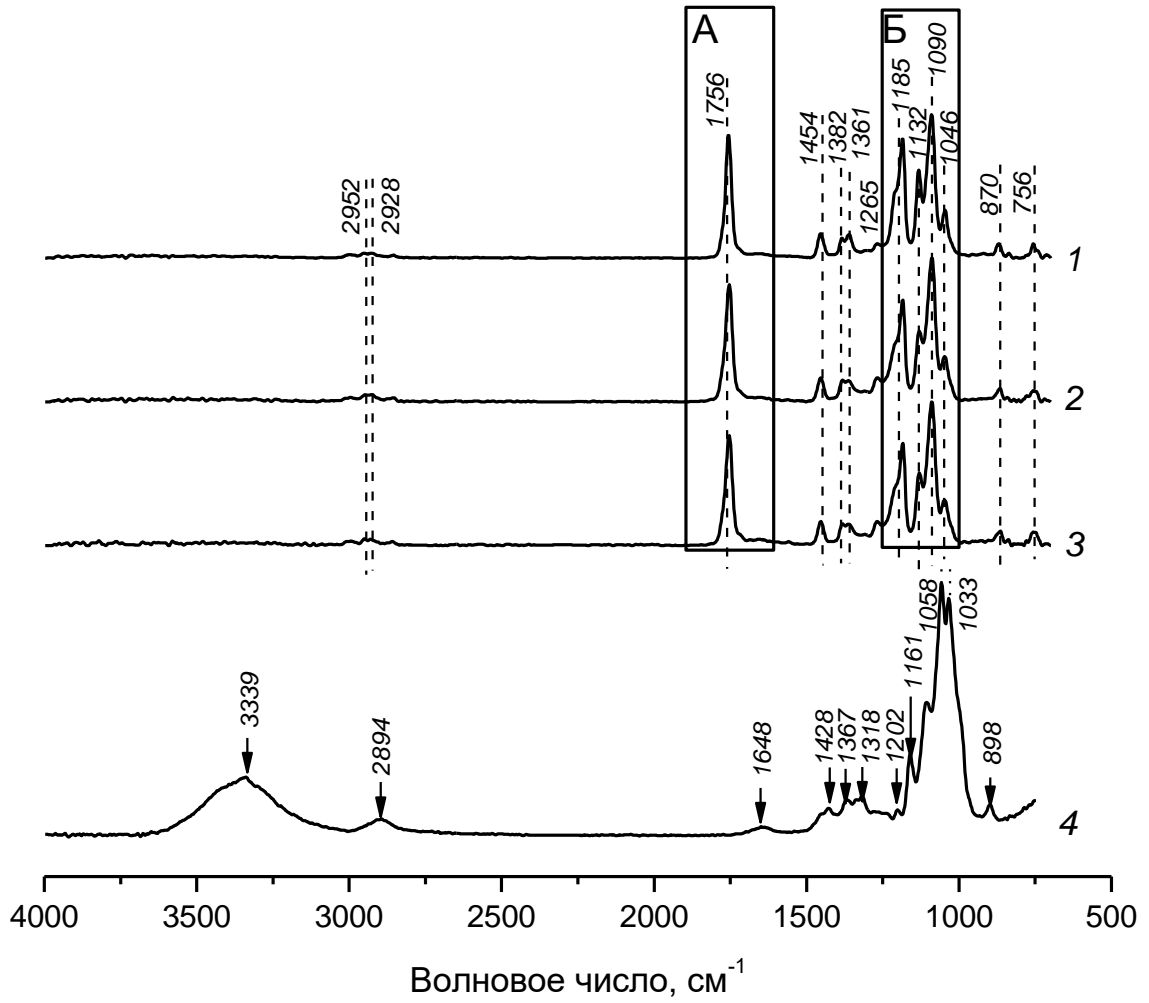


Рисунок 11 – ИК-спектры ПЛ (1), ПЛ/МКЦ5 (2), ПЛ/МКЦ10 (3) и МКЦ (4) в диапазоне волновых чисел 4000–500 cm^{-1} , где А – ИК-спектры образцов №№ 1–3 в диапазоне волновых чисел 1850–1650 cm^{-1} и Б – ИК-спектры образцов №№ 1–3 в диапазоне волновых чисел 1250–1000 cm^{-1}

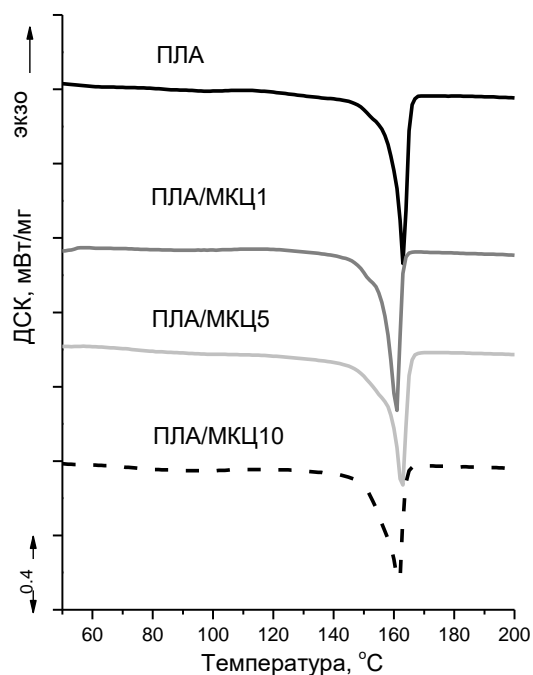
На ИК-спектрах композиций ПЛ/МКЦ (№ 2 и № 3 на Рисунке 11) не было обнаружено новых пиков по сравнению с ИК-спектром исходного ПЛ (№ 1 на Рисунке 11), что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между данными компонентами. Однако известно, что образование водородных связей между полимерами может сопровождаться смещением и/или расширением ИК-пиков [264]. Так в работах [262; 263] сообщалось, что взаимодействие между гидроксильными группами целлюлозы и карбонильными группами основной цепи ПЛ сопровождается уширением и смещением пика C=O. На Рисунке 11(A) заметно небольшое уширение и смещение пика C=O с 1756 см^{-1} до 1754 см^{-1} на ИК-спектрах композиций ПЛ/МКЦ5 и ПЛ/МКЦ10 по сравнению с ИК-спектром ПЛ (Таблица 2), что указывает на образование слабых водородных связей между карбонильными группами ПЛ и гидроксильными группами МКЦ.

3.1.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия полилактида и его композиций

Тепловые эффекты стеклования, кристаллизации и плавления ПЛ и его композиций с МКЦ были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Типичные ДСК-кривые, полученные для ПЛ и его композиций с МКЦ при первом и повторном плавлении (первый цикл, нагревание и второй цикл, нагревание-отжиг) представлены на Рисунке 12.

а



б

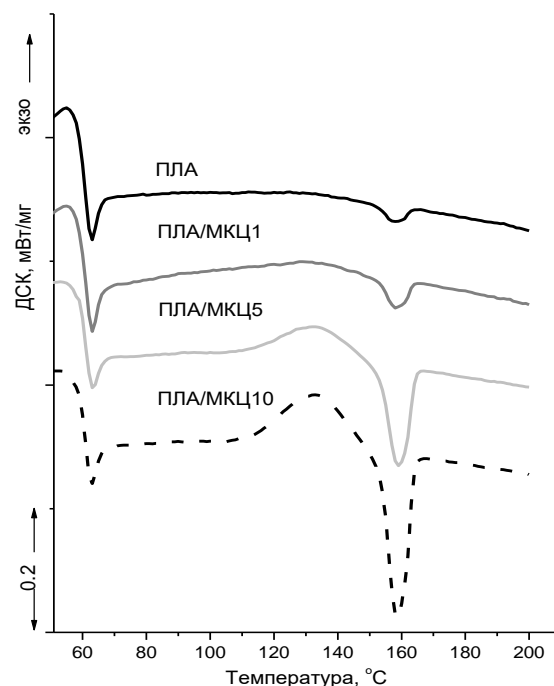


Рисунок 12 – Кривые зависимости теплового потока (ДСК) от температуры, полученные при первом плавлении (первый цикл, отжиг) (а) и при повторном плавлении (второй цикл, нагревание) (б) для ПЛ и композиций ПЛ/МКЦ [265]

Количественные характеристики теплофизических параметров ПЛ и композиций ПЛ/МКЦ1, ПЛ/МКЦ5, ПЛ/МКЦ10 представлены в Таблице 3.

Таблица 3 – Результаты измерений методом ДСК ПЛ и его композиций с МКЦ [265]

Образец	Нагревание	$T_c, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0,1 ^\circ\text{C}$)	$T_p, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0,1 ^\circ\text{C}$)	$T_{\text{жк}}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0,1 ^\circ\text{C}$)	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0,1 ^\circ\text{C}$)	$\Delta H_{\text{жк}},$ Дж/г ($\pm 0,2$ Дж/г)	$\Delta H_{\text{пл}},$ Дж/г ($\pm 0,2$ Дж/г)	$\chi, \%$ ($\pm 0,2$ %)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПЛ	1-е	56,6	–	114,0	163,2	2,0	-30,8	30,8
	2-е	61,3	62,7	–	158,0	–	-0,6	0,65
ПЛ/МКЦ1	1-е	42,5	–	–	160,8	–	-31,7	33,8
	2-е	61,1	63,4	–	158	–	-1,1	1,2
ПЛ/МКЦ5	1-е	–	–	–	162,6	–	-31,2	35,2
	2-е	61,1	63,3	131,8	159,0	0,4	-3,5	3,4
ПЛ/МКЦ10	1-е	–	–	–	161,5	–	-31,9	34,3
	2-е	61,1	62,9	133,5	158,8	1,7	-5,9	4,4

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Примечания 1 T_c – температура стеклования; 2 T_p – температура релаксации; 3 $T_{хк}$ – температура холодной кристаллизации (кристаллизации в расплаве); 4 $T_{пл}$ – температура плавления; 5 $\Delta H_{хк}$ – энтальпия холодной кристаллизации; 6 $\Delta H_{пл}$ – энтальпия плавления; 7 χ – степень кристалличности (формула, использованная для ее расчета, представлена в Подразделе 2.2.1).								

На основе данных Таблицы 3 были построены концентрационные зависимости степени кристалличности композиций ПЛ/МКЦ в двухциклическом динамическом режиме нагревания и охлаждения в диапазоне 25–200 °С, представленные на Рисунке 13.

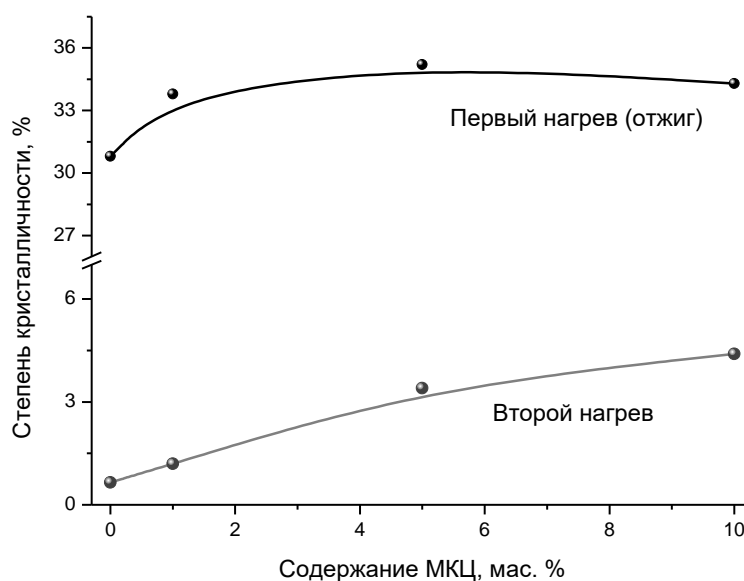


Рисунок 13 – Концентрационные зависимости степени кристалличности χ , % композиций ПЛ/МКЦ в двухциклическом динамическом режиме нагревания и охлаждения в диапазоне 25–200 °С [265]

Из данных, представленных на Рисунке 13, можно сделать следующие выводы [265]:

– в условиях первого нагревания пленок ПЛ/МКЦ концентрационная зависимость степени кристалличности композиций ПЛ/МКЦ носила экстремальный характер. При этом композиция ПЛ/МКЦ5 обладала наивысшей степенью кристалличности χ , равной 35,2 %;

– в условиях второго нагревания наблюдался рост значений χ , % при увеличении содержания МКЦ в композиции, что связано с нуклеирующим эффектом частиц МКЦ. При этом заниженные значения $T_{пл}$ и малые величины χ , % свидетельствуют в пользу преимущественного образования в исходных пленках композиций ПЛ/МКЦ несовершенных кристаллитов ПЛ (Таблица 3);

– можно допустить, что в кристаллизации способны участвовать не только цепи поли-L-лактида, но и те фрагменты поли-L,D-лактидных цепей, которые обладают меньшей степенью стереорегулярности. При этом в условиях ДСК-испытаний при повторном нагревании (после первичного отжига при 200 °С) наблюдалось резкое падение кристалличности образцов, что свидетельствует в пользу перехода L- в D- (аморфные) полилактидные цепи.

3.1.3. Термогравиметрический анализ полилактида и его композиций

Термическая деструкция ПЛ и его композиций с МКЦ была изучена с помощью метода ТГА. На Рисунке 14 показаны ТГ- и ДТГ-кривые потери массы ПЛ, МКЦ и композиций ПЛ/МКЦ1, ПЛ/МКЦ5, ПЛ/МКЦ10 в среде аргона в температурном интервале 100–700 °С при номинальной линейной скорости нагревания 20 °С/мин. Результаты обработки экспериментальных данных ТГА представлены в Таблице 4.

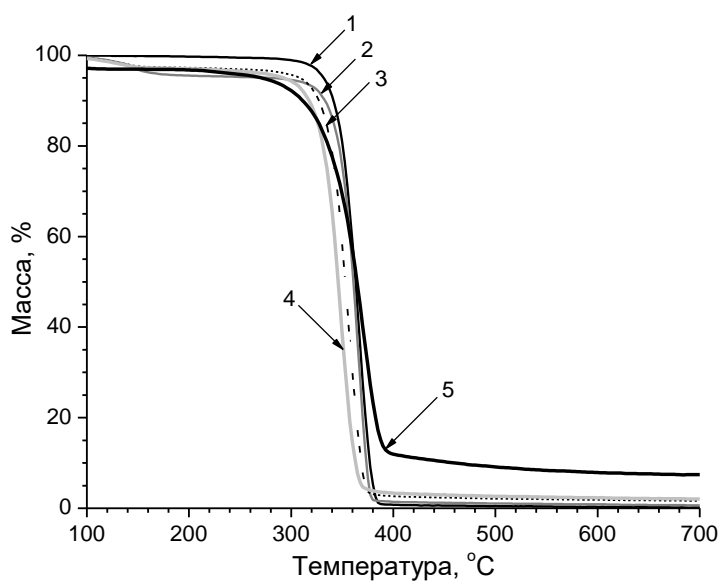
Таблица 4 – Основные характеристики МКЦ, ПЛ и его композиций с МКЦ, полученные методом ТГА в среде аргона при скорости нагревания 20 °С/мин [266]

Образец	$T_{н.р.}^{(1)}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 1 ^\circ\text{C}$)	$T_{м.с.р.}^{(2)}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0,2 ^\circ\text{C}$)
1	2	3
ПЛ	330	367
ПЛ/МКЦ1	330	367
ПЛ/МКЦ5	319	356
ПЛ/МКЦ10	313	347
МКЦ	285	370
Примечания 1 $T_{н.р.}$ – температура начала разложения;		

1	2	3
2 $T_{м.с.р.}$ – температура точки перегиба, соответствующая максимальной скорости термического разложения.		

Данные Таблицы 4 свидетельствуют о том, что введение МКЦ в ПЛ матрицу снижает термическую стабильность ПЛ: $T_{н.р.}$ уменьшается на 17 °С и $T_{м.с.р.}$ понижается на 20 °С в присутствии 10 масс. % МКЦ.

а



б

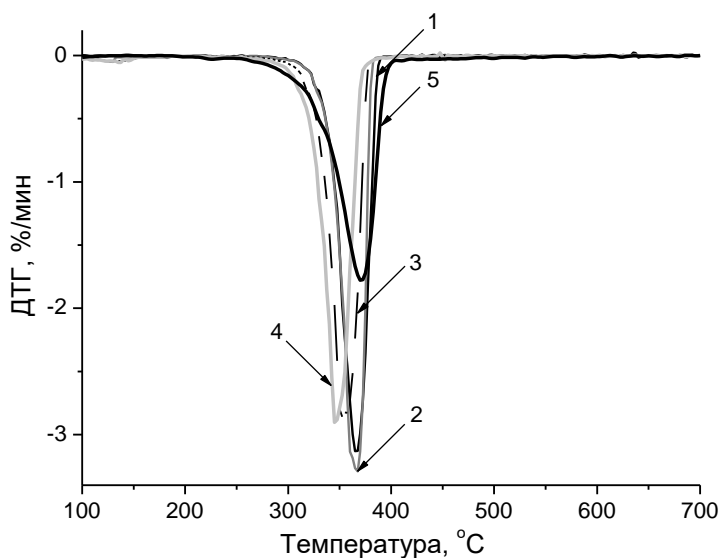


Рисунок 14 – ТГ-кривые (а) и ДТГ-кривые (б) образцов ПЛ (1), ПЛ/МКЦ1 (2), ПЛ/МКЦ5 (3), ПЛ/МКЦ10 (4), МКЦ (5) в инертной среде аргона при скорости нагрева 20 °С/мин [266]

Динамику изменения характеристических температур ТГА ($T_{н.р.}$ и $T_{м.с.р.}$) ПЛ с ростом содержания МКЦ можно наблюдать на Рисунке 15.

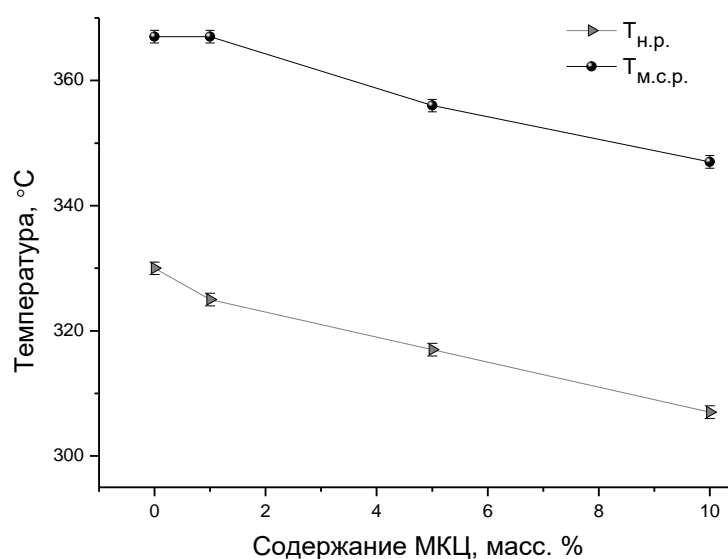
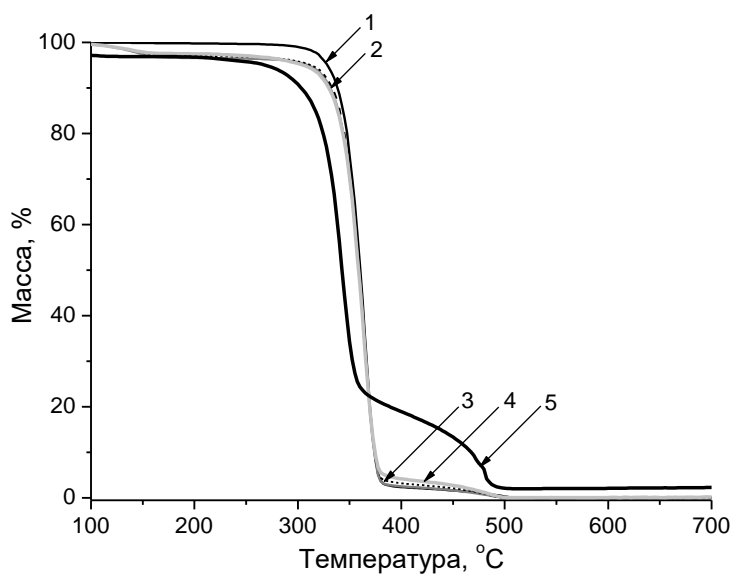


Рисунок 15 – Зависимость $T_{н.р.}$ и $T_{м.с.р.}$ ПЛ от содержания МКЦ в инертной среде аргона при скорости нагревания $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

При аналогичных температурных условиях и режиме нагревания были проведены исследования термоокислительной деструкции ПЛ и его композиций с МКЦ. На Рисунке 16 представлены ТГ- и ДТГ-кривые потери массы ПЛ, МКЦ и композиций ПЛ/МКЦ1, ПЛ/МКЦ5, ПЛ/МКЦ10 в среде воздуха.

а



6

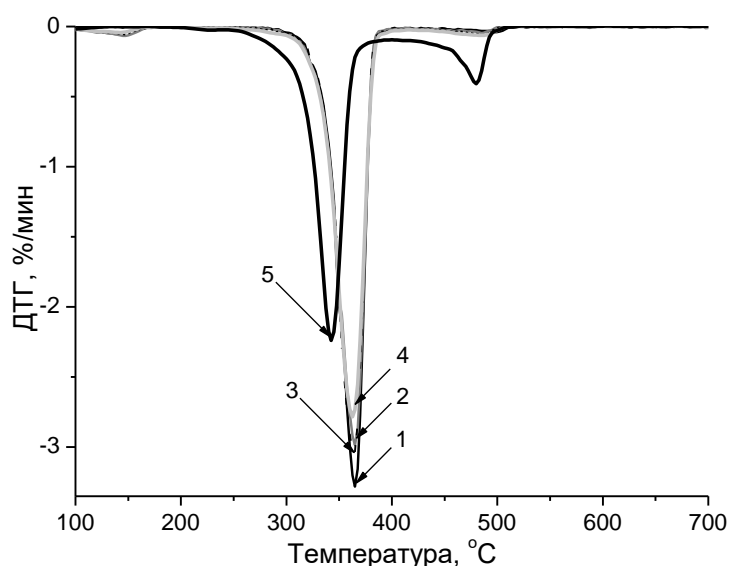


Рисунок 16 – ТГ-кривые образцов (а) и ДТГ-кривые (б) образцов ПЛ (1), ПЛ/МКЦ1 (2), ПЛ/МКЦ5 (3), ПЛ/МКЦ10 (4), МКЦ (5) в среде воздуха при скорости нагревания 20 °С/мин

Результаты обработки экспериментальных данных ТГА исследованных образцов в среде воздуха представлены в Таблице 5.

Таблица 5 – Основные характеристики МКЦ, ПЛ и его композиций с МКЦ, полученные методом ТГА в среде воздуха при скорости нагревания 20 °С/мин

Образец	$T_{н.р.}^{(1)}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 1 ^\circ\text{C}$)	$T_{м.с.р.}^{(2)}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0,2 ^\circ\text{C}$)
1	2	3
ПЛ	328	363/497
ПЛ/МКЦ1	326	363/484
ПЛ/МКЦ5	326	362/484
ПЛ/МКЦ10	325	362/484
МКЦ	278	344/482

Примечания
 1 $T_{н.р.}$ – температура начала разложения;
 2 $T_{м.с.р.}$ – температура точки перегиба, соответствующая максимальной скорости стадии термоокислительной деструкции (значения указаны для первой/второй стадий термоокислительной деструкции исследованных образцов соответственно);
 3 ПЛ/МКЦ1, ПЛ/МКЦ5, ПЛ/МКЦ10 – композиции ПЛ, содержащего 1, 5 и 10 масс. % МКЦ.

Включение МКЦ в ПЛ матрицу в атмосфере воздуха несколько снижает термическую стабильность ПЛ: $T_{н.р.}$ уменьшается на 2–3 °С и $T_{м.с.р.}$, соответствующая второй стадии термоокислительной деструкции, понижается на 13 °С при содержании 1–10 масс. % МКЦ по сравнению с исходным ПЛ (Рисунок 16, Таблица 5).

3.1.4. Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия полилактида и его композиций

На Рисунке 17 представлены хроматограммы дихлорметановых растворов летучих продуктов пиролиза ПЛ и его композиций с МКЦ при 400 °С в среде аргона.

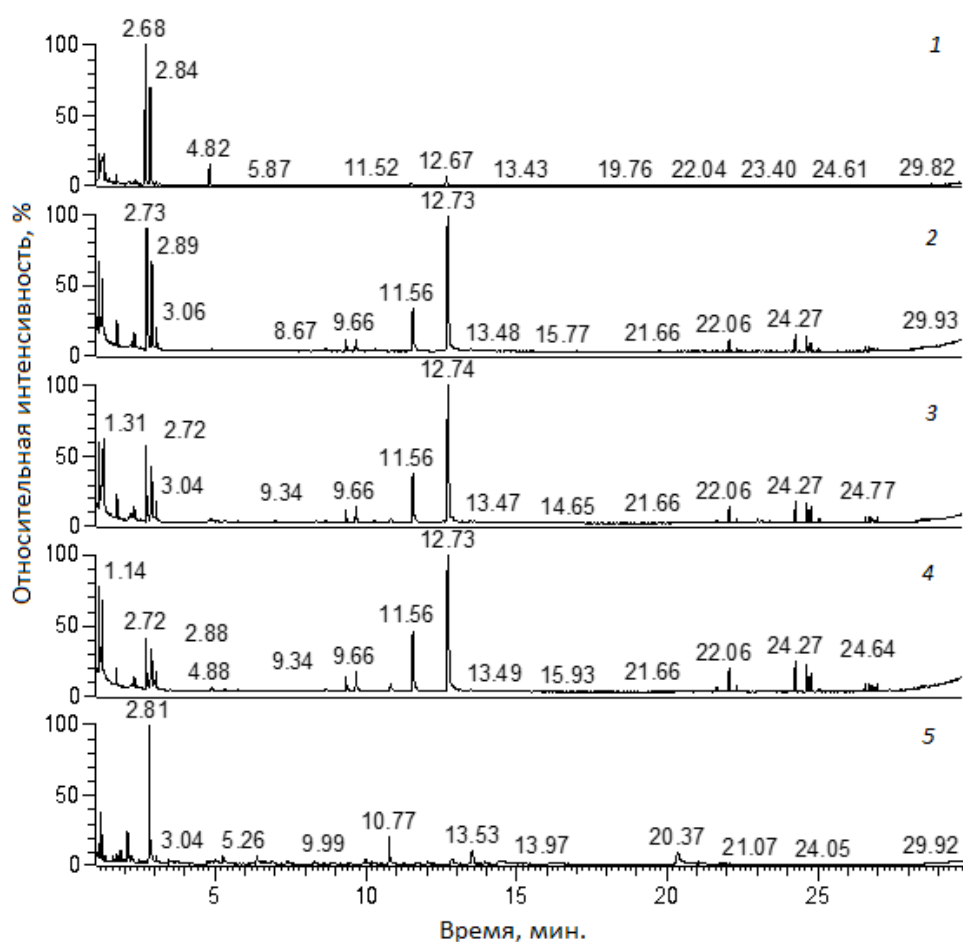


Рисунок 17 – Хроматограммы дихлорметановых растворов летучих продуктов пиролиза ПЛ (1), композиций ПЛ/МКЦ1 (2), ПЛ/МКЦ5 (3), ПЛ/МКЦ10 (4) и МКЦ (5) при 400 °С в инертной среде аргона [265]

Состав летучих продуктов пиролиза ПЛ и его композиций с МКЦ при 400 °С в инертной среде аргона представлен в Таблице 6.

Таблица 6 – Относительная концентрация летучих продуктов пиролиза ПЛ и его композиций с МКЦ при 400 °С в инертной среде аргона, масс. % [265]

Продукты пиролиза	Образец			
	ПЛ	ПЛ/МКЦ1	ПЛ/МКЦ5	ПЛ/МКЦ10
1	2	3	4	5
2,3-пентенон	8,19 ± 0,39	10,94 ± 0,83	10,49 ± 0,56	13,11 ± 0,89
Акриловая кислота	8,35 ± 0,25	8,91 ± 0,66	11,26 ± 0,81	11,45 ± 0,34
Винилуксусная кислота	1,36 ± 0,11	0,56 ± 0,02	1,08 ± 0,09	0,25 ± 0,01
Цис-1,3-диметилдиоксалан-4-он	45,01 ± 1,45	18,29 ± 0,61	11,96 ± 0,68	7,87 ± 0,31
Транс-1,3-диметилдиоксалан-4-он	31,77 ± 1,09	13,26 ± 0,63	8,57 ± 0,58	6,00 ± 0,21
Мезолактид	0,78 ± 0,06	6,35 ± 0,29	7,77 ± 0,67	9,31 ± 0,32
Лактид	2,61 ± 0,26	20,38 ± 0,58	21,35 ± 0,57	20,56 ± 0,81
Сумма тримеров	0,42 ± 0,02	2,91 ± 0,15	3,89 ± 0,24	5,25 ± 0,34
Сумма тетрамеров	0,49 ± 0,02	6,44 ± 0,39	8,97 ± 0,53	11,72 ± 0,34
Сумма пентамеров	0,00 ± 0,00	2,60 ± 0,11	3,80 ± 0,27	4,36 ± 0,19
Неидентифицированные соединения	1,02 ± 0,04	9,36 ± 0,27	10,88 ± 0,42	10,12 ± 0,17
Примечание – ПЛ/МКЦ1, ПЛ/МКЦ5, ПЛ/МКЦ10 – композиции ПЛ, содержащего 1, 5 и 10 масс. % МКЦ.				

В Таблице 7 и на Рисунке 18 представлены данные, отражающие распределение основных продуктов пиролиза ПЛ и его композиций с МКЦ по молекулярному весу.

Таблица 7 – Распределение основных продуктов пиролиза ПЛ и его композиций с МКЦ по молекулярному весу при 400 °С в инертной среде аргона

Композиция	Содержание компонентов в пробе, масс. %	
	Диметилдиоксаланоны	Лактиды и их олигомеры
1	2	3
ПЛ	76,78 ± 0,36	4,30 ± 0,37
ПЛ/МКЦ1	31,55 ± 0,03	38,68 ± 0,45
ПЛ/МКЦ5	20,53 ± 0,10	45,78 ± 0,67
ПЛ/МКЦ10	13,87 ± 0,10	51,20 ± 1,26
Примечание – ПЛ/МКЦ1, ПЛ/МКЦ5, ПЛ/МКЦ10 – композиции ПЛ, содержащего 1, 5 и 10 масс. % МКЦ.		

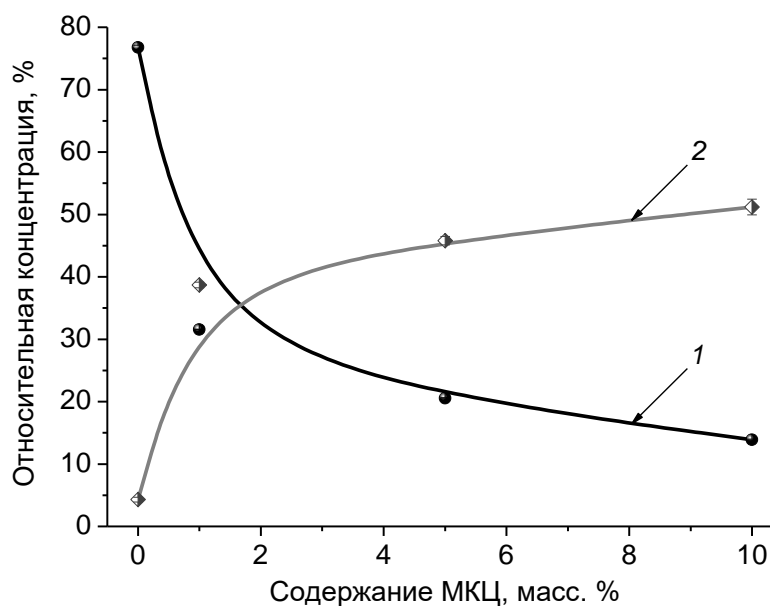


Рисунок 18 – Состав первичных продуктов пиролиза ПЛ в зависимости от содержания МКЦ при 400 °С в среде аргона: диметилдиоксаланоны (1); лактиды и их олигомеры (три-, тетра- и пентамеры) (2)

Согласно данным, представленным в Таблице 7 и на Рисунке 18, при введении МКЦ в ПЛ матрицу содержание диметилдиоксаланонов (пятичленных циклических соединений) в составе летучих продуктов пиролиза резко снижается, а содержание лактидов (шестичленных циклических соединений) и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) наоборот возрастает.

Для того чтобы оценить влияние температуры на механизм термического разложения ПЛ, исследован состав летучих продуктов термического разложения ПЛ при 500 °С в инертной среде аргона. Состав основных летучих продуктов пиролиза ПЛ при 400 °С и 500 °С в инертной среде аргона представлен в Таблице 8.

Таблица 8 – Относительная концентрация летучих продуктов пиролиза ПЛ при 400 °С и 500 °С в инертной среде аргона, масс. % [267]

Продукты пиролиза	Температура, °С	
	400	500
1	2	3
Акриловая кислота	8,35 ± 0,25	13,62 ± 0,67
Винилуксусная кислота	1,36 ± 0,11	1,85 ± 0,10

1	2	3
1,3-диметилдиоксалан-4-оны	$76,78 \pm 0,36$	$61,38 \pm 0,68$
Лактиды и их олигомеры (три-, тетра- и пентамеры)	$4,30 \pm 0,37$	$19,57 \pm 0,07$
Неидентифицированные соединения	$1,02 \pm 0,04$	$3,59 \pm 0,04$

Распределение основных продуктов пиролиза ПЛ при 400 °С и 500 °С в инертной среде аргона по молекулярному весу представлено на Рисунке 19.

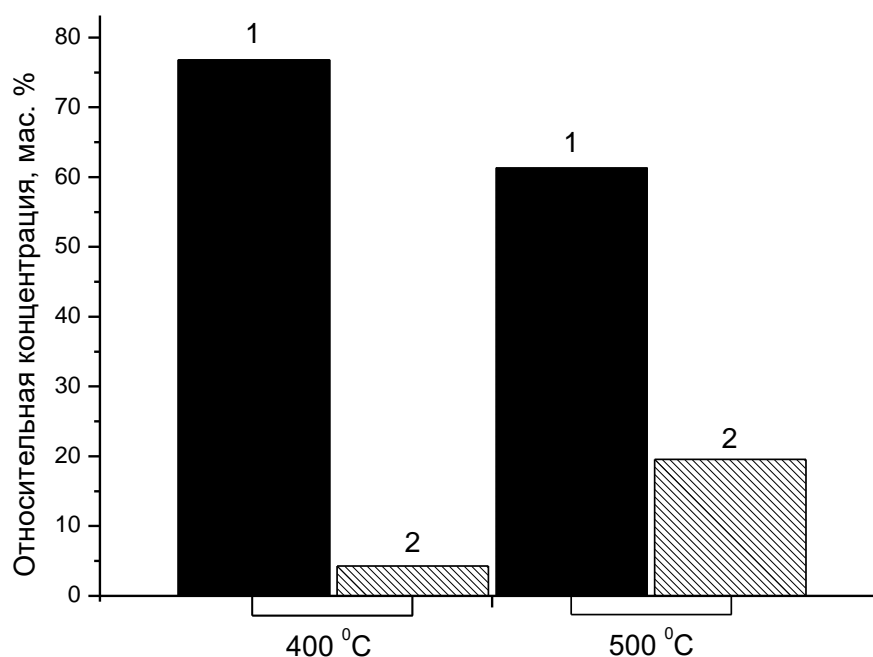


Рисунок 19 – Состав первичных продуктов пиролиза ПЛ при 400 °С и 500 °С в среде аргона: диметилдиоксаланоны (пятичленные циклы) (1); лактиды (шестичленные циклы) и их олигомеры (2) [267]

Проанализировав данные, представленные в Таблице 8 и на Рисунке 19, можно отметить, что при повышении температуры термической деструкции ПЛ с 400 °С до 500 °С содержание диметилдиоксаланонов (пятичленных циклических соединений) в летучих продуктах пиролиза ПЛ снижается с 76,78 до 61,38 масс. %, а содержание лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) наоборот возрастает с 4,30 до 19,57 масс. %.

3.1.5. Модельный кинетический анализ термической деструкции полилактида и его композиций

В основу модельного кинетического анализа термической деструкции ПЛ и ПЛ/МКЦ была положена модель двух конкурирующих параллельно протекающих реакций, сопровождающихся образованием пятичленных циклических диметилдиоксаланонов (Рисунок 20, а) и шестичленных циклических лактидов (Рисунок 20, б).

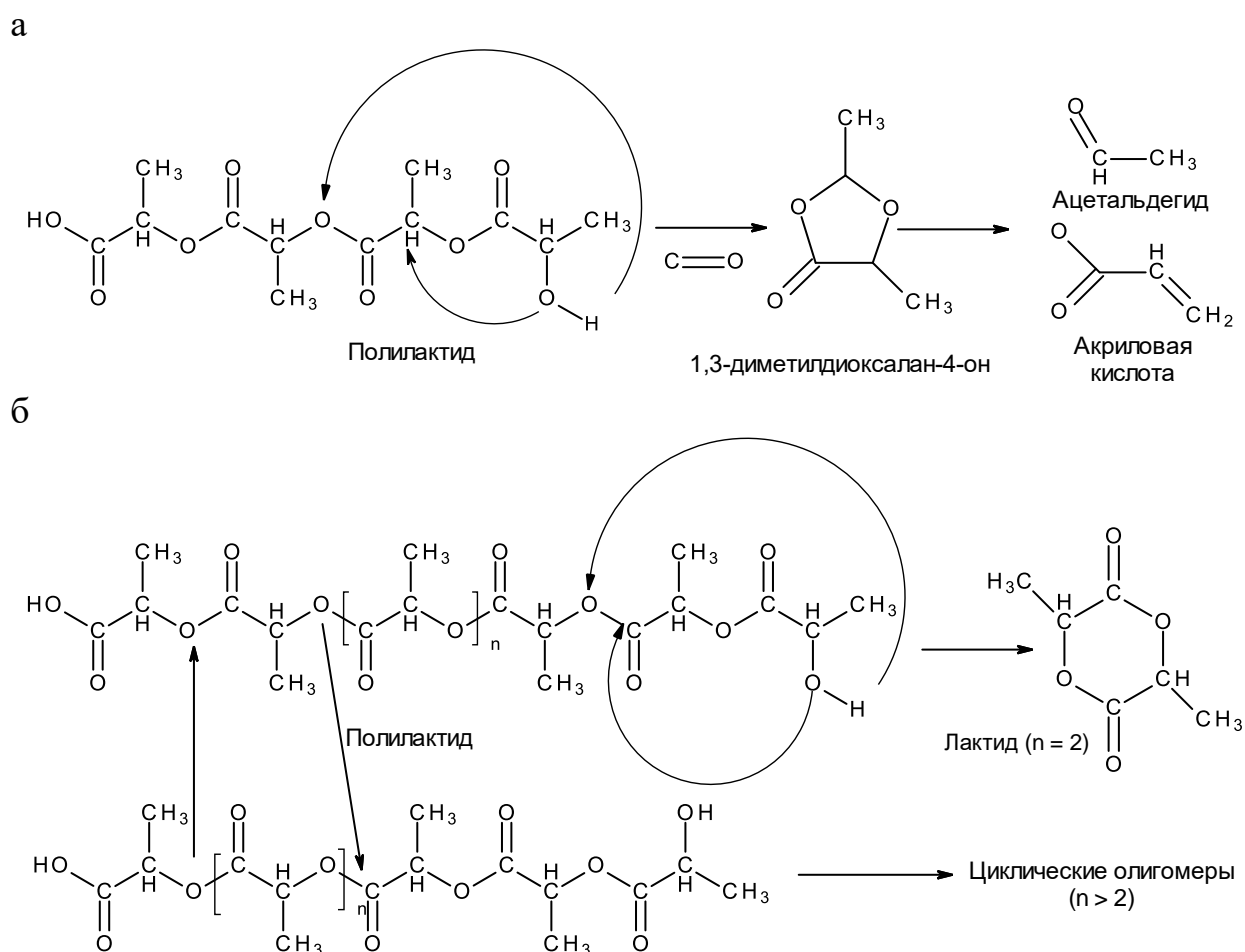


Рисунок 20 – Механизм конкурирующих параллельно протекающих реакций пиролиза ПЛ и ПЛ/МКЦ: а – образование циклических диметилдиоксаланонов и их разложение до ацетальдегида и акриловой кислоты; б – образование циклических лактидов и их олигомеров путем реакций внутри- и межмолекулярной переэтерификации [266–268]

Схема кинетической модели пиролиза ПЛ и композиции ПЛ/МКЦ10 представлена на Рисунке 21.

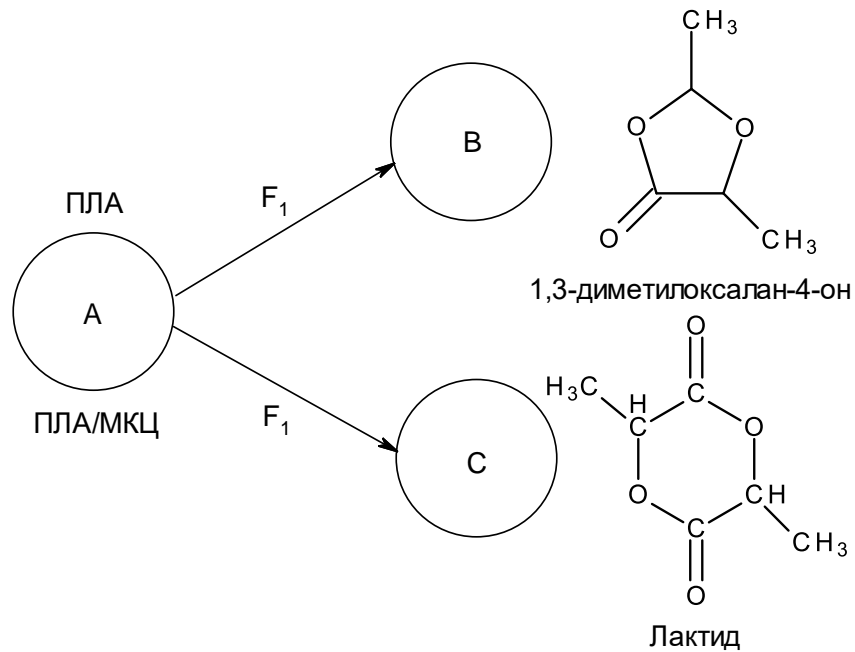
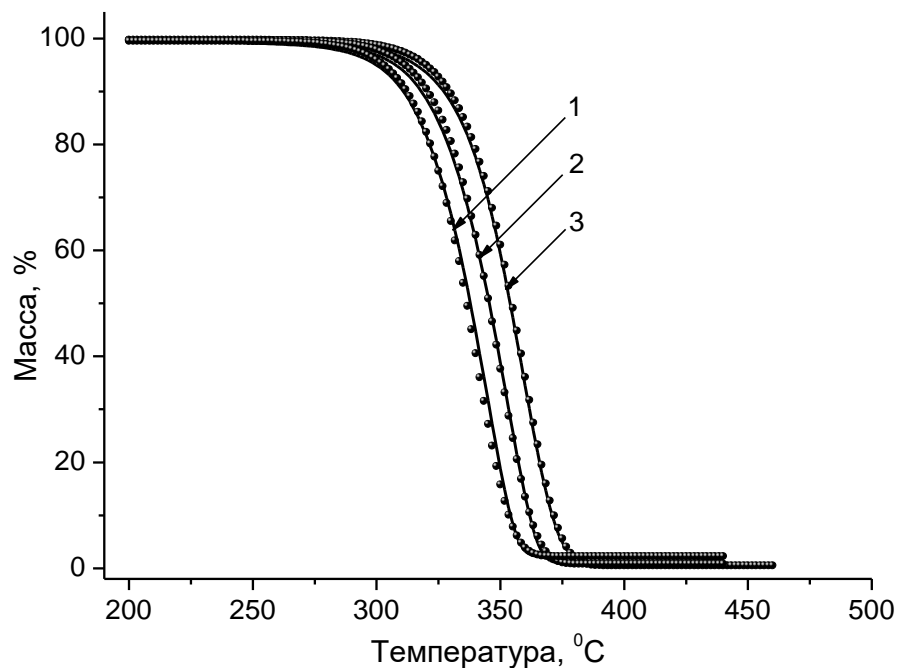


Рисунок 21 – Схема кинетической модели термической деструкции ПЛ и ПЛ/МКЦ, где F_1 – кинетическая модель реакции первого порядка [266]

На Рисунке 22 представлены графические результаты компьютерного моделирования термической деструкции ПЛ и композиции ПЛ/МКЦ10 с использованием нелинейного регрессионного анализа по трем скоростям нагревания β , равным 5, 10 и 20 °С/мин.

а



б

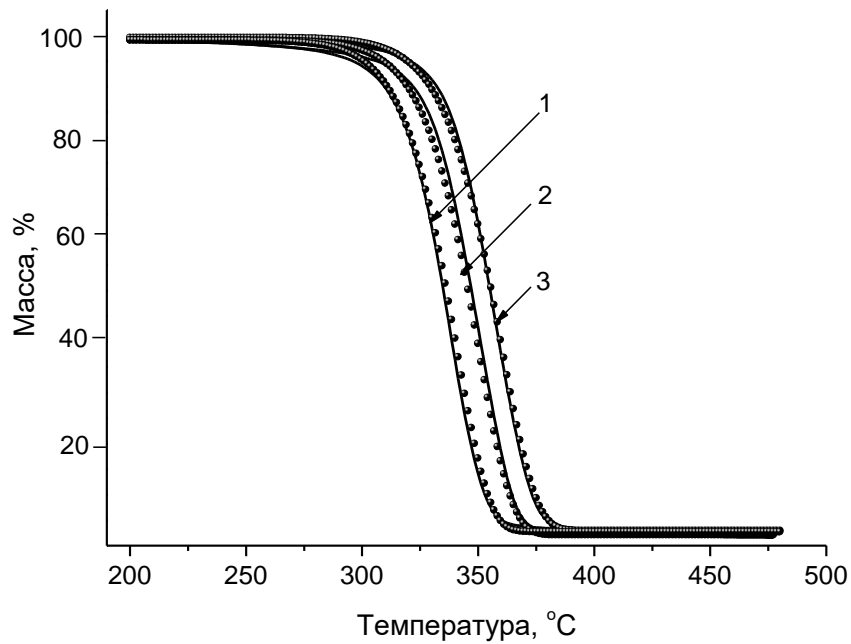
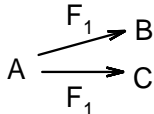


Рисунок 22 – Моделирование термической деструкции ПЛ (а) и композиции ПЛ/МКЦ10 (б) с использованием нелинейного регрессионного анализа по скоростям, равным 5 °С/мин (1), 10 °С/мин (2) и 20 °С/мин (3): точки представляют экспериментальные значения ТГА, а линии – расчетные результаты нелинейной регрессии [266]

Результаты нелинейного регрессионного анализа, с учетом набора реакционных моделей $f(c_o; c_f)$ (Таблица 1, Подраздел 2.2.3) для двухстадийного процесса термической деструкции ПЛ и ПЛ/МКЦ10, позволили рассчитать значения эффективных кинетических параметров, отвечающие наилучшей аппроксимации (высокие значения коэффициентов корреляции) экспериментальных кривых ТГА (Рисунок 22, Таблица 9).

Таблица 9 – Кинетические параметры термодеструкции ПЛ и ПЛ/МКЦ10 в инертной среде аргона [266]

Реакционная модель	Параметр	Значение	Коэффициент корреляции
1	2	3	4
$ \begin{array}{c} \text{ПЛ} \\ \begin{array}{ccc} & \nearrow & \\ \text{A} & \xrightarrow{F_1} & \text{B} \\ & \searrow & \\ & \xrightarrow{F_1} & \text{C} \end{array} \end{array} $	$\log A_1, \text{ c}^{-1}$ $E_{a1}, \text{ кДж/моль}$ n_1 $\log A_2, \text{ c}^{-1}$ $E_{a2}, \text{ кДж/моль}$ n_2	10,9 171,1 1 17,1 227,9 1	0,999854

1	2	3	4
ПЛ/МКЦ10 	$\log A_1, \text{с}^{-1}$ $E_{a1}, \text{кДж/моль}$ n_1 $\log A_2, \text{с}^{-1}$ $E_{a2}, \text{кДж/моль}$ n_2	13,0 188,5 1 17,1 228,4 1	0,999670
Примечания 1 А – ПЛ или ПЛ/МКЦ10 (композиция ПЛ, содержащего 10 масс. % МКЦ); 2 В – пятичленные циклические 1,3-диметилдиоксалан-4-оны; 3 С – шестициленные лактиды и их олигомеры (три-, тетра- и пентамеры); 5 F_1 – кинетическая модель реакции первого порядка (уравнение реакционной модели представлено в Таблице 1 Подраздела 2.2.3); 6 $\log A_1$, E_{a1} и n_1 – кинетические параметры (предэкспоненциальный множитель, энергия активации и порядок реакции соответственно) для реакции первого порядка, протекающей с образованием продуктов В; 7 $\log A_2$, E_{a2} и n_2 – кинетические параметры для реакции первого порядка, приводящей к образованию продуктов С.			

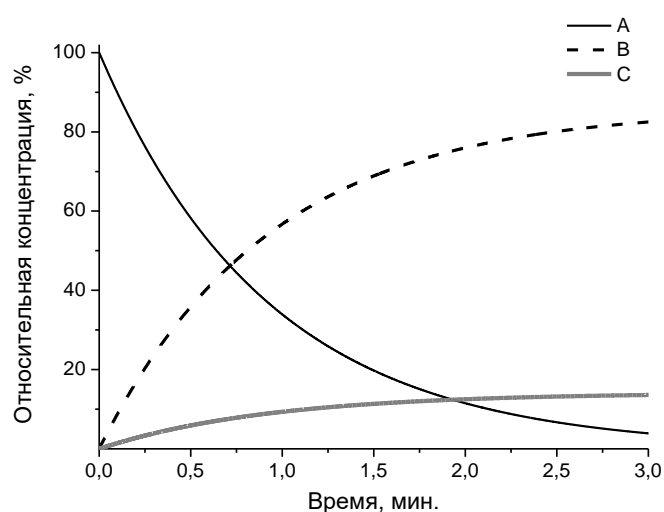
В соответствии с данными Таблицы 9 эффективные значения энергии активации E_a на стадии образования шестициленных циклических лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) для ПЛ и его композиции с МКЦ практически совпадают (227,9 кДж/моль для ПЛ и 228,4 кДж/моль ПЛ/МКЦ10). Однако параллельная стадия, которая сопровождается образованием пятициленных циклических 1,3-диметилдиоксалан-4-онов, более энергоемкая для композиции ПЛ с МКЦ, чем в случае исходного ПЛ (188,5 кДж/моль и 171,1 кДж/моль для ПЛ/МКЦ10 и ПЛ соответственно), вследствие чего наблюдалось резкое снижение суммарной концентрации пятициленных циклических 1,3-диметилдиоксалан-4-онов (В) в составе летучих продуктов термического разложения композиции ПЛ/МКЦ10 по сравнению с исходным ПЛ (Рисунок 18, Таблица 7). Причиной этого эффекта являются стерические затруднения, вызываемые МКЦ, в результате чего образование переходного состояния в виде пятициленных циклических 1,3-диметилдиоксалан-4-онов (Рисунок 20, а) затруднено.

С использованием вычисленных кинетических параметров термической деструкции ПЛ и композиции ПЛ/МКЦ, представленных в Таблице 9, выполнен расчет (прогнозирование) суммарных концентраций пятициленных циклических 1,3-диметилдиоксалан-4-онов и шестициленных циклических лактидов и их

олигомеров (три-, тертра- и пентамеров) от времени в изотермических условиях при температуре 400 °С, соответствующей режиму проведения пиролитической хромато-масс-спектрометрии ПЛ и композиции ПЛ/МКЦ10.

На Рисунке 23 представлен прогноз кинетических кривых накопления суммарных концентраций основных продуктов пиролиза ПЛ и композиции ПЛ/МКЦ10, выполненный с использованием вычисленных кинетических параметров (Таблица 9) в изотермических условиях при температуре 400 °С.

а



б

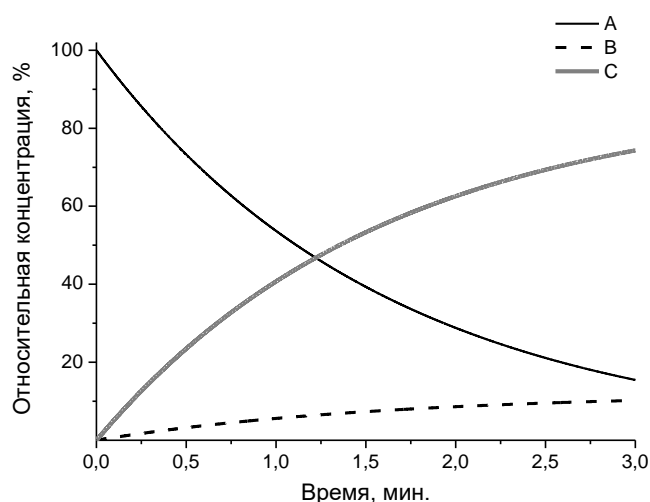


Рисунок 23 – Расчетные зависимости суммарных концентраций пятичленных циклических диметилдиоксалан-4-онов (В), шестичленных циклических лактидов и их олигомеров (С), а также концентрации ПЛ (А) для исходного ПЛ (а) и композиции ПЛ/МКЦ10 (б) от времени при 400 °С [266]

Сравнительный анализ кинетических зависимостей (Рисунок 23) показал, что суммарные значения концентраций продуктов В и С за время, соответствующее времени пиролиза в условиях проведения экспериментов по пиролитической ХМС (3 минуты), сопоставимы с данными по продуктам пиролиза, представленными на Рисунке 18 и в Таблице 7, что свидетельствует в пользу предлагаемой кинетической модели [266].

Аналогичным образом выполнен расчет концентраций основных летучих продуктов термической деструкции ПЛ и ПЛ/МКЦ10 в температурном диапазоне 330–600 °С.

Первоначальная температура прогнозирования соответствует температуре начала разложения $T_{н.р.}$ ПЛ (Рисунок 24, Таблица 4), а в качестве конечной температуры выбрано значение, равное 600 °С, поскольку при более высоких температурах влияние вторичных процессов на механизм термической деструкции ПЛ становится преобладающим [59; 60; 62].

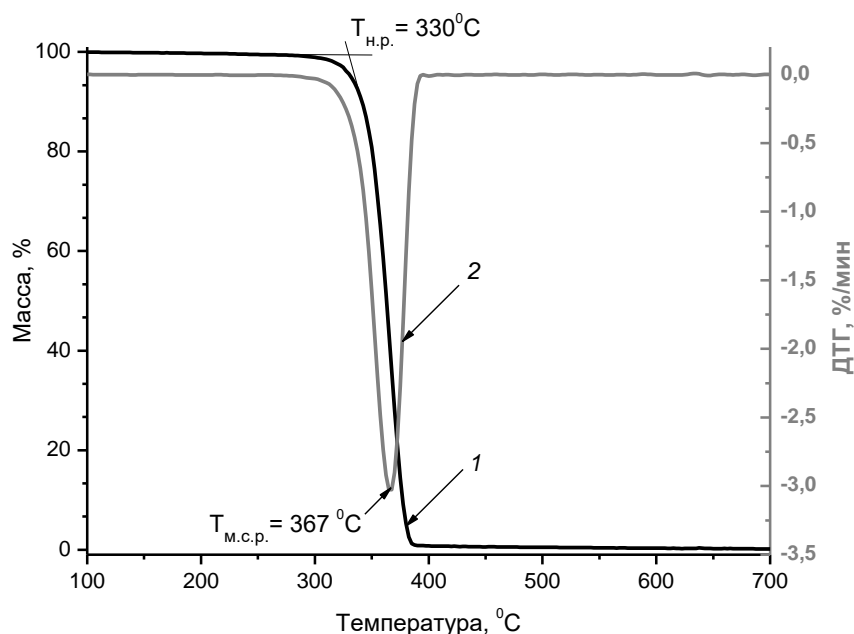
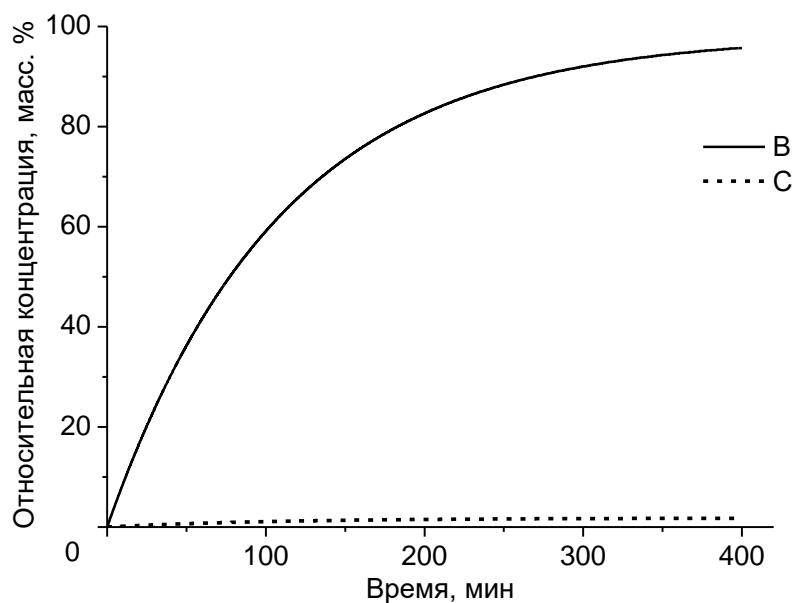


Рисунок 24 – ТГ- (1) и ДТГ-кривые (2) ПЛ в инертной среде аргона при скорости нагревания 20 °С/мин: $T_{н.р.}$ – температура начала разложения, соответствующая пересечению касательной, проведенной в точке перегиба, характеризующей степень разложения, с горизонтальной нулевой линией на ТГ-кривой; $T_{м.с.р.}$ – температура точки перегиба, соответствующая максимальной скорости термической деструкции [266]

На Рисунке 25 представлены кинетические кривые накопления основных летучих продуктов пиролиза ПЛ и ПЛ/МКЦ10 при температуре 330 °С.

а



б

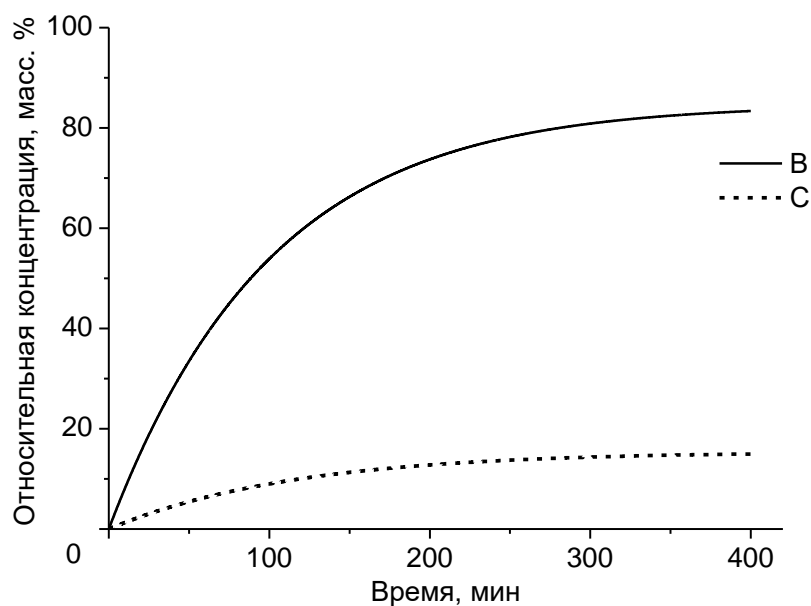


Рисунок 25 – Расчетные зависимости суммарных концентраций пятичленных циклических 1,3-диметилдиоксалан-4-онов (В) и шестичленных циклических лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) (С) при температуре 330 °С от времени для ПЛ (а) [267] и композиции ПЛ/МКЦ10 (б)

Для ПЛ наблюдается соотношение продуктов пиролиза В/С, равное 95,7 масс. % к 1,76 масс. % (Рисунок 25, а). Следовательно, при температуре начала разложения $T_{н.р.}$ ПЛ образуются преимущественно пятичленные циклические цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-оны (В). При термической деструкции ПЛ/МКЦ10 наблюдается аналогичная тенденция: выход диметилдиоксаланонов составляет 83,38 масс. %, а лактидов и их олигомеров – 14,97 масс. % (Рисунок 25, б).

На Рисунке 26 представлены расчетные кинетические кривые накопления суммарных концентраций основных летучих продуктов пиролиза ПЛ – В и С, полученные с учетом изотермического нагревания при температурах 400 °С и 500 °С, соответствующих экспериментальным условиям проведения пиролитической ХМС (решена прямая кинетическая задача).

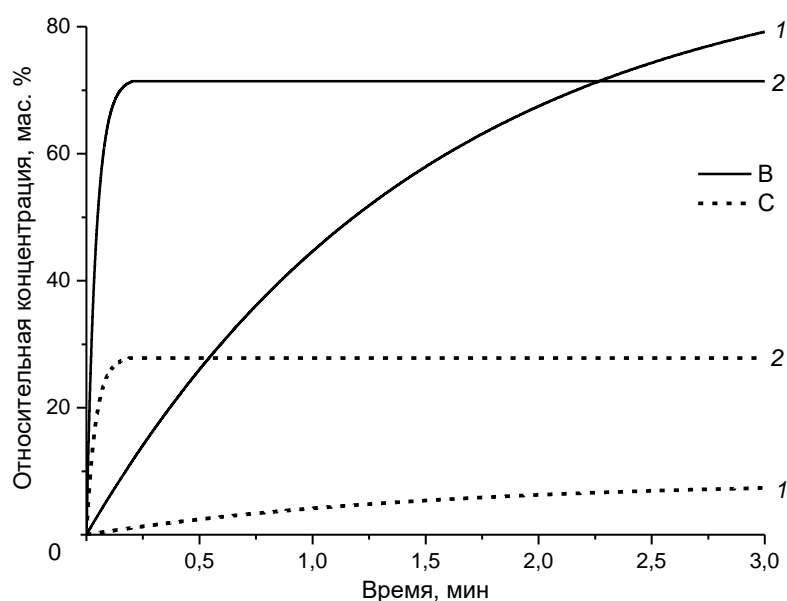


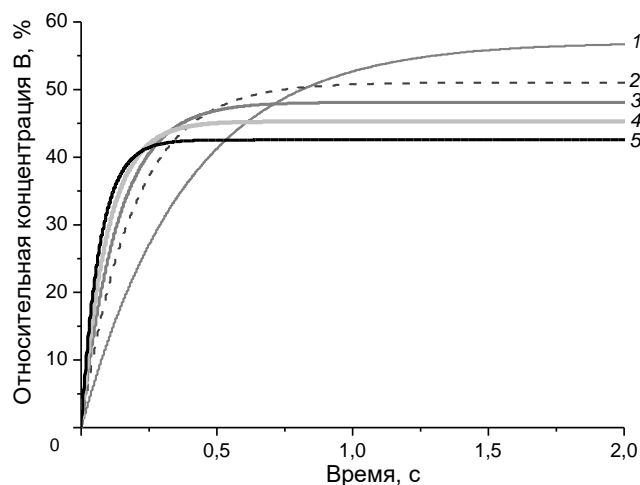
Рисунок 26 – Расчетные зависимости суммарных концентраций пятичленных циклических 1,3-диметилдиоксалан-4-онов (В) и шестичленных циклических лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) (С) при температурах 400 °С (1) и 500 °С (2) от времени для ПЛ [267]

Соотношение продуктов В/С по результатам расчета составляет 79,2 масс. % к 7,36 масс. % при 400 °С (Рисунок 26) и близко к данным пиролитической ХМС – 76,78 масс. % к 4,30 масс. % (Таблица 7, Таблица 8).

Корректность выбора кинетической модели подтверждается и при 500 °С: расчетное соотношение продуктов В/С составляет 71,4 масс. % к 27,8 масс. % (Рисунок 26), а соотношение продуктов В/С по результатам пиролитической ХМС – 61,38 масс. % к 19,57 масс. % (Таблица 8).

На Рисунке 27 представлены расчетные кинетические кривые накопления суммарных концентраций основных летучих продуктов пиролиза ПЛ – В и С, полученные с учетом изотермического нагревания в температурном диапазоне 550–600 °С.

а



б

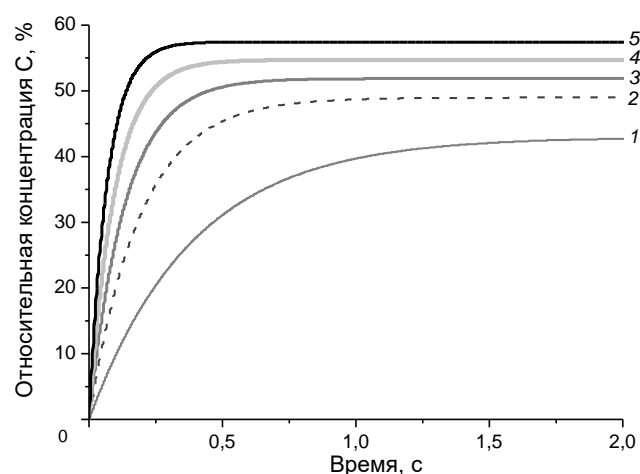


Рисунок 27 – Расчетные зависимости суммарных концентраций пятичленных циклических 1,3-диметилдиоксалан-4-онов (а) и шестичленных циклических лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) (б) при температурах 550 °С (1), 570 °С (2), 580 °С (3), 590 °С (4) и 600 °С (5) от времени для ПЛ [267]

Стоит отметить, что соотношение продуктов В/С меняется от 57,03 масс. % к 42,97 масс. % при 550 °С до 42,55 масс. % к 57,44 масс. % при 600 °С (Рисунок 27). Следовательно, при повышении температуры пиролиза ПЛ уменьшается выход пятичленных 1,3-диметилдиоксалан-4-онов и увеличивается концентрация шестичленных лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров).

Таким образом, показано, что на количественное изменение состава летучих продуктов термической деструкции ПЛ и ПЛ/МКЦ10 в первую очередь влияют стерические затруднения, вызываемые целлюлозным наполнителем, а во вторую – условия проведения пиролиза (температура).

В рассмотренных в Подразделе 1.1.3 работах [58; 59; 61; 67; 68; 71; 123; 129–133], посвященных изучению механизма пиролиза ПЛ, не сообщалось об образовании пятичленных циклических соединений – диметилдиоксаланонов при пиролизе ПЛ. В исследованиях [125; 129] для описания кинетики термической деструкции ПЛ предложены механизмы двух конкурирующих параллельно протекающих реакций: переэтерификации с получением лактидов и их циклических олигомеров и цис-элиминирования с образованием акриловой кислоты и ациклических олигомеров.

3.2. Исследование полиэтилена и его композиций

3.2.1. Термогравиметрический анализ полиэтилена и его композиций

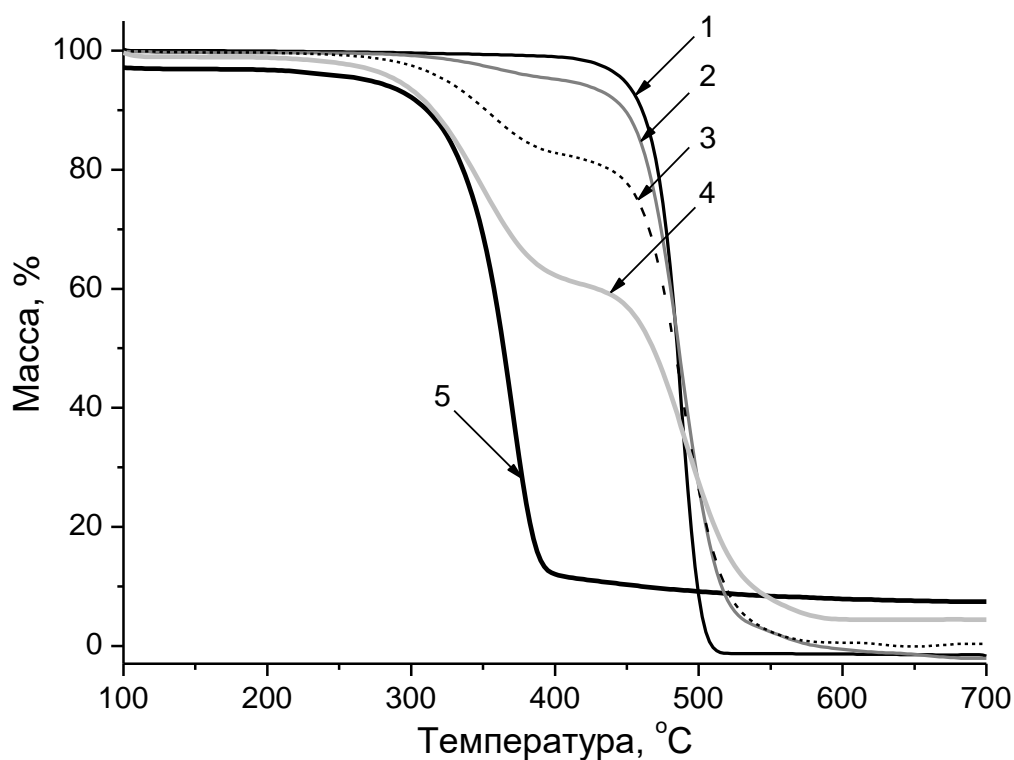
Термическая деструкция ПЭВП и его композиций с МКЦ изучена с помощью ТГА. На Рисунке 28 представлены ТГ- и ДТГ-кривые потери массы для ПЭВП, МКЦ и композиций ПЭВП/МКЦ5, ПЭВП/МКЦ20, ПЭВП/МКЦ50 в среде аргона в температурном интервале 100–700 °С при номинальной линейной скорости нагревания 20 °С/мин. Результаты обработки экспериментальных данных ТГА представлены в Таблице 10.

Таблица 10 – Основные характеристики МКЦ, ПЭВП и композиций ПЭВП/МКЦ, полученные методом ТГА в среде аргона при скорости нагрева 20 °С/мин [269–273]

Композиция	$T_{н.р.}^{(1)}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 1 ^\circ\text{C}$)	$T_{м.с.р.}^{(2)}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0,2 ^\circ\text{C}$)
1	2	3
ПЭВП	420	488
ПЭВП/МКЦ5	340	363 ⁽³⁾ /490 ⁽⁴⁾
ПЭВП/МКЦ20	300	360 ⁽³⁾ /490 ⁽⁴⁾
ПЭВП/МКЦ50	270	353 ⁽³⁾ /488 ⁽⁴⁾
МКЦ	285	370

Примечания
 1 $T_{н.р.}$ – температура начала разложения;
 2 $T_{м.с.р.}$ – температура точки перегиба, соответствующая максимальной скорости стадии термического разложения (значения указаны для первой/второй стадий термоокислительной деструкции исследованных образцов соответственно);
 3 – температура точки перегиба, соответствующая стадии разложения целлюлозного наполнителя;
 4 – температура точки перегиба, соответствующая стадии разложения ПЭВП.

а



6

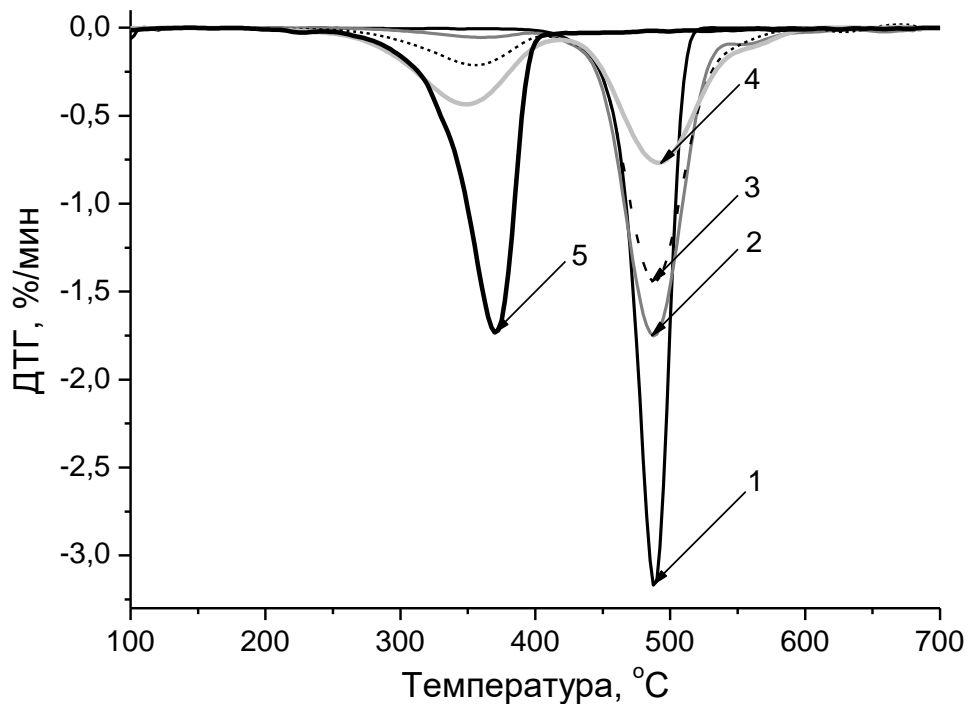
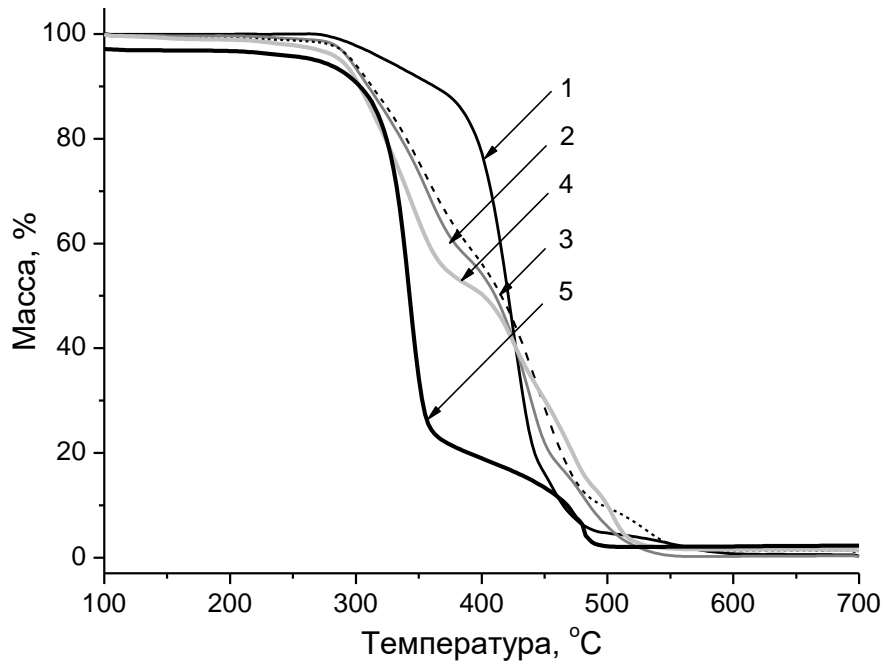


Рисунок 28 – ТГ-кривые образцов (а) и ДТГ-кривые (б) образцов ПЭВП (1), ПЭВП/МКЦ5 (2), ПЭВП/МКЦ20 (3), ПЭВП/МКЦ50 (4), МКЦ (5) в среде аргона при скорости нагревания 20 °С/мин [269–273]

Проведенные исследования показали, что повышение концентрации МКЦ в композиции ПЭВП/МКЦ приводит к снижению температуры начала разложения $T_{н.р.}$ ПЭВП при нагревании в инертной среде аргона, а термическая деструкция композиции ПЭВП/МКЦ протекает в две стадии: на первой происходит разложение целлюлозной добавки, а на второй – разложение ПЭВП (Таблица 10, Рисунок 28). Температура максимальной скорости разложения $T_{м.с.р.}$ ПЭВП (Таблица 10, Рисунок 28 – второй пик на ДТГ-кривой) практически не зависит от содержания МКЦ, что свидетельствует об отсутствии влияния МКЦ на термическую деструкцию ПЭВП [269–273].

При аналогичных температурных условиях и режиме нагревания проведены исследования термоокислительной деструкции ПЭВП и его композиций с МКЦ. На Рисунке 29 представлены ТГ- и ДТГ-кривые потери массы ПЭВП, МКЦ и композиций ПЭВП/МКЦ5, ПЭВП/МКЦ20, ПЭВП/МКЦ50 в среде воздуха. Результаты обработки экспериментальных данных ТГА представлены в Таблице 11.

а



б

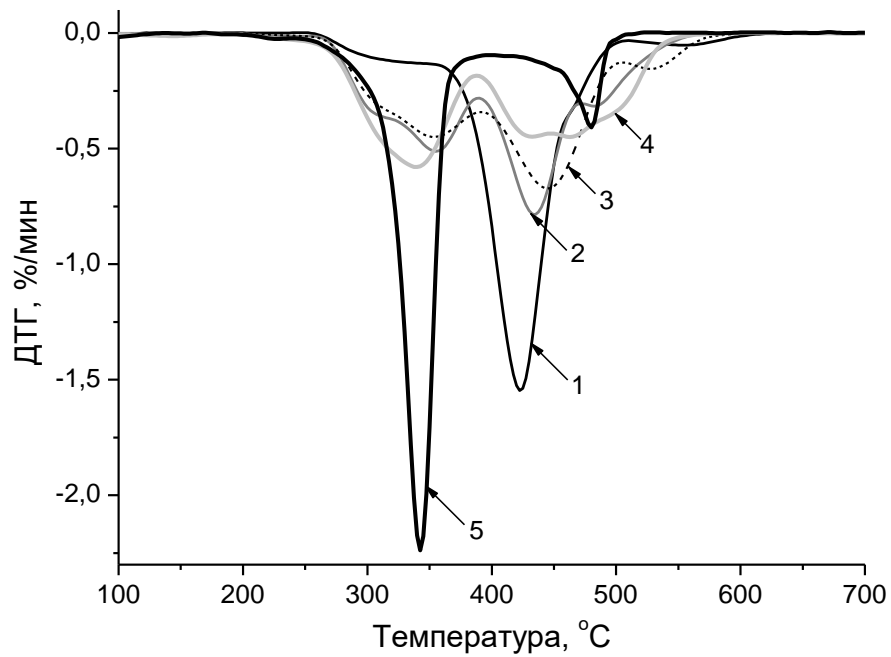


Рисунок 29 – ТГ-кривые образцов (а) и ДТГ-кривые (б) образцов ПЭВП (1), ПЭВП/МКЦ5 (2), ПЭВП/МКЦ20 (3), ПЭВП/МКЦ50 (4), МКЦ (5) в среде воздуха при скорости нагрева 20 °С/мин [269; 270; 272; 273]

Таблица 11 – Основные характеристики МКЦ, ПЭВП и его композиций с МКЦ, полученные методом ТГА в среде воздуха при скорости нагревания 20 °С/мин [269; 270; 272; 273]

Композиция	$T_{н.р.}^{(1)}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 1 ^\circ\text{C}$)	$T_{м.с.р.}^{(2)}, ^\circ\text{C}$ ($\pm 0,2 ^\circ\text{C}$)
ПЭВП	285	323/424,0
ПЭВП/МКЦ5	280	342 ⁽³⁾ /439/481 ⁽⁴⁾
ПЭВП/МКЦ20	280	346 ⁽³⁾ /438/487 ⁽⁴⁾
ПЭВП/МКЦ50	257	346 ⁽³⁾ /446/490 ⁽⁴⁾
МКЦ	263	344 ⁽³⁾ /482 ⁽⁴⁾
<p>Примечания</p> <p>1 $T_{н.р.}$ – температура начала разложения;</p> <p>2 $T_{м.с.р.}$ – температура точки перегиба, соответствующая максимальной скорости стадии термического разложения (значения указаны для первой/второй/третьей стадий термоокислительной деструкции исследованных образцов соответственно);</p> <p>3 – температура точки перегиба, соответствующая стадии разложения целлюлозного наполнителя;</p> <p>4 – температура точки перегиба, соответствующая стадии выгорания карбонизованного остатка целлюлозного наполнителя.</p>		

Известно, что термоокисление полиолефинов сопровождается формированием и развитием реакционных цепей, обусловленных образованием перекисных соединений [274], поэтому разложение в окислительной среде, в частности, воздушной, начинается при более низких температурах, чем в инертной среде [275]. ПЭВП в режиме линейного нагревания со скоростью 20 °С /мин начинает разлагаться в воздушной среде при 285 °С (Таблица 11), а в инертной среде аргона – при 420 °С (Таблица 10). Исходя из данных, представленных в Таблице 11 и на Рисунке 29, можно отметить, что в воздушной среде сохраняется аналогичное влияние МКЦ на термическую стабильность ПЭВП: $T_{н.р.}$ в присутствии 50 масс. % МКЦ в композиции с ПЭВП снижается с 285 °С до 257 °С.

Разложение МКЦ в среде воздуха происходит в две стадии: выхода летучих продуктов термической деструкции и выгорания карбонизованного остатка целлюлозы (Рисунок 29). Термоокислительное разложение ПЭВП в атмосфере воздуха представляет собой двухстадийный процесс (Рисунок 29): окисление с $T_{м.с.р.}$, равной 323 °С, и термический крекинг с $T_{м.с.р.}$, равной 424 °С (Таблица 11).

Поскольку термоокисление ПЭ происходит без образования кокса [274], ступенчатый характер его ТГ-кривой (Рисунок 29) обусловлен конкуренцией различных механизмов разрыва полимерных цепей [276]. Введение МКЦ в матрицу ПЭВП приводит к появлению третьей ступени разложения (Рисунок 29), связанной с выгоранием карбонизованного остатка целлюлозной добавки.

Особенностью влияния МКЦ на термоокислительную деструкцию ПЭВП является рост $T_{m.c.p.}$ с 424 °С до 446 °С для ПЭВП и ПЭВП/МКЦ50 соответственно (Таблица 11). Данный эффект стабилизации, на наш взгляд, объясняется торможением радикально-цепного процесса деструкции композиций ПЭВП/МКЦ вследствие рекомбинации макрорадикалов ПЭВП и целлюлозного кокса, которая приводит к обрыву цепи [269; 270; 272; 273].

3.2.2. Пиролитическая хромато-масс-спектрометрия полиэтилена и его композиций

На Рисунке 30 представлены хроматограммы летучих продуктов пиролиза ПЭВП и композиций ПЭВП/МКЦ5, ПЭВП/МКЦ20 и ПЭВП/МКЦ50 при 500 °С в инертной среде аргона. Данные о распределении летучих продуктов по классам соединений приведены в Таблице 12.

Таблица 12 – Распределение летучих продуктов пиролиза ПЭВП и его композиций с МКЦ по классам соединений при 500 °С в инертной среде аргона, масс. %

Класс соединений	Образец			
	ПЭВП	ПЭВП/МКЦ5	ПЭВП/МКЦ20	ПЭВП/МКЦ50
1	2	3	4	5
Диены	7,71 ± 0,10	9,66 ± 0,16	9,00 ± 0,08	8,63 ± 0,11
Алкены	64,31 ± 0,06	62,26 ± 0,04	56,45 ± 0,13	53,40 ± 0,15
Алканы	27,97 ± 0,04	28,08 ± 0,11	32,45 ± 0,06	30,49 ± 0,03
Другие соединения	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	2,10 ± 0,10	7,47 ± 0,02

Примечание – ПЭВП/МКЦ5, ПЭВП/МКЦ20, ПЭВП/МКЦ50 – композиции ПЭВП, содержащего 5, 20 и 50 масс. % МКЦ соответственно.

Основную часть продуктов пиролиза ПЭВП и композиций ПЭВП/МКЦ при 500 °С в инертной среде аргона составляют непредельные (алкены) и предельные (н-алканы) углеводороды различного строения, а также диены (Таблица 12).

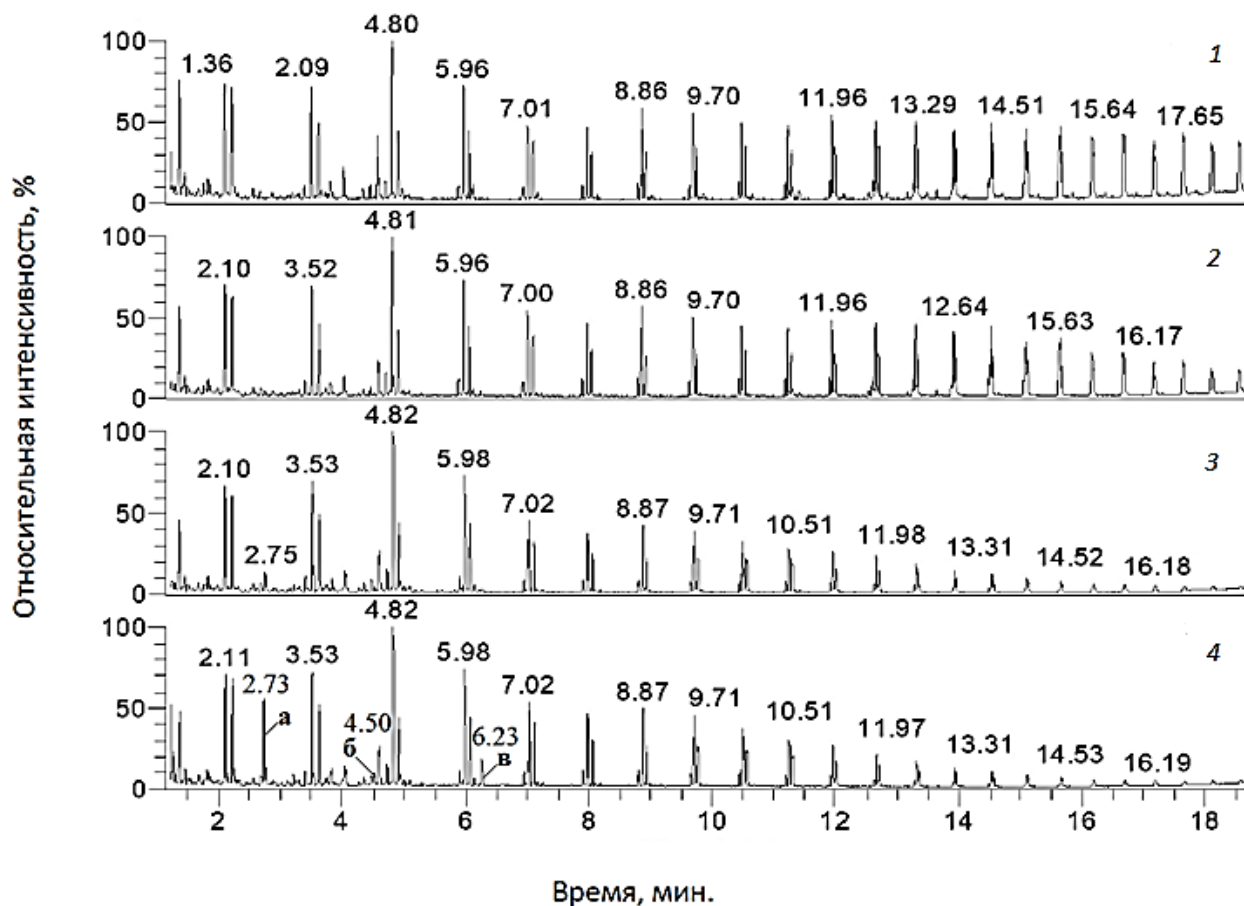


Рисунок 30 – Хроматограммы гексановых растворов продуктов пиролиза ПЭВП, выдержанного при 170 °С в течение 5 мин (1) и композиций ПЭВП/МКЦ5 (2), ПЭВП/МКЦ20 (3) и ПЭВП/МКЦ50 (4): а – пик, соответствующий времени выхода фурфурола, б – пик, соответствующий времени выхода 5-метил-2-фурфурала, в – пик, соответствующий времени выхода левоглюкозенона [269–273]

При повышении содержания МКЦ до 20 масс. % на хроматограммах композиций ПЭВП/МКЦ (Рисунок 30) обнаружены пики, соответствующие продуктам пиролиза целлюлозного наполнителя: фурфуролу (а), 5-метил-2-фурфуралу (б) и левоглюкозенону (в). Согласно формальной схеме механизма пиролиза целлюлозы, представленной на Рисунке 10 (Раздел 1.3), наряду с идентифицированными в композициях ПЭВП/МКЦ летучими компонентами термической деструкции целлюлозы также образуется основной продукт ароматизации и конденсации – углеродный кокс.

В Таблице 13 и на Рисунке 31 представлены данные, отражающие распределение углеводородных продуктов пиролиза ПЭВП и его композиций с МКЦ по молекулярному весу.

Таблица 13 – Распределение углеводородных продуктов пиролиза ПЭВП и его композиций с МКЦ по молекулярному весу при 500 °С в инертной среде аргона [269–273]

Композиция	Содержание компонентов в пробе, масс. %	
	C ₈ –C ₁₇	C ₁₈ –C ₃₄
1	2	3
ПЭВП	48,25 ± 0,45	51,75 ± 0,45
ПЭВП/МКЦ5	56,20 ± 0,41	43,80 ± 0,40
ПЭВП/МКЦ20	78,58 ± 0,39	21,42 ± 0,39
ПЭВП/МКЦ50	82,25 ± 0,52	17,75 ± 0,53

Примечание – ПЭВП/МКЦ5, ПЭВП/МКЦ20, ПЭВП/МКЦ50 – композиции ПЭВП, содержащего 5, 20 и 50 масс. % МКЦ соответственно.

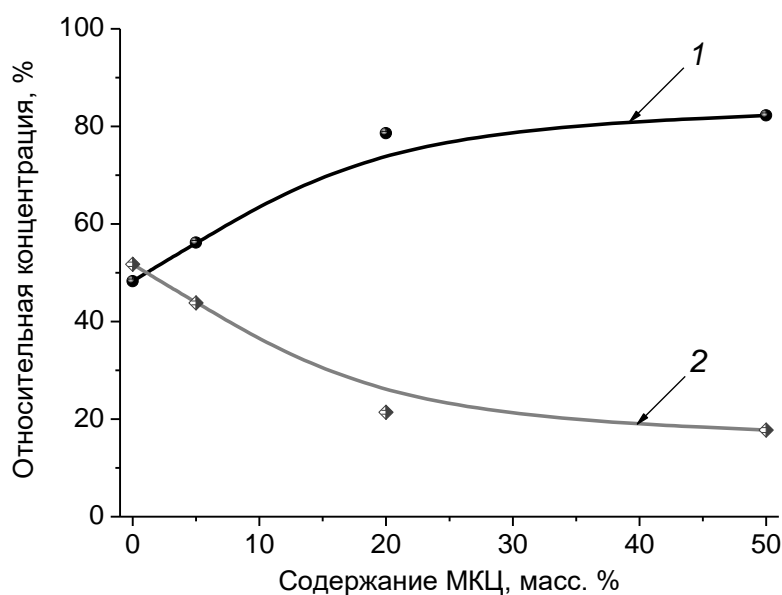


Рисунок 31 – Состав первичных продуктов пиролиза ПЭВП (отжиг при 170 °С в течение 5 мин) в зависимости от содержания МКЦ при 500 °С в среде аргона: летучие продукты пиролиза C₈–C₁₇ (1); летучие продукты пиролиза C₁₈–C₃₄ (2)

Проанализировав данные Таблицы 13 и Рисунка 31, можно отметить, что с увеличением содержания МКЦ возрастает концентрация более легких летучих

продуктов пиролиза ряда C_8 – C_{17} , а содержание более тяжелых продуктов фракции C_{18} – C_{34} наоборот уменьшается. Применение в качестве наполнителя МКЦ не оказывает существенного влияния на гомологический состав продуктов термической деструкции ПЭВП, что свидетельствует о радикально-цепном механизме пиролиза композиций ПЭВП/МКЦ.

В публикациях [277–279] сообщалось об аналогичном влиянии целлюлозы на изменение количественного состава летучих продуктов ПЭ. В продуктах совместного пиролиза при 700 °С композиций ПЭ, содержащих до 50 масс. % целлюлозы, наблюдалось значительное увеличение количества низкомолекулярных алифатических углеводородов (C_5 – C_{15}) по сравнению с исходным ПЭ, которое вызвано ускорением реакций отрыва атомов водорода в макромолекулах ПЭ радикально-акцепторными производными пиролиза целлюлозы (коксовым остатком) [278; 279].

Таким образом, наблюдаемое в проведенных экспериментах смещение распределения углеводородных продуктов термического разложения в сторону образования более легких летучих продуктов C_8 – C_{17} в композициях ПЭВП/МКЦ, вероятно, происходит из-за увеличения стерических затруднений в ходе элементарной стадии внутримолекулярной радикальной реакции передачи цепи при физическом взаимодействии поверхности карбонизованных частиц МКЦ и расплава пиролизата ПЭВП.

3.2.3. Модельный кинетический анализ термоокислительной деструкции композиций полиэтилена

Модельный термокинетический анализ композиции ПЭВП/МКЦ50 по результатам динамических измерений методом ТГА при скоростях нагревания 5, 10 и 20 °С/мин в среде воздуха выполнен по методу многовариантной нелинейной регрессии (Подраздел 2.2.4).

Для описания термоокислительной деструкции композиции ПЭВП/МКЦ50 использована упрощенная двухстадийная модель последовательных реакций ($A \xrightarrow{F_n} B \xrightarrow{F_n} C$), для которой система кинетических уравнений принимает следующий вид:

$$\begin{cases} da/dt = -f(a,b) \cdot A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT_{j,k}}\right); & (3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} db/dt = -f(b,c) \cdot A_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT_{j,k}}\right); & (4) \end{cases}$$

$$c = 1 - a - b. \quad (5)$$

При этом первая стадия соответствует термоокислительной деструкции целлюлозного наполнителя, а вторая стадия – разложению ПЭ матрицы.

Полученные результаты нелинейного регрессионного анализа для двухстадийного процесса термоокислительной деструкции композиции ПЭВП/МКЦ50 позволили рассчитать значения эффективных кинетических параметров (Таблица 14), отвечающие наилучшей аппроксимации термоаналитических кривых ТГА, представленных на Рисунке 32.

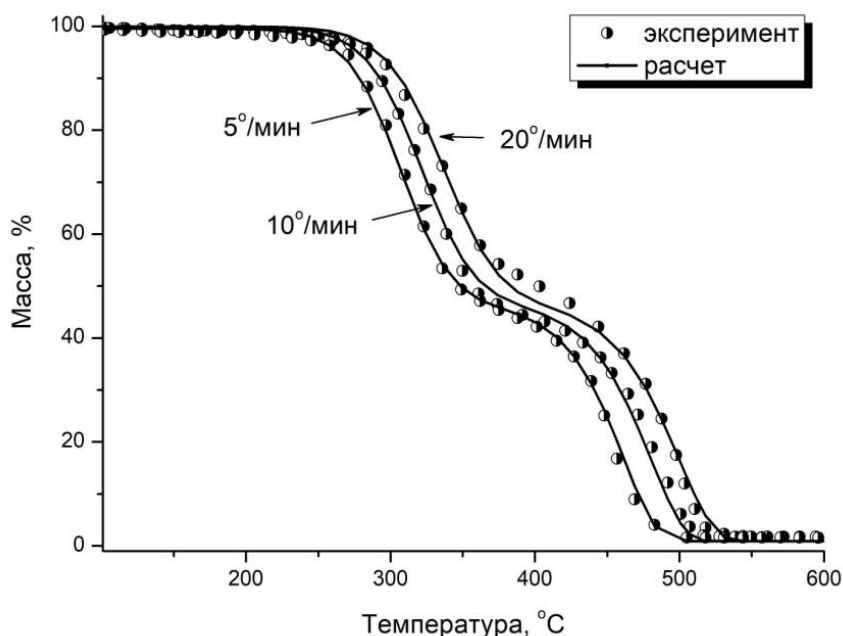


Рисунок 32 – Моделирование термоокислительной деструкции композиции ПЭВП/МКЦ50 с использованием нелинейного регрессионного анализа по трем скоростям: 5 °C/мин, 10 °C/мин и 20 °C/мин: точки представляют экспериментальные значения ТГА, а линии – расчетные результаты нелинейной регрессии [271].

Таблица 14 – Кинетические параметры термоокислительной деструкции композиции ПЭВП/МКЦ50, полученные с использованием многовариантного нелинейного регрессионного анализа модельного процесса $A \xrightarrow{F_n} B \xrightarrow{F_n} C$ по данным ТГА [271]

Реакционная модель	Параметр	Значение	Коэффициент корреляции
1	2	3	4
$A \xrightarrow{F_n} B \xrightarrow{F_n} C$	$\log A_1, \text{с}^{-1}$	9,0	0,9974
	$E_{a1}, \text{кДж/моль}$	127,4	
	n_1	1,6	
	$\log A_2, \text{с}^{-1}$	8,9	
	$E_{a2}, \text{кДж/моль}$	161,0	
	n_2	0,8	
<p>Примечания</p> <p>1 $\log A_1, E_{a1}$ и n_1 – кинетические параметры (предэкспоненциальный множитель, энергия активации и порядок реакции соответственно) для реакции n-го порядка, протекающей с образованием продуктов В;</p> <p>2 $\log A_2, E_{a2}$ и n_2 – кинетические параметры для реакции n-го порядка, приводящей к образованию продуктов С;</p> <p>3 F_n – кинетическая модель реакции n-го порядка (уравнение реакционной модели представлено в Таблице 1 Подраздела 2.2.3).</p>			

Для тривиальной модели термоокислительной деструкции исходного ПЭ взято литературное значение эффективной энергии активации: $E_a = 120,2$ кДж/моль [280].

Сравнительный анализ расчетного значения энергии активации для композиции ПЭВП/МКЦ50 с литературными данными по ПЭ (161,0 кДж/моль и 120,2 кДж/моль соответственно) свидетельствует о том, что МКЦ увеличивает значение эффективной энергии активации E_a термоокислительной деструкции ПЭВП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы с использованием растворной технологии были получены пленки ПЛ/МКЦ с содержанием МКЦ 1, 5 и 10 масс. %, исследованы их структура с помощью ИК-спектроскопии и термические свойства с использованием методов ТГА, ДСК и пиролизической ХМС.

Анализ ИК-спектров образцов ПЛ и ПЛ/МКЦ показал образование слабых водородных связей между карбонильными группами ПЛ и гидроксильными группами МКЦ.

Результаты ТГА композиций ПЛ/МКЦ при нагревании в инертной среде аргона показали, что МКЦ снижает температуру точки перегиба, соответствующую максимальной скорости разложения $T_{m.c.p.}$ ПЛ, на 20 °С. В среде воздуха $T_{m.c.p.}$, соответствующая стадии разложения ПЛ, была ниже в композициях ПЛ/МКЦ на 13 °С, чем в исходном ПЛ, причем увеличение концентрации МКЦ с 1 до 10 масс. % не привело к дальнейшему уменьшению величины $T_{m.c.p.}$

С помощью ДСК исследованы тепловые эффекты стеклования, кристаллизации и плавления композиций ПЛ/МКЦ в инертной среде аргона в двухциклическом динамическом режиме нагревания и охлаждения в диапазоне 25–200 °С. Было установлено, что во всех образцах после отжига происходит значительное снижение степени кристалличности χ (в 47,4 и в 7,8 раз для ПЛ и композиции ПЛ/МКЦ10 соответственно), причем с увеличением количества МКЦ наблюдалось торможение процесса аморфизации. Данная тенденция, а также рост χ в условиях повторного нагревания при увеличении содержания МКЦ в композициях с ПЛ связаны с нуклеирующим эффектом частиц МКЦ. При этом пониженные величины температур плавления $T_{пл}$ и малые значения χ свидетельствуют в пользу образования в пленках ПЛ/МКЦ преимущественно несовершенных кристаллитов ПЛ.

С помощью ТГА и пиролизической ХМС изучено влияние МКЦ на количественное изменение состава летучих продуктов пиролиза ПЛ в композициях ПЛ/МКЦ. Результаты ХМС ПЛ и композиций ПЛ/МКЦ показали, что увеличение содержания МКЦ в композициях с ПЛ привело к резкому

снижению пятичленных циклических соединений (цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-онов) и росту шестичленных циклических продуктов (лактидов и их олигомеров – три-, тетра- и пентамеров).

В данной работе установлено, что механизм термической деструкции ПЛ/МКЦ включает две конкурирующие параллельно протекающие реакции первого порядка, приводящие к образованию пятичленных циклических продуктов (диметилдиоксаланонов) и шестичленных циклических соединений (лактидов) и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров). На основе этой базовой модели с использованием нелинейного регрессионного анализа были рассчитаны эффективные значения кинетических параметров, отвечающие наилучшей аппроксимации, которые показали, что стадия внутримолекулярного разложения ПЛ с образованием пятичленных циклических соединений (диметилдиоксаланонов) в процессе пиролиза композиции ПЛ/МКЦ10 более энергоемкая, чем в случае термического разложения ПЛ (энергии активации 188,5 кДж/моль и 171,1 кДж/моль соответственно). По этой причине увеличение количества МКЦ в композициях с ПЛ приводило к снижению содержания пятичленных циклических соединений (цис- и транс-1,3-диметилдиоксалан-4-онов) в составе летучих продуктов пиролиза ПЛ.

На основании вычисленных кинетических параметров пиролиза ПЛ и ПЛ/МКЦ выполнен расчет (прогнозирование) кинетических кривых накопления суммарных концентраций летучих продуктов термической деструкции ПЛ и композиции ПЛ/МКЦ10 в температурном диапазоне 330–600 °С. Результаты прогнозирования показали, что повышение температуры проведения пиролиза приводит к уменьшению выхода пятичленных циклических диметилдиоксаланонов и росту содержания шестичленных циклических лактидов и их олигомеров в продуктах термической деструкции ПЛ и его композиций с МКЦ.

Так с использованием модельного термокинетического анализа ПЛ и композиции ПЛ/МКЦ10 удалось установить, что влияние температурных условий

проведения пиролиза ПЛ на состав основных продуктов термической деструкции ПЛ носит кинетический характер.

Корректность использования предложенной кинетической модели пиролиза ПЛ доказана тем, что результаты расчета близки к данным пиролитической ХМС ПЛ, проведенной при температурах 400 °С и 500 °С.

Аналогичным образом исследовано влияние МКЦ на термическую стабильность ПЭВП.

Результаты ТГА в среде воздуха показали, что МКЦ увеличивает $T_{\text{м.с.р.}}$ на стадии термоокислительной деструкции, соответствующей разложению ПЭВП, что, вероятно, связано с рекомбинацией макрорадикалов ПЭВП и целлюлозного кокса, которая приводит к обрыву цепи и таким образом вызывает торможение радикально-цепного механизма деструкции композиций. В инертной среде аргона МКЦ практически не влияет на $T_{\text{м.с.р.}}$ ПЭВП.

Для описания термоокислительной деструкции композиции ПЭВП/МКЦ50 использована упрощенная двухстадийная модель последовательных реакций $A \xrightarrow{F_n} B \xrightarrow{F_n} C$, причем первая стадия соответствует разложению целлюлозного наполнителя, а вторая – деструкции ПЭВП.

В результате исследований композиций ПЭВП/МКЦ методом пиролитической ХМС установлено, что присутствие МКЦ приводит к увеличению содержания легких продуктов C_8-C_{17} по сравнению с исходным ПЭВП. Это объясняется радикально-акцепторными свойствами целлюлозного кокса, влияющими на элементарные стадии инициирования и обрыва в процессе деструкции ПЭВП композиций.

Таким образом, было определено, что МКЦ вызывает изменение количественного состава летучих продуктов термической деструкции ПЛ и ПЭВП вследствие стерических затруднений, которые приводят к увеличению выхода шестичленных циклических лактидов и их олигомеров (три-, терта- и пентамеров) при разложении ПЛ и к росту количества углеводородов фракции C_8-C_{17} при пиролизе ПЭВП.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что частицы МКЦ оказывают влияние на морфологию ПЛ за счет своей нуклеирующей способности (зародышеобразования) и вызывают стерические затруднения, которые приводят к изменению количественного состава летучих продуктов термической деструкции ПЛ;

2. Изучено влияние МКЦ на термическую и термоокислительную стабильность ПЛ и ПЭВП: МКЦ снижает термическую и термоокислительную стабильность ПЛ, но повышает термоокислительную стабильность ПЭВП и практически не влияет на его термическую стабильность;

3. С помощью пиролитической хромато-масс-спектрометрии установлено, что МКЦ уменьшает выход диметилдиоксаланонов в составе летучих продуктов пиролиза ПЛ и приводит к увеличению концентрации легких углеводородов фракции C_8-C_{17} при термической деструкции ПЭВП;

4. Установлено влияние температуры пиролиза на изменение количественного состава летучих продуктов термической деструкции ПЛ: при повышении температуры от 400 °С до 500 °С концентрация лактидов и их олигомеров (три-, тетра- и пентамеров) увеличивается на 15 %, а диметилдиоксаланонов, напротив, уменьшается на 15 %;

5. Подобрана кинетическая модель, наиболее точно описывающая результаты ТГА ПЛ и ПЛ/МКЦ (коэффициент корреляции выше 0,999). На базе данной модели рассчитаны эффективные кинетические параметры термической деструкции ПЛ и ПЛ/МКЦ;

6. С использованием вычисленных эффективных кинетических параметров пиролиза ПЛ и ПЛ/МКЦ выполнен расчет (прогнозирование) основных летучих продуктов их термической деструкции в диапазоне температур 330–600 °С. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными подтверждает корректность использования предложенной кинетической модели;

7. Рассчитаны эффективные кинетические параметры термоокислительной деструкции ПЭВП/МКЦ.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- МСМ1 – алюмосиликатный катализатор
 А' – насыщенный концевой фрагмент цепи
 АВМПЛ – аморфный высокомолекулярный ПЛ
 АВМПЛ/НКЦ5 – композиция АВМПЛ, содержащего 5 масс. % НКЦ
 АМФЦ – ацелированная микрофибрилярная целлюлоза
 АНМПЛ – аморфный низкомолекулярный ПЛ
 Б' – ненасыщенный концевой фрагмент цепи
 ВЦ – волокна целлюлозы
 ДМФА – диметилформамид
 ДРП – длинноцепочечный разветвленный полимер
 ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия
 ДТГ-кривые – дифференциальные термогравиметрические кривые
 КВМПЛ – полукристаллический высокомолекулярный ПЛ
 КНМПЛ – полукристаллический низкомолекулярный ПЛ
 КОА – кислый оксид алюминия
 ЛА – линейный алкан
 МК – многослойный картон
 МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза
 МФЦ – микрофибрилярная целлюлоза
 НВЦ – нановолокна целлюлозы
 НКЦ – нанокристаллическая целлюлоза (нанокристаллы целлюлозы)
 НКЦ- HNO_3 , НКЦ- H_3PO_4 , НКЦ- HCl , НКЦ- H_2SO_4 – НКЦ, полученная посредством гидролиза фильтровальной бумаги с использованием азотной, фосфорной, соляной и серной кислот соответственно
 НОА – нейтральный оксид алюминия
 НПВО – нарушенного полного внутреннего отражения
 НР – нерадикальная реакция
 НФЦ – нанофибрилярная целлюлоза
 НЦ – наноцеллюлоза
 НЦМЦ – комплекс НЦ с МКЦ, полученный с использованием γ -аминопропилтриэтоксисилана
 ИК – инфракрасный (-ая, -ые)
 ОВЦ – ВЦ, обработанные озоном
 П – полимер
 ПВД – полиэтилен высокого давления
 ПЛ – полилактид
 ПЛ/МКЦ1, ПЛ/МКЦ3, ПЛ/МКЦ5 – композиции ПЛ, содержащего 1, 3 и 5 масс. % МКЦ соответственно
 ПМК – полимолочная кислота
 ПНД – полиэтилен низкого давления
 Поли(L-лактид)/НКЦ1 – композиция поли(L-лактида), содержащего 1 масс. % НКЦ
 Поли(L-лактид)/СНКЦ1 – композиция поли(L-лактида), содержащего 1 масс. % СНКЦ
 ПП – полипропилен
 ПСД – полиэтилен среднего давления

- ПЭ – полиэтилен
 ПЭВП – полиэтилен высокой плотности
 ПЭВП/МКЦ5, ПЭВП/МКЦ20, ПЭВП/МКЦ50 – композиции ПЭВП, содержащего 5, 20 и 50 масс. % МКЦ соответственно
 ПЭГ – полиэтиленгликоль
 ПЭГА-НКЦ – привитой сополимер НКЦ с поли(2-этилгексилакрилатом)
 ПЭНП – полиэтилен низкой плотности
 ПЭНП/КОА20 – композиции ПЭНП, содержащего 20 масс. % КОА
 ПЭНП/НЦ0,5, ПЭНП/НЦ1, ПЭНП/НЦ3 – композиции ПЭНП, содержащего 0,5, 1 и 3 масс. % НЦ
 ПЭТФ – полиэтилентерефталат
 Р – радикальная реакция
 Р• – радикал
 Р_в• – вторичный радикал
 Р_в•' – вторичный радикал на ближнем конце цепи
 Р_п• – простой первичный радикал
 СНКЦ – частично силилированная НКЦ
 СП – степень полимеризации
 СФНЦ – сферические формиаты наноцеллюлозы
 СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
 ТВГ – транс-виниленовая группа
 ТГА – термогравиметрический анализ
 ТГ-кривые – термогравиметрические кривые
 ХМС – хромато-масс-спектрометрия
 А – предэкспоненциальный множитель
 c₀ – исходная концентрация реагента
 c_∞ – содержание реагента в конце процесса
 c_f – концентрация конечного продукта
 c_t – содержание реагента в момент времени t
 dα/dt – скорость изменения степени превращения (конверсии)
 E_a – энергия активации
 f(α) – математическая модель безразмерной кинетической функции, зависящая от типа и механизма реакции
 g(α) – интегральная форма функции f(α)
 К – константа, отражающая избыточный свободный объем концевых групп полимерных цепей
 k_{1,x} – константа скорости реакции 1,x-сдвига
 k_Н – константа скорости реакции межмолекулярного переноса атома водорода (Н)
 k_β – константа скорости реакции β-расщепления Р_п•
 k_д – константа скорости реакции диспропорционирования
 k_и – константа скорости инициирования реакции гомолиза С-С в основной цепи полимера
 k_{ис} – константа скорости инициирования реакции гомолиза «слабых звеньев» полимера
 k_{исп} – константа скорости реакции испарения
 k_с – константа скорости реакции радикального соединения
 M_n – среднечисловая молекулярная масса полимера

- M_w – среднemasсовая (средневесовая) молекулярная масса
 n – порядок реакции
 $\rho(x)$ – температурный интеграл
 ρ_{ppm} – единица измерения концентрации, равная 0,0001 % или 0,000001 доли
 R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К)
 $\Sigma ПП_i$ – сумма площадей пиков всех продуктов
 t – время
 T – температура
 T_0 – начальная температура
 $T_{кип}$ – температура кипения
 $T_{м.с.р.}$ – температура точки перегиба термогравиметрической кривой, соответствующая максимальной скорости термического разложения
 $T_{н.р.}$ – температура начала разложения
 $T_{пл}$ – температура плавления
 T_p – температура релаксации
 T_c – температура стеклования
 $T_{хк}$ – температура холодной кристаллизации (кристаллизации в расплаве)
 w – остаточная масса
 α – степень превращения (конверсии)
 β – скорость нагревания
 $\Delta H_{пл}$ – энтальпия (теплота) плавления
 $\Delta H_{пл}^{100}$ – теоретическая величина энтальпии плавления 100 %-го кристаллического полимера
 $\Delta H_{хк}$ – энтальпия (теплота) холодной кристаллизации (кристаллизации в расплаве)
 χ – степень кристалличности
 $ОПП_f$ – относительная площадь пиков фракции f
 $ОПП_i$ – относительная площадь пика
 $ПП_i$ – площадь i -го пика индивидуального продукта

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vuppaladadiyam, S.S.V. Waste to energy : Trending key challenges and current technologies in waste plastic management / S.S.V. Vuppaladadiyam, A.K. Vuppaladadiyam, S. Murugavelh, V. Šrámek, M. Pohořelý, L. Trakal, S. Bhattacharya, A.K. Sarman, K. Shah, K.K. Plant // *Sci Total Environ.* – 2023. – Vol. 913. – P. 169436;
2. Seebach, D. α -Alkylation of α -heterosubstituted carboxylic acids without racemization : EPC-synthesis of tertiary alcohols and thiols / D. Seebach, R. Naef, G. Calderary // *Tetrahedron.* – 1984. – Vol. 40, № 8. – P. 1313–1324;
3. Aitken, R.A. New chemistry of chiral 1,3-dioxolan-4-ones / R.A. Aitken, L.A. Power, A.M.Z. Slawin // *Molecules.* – 2023. – Vol. 28. – P. 3845;
4. Cairns, S.A. A broad scope of aliphatic polyesters prepared by elimination of small molecules from sustainable 1,3-dioxolan-4-ones / S.A. Cairns, A. Schutheiss, M. P. Shaver // *Polymer Chemistry.* – 2017. – Vol. 8, № 18. – P. 2990–2996;
5. Gazzotti, S. 1,3-Dioxolan-4-ones as promising monomers for aliphatic polyesters: metal-free, in bulk preparation of PLA / S. Gazzotti, M.A. Ortenzi, H. Farina, A. Silvani // *Polymers.* – 2020. – Vol. 12. – P. 2396;
6. Gazzotti, S. Carvacrol- and cardanol-containing 1,3-dioxolan-4-ones as comonomers for the synthesis of functional polylactide-based materials / S. Gazzotti, M.A. Ortenzi, H. Farina, M. Disimino, A. Silvani // *Macromolecules.* – 2021. – Vol. [1]. – P. [1–12];
7. Biodegradable and sustainable fibres / ed. by R.S. Blackburn. – 1st ed. – Abington : Woodhead Publishing, 2005. – 464 p.;
8. Poly(lactic acid) : synthesis, structures, properties, processing, and applications / ed. by R. Auras, L.-T. Lim, S.E.M. Selke, A.H. Tsuji. – Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2010. – 499 p.;
9. Castro-Aguirre, E. Poly(lactic acid) – mass production, processing, industrial applications, and end of life / E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras // *Advanced Drug Delivery Reviews.* – 2016. – Vol. 107, № 15. – P. 333–366;
10. Balla, E. Poly(lactic acid) : a versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties – from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications / E. Balla, V. Daniilidis, G. Karlioti, T. Kalamas, M. Stefanidou, N.D. Bikiaris, A. Vlachopoulos, I. Koumentakou, D.N. Bikiaris // *Polymers.* – 2021. – Vol. 13, № 11. – P. [1–50];
11. Bhattacharyya, S.K. Catalytic synthesis of lactic acid from acetaldehyde, carbon monoxide, and water / S.K. Bhattacharyya, S.K. Palit, A.R. Das // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* – 1970. – Vol. 9, № 1. – P. 92-95;
12. Datta, R. Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives / R. Datta, S.-P. Tsai, P. Bonsignore, S.-H. Moon, J.R. Frank // *FEMS Microbiology Reviews.* – 1995. – Vol. 16. – P. 221–231;
13. Biopolymers : biomedical and environmental applications / ed. by S. Kalia, L. Avérous. – 1st ed. – Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2011. – 642 p.;
14. Komesu, A. Lactic acid production to purification : a review / A. Komesu, J.A.R. de Oliveira, L.H. da Silva Martins, M.R.W. Maciel, R.M. Filho // *BioResources.* – 2017. – Vol. 12, № 2. – P. 4364–4383;
15. Poly(lactic acid) science and technology : processing, properties, additives and applications / ed. by A. Jiménez, M. Peltzer, R. Ruseckaite. – 1st ed. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2015. – 370 p.;

16. Metha, R. Synthesis of poly(lactic acid) : A review / R. Metha, V. Kumar, H. Bhunia, S.N. Upadhyay // *Journal of Macromolecular Science*. – 2005. – Vol. 45. – P. 325–349;
17. Nduko, J.M. Microbial production of biodegradable lactate-based polymers and oligomeric building blocks from renewable and waste resources / J.M. Nduko, S. Taguchi // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2021. – Vol. 8. – P. 1–18;
18. Yang, Y. Poly(lactic acid) fibers, yarns and fabrics : manufacturing, properties and applications / Y. Yang, M. Zhang, Z. Ju, P.Y. Tam, T. Hua, M.W. Younas, H. Kamrul, H. Hu // *Textile Research Journal*. – 2020. – Vol. 91, № 13–14. – P. 1641–1669;
19. Avinc, O. Overview of poly(lactic acid) (PLA) fibre : Part I : Production, properties, performance, environmental impact, and end-use applications of poly(lactic acid) fibres / O. Avinc, A. Khoddami // *Fibre Chemistry*. – 2009. – Vol. 41, № 6. – P. 391–401;
20. Moon, S.I. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid : an alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight / S.I. Moon, C.W. Lee, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42. – P. 5059–5062;
21. Kim, K.W. Synthesis of high-molecular-weight poly(L-lactic acid) by direct polycondensation / K.W. Kim, S.I. Woo // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2002. – Vol. 203. – P. 2245–2250;
22. Choubisa, B. Synthesis and characterization of polylactic acid (PLA) by using SSA, CSA and TPA type solid acid catalyst system in polycondensation method / B. Choubisa, B. Dholakiya, M. Patel // *Journal of Macromolecular Science, Part A : Pure and Applied Chemistry*. – 2013. – Vol. 50. – P. 828–835;
23. Jamshidian, M. Poly-lactic acid : production, applications, nanocomposites, and release studies / M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2010. – Vol. 9, № 5. – P. 552–571;
24. Nuyken, O. Ring-opening polymerization – an introductory review / O. Nuyken, S.D. Pask // *Polymers*. – 2013. – Vol. 5. – P. 361–403;
25. Kaur, P. Literature review : ring opening polymerization of polylactide / P. Kaur // *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*. – 2018. – Vol. 5, № 5. – P. 471–489;
26. Auras, R. An overview of polylactides as packaging materials / R. Auras, B. Harte, S. Selke // *Macromolecular Bioscience*. – 2004. – Vol. 4. – P. 835–864;
27. A handbook of applied biopolymer technology : synthesis, degradation and applications / ed. by S.K. Sharma, A. Mudhoo. – 1st ed. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2011. – 500 p.;
28. The Wiley encyclopedia of packaging technology / ed. by K.L. Yam. – 3rd ed. – Hoboken : John Wiley & Sons, Inc., 2009. – 1368 p.;
29. Sosnowski, S. Poly(L,L-lactide) microspheres by ring-opening polymerization / S. Sosnowski, M. Gadzinowski, S. Slomkowski // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29. – P. 4556–4564;
30. Gupta, B. Poly(lactic acid) fiber : an overview / B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn // *Progress in Polymer Science*. – 2007. – Vol. 32. – P. 455–482;
31. Hamad, K. Properties and medical applications of polylactic acid : a review / K. Hamad, M. Kaseem, H.W. Yang, F. Deri, Y.G. Ko // *Express Polymer Letters*. – 2015. – Vol. 9, № 5. – P. 435–455;
32. Raquez, J-M. Polylactide (PLA)-based nanocomposites / J-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – Vol. 38. – P. 1504–1542;
33. Yu, L. Polymer blends and composites from renewable resources / L. Yu, K. Dean, L. Li // *Progress in Polymer Science*. – 2006. – Vol. 31. – P. 576–602;

34. Ikada, Y. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides) / Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.-H. Hyon // *Macromolecules*. – 1987. – Vol. 20, № 4. – P. 904–906;
35. Biopolymers from renewable resources / ed. by D.L. Kaplan. – N.Y. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. – 420 p.;
36. Maharana, T. Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability / T. Maharana, B. Mohanty, Y.S. Negi // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – Vol. 34. – P. 99–124;
37. Lunt, J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers / J. Lunt // *Polymer Degradation and Stability*. – 1998. – Vol. 59. – P. 145–152;
38. Li, G. Synthesis and biological application of polylactic acid / G. Li, M. Zhao, F. Xu, B. Yang, X. Li, X. Meng, L. Teng, F. Sun, Y. Li // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25, № 21. – P. [1–18];
39. Kricheldorf, H.R. Polylactides – synthesis, characterization and medical application / H.R. Kricheldorf, I. Keiser-Saunders // *Macromolecular Symposia*. – 1996. – Vol. 103. – P. 85–102;
40. Ikada, Y. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications / Y. Ikada, H. Tsuji // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2000. – Vol. 21. – P. 117–132;
41. Alsaheb, R.A.A. Recent application of polylactic acid in pharmaceutical and medical industries / R.A.A. Alsaheb, A. Aladdin, N.Z. Othman, R.A. Malek, O.M. Leng, R. Aziz, H.A.E. Enshasy // *Journal of Chemical and Pharmaceutical research*. – 2015. – Vol. 7, № 12. – P. 51–63;
42. Da Silva, D. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactic acid (PLA) in medical implants and theranostic systems / D. Da Silva, M. Kaduri, M. Poley, O. Adir, N. Krinsky, J. Shainsky-Roitman, A. Schroeder // *Chemical engineering journal*. – 2018. – Vol. 340. – P. 9–14;
43. DeStefano, V. Application of PLA in modern medicine / V. DeStefano, S. Khan, A. Tabada // *Engineered regeneration*. – 2020. – Vol. 1. – P. 76–87;
44. Conn, R.E. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as food-contact polymer / R.E. Conn, J.J. Kolstad, J.F. Borzelleca, D.S. Dixler, L.J. Filer Jr, B.N. LaDu Jr, M.W. Pariza // *Food and Chemical Toxicology*. – 1995. – Vol. 33, № 4. – P. 273–283;
45. Tawakkal, I.S.M.A. A review of poly(lactic acid)-based materials for antimicrobial packaging / I.S.M.A. Tawakkal, M.J. Kran, J.M. Miltz, S.W. Bigger // *Institute of Food Technologists*. – 2014. – № 8. – P. 1477–1490;
46. Öz, A.T. Poly(lactic acid) films in food packaging systems / A.T. Öz, Ö. Süfer, Y. Çelebi Sezer // *Food Science and Nutrition Technology*. – 2017. – Vol. 2, № 4. – P. [1–5];
47. Bardot, M. Biodegradable poly(lactic acid) nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing / M. Bardot, M.D. Schulz // *Nanomaterials*. – 2020. – Vol. 10, № 12. – P. [1–20];
48. Mazur, K.E. Mechanical, thermal and microstructural characteristic of 3D printed polylactide composites with natural fibers : wood, bamboo and cork / K.E. Mazur, A. Borucka, P. Kaczor, S. Gądek, R. Bogucki, D. Mirzawiński, S. Kuciel // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2021. – P. [1–14];
49. Tümer, E.H. Extrusion-based 3D printing applications of PLA composites: A review / E.H. Tümer, H.Y. Erbil // *Coatings*. – 2021. – Vol. 11. – P. [1–42];
50. Lim, L.T. Processing technologies for poly(lactic acid) / L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino // *Progress in Polymer Science*. – 2008. – Vol. 33. – P. 820–852;
51. Ren, J. Biodegradable poly(L-lactic acid) : synthesis, modification, processing and applications / J. Ren. – 1st ed. – Beijing : Tsinghua University Press, 2010. – 302 p.;
52. Biomedical science, engineering and technology / ed. by D.N. Ghista. – Rijeka : Intech, 2011. – 902 p.;

53. Nofar, M. Poly(lactic acid) blends : processing, properties and applications / M. Nofar, D. Sacligil, P.J. Carreau, M.R. Kamal, M.-C. Heuzey // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – Vol. 125. – P. 307–360;
54. Jamshidi, K. Thermal characterization of polylactides / K. Jamshidi, S.-H. Hyon, Y. Ikada // *Polymer*. – 1988. – Vol. 29. – P. 2229–2234;
55. Al-Itry, R. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy / R. Al-Itry, K. Lamnawar, A. Maazouz // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – Vol. 97. – P. 1898–1914;
56. Zhang, X. An investigation of the synthesis and thermal stability of poly(DL-lactide) / X. Zhang, U.P. Wyss, D. Pichora, M.F.A. Goosen // *Polymer Bulletin*. – 1992. – Vol. 27. – P. 623–629;
57. Monomers, polymers and composites from renewable resources / ed. by M.N. Belgacem, A. Gandini. – 1st ed. – Boston : Elsevier, 2008. – 562 p.;
58. McNeill, I.C. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates. 1. Polylactide : general features of the degradation under programmed heating conditions / I.C. McNeill, H.A. Leiper // *Polymer Degradation and Stability*. – 1985. – Vol. 11. – P. 267–285;
59. McNeill, I.C. Degradation studies of some polyesters and polycarbonates – 2. Polylactide : degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer / I.C. McNeill, H.A. Leiper // *Polymer Degradation and Stability*. – 1985. – Vol. 11. – P. 309–326;
60. Kopinke, F.-D. Thermal decomposition of biodegradable polyesters – II. Poly(lactic acid) / F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder, O. Wachsen // *Polymer Degradation and Stability*. – 1996. – Vol. 53. – P. 329–342;
61. Cam, D. Influence of residual monomers and metals on poly(L-lactide) thermal stability / D. Cam, M. Marucci // *Polymer*. – 1997. – Vol. 38, № 8. – P. 1879–1884;
62. Kopinke, F.D. Mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(lactic acid) and poly(β -hydroxybutyric acid) / F.D. Kopinke, K. Mackenzie // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1997. – Vol. 40–41. – P. 43–53;
63. Babanalbandi, A. Thermal stability of poly(lactic acid) before and after γ -radiolysis / A. Babanalbandi, D.J.T. Hill, D.S. Hunter, L. Kettle // *Polymer International*. – 1999. – Vol. 48. – P. 980–984;
64. Aoyagi, Y. Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[ϵ -caprolactone], and poly[(S)-lactide] / Y. Aoyagi, K. Yamashita, Y. Doi // *Polymer Degradation and Stability*. – 2002. – Vol. 76. – P. 53–59;
65. Park, K.I. Study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids / K.I. Park, M.A. Xanthos // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94. – P. 834–844;
66. Day, M. Thermal analysis of some environmentally degradable polymers / M. Day, J.D. Cooney, K. Shaw, J. Watts // *Journal of Thermal Analysis*. – 1998. – Vol. 52. – P. 261–274;
67. Badia, J.D. A methodology to assess the energetic valorization of bio-based polymers from the packaging industry : Pyrolysis of reprocessed polylactide / J.D. Badia, L. Santonja-Blasco, A. Martínez-Felipe, A. Ribes-Greus // *Bioresource Technology*. – 2012. – Vol. 111. – P. 468–475;
68. Tsuji, H. Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending / H. Tsuji, I. Fukui // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44. – P. 2891–2896;

69. Wang, G. Thermal decomposition and kinetics of mixtures of polylactic acid and biomass during copyrolysis / G. Wang, A. Li // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2008. – Vol. 16, № 6. – P. 929–933;
70. Li, J. Thermal degradation kinetics of g-HA/PLA composite / J. Li, W. Zheng, L. Li, Y. Zheng, X. Lou // *Thermochimica Acta*. – 2009. – Vol. 493. – P. 90–95;
71. Zou, H. Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy / H. Zou, C. Yi, L. Wang, H. Liu, W. Xu // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2009. – Vol. 97, № 3. – P. 929–935;
72. Carrasco, F. Kinetics of the thermal decomposition of processed poly(lactic acid) / F. Carrasco, P. P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. MasPOCH // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95. – P. 2508–2514;
73. Carrasco, F. Processing of poly(lactic acid) : characterization of chemical structure, thermal stability and mechanical properties / F. Carrasco, P. P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, M.L. MasPOCH // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95. – P. 116–125;
74. Tomé, L.C. Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly(lactic acid) through a simple approach / L.C. Tomé, R.J.B. Pinto, E. Trovatti, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C.P. Neto, A. Gandini // *Green Chemistry*. – 2011. – Vol. 13. – P. 419–427;
75. Abdelwahab, M.A. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends / M.A. Abdelwahab, A. Flynn, B.-S. Chiou, S. Imamm W. Orts, E. Chiellini // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – Vol. 97. – P. 1822–1828;
76. Haafiz, M.K.M. Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose / M.K.M. Haafiz, A. Hassan, Z. Zakaria, I.M. Inuwa, M.S. Islam, M. Jawaid // *Carbohydrate Polymers*. – 2013. – Vol. 98. – P. 139–145;
77. Mróz, P. Thermogravimetric and DSC testing of poly(lactic acid) nanocomposites / P. Mróz, S. Białas, M. Mucha, H. Kaczmarek // *Thermochimica Acta*. – 2013. – Vol. 573. – P. 186–192;
78. Berger, K. Thermal stability of modified end-capped poly(lactic acid) / K. Berger, A. Gregorova // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2014. – Vol. 131. – P. 1–9;
79. Liu, L. Enhanced thermal decomposition kinetics of poly(lactic acid) sacrificial polymer catalyzed by metal oxide nanoparticles / L. Liu, M.R. Zachariah, S.I. Stoliarov, J. Li // *RSC Advanced*. – 2015. – Vol. 5, № 123. – P. 101745–101750;
80. Lu, F. Polylactic acid nanocomposite films with spherical nanocelluloses as efficient nucleation agents : effects on crystallization, mechanical and thermal properties / F. Lu, H. Yu, C. Yan, J. Yao // *RSC Advanced*. – 2016. – Vol. 6. – P. 46008–46018;
81. Tesfaye, M. Silk nanocrystals stabilized melt extruded poly (lactic acid) nanocomposite films : Effect of recycling on thermal degradation kinetics and optimization studies / M. Tesfaye, R. Patwa, R. Kommadath, P. Kotecha, V. Katiyar // *Thermochimica Acta*. – 2016. – Vol. 643. – P. 41–52;
82. Das, P. Thermal degradation kinetics of plastics and model selection / P. Das, P. Tiwari // *Thermochimica Acta*. – 2017. – Vol. 654. – P. 191–202;
83. Herrera-Kao, W.A. Thermal degradation of poly(caprolactone), poly(lactic acid), and poly(hydroxybutyrate) studied by TGA/FTIR and other analytical techniques / W.A. Herrera-Kao, M.I. Loría-Bastarrachea, Y. Pérez-Padilla, J.V. Cauich-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, J.M. Cervantes-Uc // *Polymer Bulletin*. – 2018. – Vol. 75. – P. 4191–4205;
84. Shojaeiarani, J. Insight on the influence of nano zinc oxide on the thermal, dynamic mechanical, and flow characteristics of poly(lactic acid)– zinc oxide composites / J. Shojaeiarani, D.

Bajwa, L. Jiang, J. Liaw, K. Hartman // *Polymer Engineering and Science*. – 2019. – Vol. 59, № 6. – P. 1242–1249;

85. Zhangqiang, Y. Morphological, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) (PLA)/cellulose nanofibrils (CNF) composites nanofiber for tissue engineering / Y. Zhangqiang, L.I. Xiaojie, S.I. Junhui, C.U.I. Zhixiang, P. Kaiping // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2019. – Vol. 34. – P. 207–215;

86. Bhiogade, A. Degradation kinetics study of polylactic acid (PLA) based biodegradable green composites / A. Bhiogade, M. Kannan, S. Devanathan // *Materials Today : Proceedings*. – 2020. – Vol. 24. – P. 806–814;

87. Vatansever, E. Effects of molecular weight and crystallizability of polylactide on the cellulose nanocrystal dispersion quality in their nanocomposites / E. Vatansever, D. Arslan, D.S. Sarul, Y. Kahraman, M. Nofar // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2020. – Vol. 154. – P. 276–290;

88. Wachsen, O. Thermal degradation of poly-L-lactide – studies on kinetics, modelling and melt stabilisation / O. Wachsen, K. Platkowski, K.-H. Reichert // *Polymer Degradation and Stability*. – 1997. – Vol. 57. – P. 87–94;

89. Noda, M. Thermal catalytic depolymerization of poly(L-lactic acid) oligomer into LL-lactide : Effects of Al, Ti, Zn and Zr compounds as catalysts / M. Noda, H. Okuyama // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. – 1999. – Vol. 47, № 4. – P. 467–471;

90. Nishida, H. Effect of tin on poly(L-lactic acid) pyrolysis / H. Nishida, T. Mori, S. Hoshihara, Y. Fan, Y. Shirai, T. Endo // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – Vol. 81. – P. 515–523;

91. Motoyama, T. Effects of MgO catalyst on depolymerization of poly-L-lactic acid to L,L-lactide / T. Motoyama, T. Tsukegi, Y. Shirai, H. Nishida, T. Endo // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – Vol. 92. – P. 1350–1358;

92. Wang, X.-J. Catalytic effect of nanosized ZnO and TiO₂ on thermal degradation of poly(lactic acid) and isoconversional kinetic analysis / X.-J. Wang, Z. Huang, M.-Y. Wei, T. Lu, D.-D. Nong, J.-X. Zhao, X.-Y. Gao, L.-J. Teng // *Thermochimica Acta*. – 2018. – Vol. 672. – P. 14–24;

93. Fan, Y. Thermal stability of poly(L-lactide) : influence of end protection by acetyl group / Y. Fan, H. Nishida, Y. Shirai, T. Endo // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 84. – P. 143–149;

94. Gan, P.G. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites : a review / P.G. Gan, S.T. Sam, M.F. bin Abdullah, M.F. Omar // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2020. – Vol. 137, № 11. – P. [1–14];

95. Braun, B. Supra-molecular ecobionanocomposites based on polylactide and cellulosic nanowhiskers : synthesis and properties / B. Braun, J.R. Dorgan, L.O. Hollingsworth // *Biomacromolecules*. – 2012. – Vol. 13. – P. 2013–2019;

96. Huda, M.S. «Green» composites from recycled cellulose and poly(lactic acid) : physic-mechanical and morphological properties evaluation / M.S. Huda, A.K. Mohanty, L.T. Drzal, E. Schut, M. Misra // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 40. – P. 4221–4229;

97. Mathew, A.P. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC) / A.P. Mathew, K. Oksman, M. Sain // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 97, № 5. – P. 2014–2025;

98. Arslan, D. Effect of preparation method on the properties of polylactide/cellulose nanocrystal nanocomposites / D. Arslan, E. Vatansever, D.S. Sarul, Y. Kahraman, G. Gunes, A. Durmus, M. Durmus // *Polymer Composites*. – 2020. – Vol. [1]. – P. 1–11;

99. Nakagaito, A.N. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process / A.N. Nakagaito, A. Fujimura, T. Sakai, Y. Hama, H. Yano // *Composites Science and Technology*. – 2009. – Vol. 69. – P. 1293–1297;
100. Tingaut, P. Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose / P. Tingaut, T. Zimmermann, F. Lopez-Suevos // *Biomacromolecules*. – 2010. – Vol. 11, № 2. – P. 454–464;
101. Bhiogade, A. Studies on thermal and degradation kinetics of cellulose micro/nanoparticle filled polylactic acid (PLA) based nanocomposites / A. Bhiogade, M. Kannan // *Polymers and Polymer Composites*. – 2021. – Vol. 26, № 5. – P. [1–14];
102. Sanchez-Garcia, M.D. On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid / M.D. Sanchez-Garcia, J.M. Lagaron // *Cellulose*. – 2010. – Vol. 17. – P. 987–1004;
103. Boruvka, M. Solid and microcellular polylactide nucleated with PLA stereocomplex and cellulose nanocrystals / M. Boruvka, L. Behalek, P. Lenfeld, P. Brdlik, J. Brdlik, S. Wongmanee, J. Bobek, M. Pechociakova // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – Vol. 142. – P. 695–713;
104. Uribe-Calderón, J. Influence of surface-modified cellulose nanocrystal on the rheological, thermal and mechanical properties of PLA nanocomposites / J. Uribe-Calderón, D. Rodrigue, V. Hirschberg, V.V. Fernández-Escamilla, S.C. Pech-Cohuo // *Polymer Bulletin*. – 2022. – Vol. 80, № 8. – P. 10193–10213;
105. Long, H. Novel nanocellulose-microcrystalline cellulose complex with hierarchical structure reinforcing polylactic acid as 3D printing materials / H. Long, J. Mo, F. Yang, J. Xiao, S. Zhang, D. Xiao, L. Guan, W. Zheng, J. Gu, W. Zhou, Y. Wei, X. Dong // *Research Square*. – 2022. – Vol. [1]. – P. [1–33];
106. Januszewski, R. Synthesis and characterization of phosphorus-containing, silicone rubber based flame retardant coatings / R. Januszewski, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, B. Marciniak // *Reactive and Functional Polymers*. – 2018. – Vol. 123. – P. 1–9;
107. Pei, A. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(L-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanical property effects / A. Pei, Q. Zhou, L.A. Berglund // *Composites Science and Technology*. – 2010. – Vol. 70. – P. 815–821; (2 источника № 104 – 128 и 133)
108. Fortunati, E. Investigation of thermo-mechanical, chemical and degradative properties of PLA-limonene films reinforced with cellulose nanocrystals extracted from Phormium tenax leaves / E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, F. Dominici, C. Santulli, J.M. Kenny, L. Torre // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 56. – P. 77–91;
109. Běhálek, L. Thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of biocomposites based on poly(lactic acid), rice husks and cellulose fibres / L. Běhálek, M. Borůvka, P. Brdlik, J. Habr, P. Lenfeld, D. Kroisová, F. Veselka, J. Novák // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2020. – Vol. 142. – P. 629–649;
110. Mathew, A.P. The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid / A.P. Mathew, K. Oksman, M. Sain // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – Vol. 101, № 1. – P. 300–310;
111. Xu, C. Polylactide/cellulose nanocrystal composites: a comparative study on cold and melt crystallization / C. Xu, Q. Lv, D. Wu, Z. Wang // *Cellulose*. – 2017. – Vol. 24. – P. 2163–2175;

112. Zhang, Y. Poly(lactic acid)/cellulose nanocrystal composites via the Pickering emulsion approach : Rheological, thermal and mechanical properties / Y. Zhang, L. Cui, H. Xu, X. Feng, B. Wang, B. Pukánsky, Z. Mao, X. Sui // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – Vol. 137. – P. 197–204;
113. Liu, F. The effects of cellulose nanowhiskers on electrospun poly(lactic acid) nanofibres / F. Liu, X. Yuan, D. Bhattacharyya // *Journal of Material Science*. – 2012. – Vol. 47. – P. 3159–3165;
114. Liu, W. Polylactic acid (PLA)/cellulose nanowhiskers (CNWs) composite nanofibers : Microstructural and properties analysis / W. Liu, Y. Dong, D. Liu, Y. Bai, X. Lu // *Journal of Composites Science*. – 2018. – Vol. 2, № 1. – P. [1–14];
115. Ishak, W.H.W. Influence of amorphous cellulose on mechanical, thermal, and hydrolytic degradation of poly(lactic acid) biocomposites / W.H.W. Ishak, N.A. Rosli, I. Ahmad // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10, № 1. – P. [1–13];
116. Šumigin, D. Influence of cellulose content on thermal properties of poly(lactic) acid/cellulose and low-density polyethylene/cellulose composites / D. Šumigin, E. Tarasova, A. Krumme, A. Viikna // *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. – 2012. – Vol. 61, № 3. – P. 237–244;
117. Platnieks, O. Thermal properties of polylactide / recycled lignin and cellulose filler biocomposites // O. Platnieks, S. Gaidukovs, A. Barkane // *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 500. – P. [1–5];
118. Sikhosana, S.T. The influence of cellulose content on the morphology, thermal, and mechanical properties of poly(lactic acid)/*Eucomis autumnalis* cellulose biocomposites / S.T. Sikhosana, T.P. Gumede, N.J. Malebo, A.O. Ogundeji, B. Motlounq // *Polymer Engineering and Science*. – 2023. – Vol. 63, № 5. – P. 1411–1422;
119. Hernández-Alamilla, M. The effect of two commercial melt strength enhancer additives on the thermal, rheological and morphological properties of polylactide / M. Hernández-Alamilla, A. Valadez-Gonzalez // *Journal of Polymer Engineering*. – 2016. – Vol. 36, № 1. – P. 31–41;
120. Yeh, J.-T. Compatible and crystallization properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends / J.-T. Yeh, C.-H. Tsou, C.-Y. Huang, K.-N. Chen, C.-S. Wu, W.-L. Chai // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 116. – P. 680–687;
121. De Santis, F. Nucleation and crystallization kinetics of poly(lactic acid) / F. De Santis, R. Pantani, G. Titomanlio // *Thermochimica Acta*. – 2011. – Vol. 522. – P. 128–134;
122. Fan, Y. Pyrolysis kinetics of poly(L-lactide) with carboxyl and calcium salt and structures / Y. Fan, H. Nishida, S. Hoshihara, Y. Shirai, Y. Tokiwa, T. Endo // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – Vol. 79. – P. 547–562;
123. Chien, Y.-C. Exploratory study on the pyrolysis and PAH emissions of polylactic acid / Y.-C. Chien, C. Liang, S.-H. Yang // *Atmospheric Environment*. – 2011. – Vol. 45. – P. 123–127;
124. Feng, L. Pyrolysis mechanism of poly(lactic acid) for giving lactide under the catalysis of tin / L. Feng, S. Feng, X. Bian, G. Li, X. Chen // *Polymer Degradation and Stability*. – 2018. – Vol. 157. – P. 212–223;
125. Abe, H. Thermal degradation processes of end-capped poly(L-lactide)s in the presence and absence of residual zinc catalyst / H. Abe, N. Takahashi, K.J. Kim, M. Mochizuki, Y. Doi // *Biomacromolecules*. – 2004. – Vol. 5, № 4. – P. 1606–1614;
126. Zhou, Q. Nanosize and microsize clay effects on the kinetics of the thermal degradation of polylactides / Q. Zhou, M. Xanthos // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94. – P. 327–338;

127. Chrissafis, K. Detail kinetic analysis of the thermal decomposition of PLA with oxidized multi-walled carbon nanotubes / K. Chrissafis // *Thermochimica Acta*. – 2010. – Vol. 511. – P. 163–167;
128. Lv, S. Thermal and thermo-oxidative degradation kinetics and characteristics of poly(lactic acid) and its composites / S. Lv, Y. Zhang, H. Tan // *Waste Management*. – 2019. – Vol. 87. – P. 335–344;
129. Khabbaz, F. Py-GC/MS an effective technique to characterizing of degradation mechanism of poly(L-lactide) in the different environment / F. Khabbaz, S. Karlsson, A.C. Albertsson // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 78, № 13. – P. 2369–2378;
130. Westphal, C. Py-GC/MS as a means to predict degree of degradation by giving microstructural changes modelled on LDPE and PLA / C. Westphal, C. Perrot, S. Karlsson // *Polymer Degradation and Stability*. – 2001. – Vol. 79. – P. 281–287;
131. Arrieta, M.P. Development of a novel pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry method for the analysis of poly(lactic acid) thermal degradation products / M.P. Arrieta, F. Parres, J. López, A. Jiménez // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2013. – Vol. 101. – P. 150–155;
132. Sun, C. Synergistic effects of wood fiber and polylactic acid during co-pyrolysis using TG-FTIR-MS and Py-GC/MS / C. Sun, C. Li, H. Tan, Y. Zhang // *Energy Conversion and Management*. – 2019. – Vol. 202. – P. [1–12];
133. Chrysafi, I. Thermal degradation mechanism and decomposition kinetic studies of poly(lactic acid) and its copolymers with poly(hexylene succinate) / I. Chrysafi, N.M. Ainali, D.N. Bikiaris // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – P. [1–19];
134. Tsuji, H. Poly(l-lactide) XI. Lactide formation by thermal depolymerisation of poly(L-lactide) in a closed system / H. Tsuji, I. Fukui, H. Daimon, K. Fujie // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – Vol. 81. – P. 501–509;
135. Fan, Y.J. Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex / Y.J. Fan, H. Nishida, Y. Shirai, Y. Tokiwa, T. Endo // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 86. – P. 197–208;
136. Mori, T. Effects of chain end structures on pyrolysis of poly(L-lactic acid) containing tin atoms / T. Mori, H. Nishida, Y. Shirai, T. Endo // *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – Vol. 84. – P. 243–251;
137. Södergård, A. Melt stability study of various types of poly(l-lactide) / A. Södergård, J.H. Näsman // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1996. – Vol. 35, № 3. – P. 732–735;
138. Liu, X. Kinetics of thermo-oxidative and thermal degradation of poly(D,L-lactide) (PDLLA) at processing temperature / X. Liu, Y. Zou, W. Li, G. Cao, W. Chen // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91. – P. 3259–3265;
139. Carrasco, F. Enhanced general analytical equation for the kinetics of the thermal degradation of poly(lactic acid) driven by random scission / F. Carrasco, L.A. Pérez-Maqueda, P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, O.O. Santana, M.Ll. Maspoch // *Polymer Testing*. – 2013. – Vol. 32. – P. 937–945;
140. Alhulaybi, Z. Pyrolysis kinetic study of polylactic acid / Z. Alhulaybi, I. Dubdub, M. Al-Yaari, A. Almithn, A.F. Al-Naim, H. Aljanubi // *Polymers*. – 2022. – Vol. 15, № 1. – P. [1–13];
141. Monika, P. Thermal degradation kinetics of polylactic acid / acid fabricated cellulose nanocrystal based bionanocomposites / P. Monika, P. Dhar, V. Katiyar // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2017. – Vol. 104. – P. 827–836;
142. Borkotoky, S.S. Thermal degradation behaviour and crystallization kinetics of poly(lactic acid) and cellulose nanocrystals (CNC) based microcellular composite foams / S.S.

Borkotoky, G. Chakraborty, V. Katiyar // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2018. – Vol. 118. – P. 1518–1531;

143. Vangala, S.P.K. Thermal degradation kinetics of biopolymers and their composites : estimation of appropriate kinetic parameters / S.P.K. Vangala, A. Chaudhary, P. Tiwari, V. Katiyar // *Journal of Energy and Environmental Sustainability*. – 2017. – Vol. 3. – P. 10–19;

144. Перова, А.Н. Термическая деструкция композиций полилактида, содержащих растительные волокна / А.Н. Перова, С.М. Ломакин, М.И. Арцис, Х.С. Абзальдинов, О.В. Стоянов // *Вестник технологического университета*. – 2023. – Т. 26, № 11. – С. 50–58

145. Энциклопедия полимеров : в 3 т. Т. 3 / под ред. В.А. Кабанова, Н.Ф. Бакеева, Е.В. Вонского, В.Ф. Евстратова, Н.С. Ениколопяна, В.В. Коршака, М.М. Котона, Б.А. Кренцеля, А.Б. Пакшвера, Н.А. Платэ, В.С. Смирнова, Г.Л. Слонимского, С.Я. Френкеля, С.В. Якубовича. – М. : Советская Энциклопедия, 1977. – 1152 с.;

146. Клинов, И.Я. Химическое оборудование в коррозионностойком исполнении : справочник / И.Я. Клинов, П.Г. Удыма, А.В. Молоканов, А.В. Горяинова; под ред. О.В. Маргулис. – М. : Машиностроение, 1970. – 591 с.;

147. Sørum, L. Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid waste / L. Sørum, M.G. Grønli, J.E. Hustad // *Fuel*. – 2001. – Vol. 80. – P. 1217–1227;

148. Yang, J. Using the DTG curve fitting method to determine the apparent kinetic parameters of thermal decomposition of polymers / J. Yang, R. Miranda, C. Roy // *Polymer Degradation and Stability*. – 2001. – Vol. 73. – P. 455–461;

149. Aboukhas, A. Thermogravimetric characteristics and kinetic of co-pyrolysis of olive residue with high density polyethylene / A. Aboukhas, K. El harfi, M. Nadifiyine, A. El bouadili // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – Vol. 91. – P. 737–743;

150. Chin, B.L.F. Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene / B.L.F. Chin, S. Yusup, A. Al Shoaibi, P. Kannan, C. Srinivasakannan, S.A. Sulaiman // *Energy Conversion and Management*. – 2014. – Vol. 87. – P. 746–753;

151. Abbas, A.S. Kinetics of thermal pyrolysis of high-density polyethylene / A.S. Abbas, M.G. Saber // *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*. – 2018. – Vol. 19, № 1. – P. 13–19;

152. Oliveira, A.D.B. HDPE/LLDPE blends : rheological, thermal, and mechanical properties / A.D.B. Oliveira, D.M.G. Freitas, J.P. Araújo, S.N. Cavalcanti, D.S. Câmara, P. Agrawal, T.J.A. Mélo // *Materials Research Innovations*. – 2019. – Vol. 24, № 5. – P. 289–294;

153. Zhou, Z. Online photoionization mass spectrometric evaluation of catalytic copyrolysis of cellulose and polyethylene over HZSM-5 / Z. Zhou, X. Chen, Y. Wang, C. Liu, H. Ma, C. Zhou, F. Qi, J. Yang // *Bioresource Technology*. – 2019. – Vol. 275. – P. 130–137;

154. Hesam, N.M. Pyrolysis kinetic study on homogenized high-density polyethylene with wheat waste using thermogravimetric analysis (TGA) / N.M. Hesam, A.A. Rahman, A.H. Shamsuddin, A. Akhbar, J.Md. Saad, J.K. Balachandran // *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*. – 2020. – Vol. 476. – P. [1–7];

155. Zhao, D. The chemistry and kinetics of polyethylene pyrolysis : a feedstock to produce fuels and chemicals / D. Zhao, X. Wang, J.B. Miller, G.W. Huber // *ChemSusChem*. – 2020. – Vol. 13, № 7. – P. 1764–1774;

156. Mazloum, S. Modelling pyrolysis process for PP and HDPE inside thermogravimetric analyzer coupled with differential scanning calorimeter / S. Mazloum, Y. Aboumsallem, S. Awad, N. Allam, K. Loubar // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2021. – Vol. 176. – P. [1–14];

157. Kplé, M. Kinetic study of pyrolysis of low density polyethylene using thermogravimetric analysis : Dynamic study / M. Kplé, G. Nonviho, E. Chabi, V. Doto, M. Aza-Ghandji, G. Bagan, R. Agbokpanzo, A. Houngan, P. Girods, Y. Rogaume // *RAMRes Sciences des Structures et de la Matière*. – 2022. – Vol. 6, № 1. – P. 106–122;
158. Agnes, E.A. Potentialities of cellulose nanofibers (CNF) in low density polyethylene (LDPE) composites / E.A. Agnes, E. Hillig, A.J. Zattera, L.R. Beltrami, J.A. Covas, L. Hilliou, J.D. Sousa, M.L.C. Pequenezza, M. Pinto // *Research Square*. – 2023. – Vol. [1]. – P. [1–23];
159. Marcilla, A. Catalyst addition in polyethylene pyrolysis thermogravimetric study / A. Marcilla, M. Beltran, J.A. Conesa // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2001. – Vol. 58–59. – P. 117–126;
160. Nisar, J. Catalytic thermal decomposition of polyethylene determined by thermogravimetric treatment / J. Nisar, M.S. Khan, M. Iqbal, M.A. Khan // *Journal of the Chemical Society of Pakistan*. – 2014. – Vol. 36, № 5. – P. 829–836;
161. Coelho, A. The effect of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis / A. Coelho, L. Costa, M.M. Marques, I.M. Fonseca, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos // *Applied Catalysis A : General*. – 2012. – Vol. 413–414. – P. 183–191;
162. Handbook of industrial polyethylene and technology : definitive guide to manufacturing, properties, processing, applications and markets / ed. by M.A. Spalding, A.M. Chatterjee. – Hoboken : Wiley–Scrivener Publishing, 2018. – 1351 p.;
163. Peacock, A.J. Handbook of polyethylene : structures, properties, and applications / A.J. Peacock. – N.Y. : Marcel Dekker, Inc., 2000. – 534 p.;
164. Yasim-Anuar, T.A.T., Sustainable one-pot process for the production of cellulose nanofiber and polyethylene / Cellulose Nanofiber Composites / T.A.T. Yasim-Anuar, H. Ariffin, M.N.F. Norrahim, M.A. Hassan, T. Tsukegi, H. Nishida // *Journal of Cleaner Production*. – 2018. – Vol. 207. – P. 590–599;
165. Tajeddin, B. Thermal properties of low density polyethylene – filled kenaf cellulose composites / B. Tajeddin, R.A. Rahman, L.C. Abdulah, N.A. Ibrahim, Y.A. Yusof // *European Journal of Scientific Research*. – 2009. – Vol. 32, № 2. – P. 223–230;
166. Sharypov, V.I. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymer mixtures. Part I : influence of experimental conditions on the evolution of solids, liquids and gases / V.I. Sharypov, N. Marin, N.G. Beregovtsova, S.V. Baryshnikov, B.N. Kuznetsov, V.L. Cebolla, J.V. Weber // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2002. – Vol. 64. – P. 15–28;
167. Yuan, H. Study of synergistic effects during co-pyrolysis of cellulose and high-density polyethylene at various ratios / H. Yuan, H. Fan, R. Shan, M. He, J. Gu, Y. Gu // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – Vol. 157. – P. 517–526;
168. Matsuzawa, Y. Acceleration of cellulose co-pyrolysis with polymer / Y. Matsuzawa, A. Muneo, J. Nishido // *Polymer Degradation and Stability*. – 2001. – Vol. 71. – P. 435–444;
169. Gunasee, S.D. Co-pyrolysis of LDPE and cellulose : Synergies during devolatilization and condensation / S.D. Gunasee, B. Danon, J.F. Görgens, R. Mohee // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 126. – P. 307–314;
170. Poutsma, M.L. Reexamination of the pyrolysis of polyethylene : data needs, free-radical mechanistic considerations, and thermochemical kinetic simulation of initial product-forming pathways / M.L. Poutsma // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – P. 8931–8957;

171. Bockhorn, H. Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene / H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, D. Schawaller // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1999. – Vol. 48. – P. 93–109;
172. Chen, Z. Effect of volatile reactions on oil production and composition in thermal and catalytic pyrolysis of polyethylene / Z. Chen, X. Chen, L. Che, H. Peng, S. Zhu, F. Yang, X. Zhang // *Fuel*. – 2020. – Vol. 271. – P. [1–8];
173. Mastral, J.F. Modelling of the pyrolysis of high density polyethylene : Product distribution in a fluidized bed reactor / J.F. Mastral, C. Berrueco, J. Ceamanos // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2007. – Vol. 79. – P. 313–322;
174. Ranzi, E. Kinetic modeling of polyethylene and polypropylene thermal degradation / E. Ranzi, M. Dente, T. Faravelli, G. Bozzano, S. Fabini, R. Nava, V. Cozzani, L. Tognotti // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1997. – Vol. 40–41. – P. 305–319;
175. Levine, S.E. Detailed mechanistic modeling of high-density polyethylene pyrolysis : Low molecular weight product evolution / S.E. Levine, L.J. Broadbelt // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94. – P. 810–822;
176. Gascoin, N. Kinetic modelling of high density polyethylene pyrolysis : Part 2. Reduction of existing detailed mechanism / N. Gascoin, A. Navarro-Rodriguez, P. Gillard, A. Mangeot // *Polymer Degradation and Stability*. – 2012. – Vol. 97. – P. 1142–1150;
177. Westerhout, R.W.J. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropene, and polystyrene modeling, experimental determination, and comparison with literature models and data / R.W.J. Westerhout, J. Waanders, J.A.M. Kuipers, W.P.M. van Swaaij // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1997. – Vol. 36. – P. 1955–1964;
178. Al-Salem, S.M. Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis / S.M. Al-Salem, P. Lettieri // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2010. – Vol. 88. – P. 1599–1606;
179. Conesa, J.A. Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene / J.A. Conesa, A. Marcilla, R. Font, J.A. Caballero // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 1996. – Vol. 36. – P. 1–15;
180. Aboulkas, A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I : Pyrolysis kinetics and mechanisms / A. Aboulkas, K. El harfi, A. El bouadili // *Energy Conversion and Management*. – 2010. – Vol. 51. – P. 1363–1369;
181. Kayacan, I. Pyrolysis of low and high density polyethylene. Part I : non-isothermal pyrolysis kinetics / I. Kayacan, Ö.M. Doğan // *Energy Sources, Part A : Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2008. – P. 385–391;
182. Darivakis, G.S. Release rates of condensables and total volatiles from rapid devolatilization of polyethylene and polystyrene / G.S. Darivakis, J.B. Howard, W.A. Peters // *Combustion Science and Technology*. – 1990. – Vol. 74. – P. 267–281;
183. Wallis, M. Kinetic study of the thermal degradation of high density polyethylene / M. Wallis, S.K. Bhatia // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91. – P. 1476–1483;
184. Sinfrônio, F.S.M. Kinetic of thermal degradation of low-density and high-density polyethylene by non-isothermal thermogravimetry / F.S.M. Sinfrônio, J.C.O. Santos, L.G. Pereira, A.G. Souza, M.M. Conceição, V. J. Fernandes Jr., V.M. Fonseca // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2005. – Vol. 79. – P. 393–399;
185. Xu, F. Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR : Pyrolysis behaviors and kinetic analysis / F. Xu, B. Wang, D. Yang, J. Hao, Y. Qiao, Y. Tian // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – Vol. 171. – P. 1106–1115;

186. Lin, X. Effects of alkali and alkaline earth metals on the co-pyrolysis of cellulose and high density polyethylene using TGA and Py-GC/MS / X. Lin, L. Kong, H. Cai, Q. Zhang, D. Bi, W. Yi // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – Vol. 191. – P. 71–78;
187. Zhou, L. Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis / L. Zhou, Y. Wang, Q. Huang, J. Cai // *Fuel Processing Technology*. – 2006. – Vol. 87. – P. 963–969;
188. Marin, N. Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II : characterisation of the liquid phases / N. Marin, S. Collura, V.I. Sharypov, N.G. Beregovtsova, S.V. Baryshnikov, B.N. Kutnetzov, V. Cebolla, J.V. Weber // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2002. – Vol. 65. – P. 41–55;
189. Sharypov, V.I. Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part III : Characterisation of heavy products / V.I. Sharypov, N.G. Beregovtsova, B.N. Kuznetsov, L. Membrado, V.L. Cebolla, N. Marin, J.V. Weber // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2003. – Vol. 67. – P. 325–340;
190. Aboulkas, A. Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry / A. Aboulkas, K. El harfi, A. El bouadili, M. Nadifiyine, M. Benchanaa, A. Mokhlisse // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90. – P. 722–728;
191. Wang, Z. Thermal behavior and kinetics of co-pyrolysis of cellulose and polyethylene with the addition of transition metals / Z. Wang, D. Shen, C. Wu, S. Gu // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – Vol. 172. – P. 32–38;
192. Lomakin, S.M. Thermal degradation of biodegradable blends of polyethylene with cellulose and ethylcellulose / S.M. Lomakin, S.Z. Rogovina, A.V. Grachev, E.V. Prut, Ch.V. Alexanyan // *Thermochimica Acta*. – 2011. – Vol. 521. – P. 66–73;
193. Avella, M. Effect of compatibilization on thermal degradation kinetics of HDPE-based composites containing cellulose reinforcements / M. Avella, R. Avolio, I. Bonadies, C. Carfagna, M.E. Errico, G. Gentile // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2010. – Vol. 102. – P. 975–982;
194. Оболенская, А.В. Химия древесины и полимеров : учебник для техникумов / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев. – М. : Лесная промышленность, 1978. – 168 с.;
195. Азаров, В.И. Химия древесины и синтетических полимеров : учебник для вузов / В.И. Азаров, А.В. Буров, А.В. Оболенская. – СПб. : СПбЛТА, 1999. – 628 с.;
196. *Encyclopedic dictionary of polymers* / ed. by J.W. Gooch. – 2nd ed. – N.Y. : Springer Science+Business Media, 2011. – 1047 p.;
197. Ross, P. Cellulose biosynthesis and function in bacteria / P. Ross, R. Mayer, M. Benziman // *Microbiological Reviews*. – 1991. – Vol. 55. – P. 35–58;
198. El-Saied, H. Research progress in friendly environmental technology for the production of cellulose products (bacterial cellulose and its application) / H. El-Saied, A.H. Basta, R.H. Gobran // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 2004. – Vol. 43, № 3. – P. 797–820;
199. Froschauer, C. Separation of hemicellulose and cellulose from wood pulp by means of ionic liquid/cosolvent systems / C. Froschauer, M. Hummel, M. Iakovlev, A. Roselli, H. Schottenberger, H. Sixta // *Biomacromolecules*. – 2013. – Vol. 14, № 6. – P. 1741–1750;
200. Kale, R.D. Extraction of microcrystalline cellulose from cotton sliver and its comparison with commercial microcrystalline cellulose / R.D. Kale, P.S. Bansal, V.G. Gorade // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2017. – Vol. 26, № 1. – P. 355–364;
201. Manian, A.P. Extraction of cellulose fibers from flax and hemp : a review / A.P. Manian, M. Cordin, T. Pham // *Cellulose*. – 2021. – Vol. 28. – P. 8275–8294;

202. Jahan, M.S. Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose / M.S. Jahan, A. Saeed, Z. He, Y. Ni // *Cellulose*. – 2011. – Vol. 18. – P. 451–459;
203. Listyanda, R.F. Preparation and characterization of cellulose nanocrystal extracted from ramie fibers by sulfuric acid hydrolysis / R.F. Listyanda, M.W. Wildan, M.N. Ilman // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – P. [1–10];
204. Luo, K. Preparation of convertible cellulose from rice straw using combined organosolv fractionation and alkaline bleaching / K. Luo, Y. Wang, H. Xiao, G. Song, Q. Cheng, G. Fan // *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science*. – 2019. – Vol. 237. – P. [1–6];
205. Qasim, U. Isolation of cellulose from wheat straw using alkaline hydrogen peroxide and acidified sodium chlorite treatments: comparison of yield and properties / U. Qasim, Z. Ali, M.S. Nazir, S.U. Hassan, S. Rafiq, F. Jamil, A.H. Al-Muhtaseb, M. Ali, M.B.K. Niazi, N.M. Ahmad, S. Ullah, A. Mukhtar // *Advances in Polymer Technology*. – 2020. – Vol. 20. – P. 975–981;
206. Uesu, N.Y. Microcrystalline cellulose from soybean husk: effects of solvent treatments on its properties as acetylsalicylic acid carrier / N.Y. Uesu, E.A.G. Pineda, A.A.W. Hechenleitner // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2000. – Vol. 206. – P. 85–96;
207. Gaonkar, S.M. Microcrystalline cellulose from coconut shells / S.M. Gaonkar, P.R. Kulkarni // *Acta Polymrica*. – 1989. – Vol. 40, № 4. – P. 292–293;
208. Feng, Y.-H. Characteristics and environmentally friendly extraction of cellulose nanofibrils from sugarcane bagasse / Y.-H. Feng, T.-Y. Cheng, W.-G. Yang, P.-T. Ma, H.-Z. He, X.-C. Yin, X.-X. Yu // *Industrial Crops & Products*. – 2018. – Vol. 111. – P. 285–291;
209. Bledzki, A.K. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites / A.K. Bledzki, S. Reihmane, J. Gassan // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1996. – Vol. 59. – P. 1329–1336;
210. Wood and cellulosic chemistry / ed. by D.N.-S. Hon, N. Shiraishi. – 2nd ed. – N.Y. : Marcel Dekker, Inc., 2000. – 928 p.;
211. Biagiotti J. A review on natural fibre-based composites – Part I : structure, processing and properties of vegetable fibres / J. Biagiotti, D. Puglia, J.M. Kenny // *Journal of Natural Fibers*. – 2004. – Vol. 1, № 2. – P. 37–68;
212. Ummartyotin, S. A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology / S. Ummartyotin, H. Manuspiya // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 41. – P. 402–412;
213. Cellulose chemistry and properties : Fibers, nanocelluloses and advanced materials / ed. by O.J. Rojas. – N.Y. : Springer , 2016. – 341 p.;
214. Handbook of pulp / ed. by H. Sixta. – Weinheim : Wiley-VCH, 2006. – 1316 p.;
215. Chen, C. Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties : A mini-review / C. Chen, C. Duan, J. Li, Y. Liu, X. Ma, L. Zheng, J. Stavik, Y. Ni // *Bioresources*. – 2016. – Vol. 11, № 2. – P. 5553–5564;
216. Роговин, З.А. Химия целлюлозы и ее спутников / З.А. Роговин, Н.Н. Шорыгина. – М. : Ленинград, 1953. – 678 с.;
217. Huber, T. A critical review of all-cellulose composites / T. Huber, J. Müssig, O. Curnow, S. Pang, S. Bickerton, M.P. Staiger // *Journal of Material Science*. – 2012. – Vol. 47. – P. 1171–1186;
218. Moon, R.J. Cellulose nanomaterials review : structure, properties and nanocomposites / R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood // *The Royal Society of Chemistry*. – 2011. – Vol. 40. – P. 3941–3994;

219. Lavoine, N. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials : a review / N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras // *Carbohydrate Polymers*. – 2012. – Vol. 90. – P. 735–764;
220. Nechyporchuk, O. Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances / O. Nechyporchuk, M.N. Belgacem, J. Bras // *Industrial Crops and Products*. – 2016. – Vol. 93. – P. 2–25;
221. French, A. Miniature crystal models of cellulose polymorphs and other carbohydrates / A. French, D.P. Miller, A. Aabloo // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 1993. – Vol. 15, № 1. – P. 30–36;
222. Kondo, T. The relationship between intramolecular hydrogen bonds and certain physical properties of regioselectively substituted cellulose derivatives / T. Kondo // *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*. – 1997. – Vol. 35, № 4. – P. 717–723;
223. Kovalenko, V.I. Crystalline cellulose : structure and hydrogen bonds / V.I. Kovalenko // *Russian Chemical Reviews*. – 2010. – Vol. 79, № 3. – P. 231–241;
224. Kennedy, J.F. Cellulose sources and exploitation : Industrial utilization, biotechnology and physico-chemical properties / J.F. Kennedy, G.O. Phillips, P.A. Williams. – Chichester : Ellis Horwood, 1990. – 520 p.;
225. Lin, Y.-C. Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis / Y.-C. Lin, J. Cho, G.A. Tompsett, P.R. Westmoreland, G.W. Huber // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – Vol. 113. – P. 20097–20107;
226. Małachowska, E. Analysis of cellulose pulp characteristics and processing parameters for efficient paper production / E. Małachowska, M. Dubowik, A. Lipkiewicz, K. Przybysz, P. Przybysz // *Sustainability*. – 2020. – Vol. 12, № 17. – P. [1–12];
227. Felgueiras, C. Trends on the cellulose-based textiles: Raw materials and technologies / C. Felgueiras, N.G. Azoia, C. Gonçalves, M. Gama, F. Dourado // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2021. – Vol. 9. – P. [1–20];
228. Provin, A.P. Use of bacterial cellulose in the textile industry and the wettability challenge—a review / A.P. Provin, V.O. dos Reis, S.E. Hilesheim, R.T. Bianchet, A.R. de Aguiar Dutra, A.L.V. Cubas // *Cellulose*. – 2021. – Vol. 28, № 13. – P. 8255–8274;
229. Badger, P.C. Ethanol from cellulose : A general review / P.C. Badger // *Trends in New Crops and New Uses*. – 2002. – Vol. 1. – P. 17–21;
230. Moshi, A.A.M. Characterization of new natural cellulosic fibers – a comprehensive review / A.A.M. Moshi, D. Ravindran, S.R.S. Bharathi, V. Suganthan, G.K.S. Singh // *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. – 2019. – Vol. 574. – P. [1–11];
231. Rödel, T. Man-made cellulose fibers – a comparison based on morphology and mechanical properties / T. Rödel, J. Moosbauer, K. Wöss, S. Schlader, G. Kraft // *Lenzinger Berichte*. – 2013. – Vol. 91. – P. 7–12;
232. Okada, K. Preparation and characterization of nitrocellulose nanofiber / K. Okada, Y. Saito, M. Akiyoshi, T. Endo, T. Matsunaga // *Propellants Explosives Pyrotechnics*. – 2021. – Vol. 46, № 6. – P. 1–8;
233. Heinze, T. Unconventional cellulose esters: synthesis, characterization and structure–property relations / T. Heinze, T.F. Liebert, K.S. Pfeiffer, M.A. Hussain // *Cellulose*. – 2003. – Vol. 10. – P. 283–296;
234. Chen, Z. Novel thermoplastic cellulose esters containing bulky moieties and soft segments / Z. Chen, J. Zhang, P. Xiao, W. Tian, J. Zhang // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2018. – Vol. 6, № 4. – P. 4931–4939;

235. Herrick, F.W. Microfibrillated cellulose : morphology and accessibility / F.W. Herrick, R.L. Casebier, J. Hamilton, K.R. Sandberg // *Journal of Applied Polymer Science : Polymer Symposia*. – 1983. – Vol. 37. – P. 797–813;
236. Turbak, A.F. Microfibrillated cellulose : A new cellulose product : Properties, uses, and commercial potential / A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg // *Journal of Applied Polymer Science : Polymer Symposia*. – 1983. – Vol. 37. – P. 815–827;
237. Chakraborty, A. Cellulose microfibrils : A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing / A. Chakraborty, M. Sain, M. Kortschot // *Holzforschung*. – 2005. – Vol. 59. – P. 102–107;
238. Zhao, H.-P. Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials / H.-P. Zhao, X.-Q. Feng, H. Gao // *Applied Physics Letter*. – 2007. – Vol. 90. – P. [1–2];
239. Huang, Z.-M. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites / Z.-M. Huang, Y. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna // *Composites Science and Technology*. – 2003. – Vol. 63, № 15. – P. 2223–2253;
240. Svagan, A.J. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness / A.J. Svagan, M.A.A. Samir, L.A. Berglund // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8. – P. 2556–2563;
241. Siró, I. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials / I. Siró, D. Plackett // *Cellulose*. – 2010. – Vol. 17, № 3. – P. 459–494;
242. Minelli, M. Investigation of mass transport properties of microfibrillated cellulose (MFC) films / M. Minelli, M.G. Baschetti, F. Doghieri, M. Ankerfors, T. Lindström, I. Siró, D. Plackett // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 358. – P. 67–75;
243. Chang, C.W. Preparation of microfibrillated cellulose composites for sustained release of H₂O₂ or O₂ for biomedical applications / C.W. Chang, M.-J. Wang // *ACS Chemistry & Engineering*. – 2013. – Vol. 1, № 9. – P. 1129–1134;
244. Brodin, F.W. Cellulose nanofibrils : Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review // *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. – 2014. – Vol. 29, № 1. – P. 156–166;
245. Steege, H.-H. Production, characterization, and use of microcrystalline cellulose / H.-H. Steege, B. Philipp // *Zellst Pap*. – 1974. – Vol. 23. – P. 68–73;
246. Trache, D. Microcrystalline cellulose : Isolation, characterization and bio-composites application – A review / D. Trache, M.H. Hussin, C.T.H. Chuin, S. Sabar, M.R.N. Fazita, O.F.A. Taiwo, T.M. Hassan, M.K.M. Haafiz // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2016. – Vol. 9. – P. 789–804;
247. Zulkifli, N.I. Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites / N.I. Zulkifli, N. Samat, H. Anuar, N. Zainuddin // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 69. – P. 114–123;
248. Sun, X. Melt-processed poly(vinyl alcohol) composites filled with microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics / X. Sun, C. Lu, Y. Liu, W. Zhang, X. Zhang // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol. 101. – P. 642–649;
249. Azizi Samir, M.A.S. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field / M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, A. Dufresne // *Biomacromolecules*. – 2005. – Vol. 6, № 2. – P. 612–626;
250. Merci, A. Properties of microcrystalline cellulose extracted from soybean hulls by reactive extrusion / A. Merci, A. Urbano, M.V.E. Grossmann, C.A. Tischer, S. Mali // *Food Research International*. – 2015. – Vol. 73. – P. 38–43;

251. Thoorens, G. Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment – a review / G. Thoorens, F. Krier, B. Leclercq, B. Carlin, B. Evrard // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2014. – Vol. 473, № 1–2. – P. 64–72;
252. Johnson, R.K. A new bio-based nanocomposite : fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix / R.K. Johnson, A. Zink-Sharp, S.H. Renneckar, W.G. Glasser // *Cellulose*. – 2008. – Vol. 16. – P. 227–238;
253. Saito, T. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions / T. Saito, M. Hirota, N. Tamura, S. Kimura, H. Fukuzumi, L. Heux, A. Isogai // *Biomacromolecules*. – 2009. – Vol. 10, № 7. – P. 1992–1996;
254. Fischer, E. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions / E. Fischer, H. Sterzel, G. Wegner // *Colloid and Polymer Science*. – 1973. – Vol. 251. – P. 980–990;
255. Opfermann, J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression / J. Opfermann // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2000. – Vol. 60. – P. 641–658;
256. Marquardt, D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters / D.W. Marquardt // *Journal of Society for Industrial and Applied Mathematics*. – 1963. – Vol. 11, № 2. – P. 431–441;
257. Ломакин, С.М. Термическая деструкция и горение нанокompозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата / С.М. Ломакин, И.Л. Дубникова, С.М. Березина, Г.Е. Заиков // *Высокомолекулярные соединения : Серия А*. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 90–105;
258. Opfermann, J. // *Rechentchnik/ Datenverarbeitung*. – 1985. – Vol. 22, № 3. – P. 26–27;
259. Friedman, H.L. Kinetics and gaseous product of thermal decomposition of polymers / H.L. Friedman // *Journal of Polymer Science : Part C : Polymer Letters*. – 1965. – Vol. 6. – P. 183–195;
260. Kister, G. Structure and morphology of solid lactide-glycolide copolymers from ¹³C n.m.r., infra-red and Raman spectroscopy / G. Kister, G. Cassanas, M. Vert // *Polymer*. – 1998. – Vol. 39, № 15. – P. 3335–3340;
261. Copinet, A. Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films / A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, Y. Couturier // *Chemosphere*. – 2004. – Vol. 55. – P. 763–773;
262. Qu, P. Nanocellulose of poly(lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils / P. Qu, Y. Gao, G.-F. Wu, L.-P. Zhang // *BioResources*. – 2010. – Vol. 5, № 3. – P. 1811–1823;
263. Dogu, B. Behavior of polylactide/microcrystalline cellulose biocomposites : Effects of filler content and interfacial compatibilization / B. Dogu, C. Kaynak // *Cellulose*. – 2015. – Vol. 23, № 1. – P. 611–622;
264. Coleman, M.M. Fourier transform infrared studies of polymeric materials / M.M. Coleman, P.C. Painter // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. – 1977–1978. – Vol. 16, № 2. – P. 197–313;
265. Перова, А.Н. Влияние микрокристаллической целлюлозы на термические свойства полилактида / А.Н. Перова, А.В. Хватов, Н.Г. Шилкина, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, С.М. Ломакин, А.С. Зиганшина // *Вестник технологического университета*. – 2021. – Т. 24, № 7. – С. 68–72;

266. Перова, А.Н. Кинетические особенности термической деструкции композиции полилактида, содержащего микрокристаллическую целлюлозу / А.Н. Перова, А.В. Хватов, Н.Г. Шилкина, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, С.М. Ломакин, Х.С. Абзальдинов, О.Н. Кузнецова, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков // Вестник технологического университета. – 2022. – Т. 25, № 9. – С. 5–11;
267. Перова, А.Н. Влияние температуры пиролиза на состав летучих продуктов термической деструкции полилактида / А.Н. Перова, А.В. Хватов, Н.Г. Шилкина, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, П.А. Сахаров, С.М. Ломакин, Х.С. Абзальдинов, О.Н. Кузнецова // Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 2. – С. 79–84;
268. Usachev, S.V. Thermal degradation of various types of polylactides research. The effect of reduced graphite oxide on the composition of the PLA4042D pyrolysis products / S.V. Usachev, S.M. Lomakin, E.V. Koverzanova, N.G. Shilkina, I.I. Levina, E.V. Prut, S.Z. Rogovina, A.A. Berlin // *Thermochemica Acta*. – 2022. – Vol. 712, № 5. – P. [1-8];
269. Перова, А.Н. Сравнительный анализ термических и физико-механических свойств композиций полиэтилена, содержащих микрокристаллическую и нанофибриллярную целлюлозу / А.Н. Перова, П.Н. Бревнов, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, А.В. Хватов, С.М. Ломакин // *Химическая физика*. – 2021. – Т. 40, № 7. – С. 1–9;
270. Perova, A.N. Comparative analysis of thermal and physico-mechanical properties of polyethylene compositions containing microcrystalline and nanofibrillary cellulose / A.N. Perova, P.N. Brevnov, S.V. Usachev, E.V. Koverzanova, A.V. Khvatov, S.M. Lomakin // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2021. – Vol. 15, № 4. – P. 716–723;
271. Перова, А.Н. Изучение процесса пиролиза и модельный кинетический анализ термодеструкции композиции полиэтилена с микрокристаллической целлюлозой / А.Н. Перова, С.В. Усачев, Е.В. Коверзанова, А.В. Хватов, С.М. Ломакин // Новые материалы и перспективные технологии. Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием. – 2020. – С. 522–528;
272. Perova, A.N. Thermal properties of polyethylene compositions with micro- and nanocellulose / A.N. Perova, S.V. Usachev, E.V. Koverzanova, A.V. Khvatov, S.M. Lomakin // *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 921 – P. 1–8;
273. Perova, A.N. Influence of various cellulose additives on the thermal properties of polyethylene compositions / A.N. Perova, P.N. Brevnov, S.V. Usachev, A.V. Khvatov, E.V. Koverzanova, S.M. Lomakin, G.E. Zaikov // *Oxidation Communications*. – 2020. – Vol. 43, № 4. – P. 829–838;
274. Iring, M. Thermal oxidation of polyethylene and polypropylene: effects of chemical structure and reaction conditions on the oxidation process / M. Iring, F. Tüdos // *Progress in Polymer Science*. – 1990. – Vol. 15, № 2. – P. 217–262;
275. Peterson, J.D. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene) / J.D. Peterson, S. Vyazovkin, C.A. Wight // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2001. – Vol. 202. – P. 775–784;
276. Donskoy, I.G. Thermochemical interaction of wood and polyethylene during co-oxidation in the conditions of thermogravimetric analysis / I.G. Donskoy, A.N. Kozlov, M.A. Kozlova, M.V. Penzik, V.A. Shamanskiy // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2020. – Vol. 131. – P. 845–857;
277. Перова, А.Н. Термические свойства композиций полиэтилена, содержащих микро- и наноцеллюлозные добавки / А.Н. Перова, А.В. Хватов, С.М. Ломакин // *Биохимическая физика : Труды XIX Ежегодной молодежной конференции с международным*

участием ИБХФ РАН-ВУЗЫ «БИОХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА», III симпозиума «СОВРЕМЕННОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ». – 2019. – С. 166–168;

278. Xue, Y. Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micropyrolyzer / Y. Xue, A. Kelkar, X. Bai // *Fuel*. – 2016. – Vol. 166. – P. 227–236;

279. Matsuzawa, Y. Acceleration of cellulose co-pyrolysis with polymer / Y. Matsuzawa, M. Ayabe, J. Nishido // *Polymer Degradation and Stability*. – 2001. – Vol. 71. – P. 435–444;

280. Lomakin, S.M. Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization / S.M. Lomakin, L.A. Novokshonova, P.N. Brevnov, A.N. Shchegolikhin // *Journal of Materials Science*. – 2008. – Vol. 43, № 4. – P. 1340–1353.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
Термические свойства композиций полилактида с целлюлозой

Таблица А.1 – Результаты термогравиметрических измерений композиций полилактида с целлюлозой

Образец	Условия проведения измерений			T _{н.р.} , °C	T _{м.с.р.} , °C	T _{з.р.} , °C	Источник литературы
	Среда	Температура нагрева, °C	β, °C/мин				
1	2	3	4	5	6	7	8
ПЛ ПЛ/НВЦ1 ПЛ/НВЦ2 ПЛ/НВЦ3 ПЛ/НВЦ5 НВЦ	N ₂	T _к -500	10	336,4 335,7 335,3 327,7 333,2 284,9	371,5 371,5 371,5 370,0 370,8 331,4	390,1 389,3 388,3 387,4 388,6 316,9	102
ПЛ ПЛ/НФЦ3 ПЛ/НФЦ5 ПЛ/НФЦ7 ПЛ/НФЦ10 НФЦ	N ₂	30-600	10	250 – – – – 250	331 344 353 348 344 346	350 – – – – 390	85
ПЛ ПЛ/Поли(D-лактид)5 ПЛ/МА-поли(D-лактид) ⁽¹⁾ 5/НКЦ0,5	N ₂	T _к -500	10	322 (T ₅) 336 (T ₅) 332 (T ₅)	363 367 366	– – –	103
ПЛ ПЛ/НКЦ0,5 ПЛ/НКЦ1 ПЛ/НКЦ2 ПЛ/ПЭГА-НКЦ ⁽²⁾ 0,5 ПЛ/ПЭГА-НКЦ ⁽²⁾ 1 ПЛ/ПЭГА-НКЦ ⁽²⁾ 2	N ₂	50-600	10	382,1 (T ₅) 367,7 (T ₅) 358,5 (T ₅) 362,5 (T ₅) 368,7 (T ₅) 355,6 (T ₅) 350,7 (T ₅)	393,1 388,2 374,5 366,1 382,9 375,7 369,9	– – – – – – –	104
АВМПЛ АНМПЛ	N ₂	T _к -600	10	348 328	– –	380 374	87

1	2	3	4	5	6	7	8
КВМПЛ				330	–	375	
КНМПЛ				331	–	382	
АВМПЛ/НКЦ5				340	–	381	
АНМПЛ/НКЦ5				343	–	383	
КВМПЛ/НКЦ5				343	–	382	
КНМПЛ/НКЦ5				345	–	395	
ПЛ				323,3	365,5	–	
ПЛ/ПЭГ10				244,4	297,3	–	
ПЛ/ПЭГ10/МКЦ1				263,0	317,5	–	
ПЛ/ПЭГ10/МКЦ3				264,4	333,2	–	
ПЛ/ПЭГ10/МКЦ5				250,4	313,2	–	
ПЛ/ПЭГ15				238,4	295,4	–	
ПЛ/ПЭГ15/МКЦ1	N ₂	T _к -800	10	246,1	298,1	–	86; 101
ПЛ/ПЭГ15/МКЦ3				247,3	301,9	–	
ПЛ/ПЭГ15/МКЦ5				244,0	300,9	–	
ПЛ/ПЭГ10/НКЦ1				232,2	259,6	–	
ПЛ/ПЭГ10/НКЦ3				226,2	252,6	–	
ПЛ/ПЭГ10/НКЦ5				220,3	251,9	–	
ПЛ				330	368	368	
ПЛ/БЦ ⁽³⁾ 1				339	375	375	
ПЛ/БЦ ⁽³⁾ 4				335	377	377	
ПЛ/БЦ ⁽³⁾ 6				336	377	377	
ПЛ/АБЦ ⁽³⁾ 1				332	374	374	
ПЛ/АБЦ ⁽³⁾ 4				338	382	382	
ПЛ/АБЦ ⁽³⁾ 6	N ₂	T _к -800	10	345	382	382	74
ПЛ/РЦ ⁽³⁾ 10				330	368	368	
ПЛ/РЦ ⁽³⁾ 20				319	356	356	
ПЛ/РЦ ⁽³⁾ 30				319	359	359	
ПЛ/АРЦ ⁽³⁾ 10				336	376	376	
ПЛ/АРЦ ⁽³⁾ 20				328	373	373	
ПЛ/АРЦ ⁽³⁾ 30				317	373	373	
ПЛ				335 ± 2,1	–	–	
ПЛ/МФЦ17,3	He	30-600	20	299 ± 0,1	–	–	100
ПЛ/А8,5/АМФЦ17,3 ⁽⁴⁾				338 ± 0,0	–	–	

1	2	3	4	5	6	7	8
ПЛ ПЛ/СФНЦ ⁽⁵⁾ 1 ПЛ/СФНЦ ⁽⁵⁾ 3 ПЛ/СФНЦ ⁽⁵⁾ 5 ПЛ/СФНЦ ⁽⁵⁾ 10 ПЛ/СФНЦ ⁽⁵⁾ 15 ПЛ/СФНЦ ⁽⁵⁾ 20 СФНЦ ⁽⁵⁾	N ₂	T _к -600	10	335,7 336,3 342,2 342,6 353,1 350,8 346,6 323,1	354,6 357,0 361,6 363,1 376,1 373,5 366,3 358,0	363,9 369,4 371,5 372,3 390,0 383,4 379,2 368,3	80
ПЛ ПЛ/МКЦ1 ПЛ/МКЦ3 ПЛ/МКЦ5	N ₂	30-800	10	295,93 339,19 341,46 316,76	– – – –	– – – –	76
<p>Примечания</p> <p>1 МА-поли(D-лактид) – поли(D-лактид) с привитым малеиновым ангидридом;</p> <p>2 ПЭГА-НКЦ – привитой сополимер НКЦ с поли(2-этилгексилакрилатом);</p> <p>3 РЦ, АРЦ, БЦ, АБЦ – растительная целлюлоза и ацелированная РЦ, бактериальная целлюлоза и ацелированная БЦ соответственно;</p> <p>4 ПЛ/А8,5/АМФЦ17,3 – композиция ПЛ, содержащего 8,5 масс. % ацетила и 17,3 масс. % ацелированной МФЦ;</p> <p>5 СФНЦ – сферические формиаты НЦ;</p> <p>6 ПЛ/НВЦ5, ПЛ/МФЦ17,3, ПЛ/ПЭГА-НКЦ2 – жирным шрифтом выделены числа, отражающие содержание компонентов в композиции с ПЛ, масс. %;</p> <p>7 T_к – комнатная температура;</p> <p>8 T₅ – температура при относительной потере массы образца X, равной 5 масс. %.</p>							

Таблица А.2 – Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии композиций полилактида с целлюлозой

Образец	T _c , °C	T _{пл} , °C	T _{хк} , °C	χ, %	ΔH _{пл} , Дж/г	ΔH _{хк} , Дж/г	Источник литературы
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Результаты ДСК, полученные после первого цикла нагревания-охлаждения</i>							
ПЛ-МС ¹	56	171,0	106,1	4,6	–	–	98
ПЛ/НКЦ1-МС ⁽¹⁾	60	171,3	100,4	6,9	–	–	
ПЛ/НКЦ5-МС ⁽¹⁾	62	170,0	95,3	11,8	–	–	
ПЛ-ЛД ⁽²⁾	54	168,0	93,0	16,0	–	–	
ПЛ/НКЦ1-ЛД ⁽²⁾	54	172,0	–	65,0	–	–	
ПЛ/НКЦ5-ЛД ⁽²⁾	63	169,0	–	53,0	–	–	
ПЛ	57,2	168,6	97,2	37,92	35,27	–	86; 101
ПЛ/ПЭГ10	55,8	165,5	99,7	37,12	34,53	–	
ПЛ/ПЭГ10/НКЦ1	50,7	161,3	105,9	29,26	27,22	–	
ПЛ/ПЭГ10/НКЦ5	52,7	160,1	98,4	25,66	23,87	–	
ПЛ	57,2	168,6	97,2	37,92	35,27	–	
ПЛ/ПЭГ10	55,8	165,5	99,7	37,12	34,53	–	
ПЛ/ПЭГ10/МКЦ1	52,7	166,2	97,9	38,92	36,22	–	
ПЛ/ПЭГ10/МКЦ5	54,7	165,4	99,1	30,58	28,44	–	
ПЛ/ПЭГ15	54,4	163,5	105,8	36,65	34,09	–	
ПЛ/ПЭГ15/МКЦ1	52,2	164,2	105,9	43,05	40,04	–	
ПЛ/ПЭГ15/МКЦ5	54,4	163,0	105,9	33,11	30,80	–	
Поли(L-лактид)	–	171,4	–	14,3	25,8	12,5	107
Поли(L-лактид)/НКЦ1	–	171,4	–	16,4	38,2	12,9	
Поли(L-лактид)/НКЦ2	–	171,8	–	15,0	30,0	16,0	
Поли(L-лактид)/СНКЦ1	–	171,8	–	30,4	32,3	4,0	
Поли(L-лактид)/СНКЦ2	–	171,4	–	20,7	29,4	10,1	
ПЛ	58,2	151,5	112,6	5,1	29,1	24,4	108
ПЛ/НКЦ1	59,3	151,9	108,9	6,2	31,2	25,3	
ПЛ/НКЦ3	59,6	150,6	102,5	6,6	33,1	26,7	
ПЛ/Лим ⁽³⁾ 20	43,1	151,7	101,1	3,8	44,0	29,5	
ПЛ/Лим ⁽³⁾ 20/НКЦ1	33,8	151,4	99,4	10,6	39,6	26,9	
ПЛ/Лим ⁽³⁾ 20/НКЦ3	31,6	151,5	92,6	10,0	36,8	26,7	

1	2	3	4	5	6	7	8
ПЛ/ВЦ ⁽⁴⁾ 10	–	167,6	–	51,7	43,31	–	109
ПЛ/ВЦ ⁽⁴⁾ 30	–	167,6	–	52,6	34,28	–	
ПЛ/ВЦП ⁽⁵⁾ 10	–	166,8	–	48,5	40,68	–	
ПЛ/ВЦП ⁽⁵⁾ 30	–	167,1	–	53,6	34,90	–	
ПЛ/ВЦО ⁽⁶⁾ 10	–	165,7	–	44,2	37,02	–	
ПЛ/ВЦО ⁽⁶⁾ 30	–	166,3	–	58,6	38,16	–	
ПЛМА ⁽⁷⁾ /ПЛ/ВЦ ⁽⁴⁾ 10	–	166,8	–	57,5	47,93	–	
ПЛМА ⁽⁷⁾ /ПЛ/ВЦ ⁽⁴⁾ 30	–	167,4	–	53,3	34,48	–	
ПЛ	54,1	175,0	90,0	19,2	43,0	–	110
ПЛ/МКЦ25	56,6	175,8	86,6	44,5	48,0	–	
ПЛ/ВЦ ⁽⁴⁾ 25	57,5	175,0	82,5	35,3	40,5	–	
<i>Результаты ДСК, полученные после второго цикла нагревания-охлаждения</i>							
ПЛ	–	154,8	95,0	3,28	29,48	26,41	85
ПЛ/НФЦ3	–	153,8	91,8	10,83	29,95	19,8	
ПЛ/НФЦ10	–	153,3	95,3	13,47	30,13	17,51	
АВМПЛ	57	–	–	–	–	–	87
АВМПЛ/НКЦ5	51	–	–	–	–	–	
АНМПЛ	58	–	–	–	–	–	
АНМПЛ/НКЦ5	56	–	–	–	–	–	
КВМПЛ	68	177	–	46	–	–	
КВМПЛ/НКЦ5	65	170	103	50,6	–	–	
КНМПЛ	61	166	–	63	–	–	
КНМПЛ/НКЦ1	62	166	–	61,5	–	–	
КНМПЛ/НКЦ3	64	169	107	61,5	–	–	
КНМПЛ/НКЦ5	65	170	–	50,6	–	–	
КНМПЛ/НКЦ7	62	165	–	63,1	–	–	
КНМПЛ/НКЦ10	65	170	106	60,5	–	–	
ПЛ	59,3	165,0	–	11,0	10,3	–	104
ПЛ/НКЦ0,5	61,5	164,0	98,0	14,4	47,1	33,7	
ПЛ/НКЦ1	61,7	164,5	98,1	21,3	56,1	36,2	
ПЛ/НКЦ2	62,3	165,2	97,5	21,1	54,3	34,6	
ПЛ/ПЭГА-НКЦ0,5	62,4	164,8	98,1	23,5	54,3	32,4	
ПЛ/ПЭГА-НКЦ1	61,5	163,7	95,2	21,7	53,7	33,4	

1	2	3	4	5	6	7	8
ПЛ/ПЭГА-НКЦ2	62,2	163,9	96,6	25,1	56,8	33,3	
ПЛ	–	149,0	120,3	19,4 ⁽⁹⁾	17,7	9,1	111
ПЛ/НКЦ3	–	149,5	122,5	11,6 ⁽⁹⁾	10,6	5,8	
ПЛ/АНКЦ ⁽⁸⁾ 3	–	149,2	123,8	10,7 ⁽⁹⁾	9,8	6,2	
ПЛ	60,1	167,0	–	21,9	36,2	15,8	112
ПЛ/НКЦ5	–	167,5	–	42,3	37,5	–	
ПЛ/НКЦ10	–	167,9	–	43,6	36,9	–	
ПЛ/НКЦ15	–	167,1	–	44,3	35,8	–	
ПЛ	58,0	–	105,3	1,0	2,1	1,2	113
ПЛ/НВЦ2,5	57,8	–	104,3	2,7	19,4	16,9	
ПЛ/НВЦ5	59,6	–	97,6	5,2	20,3	15,7	
ПЛ/НВЦ7,5	59,4	–	96,8	7,3	24,1	17,8	
ПЛ	56,4	–	93,4	0,2	0,19	–	114
ПЛ/НВЦ5	56,9	–	92,2	0,6	1,9	1,37	
ПЛ/НВЦ10	57,2	–	91,0	3,5	10,4	7,46	
ПЛ	62,2	150,3	–	–	–	–	115
ПЛ/МКЦ2	62,2	149,4	118,5	–	–	–	
ПЛ/МКЦ6	62,2	149,0	116,6	–	–	–	
ПЛ/МКЦ10	62,2	150,1	119,4	–	–	–	
ПЛ/АЦ ⁽¹⁰⁾ 2	62,2	150,6	125,0	–	–	–	
ПЛ/АЦ ⁽¹⁰⁾ 6	62,2	149,4	116,4	–	–	–	
ПЛ/АЦ ⁽¹⁰⁾ 10	62,2	149,4	117,2	–	–	–	
ПЛ	58	110,1	134	2	–	–	116
ПЛ/ВЦ ⁽⁴⁾ 10	58	–	130	–	–	–	
Поли(L-лактид)	58,6	168,8	98,3	53,1 ⁽⁹⁾	–	–	117
Поли(L-лактид)/ПЦ ⁽¹¹⁾ 40	58,0	166,4	–	47,8 ⁽⁹⁾	–	–	
ПЛ	59,9	150,3	112,1	–	33	27	118
ПЛ/Целлюлоза0,5	60,5	150,5	112,5	–	30	28	
ПЛ/Целлюлоза1	60,4	150,2	111,9	–	33	27	
ПЛ/Целлюлоза3	60,2	150,2	111,7	–	29	31	

Примечания

1 МС – образцы, полученные методом разбавления маточной смесью;

2 ЛД – образцы, полученные методом литья под давлением;

1	2	3	4	5	6	7	8
<p>3 Лим – лимонен (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1); 4 ВЦ – волокна целлюлозы; 5 ВЦП – ВЦ, поверхность которых обработана плазмой; 6 ВЦО – ВЦ, волокна целлюлозы, обработанные озоном; 7 ПЛМА – малеинизированный ПЛ; 8 АНКЦ – ацетилированные нанокристаллы целлюлозы; 9 Данные, которые были определены с использованием динамического механического анализа (ДМА); 10 АЦ – аморфная целлюлоза; 11 ПЦ – переработанная целлюлоза; 12 ПЛ/НКЦ10, ПЛ/ПЭГ10/НКЦ5, ПЛ/НВЦ2,5 – числа, выделенные жирным шрифтом, отражают содержание компонентов в композициях с ПЛ, масс. %; 13. ПЭГА-НКЦ – привитой сополимер НКЦ с поли(2-этилгексилакрилатом).</p>							

Таблица А.3 – Кинетические параметры термической деструкции композиций полилактида с целлюлозой

Образец, условия проведения эксперимента	Метод/ Реакционная модель	Параметр	Значение	Источник литературы
1	2	3	4	5
<i>Динамический режим измерений композиций ПЛ с целлюлозой</i>				
ПЛ ПЛ/Н ₃ РО ₄ -НКЦ ₁ ⁽¹⁾ ПЛ/ННО ₃ -НКЦ ₁ ⁽¹⁾ ПЛ/Н ₂ SO ₄ -НКЦ ₁ ⁽¹⁾ ПЛ/НС ₁ -НКЦ ₁ ⁽¹⁾ Т = 30-600 °С 0,1 ≤ α ≤ 0,9 β = 5, 10, 15, 20 °С/мин N ₂	Озавы-Флинна-Уолла/–	$\bar{E}_{аПЛ}$, кДж/моль	131,0	141
		$\bar{E}_{аПЛ/Н3РО4-НКЦ1}$, кДж/моль	131,6	
		$\bar{E}_{аПЛ/ННО3-НКЦ1}$, кДж/моль	141,7	
		$\bar{E}_{аПЛ/Н2SO4-НКЦ1}$, кДж/моль	119,3	
		$\bar{E}_{аПЛ/НС1-НКЦ1}$, кДж/моль	130,6	
	Киссинджера/–	$E_{аПЛ}$, кДж/моль $A_{ПЛ}$, с ⁻¹	132,94 $1,73 \times 10^{11}$	
		$E_{аПЛ/Н3РО4-НКЦ1}$, кДж/моль $A_{ПЛ/Н3РО4-НКЦ1}$, с ⁻¹	133,93 $2,48 \times 10^{10}$	
		$E_{аПЛ/ННО3-НКЦ1}$, кДж/моль $A_{ПЛ/ННО3-НКЦ1}$, с ⁻¹	142,33 $1,28 \times 10^{11}$	
		$E_{аПЛ/Н2SO4-НКЦ1}$, кДж/моль $A_{ПЛ/Н2SO4-НКЦ1}$, с ⁻¹	129,53 $1,62 \times 10^{10}$	
		$E_{аПЛ/НС1-НКЦ1}$, кДж/моль $A_{ПЛ/НС1-НКЦ1}$, с ⁻¹	133,27 $1,18 \times 10^{11}$	
ПЛ ПЛ/НКЦ ₁ ПЛ/НКЦ ₃ Т = 30-700 °С 0,1 ≤ α ≤ 0,9 β = 5, 10, 15, 20 °С/мин N ₂	Озавы-Флинна-Уолла/–	$\bar{E}_{аПЛ}$, кДж/моль	174,8	142
		$\bar{E}_{аПЛ/НКЦ1}$, кДж/моль	194,6	
		$\bar{E}_{аПЛ/НКЦ3}$, кДж/моль	171,8	
	Киссинджера-Акахиры-Саноза/–	$\bar{E}_{аПЛ}$, кДж/моль	165,3	
		$\bar{E}_{аПЛ/НКЦ1}$, кДж/моль	183,8	
		$\bar{E}_{аПЛ/НКЦ3}$, кДж/моль	164,3	
	Фридмана/–	$\bar{E}_{аПЛ}$, кДж/моль	201,0	
		$\bar{E}_{аПЛ/НКЦ1}$, кДж/моль	205,1	
		$\bar{E}_{аПЛ/НКЦ3}$, кДж/моль	195,3	

1	2	3	4	5
ПЛ ПЛ/НКЦ1 ПЛ/НКЦ3 Т = 30-700 °С $\beta = 10$ °С/мин N ₂	Огиса и Беннета/–	$E_{\text{аПЛ}}, \text{кДж/моль}$ $A_{\text{ПЛ}}, \text{с}^{-1}$ $E_{\text{аПЛ/НКЦ1}}, \text{кДж/моль}$ $A_{\text{ПЛ/НКЦ1}}, \text{с}^{-1}$ $E_{\text{аПЛ/НКЦ3}}, \text{кДж/моль}$ $A_{\text{ПЛ/НКЦ3}}, \text{с}^{-1}$	186,9 $6,3 \times 10^{14}$ 217,3 $1,2 \times 10^{17}$ 182,6 $2,5 \times 10^{14}$	
	Киссинджера/–	$E_{\text{аПЛ}}, \text{кДж/моль}$ $A_{\text{ПЛ}}, \text{с}^{-1}$ $E_{\text{аПЛ/НКЦ1}}, \text{кДж/моль}$ $A_{\text{ПЛ/НКЦ1}}, \text{с}^{-1}$ $E_{\text{аПЛ/НКЦ3}}, \text{кДж/моль}$ $A_{\text{ПЛ/НКЦ3}}, \text{с}^{-1}$	183,6 $3,3 \times 10^{11}$ 198,9 $6,3 \times 10^{12}$ 167,0 $1,6 \times 10^{10}$	
ПЛ ПЛ/ПЭГ ⁽²⁾ 10 ПЛ/ПЭГ ⁽²⁾ 10/МКЦ5 ПЛ/ПЭГ ⁽²⁾ 15 ПЛ/ПЭГ ⁽²⁾ 15/МКЦ5 ПЛ/ПЭГ ⁽²⁾ 10/НКЦ1 ПЛ/ПЭГ ⁽²⁾ 10/НКЦ5 Т = 20-800 °С $\beta = 10$ °С/мин N ₂	Коутса-Редферна/–	$E_{\text{аПЛ}}^{(3)}$ $A_{\text{ПЛ}}^{(3)}$	79,20 27,74	86; 101
		$E_{\text{аПЛ/ПЭГ10}}^{(3)}$ $A_{\text{ПЛ/ПЭГ10}}^{(3)}$	65,00 26,7	
		$E_{\text{аПЛ/ПЭГ10/МКЦ5}}^{(3)}$ $A_{\text{ПЛ/ПЭГ10/МКЦ5}}^{(3)}$	69,56 25,9	
		$E_{\text{аПЛ/ПЭГ15}}^{(3)}$ $A_{\text{ПЛ/ПЭГ15}}^{(3)}$	63,44 25,64	
		$E_{\text{аПЛ/ПЭГ15/МКЦ5}}^{(3)}$ $A_{\text{ПЛ/ПЭГ15/МКЦ5}}^{(3)}$	64,12 25,21	
		$E_{\text{аПЛ/ПЭГ10/НКЦ1}}^{(3)}$ $A_{\text{ПЛ/ПЭГ10/НКЦ1}}^{(3)}$	62,49 23,87	
		$E_{\text{аПЛ/ПЭГ10/НКЦ5}}^{(3)}$ $A_{\text{ПЛ/ПЭГ10/НКЦ5}}^{(3)}$	54,91 25,07	
ПЛ $0,1 \leq \alpha \leq 0,9$ $\beta = 1, 2, 4, 8$ °С/мин N ₂	Огиса и Беннета /–	$\bar{E}_a^{(3)}$ $A^{(3)}$	165 $1,66 \times 10^{13}$	143
	Коутса-Редферна/–	$E_a^{(3)}$ $A^{(3)}$	215 $18,27 \times 10^{17}$	
	Киссинджера/–	$E_a^{(3)}$ $A^{(3)}$	172 $15,86 \times 10^{13}$	
ПЛ/МКЦ5	Озавы-Флинна-Уолла/–	$E_a^{(3)}$	111,5	

1	2	3	4	5
$\beta = 8 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ N_2		$A^{(3)}$	$1,20 \times 10^9$	
	Коутса-Редферна/–	$E_a^{(3)}$ $A^{(3)}$	99 $2,19 \times 10^8$	
<p>Примечания</p> <p>1 H_3PO_4-НКЦ, HNO_3-НКЦ, H_2SO_4-НКЦ, HCl-НКЦ – частицы НКЦ, полученные посредством гидролиза фильтровальной бумаги с использованием азотной, фосфорной, соляной и серной кислот соответственно;</p> <p>2 ПЭГ – полиэтиленгликоль;</p> <p>3 единицы измерения величины не были указаны в источнике литературы;</p> <p>4 ПЛ/H_3PO_4-НКЦ1, ПЛ/НКЦ3, ПЛ/ПЭГ10/НКЦ1, ПЛ/МКЦ5 – числа, выделенные жирным шрифтом, отражают содержание компонентов в композициях с ПЛ, масс. %;</p> <p>5 \bar{E}_a – среднее значение энергии активации.</p>				

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
Термические свойства композиций полиэтилена с целлюлозой

Таблица Б.1 – Результаты термогравиметрических измерений композиций полиэтилена с целлюлозой

Образец	Условия проведения измерений			Т _{н.р.} , °С	Т _{м.с.р.} , °С	Т _{з.р.} , °С	Источник литературы
	Среда	Температура нагрева, °С	β, °С/мин				
1	2	3	4	5	6	7	8
ПЭНП ПЭНП/НВЦС ⁽³⁾ 1 ПЭНП/НВЦС ⁽³⁾ 3 ПЭНП/НВЦЭ ⁽³⁾ 1 ПЭНП/НВЦЭ ⁽³⁾ 3	–	25-710	10	– – – –	467 351 ⁽¹⁾ /469 ⁽²⁾ 357 ⁽¹⁾ /476 ⁽²⁾ 284 ⁽¹⁾ /475 ⁽²⁾ 362 ⁽¹⁾ /474 ⁽²⁾	– – – –	158
ПЭ ПЭ/НФЦ3 ПЭ/НФЦ4 ПЭ/НФЦ5	N ₂	50-550	10	(446 ± 0,6) ⁽⁴⁾ (437 ± 1,1) ⁽⁴⁾ (433 ± 0,8) ⁽⁴⁾ (406 ± 0,3) ⁽⁴⁾	– – – –	– – – –	164
Целлюлоза ПЭНП ПЭНП/Целлюлоза30 ПЭНП/Целлюлоза50	N ₂	35-600	10	184,78 310,44 372,95 369,63	326,88 450,86 454,42 462,42	569,12 501,13 503,73 517,39	165
ПЭНП ПЭНП/Целлюлоза50 Целлюлоза	N ₂	50-700	10	377 283 271	472 335 ⁽¹⁾ /473 ⁽²⁾ 338	506 502 385	153
ПЭСП Целлюлоза ПЭСП/Целлюлоза50	Ar	T _к -800	5	400 290 290	482 326 326 ⁽¹⁾ /450 ⁽²⁾	500 400 500	166
ПЭВП ПЭВП/Целлюлоза25 ПЭВП/Целлюлоза50 ПЭВП/Целлюлоза75 Целлюлоза	Ar	T _к -1000	30	432,88 289,32 289,42 289,15 289,42	495,17 343,56 ⁽¹⁾ /490,32 ⁽²⁾ 343,06 ⁽¹⁾ /490,83 ⁽²⁾ 345,68 ⁽¹⁾ /486,89 ⁽²⁾ 350,10	527,33 527,08 525,43 525,76 400,53	167

1	2	3	4	5	6	7	8
<p>Примечания</p> <p>1, 2 – значения, рассчитанные для первой и второй стадий термической деструкции соответственно;</p> <p>3 НВЦС, НВЦЭ – НВЦ, полученные из сосны и эвкалипта соответственно;</p> <p>4 За $T_{н.р.}$ была принята T_{10} – температура при относительной потере массы образца X, равной 10 масс. %;</p> <p>5 ПЭНП/НВЦС1, ПЭНП/Целлюлоза 50 – числа, выделенные жирным шрифтом, отражают содержание компонентов в композициях с ПЭ, масс. %;</p> <p>6 T_k – комнатная температура.</p>							

Таблица Б.2 – Кинетические параметры термической деструкции композиций полиэтилена с целлюлозосодержащими наполнителями

Образец, условия проведения эксперимента	Метод/ Реакционная модель	Параметр	Значение	Источник литературы
1	2	3	4	5
<i>Динамический режим измерений ПЭ с целлюлозой</i>				
ПЭ ПЭ/Целлюлоза (1:1) Целлюлоза T = T _к -750 °C β = 10 °C/мин N ₂	-/ F ₁ ⁽⁵⁾	E _{аПЭ} , кДж/моль	241,24	191
		E _{аПЭ/Целлюлоза} , кДж/моль A _{ПЭ/Целлюлоза} , мин ⁻¹	120,41 ⁽¹⁾ /80,75 ⁽²⁾ 1,22 × 10 ⁹⁽¹⁾ /1,19 × 10 ⁵⁽²⁾	
		E _{аЦеллюлоза} , кДж/моль A _{Целлюлоза} , мин ⁻¹	208,76 1,34 × 10 ¹⁷	
ПЭНП β = 2,5, 5, 10 °C/мин Ar	Многовариантной нелинейной регрессии/ $A \xrightarrow{F_n} B \xrightarrow{F_n} C$ ⁽⁵⁾	E _а , кДж/моль logA, с ⁻¹ n	190 ⁽¹⁾ /266 ⁽²⁾ 12 ⁽¹⁾ /16,8 ⁽²⁾ 1,59 ⁽¹⁾ /0,82 ⁽²⁾	192
Целлюлоза	Многовариантной нелинейной регрессии/ $A \xrightarrow{D_3} D \xrightarrow{F_n} E \xrightarrow{F_n} F$ ⁽⁵⁾	E _а , кДж/моль logA, с ⁻¹ n	150 ⁽¹⁾ /180 ⁽²⁾ 11,2 ⁽¹⁾ /12,9 ⁽²⁾ 2,1 ⁽¹⁾ /0,81 ⁽²⁾	
Этилцеллюлоза		E _а , кДж/моль logA, с ⁻¹ n	176 ⁽¹⁾ /238 ⁽²⁾ 12,5 ⁽¹⁾ /18,7 ⁽²⁾ 0,61 ⁽¹⁾ /1,75 ⁽²⁾	
ПЭНП/Целлюлоза30	Многовариантной нелинейной регрессии/ $A \begin{matrix} \xrightarrow{F_n} E \xrightarrow{F_n} F \\ \xrightarrow{F_n} B \xrightarrow{F_n} C \end{matrix}$ ⁽⁵⁾ где стадии № 1 и № 2 соответствуют термической деструкции целлюлозы и этилцеллюлозы, а стадии № 3 и № 4 – термической деструкции ПЭНП	E _а , кДж/моль logA, с ⁻¹ n	112 ⁽¹⁾ /180 ⁽²⁾ /156 ⁽³⁾ /275 ⁽⁴⁾ 5,9 ⁽¹⁾ /9,3 ⁽²⁾ /11,4 ⁽³⁾ /17,1 ⁽⁴⁾ 0,77 ⁽¹⁾ /0,68 ⁽²⁾ /1,45 ⁽³⁾ /0,7 ⁽⁴⁾	
ПЭНП/Целлюлоза40		E _а , кДж/моль logA, с ⁻¹ n	108 ⁽¹⁾ /176 ⁽²⁾ /157 ⁽³⁾ /271 ⁽⁴⁾ 6,6 ⁽¹⁾ /9,8 ⁽²⁾ /11,1 ⁽³⁾ /16,8 ⁽⁴⁾ 1,07 ⁽¹⁾ /0,71 ⁽²⁾ /1,05 ⁽³⁾ /1,03 ⁽⁴⁾	
ПЭНП/Этилцеллюлоза50		E _а , кДж/моль logA, с ⁻¹ n	157 ⁽¹⁾ /170 ⁽²⁾ /155 ⁽³⁾ /269 ⁽⁴⁾ 10,6 ⁽¹⁾ /9,8 ⁽²⁾ /10,1 ⁽³⁾ /16,3 ⁽⁴⁾ 1,07 ⁽¹⁾ /0,71 ⁽²⁾ /1,05 ⁽³⁾ /1,03 ⁽⁴⁾	
ПЭНП/Этилцеллюлоза20		E _а , кДж/моль logA, с ⁻¹ n	153 ⁽¹⁾ /180 ⁽²⁾ /157 ⁽³⁾ /273 ⁽⁴⁾ 10,0 ⁽¹⁾ /10,0 ⁽²⁾ /10,7 ⁽³⁾ /17,3 ⁽⁴⁾ 0,85 ⁽¹⁾ /1,22 ⁽²⁾ /0,92 ⁽³⁾ /0,88 ⁽⁴⁾	

1	2	3	4	5
<i>Динамический режим измерений ПЭ с целлюлозосодержащими наполнителями</i>				
ПЭВП МК ⁽⁸⁾ ПЭВП/МК ⁽⁸⁾ 40 ПЭВП/МК ⁽⁸⁾ 60 T = 25-800 °C $\beta = 2, 5, 10, 15, 20$ °C/мин N ₂	Коутса-Редферна /–	E _{аПЭВП} , кДж/моль A _{ПЭВП} , мин ⁻¹ E _{аМК} , кДж/моль A _{МК} , мин ⁻¹ E _{аПЭВП/МК40} , кДж/моль A _{ПЭВП/МК40} , мин ⁻¹ E _{аПЭВП/МК60} , кДж/моль A _{ПЭВП/МК60} , мин ⁻¹	$142 \pm 7^{(6)}/155 \pm 7^{(7)}$ $5,2 \times 10^{8(6)}/6,6 \times 10^{9(7)}$ $182 \pm 6^{(6)}/191 \pm 4^{(7)}$ $8,7 \times 10^{14(6)}/3,9 \times 10^{15(7)}$ $158 \pm 7^{(6)}/164 \pm 6^{(7)}$ $2,1 \times 10^{13(6)}/4,3 \times 10^{13(7)}$ $169 \pm 7^{(6)}/173 \pm 5^{(7)}$ $2,2 \times 10^{14(6)}/2,7 \times 10^{14(7)}$	193
<p>Примечания</p> <p>1, 2, 3, 4 – значения, рассчитанные для первой, второй, третьей и четвертой стадий термической деструкции соответственно;</p> <p>5 – уравнения реакционных моделей представлены в Таблице 1 Подраздела 2.2.3;</p> <p>6, 7 – значения величин, рассчитанные при степенях превращения $\alpha = 0,1$ и $\alpha = 0,2$ соответственно;</p> <p>8 МК – многослойный картон;</p> <p>9 ПЭВП/Целлюлоза30, ПЭВП/МК60 – числа, выделенные жирным шрифтом, отражают содержание компонентов в композициях с ПЭ, масс. %;</p> <p>10 T_к – комнатная температура.</p>				