

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
Российской академии наук

На правах рукописи

Шеленков Павел Геннадьевич

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫХ
БИОКОМПОЗИТОВ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Пантюхов Петр Васильевич

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Смеси полиолефинов.....	10
1.1.1. Сополимер этилена и винилацетата.....	10
1.1.2. Полиэтилен.....	13
1.1.3. Смеси полиэтилена и сополимера этилена с винилацетатом	16
1.2. Композиты на основе полиолефинов и природных полимерных наполнителей.....	21
1.2.1. Композиты на основе полиолефинов и природных волокон.....	22
1.2.2. Высоконаполненные композиты на основе синтетических пластиков и природных полимеров.....	25
1.2.3. Высоконаполненные древесно-полимерные композиты на основе термопластов.....	35
1.2.4. Физико-химические свойства и реология композиций на основе полиэтилена и сополимера этилена с винилацетатом с природным полимерным наполнителем.	37
1.3. Биоразложение композиций полиолефинов с природным полимерным наполнителем.....	45
1.3.1. Биоразлагаемые полимерные композиты на основе синтетических и природных полимеров.....	45
1.3.2. Влияние структуры композиций полиэтилена с природным полимерным наполнителем на способность к биоразложению.....	46
Заключение по литературному обзору.....	50
Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ.....	52
2.1. Объекты исследования.....	52
2.1.1. Сополимер этилена и винилацетата.....	52
2.1.2. Природный полимерный наполнитель.....	53
2.1.3. Полиэтилен низкой плотности.....	53
2.2. Получение композиций.....	54
2.3. Методы исследования.....	57
2.3.1. Термогравиметрический анализ.....	57
2.3.2. Распределение частиц наполнителя по размерам.....	58
2.3.3. Оптическая микроскопия.....	58
2.3.4. Сканирующая электронная микроскопия.....	58
2.3.5. Исследования деформационно-прочностных характеристик... ..	59
2.3.6. Метод определения температуры окислительной индукции	60
2.3.7. Метод определения периода индукции окисления.....	60
2.3.8. Водопоглощение.....	61
2.3.9. Определение реологических характеристик.....	61
2.3.10. Газопроницаемость.....	62
2.3.11. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии.....	64

2.3.12. Метод оценки изменения химической структуры при помощи ИК-Фурье спектроскопии	65
2.3.13. Метод определения плотности	65
2.3.14. Определение дефектности композиций	66
2.3.15. Биоразложение	67
2.3.16. Оценка изменения надмолекулярной структуры методом рентгеноструктурного анализа	68
2.3.17. Оценка УФ стойкости образцов	68
2.3.18. Изменение внешнего вида образцов после экспозиции в грунте.....	68
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	69
3.1. Изучение свойств высоконаполненных композиций на основе сополимера этилена с виниацетатом с природными наполнителями.....	69
3.1.1. Исследование наполнителей.....	69
3.1.2. Изучение дефектности структуры высоконаполненных композиций с увеличением содержания органического наполнителя.	72
3.1.3. Изучение влияния молекулярной массы и содержания винилацетата в сополимере этилена с винилацетатом на свойства высоконаполненных композиций с природным наполнителем.....	75
3.1.4. Оценка термостабильности высоконаполненных композиций	93
3.1.5. Изучение водопоглощения высоконаполненных композиций. ...	107
3.1.6. Изучение реологии высоконаполненных композиций	110
3.2. Изучение свойств тройных композиций на основе сополимера этилена с винилацетатом, полиэтилена низкой плотности и природных наполнителей	111
3.2.1. Выбор технологии смешения	111
3.2.2. Изучение прочностных и деформационных характеристик тройных и двойных композиций с полиэтиленом	113
3.2.3. Изучение кинетики водопоглощения тройных и двойных композиций с полиэтиленом.....	115
3.2.4. Изучение газопроницаемости кислорода, пленок двойных и тройных композиций	118
3.2.5. Изучение реологических свойств, а также плотности тройных и двойных композиций	122
3.2.6. Изучение кинетики биодеструкции тройных композиций	125
3.2.7. Оценка влияния ультрафиолетового излучения на свойства тройных композиций	146
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	149
ВЫВОДЫ.....	150
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	154

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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

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

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

Цель и задачи работы

Целью работы являлось:

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

Для достижения данных целей были поставлены следующие **задачи**:

- 1) создание суперконцентратов с природными наполнителями на основе различных марок СЭВА, отличающихся молекулярной массой и содержанием винилацетатных (ВА) групп.
- 2) установление влияния содержания ВА групп в СЭВА и его молекулярной массы на прочностные, деформационные и реологические свойства высоконаполненных композиций, а также на водопоглощение как косвенную характеристику биоразлагаемости.
- 3) выбор оптимальной марки СЭВА и создание на ее основе тройных композиций с природным наполнителем и полиэтиленом низкой плотности, содержание наполнителя в которых одинаковое (30 масс. %), при различном соотношении СЭВА/ПЭНП.
- 4) изучение влияния содержания СЭВА на свойства тройных композиций ПЭНП/СЭВА/природный наполнитель, включая способность к биоразложению
- 5) установление влияния типа природного полимерного наполнителя на способность к биоразложению тройных композиций на его основе.

Научная новизна работы

Впервые установлены и обобщены корреляционные зависимости между химическим строением, молекулярными характеристиками СЭВА и структурно-динамическими характеристиками высоконаполненных композитов на основе дисперсных целлюлозных наполнителей различной морфологии.

Впервые для системы СЭВА-целлюлозный наполнитель установлены фундаментальные принципы влияния химического строения СЭВА на уровень межмолекулярного взаимодействия с целлюлозными микрочастицами, проявляющегося в изменении структурно-динамических свойств композитов. Продемонстрирована роль концентрации винилацетатных групп СЭВА в формировании межмолекулярного взаимодействия на границе раздела полимерной матрицы с дисперсными частицами полярных наполнителей и как следствие, изменение комплекса эксплуатационных параметров и стойкости к внешним агрессивным факторам окружающей среды. Раскрыто значение морфологии дисперсных частиц целлюлозных наполнителей в формировании комплекса физико-механических, сорбционно-диффузионных, реологических, термических свойств и кинетики биodeградации композитов на основе СЭВА и полиэтилена (ПЭ).

Теоретическая и практическая значимость работы

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

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

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

В работе научно обоснована предельная концентрация целлюлозного наполнителя в суперконцентратах на основе СЭВА – 50 масс.%. Найдено оптимальное содержание добавки СЭВА в тройных композициях с ПЭ и природным наполнителем (40 масс. %), которое позволяет получить пленочные материалы с оптимальной совокупностью прочностных, деформационных, диффузионных характеристик и максимальной биоразлагаемостью.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При использовании более высокомолекулярного СЭВА повышаются механические характеристики высоконаполненных композиций СВЭА/ДМ и СЭВА/МКЦ (модуль упругости, прочность и деформация при растяжении). При этом существует линейная зависимость максимальной прочности при растяжении и деформации при разрыве от десятичного логарифма показателя текучести расплава (ПТР) исходной марки СЭВА.
2. С увеличением содержания винилацетатных звеньев в СЭВА улучшаются деформационные свойства высоконаполненных композиций с природными наполнителями. Также при увеличении содержания винилацетатных звеньев в СЭВА увеличивается водопоглощение и степень биоразложения композиций ПЭ/СЭВА/природный наполнитель.
3. При смешении в расплаве СЭВА с ДМ происходит диффузия антиоксидантов из ДМ в полимерную матрицу. Этим объясняется эффект термоокислительной стабилизации полимерной матрицы.

Личный вклад автора состоял в проведении исследований, обработке и анализе полученных данных, формулировании положений и выводов, а также подготовке

статей к публикации. Достоверность результатов, полученных в работе, достигалась применением комплекса современных методов исследования, а также многократной повторностью испытаний. Все исследования проводились автором лично или при непосредственном его участии. Материалы диссертации доложены автором в виде устных и стендовых докладов на конференциях, симпозиумах, конгрессах.

Степень достоверности результатов

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

Апробация работы

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

Публикации

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

Структура и объем работы

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

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

1.1. Смеси полиолефинов

Первый полностью синтетический полимер появился в начале XX века, но настоящее массовое производство полимеров началось только в 1950-х годах. С тех пор глобальное производство значительно выросло, достигнув более 400 млн т/год-1 [81]. Наибольшая доля рынка принадлежит недорогим товарным термопластичным полимерам – «пластмассам» [112]. Они включают полиэтилентерефталат (ПЭТ), полиэтилен высокой, низкой и линейный полиэтилен низкой плотности (HDPE, LDPE и LLDPE), поливинилхлорид (PVC), полипропилен (PP) и полистирол (PS) [126].

Подавляющее большинство производимых сегодня пластмасс, включая все вышеупомянутые товарные полимеры, производится из невозобновляемых нефтехимических продуктов [109]. Хотя эти пластмассы недороги, каждый из них представляет собой тщательно разработанный материал с точными физическими свойствами. Им можно придать практически любую желаемую форму посредством экструзии, пресования, экструзии с раздувом или термоформования [135]. Свойства подобных материалов регулируются вовремя и/или после синтеза для достижения желаемой прочности, проницаемости, пористости, непрозрачности и цвета [110].

1.1.1. Сополимер этилена и винилацетата

Этилен с винилацетатом (СЭВА) представляет собой сополимер сегментов, обычно образующийся в результате свободнорадикальной полимеризации [117]. Получают его методом, аналогичным методу производства полиэтилена низкой плотности (высокого давления). Сополимеры этилена и винилацетата представляют собой универсальные полимеры, которые могут значительно различаться по своим химическим и физическим свойствам. Сополимеры этилена и винилацетата с содержанием винилацетата примерно 1–40% по массе получают способом высокотемпературной объемной полимеризации. Некоторые отличительные особенности СЭВА заключаются в следующем:

1. Основным следствием включения относительно объемной боковой ацетокси-группы в полимерные цепи является снижение кристалличности полимера. Эта особенность актуальна из-за случайного характера сополимеризации, в результате чего большая часть остатков винилацетата включена в виде изолированных единиц в указанном выше диапазоне состава.

2. Наличие ацетокси-функциональной группы делает сополимер более полярным, чем полиэтилен. Сополимеры ЭВА также более пригодны для химической модификации, такой как сшивание или гидролиз.

3. Свободная радикальная полимеризация сополимеров ЭВА (аналогичная, например, полимеризации ПЭНП) образует разветвленные структуры, содержащие как длинные, так и короткие ответвления цепи. Эти ветви влияют на реологические свойства расплава данных полимеров.

4. Поскольку винилацетатный мономер является более активным свободно-радикальным агентом переноса цепи, чем этилен, молекулярная масса сополимера в некоторой степени ограничена количеством винилацетата, присутствующего в среде мономеров [1].

На Рисунке 1 представлена структурная формула СЭВА.

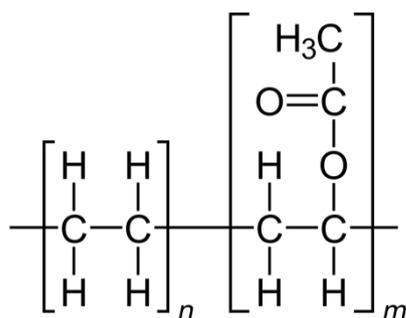


Рисунок 1 – Структурная формула сополимера этилена и винилацетата [1]

Свойства СЭВА:

СЭВА превосходит полиэтилен по прозрачности и эластичности при низких температурах, обладает повышенной адгезией к различным материалам. СЭВА имеет высокую прочность, низкую плотность, обладает электроизоляционными свойствами, стоек ко многим агрессивным средам и обладает повышенной адгезией к различным материалам.

Сополимер хорошо растворим в кетонах, ароматических и хлорированных углеводородах. Свойство СЭВА зависят, главным образом, от содержания винилацетата, обычно это 5–50 вес.%. Увеличение содержания ВА групп, снижает кристалличность СЭВА. Хотя кристалличность ПЭ может достигать 65%, СЭВА с приблизительно 50 масс. % ВА групп, является полностью аморфным. Полярность СЭВА увеличивается по мере увеличения содержания ВА групп в результате полярной природы ацетоксильной боковой цепи.

На Рисунке 2 представлена диаграмма состояний сополимеров этилена и винилацетата [2].

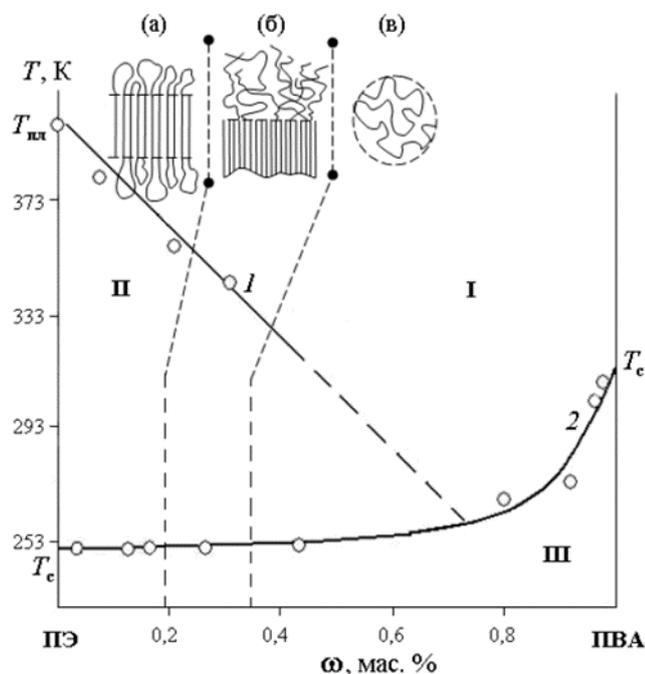


Рисунок 2 – Диаграмма фазовых состояний сополимеров СЭВА [2]

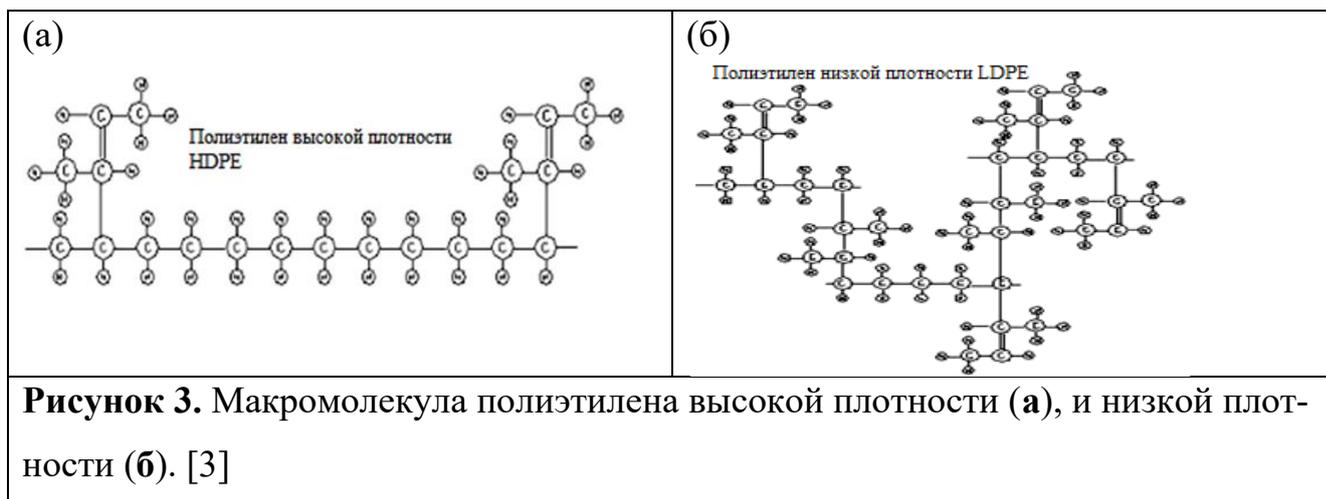
Как видно из диаграммы, при увеличении содержания поливинилацетатных групп в молекуле СЭВА увеличивается температура стеклования и изменяется конформационное состояние молекул, переходя из кристаллического в аморфное состояние. Повышенное содержание ВА групп от 70 до 95% по массе ведет к более резкому увеличению $T_{ст.}$, а также к увеличению эластичности материала [32]. Увеличение ВА групп в молекуле СЭВА снижает стойкость сополимера к гидролизу [33]. Винилацетатные звенья, введенные в этиленовую цепочку, видоизменяют ме-

ханическое поведение сополимера, как если бы это были короткоцепочечные разветвления [34]. Наличие объемного полярного стержня ВА групп дает этиленовой основной цепи возможность манипулировать конечными свойствами сополимера путем изменения и оптимизации содержания ВА групп [114]. Сополимеры с низким содержанием ВА групп (например, 9 масс. %) представляют собой существенно модифицированный ПЭ низкой плотности. Они имеют более мелкую регулярную структуру по сравнению с сополимерами с более высоким содержанием ВА групп [102]. Хотя ВА делает сополимер подходящим для применения в упаковке, он имеет недостаток в виде повышенной проницаемости для газов, таких как кислород, диоксид углерода и водяной пар [91]. Пониженная кристалличность матриц СЭВА делает их уязвимыми для диффузии газов и водяного пара [87].

В нескольких исследованиях [69] сообщалось об использовании сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) в качестве матрицы при разработке вспененных композитов с растительными волокнами. Свойства сополимера СЭВА являются промежуточными по сравнению со свойствами двух составляющих его гомополимеров, то есть полиэтилена и поливинилацетата, он является одной из наиболее широко используемых термопластичных матриц для пенопластов [67].

1.1.2. Полиэтилен

Полиэтилен является термопластичным полимером этилена, наиболее распространенным в мире пластиком. Полиэтилен – органическое соединение, образуется полимеризацией этилена. В промышленности обычно используют два вида полиэтилена, это полиэтилен высокой плотности и низкой плотности, они отличаются разветвленностью макроцепей (Рис.3)



В настоящее время в мировой промышленности существуют четыре метода производства полиэтилена: один метод при высоком давлении и три при низком давлении. Производство полиэтилена при высоком давлении осуществляется полимеризацией этилена в массе по свободнорадикальному механизму в интервале давлений 150–350 МПа. Производство полиэтилена при низком давлении осуществляется полимеризацией этилена по ионно-координационному механизму при давлении 2–4 МПа в суспензии, в растворе или в газовой фазе.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП или ПВД) имеет оптимальную температуру плавления (103–110 °С) [30, 31], поскольку при температуре переработки (на 30–40 °С выше $T_{пл.}$) не происходит разрушение большинства органических наполнителей. В свою очередь полиэтилен высокой плотности (ПЭВП или ПНД) имеет температуру плавления (124–132 °С) [30], что ограничивает выбор наполнителей, так как при температурной переработке возможна термическая деструкция природных наполнителей.

Полиэтилен относится к группе кристаллизующихся полимеров. При комнатной температуре он частично закристаллизован. Степень кристалличности полиэтилена высокого давления (ПВД) лежит в интервале 40–70%. Она значительно ниже степени кристалличности полиэтилена низкого давления (ПНД), лежащей в интервале 70–80%. Обычно под степенью кристалличности понимают долю групп $-CH_2-$, находящихся в упорядоченном состоянии, имея в виду дальний порядок в трех измерениях [3].

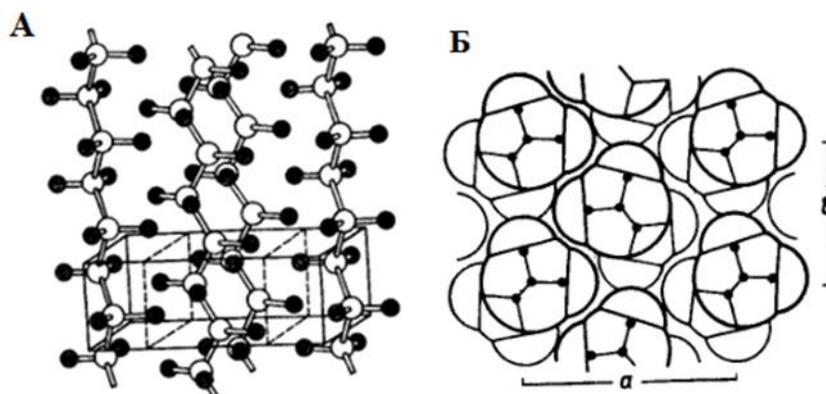


Рисунок 4 – Структура кристаллических областей ПВД. **А** – общий вид элементарной ячейки кристаллита. **Б** – Вид элементарной ячейки вдоль цепи макромолекулы [4]

Кристаллическая фаза полиэтилена может существовать в четырех основных модификациях: орторомбической, гексагональной, моноклинной или триклинной. В случае кристаллизации ПВД, получают стабильную орторомбическую модификацию [4].

Кристаллизация полиэтилена происходит с образованием складчатых конформаций молекул, которые складываясь, формируют ламели, являющиеся третьим уровнем морфологии полимеров. При кристаллизации из расплава чаще всего образуются сферолиты, состоящие из ламелей и обладающие симметрией относительно центра, который обычно является центром сферолитизации (Рисунок 5) [5].

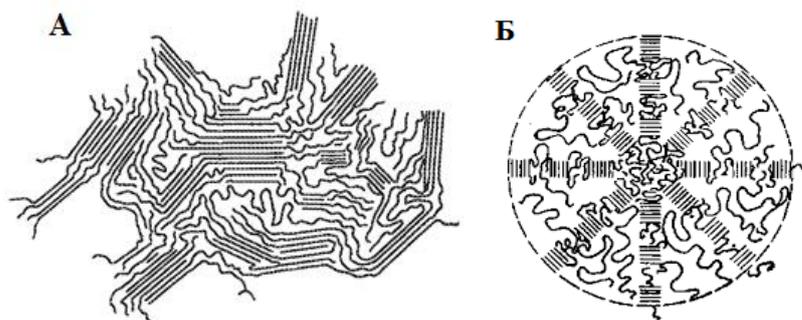


Рисунок 5 – **А** – возникновение ламелей в массе полиэтилена; **Б** – сферолит, ориентированный в радиальных направлениях [5]

Физико-механические свойства полиэтилена определяются его молекулярной и надмолекулярной структурой: молекулярной массой и ММР, ДЦР, КЦР, кристалличностью. Предел текучести, модуль упругости при изгибе, твердость поли-

этилена возрастают с уменьшением числа коротких боковых цепей в макромолекуле и с повышением кристалличности и плотности полимера. Прочность при растяжении, относительное удлинение, температура хрупкости, стойкость растрескивания под напряжением и ударная вязкость в большей степени определяются молекулярной массой, нежели степенью кристалличности [3].

Полиэтилен – стабильный полимер, состоящий из длинных цепей мономеров этилена. ПЭ не может быть легко разложен микроорганизмами. Однако сообщалось, что олигомеры полиэтилена с низкой молекулярной массой ($MW = 600–800$) частично разлагались *Acinetobacter* sp. при диспергировании, тогда как высокомолекулярный полиэтилен не разлагался [127].

1.1.3. Смеси полиэтилена и сополимера этилена с винилацетатом

Смеси полимеров обычно получают смешением расплавов на достаточно мощном оборудовании. Результатом такого смешения может являться:

а) полимеры растворяются друг в друге, являются взаиморастворимыми и тогда при достаточном времени смешения, мы получим раствор полимера в полимере – однофазную смесь.

б) полимеры не являются взаиморастворимыми, и тогда, после достаточного времени перемешивания, мы получим эмульсию расплава одного полимера в матрице другого.

Термодинамика (определяет) предсказывает, какой из этих вариантов реализуется в действительности. Поскольку растворение полимеров процесс самопроизвольный он идет в соответствии со вторым законом термодинамики:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta H_{\text{см}} - T \cdot \Delta S_{\text{см}}, \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{см}}$ – уменьшение термодинамического потенциала системы в результате самопроизвольного смешения (взаиморастворения);

$\Delta H_{\text{см}}$ – изменение энтальпии системы;

$\Delta S_{\text{см}}$ – изменение энтропии системы.

Можно ожидать, что при смешении $\Delta G_{см}$ станет убывать с ростом энтропии. В идеальном случае чем больше число молекул в единице объёма, тем сильнее возрастает $(\Delta S_{см})_{ид}$. Такой подход к оценке взаиморастворимости полимеров относится к аморфным веществам. Если хотя бы один компонент кристаллический (полностью или частично), то основным препятствием к смешению окажется не малая энтропия, а теплота распада кристаллической решетки.

Изложенный выше подход к оценке взаиморастворимости полимеров не учитывает межмолекулярное взаимодействие полимеров. Такой учет был предложен П. Флори и М. Хаггинсом в теории Флори – Хаггинса. Аналогичные теории были предложены Р. Скоттом, Г. Томпа, и С. Мароном.

Согласно уравнению Скотта:

$$\frac{\Delta G_{см}}{kT} = \frac{\varphi_1 \ln \varphi_1}{\vartheta_1 x_1} + \frac{\varphi_2 \ln \varphi_2}{\vartheta_2 x_2} + \chi_{1,2} \frac{\varphi_1 \varphi_2}{\vartheta} \quad (2)$$

где φ_1 и φ_2 – объёмные доли компонентов;

ϑ_1 и ϑ_2 – мольные объёмы мономерных звеньев;

ϑ – объём сравнение, он выбирается достаточно произвольно для данной системы и обычно составляет 100Å^3 ;

x_1 и x_2 – степени полимеризации;

$\chi_{1,2}$ – параметр взаимодействия полимеров (определяется природой смешиваемых полимеров) [6].

Полимеры, как и всякие другие жидкости, смешиваются ограниченно. Растворимость полимеров сильно зависит от температуры.

На Рисунке 6 представлена обобщенная диаграмма фазовых и физических состояний систем ПЭ – СЭВА разных составов в широком диапазоне температур [2]. Можно заметить, что с увеличением винилацетатных групп в молекуле СЭВА увеличивается двухфазная область на диаграммах фазового состояния и растёт ВКТР (верхняя критическая температура смешения).

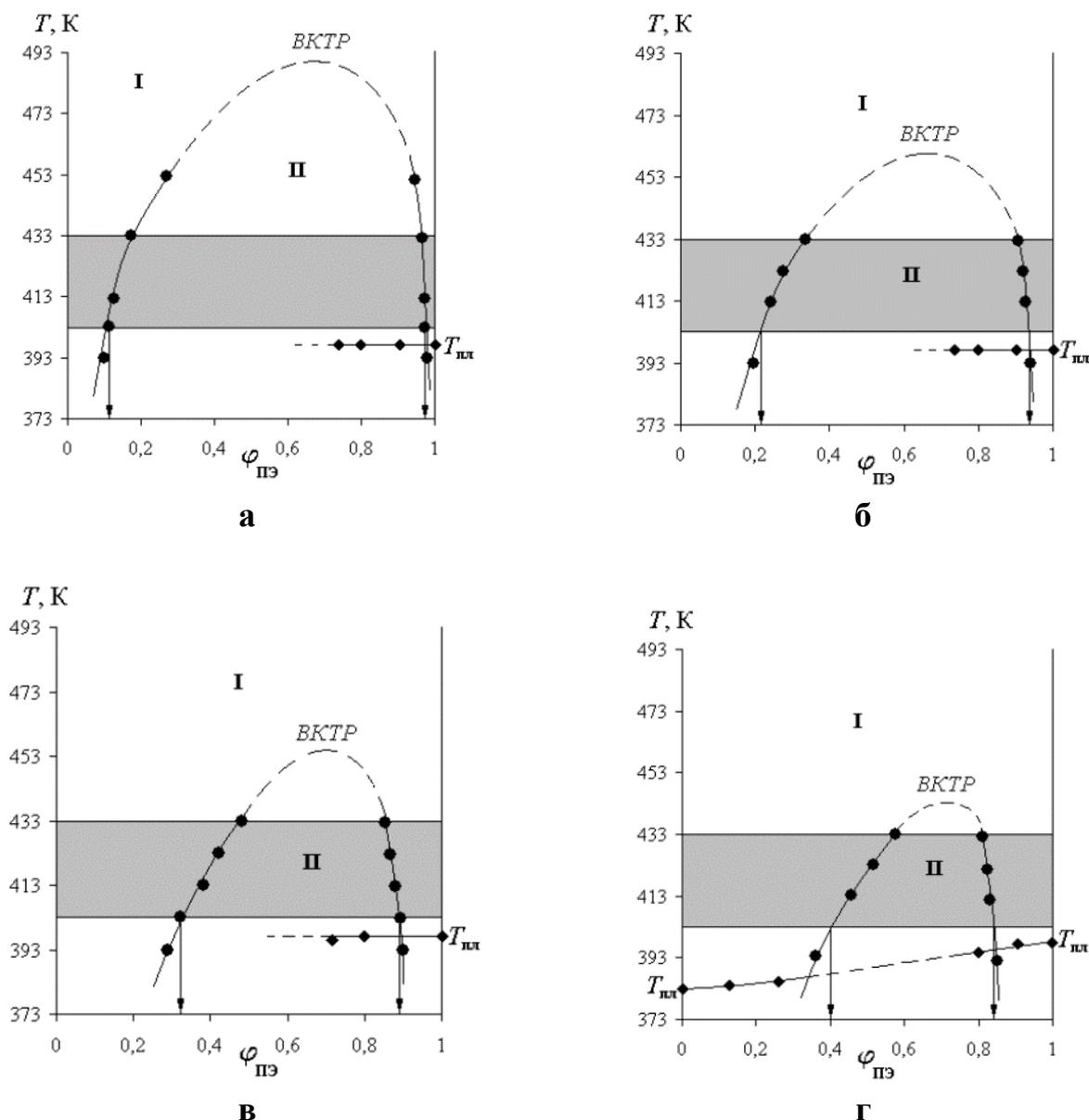


Рисунок 6 – Диаграммы фазового состояния в системе ПЭНП – СЭВА с различным содержанием винилацетата в макромолекуле сополимера: 30 (а), 20 (б), 14 (в) и 7 масс. % (г). Серая область соответствует области формирования адгезионных соединений. Стрелками показано перенасыщение системы при охлаждении соединения до температуры 373 К [2]

На сегодняшний день имеется достаточно работ, посвященных исследованию смесевых композиций ПЭНП с СЭВА. В частности, в диссертации Табачника Л. Б. «Формирование композиционной гетерогенности смесей полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом и технология создания высоконаполненных материалов на их основе» (1983 г.) описываются композиции ПЭНП с сополимером этилена с винилацетатом с содержанием винилацетатных групп 29,7% по массе [29]. В данной ра-

боте говорится, что введение даже малых концентраций СЭВА-29,7 в ПЭНП приводит к резкому уменьшению размеров сферолитов. Дальнейшее изменение соотношения компонентов в смеси, практически не сказывается на их размерах. А инверсия фаз имеет место при незначительном концентрационном преобладании сополимера. В данной работе изучалось влияние степени кристалличности системы (ПЭНП + СЭВА) от содержания сополимера. На Рисунке 7 представлена зависимость относительной степени кристалличности (α/α_0) от содержания СЭВА.

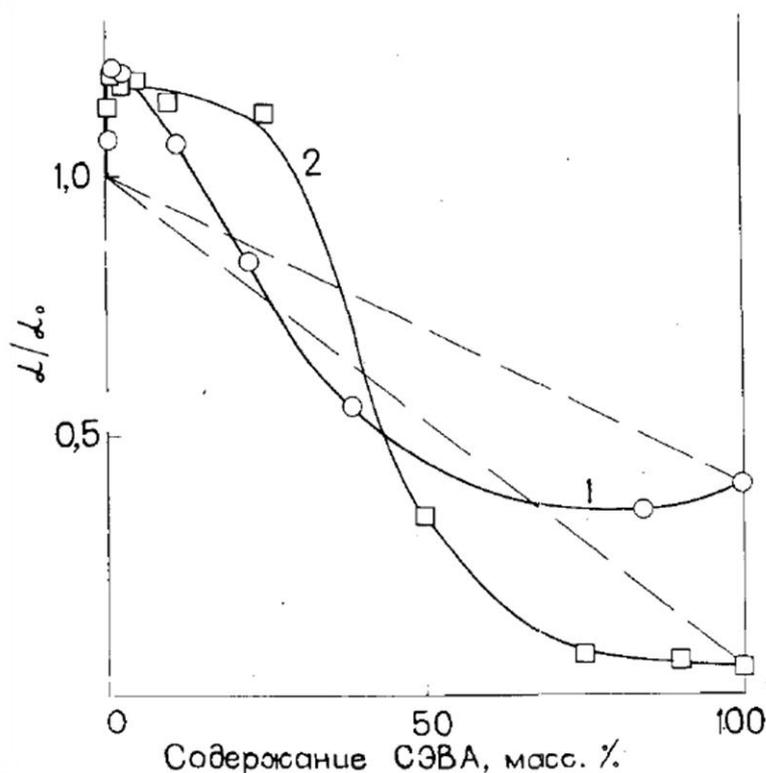


Рисунок 7 – Содержание винилацетатных звеньев в СЭВА: 29,7 (1) и 45 (2) масс. %. (α/α_0) – по ДТА [29]

Как видно из графика, что введение даже очень малых (0,5–1 масс%) количеств СЭВА-29,7 или СЭВА-45 в ПЭНП приводит к существенному увеличению (α/α_0). Затем наблюдается спад степени кристалличности, причем значительное падение происходит при содержании СЭВА в ПЭНП где-то от 25 до 50% по массе. При сравнении рентгенограмм различных смесей ПЭНП и СЭВА-29,7 не было замечено существенных сдвигов характерных пиков (Рисунок 8).

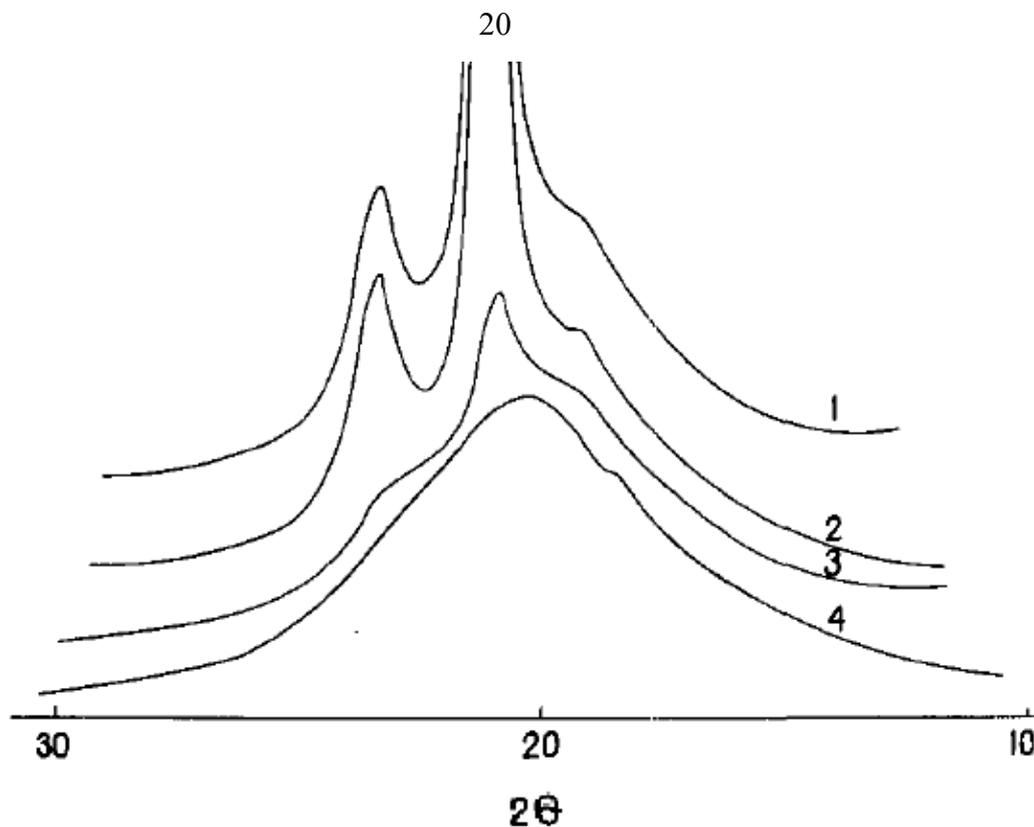


Рисунок 8 – Рентгенограммы системы (СЭВА-29,7 + ПЭНП) с содержанием сополимера: 0 (1); 2,2 (2); 84,2 (3) и 100 (4) масс. % [29]

В значительной мере это обусловлено близостью углового положения последних в случае исходных полимеров (кривые 1 и 4 соответствуют ПЭНП и СЭВА-29,7). Аналогичная ситуация имеет место при сравнении ИК-спектров ПЭНП, СЭВА-29,7 и их смесей. Кроме того, изменения интенсивности пиков, обусловленных, в первую очередь, наличием винилацетатных звеньев в СЭВА-29,7 (например, соответствующих частотам $1740, 1250 \text{ см}^{-1}$), практически пропорциональны содержанию сополимера в смеси.

Добавление СЭВА к ПЭ может улучшить его прозрачность, гибкость, термическое сопротивление, сопротивление растрескиванию под воздействием окружающей среды, электрическое сопротивление и более высокую нагрузочную способность наполнителей [128]. Кроме того, смеси ПЭ/ СЭВА обладают высокой термоусадкой и высокой стабильностью при длительном сроке использования, атмосферных воздействий и воздействий агрессивных сред [79]. При этом преимущества пластиковой упаковки, такие как прочность, гибкость, влагостойкость, безопасность и дешевизна соотносятся с одним недостатком: они не разлагаются в естественных условиях, что вызывает значительные экологические проблемы, а

именно пластиковые отходы составляют половину всего накопленного бытового мусора [99]. Решением задачи с утилизацией полимерных отходов является создание так называемых биоразлагаемых (биodeградирующих) полимеров. Подобные полимеры должны в природе, в естественных условиях разлагаться на безвредные компоненты, которые в свою очередь будут поглощать микроорганизмы, с выделением воды и углекислого газа [131]. Гибридные композиционные материалы на основе полиолефинов ПЭ и СЭВА с натуральными полимерными наполнителями, такими как крахмал, древесная мука, натуральный каучук, хитозан, целлюлоза и различные натуральные волокна имеют перспективы достаточно широкого применения. Добавление различных отходов производства в качестве природных наполнителей позволяет обеспечить биоразлагаемость и частично заменить невозобновляемое нефтехимическое сырье на возобновляемое [68].

1.2. Композиты на основе полиолефинов и природных полимерных наполнителей

В настоящее время возможность создания термопластичных композиционных материалов на основе полиолефинов определяется в основном составом наполнителей. К наполнителям относятся вещества, имеющие как синтетическую, так и натуральную природу, различные размеры частиц и различную форму от волокнистой до сферической [7]. Полиолефины — это распространённый класс термопластичных материалов, в настоящее время актуальным является изучение области их модификации, то есть получение новых разновидностей [8]. Полиолефиновые композиты — это группа полимерных композитов, матрицей в которых являются полиолефиновые полимеры. Полиолефины как известно, это синтетические полимеры олефиновых мономеров. При синтезе полиолефинов в качестве мономеров, как правило используют алкены, а основными материалами для получения смесей полиолефинов, являются гомополимеры, сополимеры и тройные сополимеры олефинов [9–15]. Все добавки в составе полиолефиновых композитов, изменяют свойства материалов (например, антиоксиданты, антипирены, светостабилизаторы, антистатика и антимикробные добавки), а также технологические добавки, улучша-

ющие перерабатываемость материалов (например, смазочные вещества, скользящие добавки и добавки, препятствующие слипанию) [10–13]. С точки зрения химической науки для наполнения полиолефиновых композитов используются такие материалы как: стекловолокно, пустотелые стеклянные шарики, глинистые минералы, технический углерод, углеродные нанотрубки, углеродное волокно, графит, гидроксид магния, тригидроксид алюминия, гидроксипатит, карбонат кальция, кремнезем и различные натуральные волокна [9]. Характеристики полиолефиновых композитов, как и любого многокомпонентного материала, определяются свойствами компонентов, входящих в их состав, а также структурой и взаимодействием между компонентами и матрицей композита.

1.2.1. Композиты на основе полиолефинов и природных волокон

Учеными были проведены исследования некоторых композиционных материалов на основе полиолефинов и природных волокон, полученных с использованием метода смешения полимера и коротких волокон в расплаве [7–12]. Бледски и Гассан [16] обобщили некоторые результаты работ, посвященных методам получения композитов на основе термопластов и древесных волокон. Согласно их исследованиям, основной трудностью при переработке композитов на основе термопластов и древесных волокон является склонность необработанных древесных волокон к образованию крупных скоплений, что обусловлено высоким межмолекулярным взаимодействием волокон между собой. Поэтому волокна довольно плохо распределяются в полимерной матрице, что приводит и к значительному снижению армирующего действия волокон.

На Рисунке 9 представлено снижение прочности при разрыве, композиции ПП + древесная мука, вызванное плохим взаимодействием между наполнителем и полимерной матрицей, а также плохим качеством распределения частиц. Чем лучше будет степень распределения волокон, тем более однородным будет по своим характеристикам получаемый композит [16–20].

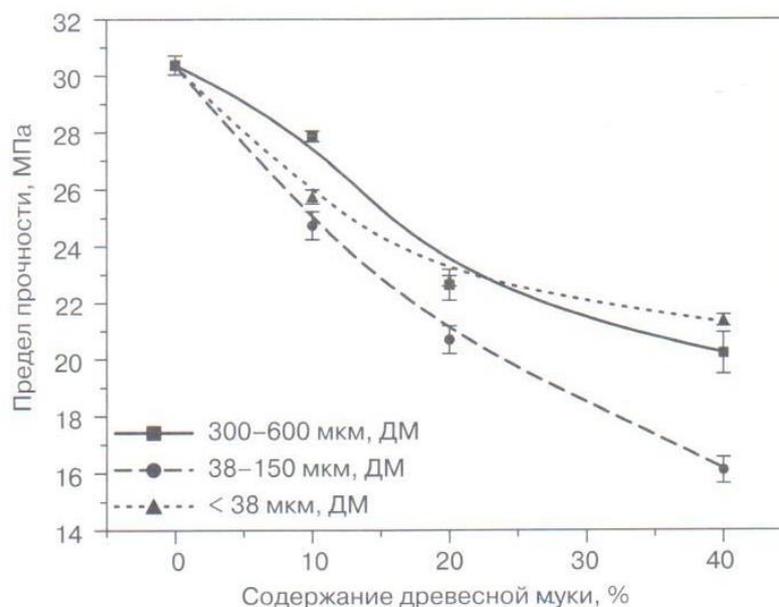


Рисунок 9 – Изменение значения прочности при растяжении композита на основе ПП и древесной муки при разном размере частиц наполнителя [16]

Распределение древесных волокон может улучшаться за счет их предварительной обработки. Пропитывание или инкапсуляция частиц древесины химическими веществами, совместимыми с полимерной матрицей [9, 28], позволяет получить на поверхности частиц изоляционную полимерную гидрофобную пленку, что предотвращает скопление частиц и в некоторых случаях приводит к повышению степени термопластичности древесины.

Другая трудность получения композитов на основе натуральных волокон заключается в том, что доля лигноцеллюлозы, подвергаемой деструкции под действием повышенных температур, экспоненциально возрастает при увеличении температуры. При нормальных температурах процесса переработки (180–200 °С) достигаются критические значения степени разложения [21]. Разложение компонентов целлюлозы вызывает образование полостей в структуре композита, что приводит к ухудшению его механических свойств.

Таким образом, требуется оптимизация значений температуры и продолжительности процесса. Рекомендуемая температура смешения и формования композита на основе ПЭВП и древесных частиц составляет 170 °С [13]. Бледски и Гассан [16] в своих исследованиях рассматривают «экспресс» метод получения компози-

тов, который может использоваться при производстве ПП армированного волокнами льна [11]. При подобном процессе натуральные волокна нетканых материалов и пленка расплава термопласта сплавляются по другому механизму и формируются в нестационарной форме. Пленка расплава термопласта подается с помощью мобильного экструдера. Если этот процесс имеет оптимальные параметры, то достаточно, лишь одного цикла обработки в экструдере. Структура полученного композита имеет три слоя: два слоя нетканого материала в нижней части и один сверху, между которыми располагается пленка расплава. Синлетон и его сотрудники [18] также использовали такое наложение пленки и последующее прессование материалов для получения вторичных композитов на основе ПЭВП и волокон льна. Торрес и Кубильяс [19] получили композиты на основе длинных волокон сизаля с ПЭ, методом прессования. В последнее время исследования в области разработки новых материалов были направлены на создание композиционных материалов благодаря их потенциалу использования в исследовательских и промышленных целях. В состав пластмасс достаточно часто вводятся различные наполнители, что позволяет не только снизить стоимость материалов, но и придать им определенные физические и механические свойства. При этом характер изменения свойств пластмасс зависит от природы вводимых наполнителей, а также от типа полимерной матрицы.

Широкое применение для изготовления различных изделий бытового назначения получили полиолефины, в частности полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП).

Степень улучшения механических и физических свойств подобных композитов зависит от рационального выбора природы наполнителя, размера и формы его частиц, количества или содержания наполнителя, характеристик поверхности частиц наполнителя, особенностей диспергирования и обработки поверхности частиц наполнителя, которая позволяет улучшить взаимодействие между полимерной матрицей и наполнителем [7].

Композиты, при изготовлении которых использовались дисперсные наполнители, с макроскопической точки зрения представляют собой изотропные материалы, при этом природа наполнителей может быть, как органической, так и неорганической. Введение жестких неорганических наполнителей в состав полимерных

материалов приводит к улучшению их физических и механических свойств, в том числе значений модуля упругости, твердости, сопротивления ползучести, а также улучшает перерабатываемость и увеличивает стабильность размеров полимера [7]. С другой стороны, введение натуральных волокон на основе лигноцеллюлозы с целью улучшения механических характеристик конструкционных полимерных материалов может рассматриваться в качестве альтернативы использованию стекловолокна. Применение натуральных волокон, например, льна, конопли, кенафа, джута и сизаля, обладает многочисленными экономическими и экологическими преимуществами по сравнению с использованием стекловолокна [8–14]. В основном, введение органических и неорганических наполнителей приводит к повышению хрупкости полимера и уменьшает величину энергии разрушающего удара [22]. Введение наполнителя в состав полимера вызывает изменение его свойств по двум причинам. Во-первых, свойства самих частиц наполнителя могут оказать существенное влияние на характеристики полимера, в особенности на его механические свойства. Во-вторых, введение частиц в состав полимера может вызвать изменение его микроморфологии. Поверхность наполнителя может выступать в роли центра кристаллизации, что приведёт к изменению степени кристалличности или типа кристаллической структуры полимера.

1.2.2. Высоконаполненные композиты на основе синтетических пластиков и природных полимеров

Композиты на основе натуральных волокон (NPC) и древесно-полимерные композиты (WPC) на основе полиолефинов (полиэтилен, полипропилен) за последние два десятилетия вызывают все больший интерес как в научном сообществе, так и в промышленности. Полиолефины – один из самых больших классов термопластов и эластомеров с углерод-углеродной цепью, получаемых путем полимеризации алкенов, такие как полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полибутен-1 (PB-1), полиизобутилен (PIB), этилен-пропилен-каучук (EPR) и т. д.

Биополиолефины, например, биополиэтилен, синтезированы с использованием сырья на биологической основе. Смеси WPC могут различаться по процентному содержанию наполнителя, с содержанием древесины до 70%, но обычно 50%

древесины и 50% пластика. Сначала считалось, что смешивание пластика и дерева вместе приведет к пластиковому инкапсулированию древесины, тем самым предотвращая как сорбцию влаги, так и грибковое разложение. Однако, после более чем десятилетнего использования на открытом воздухе выяснилось, что возникают процессы деградации полимера.

Наиболее важным недостатком полиолефиновых NPC и WPC и основным препятствием, которое необходимо преодолеть при улучшении свойств данных материалов, является химическая несовместимость между гидрофильными натуральными волокнами и гидрофобными термопластичными матрицами. Несовместимость на границе раздела приводит к снижению адгезии. Это ограничивает передачу напряжения через границу раздела, а это означает, что армирующий потенциал натуральных волокон не может быть использован в полной мере, особенно для коротких волокон и частиц. Эта ситуация выражается в концепции критической длины волокна. С переменным успехом были разработаны и опубликованы многочисленные варианты улучшения взаимодействия на границе раздела волокно–матрица.

Д. Нельсон еще в 2005 г. сообщил о исследовании HDPE с содержанием древесной муки от 40% до 60% и ПП с 40% древесной муки. Результаты указывают на увеличение модуля упругости при растяжении на 10% и увеличение давления экструзии на 50%. Испытания HDPE с 25%-й древесной муки (дуб), полученного литьем под давлением, показали, что всего 0,5% древесной муки может улучшить прочность при разрыве и при изгибе. Смесь полипропилена с 50%-м наполнением древесной мукой, приготовленную с использованием Fusabond W PC-576D, сравнивали с другими коммерческими связующими веществами от нескольких производителей. Опытные образцы в большей степени обеспечивали на 66–70% более высокую прочность при изгибе и растяжении, чем контрольный состав без связующего агента. Обычные связующие вещества повышали прочность при изгибе и растяжении всего на 22–30% по сравнению с экспериментальным образцом. Ударная вязкость по Изоду также увеличилась в среднем на 124% по сравнению с контрольным образцом, тогда как стандартные связующие агенты повысили ударную вязкость только на 23% [72].

Зависимость механических свойств от содержания древесной муки очень похожи при всех соотношениях малеинового ангидрида полипропилена (МАПП) / ДМ (древесная мука), то есть непрерывное увеличение жесткости, максимальной прочности и снижение величины деформации, с увеличением содержания ДМ. Это утверждение подтверждается Рисунком 10, на котором предел прочности композитов ПП с древесной мукой, представлен как функция соотношения МАПП / ДМ при содержании древесины 70 масс. %. МАПП с большей молекулярной массой увеличивает прочность уже при соотношении МАПП / ДМ 0,05, и дальнейшее добавление функционализированного полимера не изменяет прочности. Отношение МАПП / ДМ в этом случае составляет 0,10 – оптимальное количество связующего компонента в сочетании полимера и древесной муки.

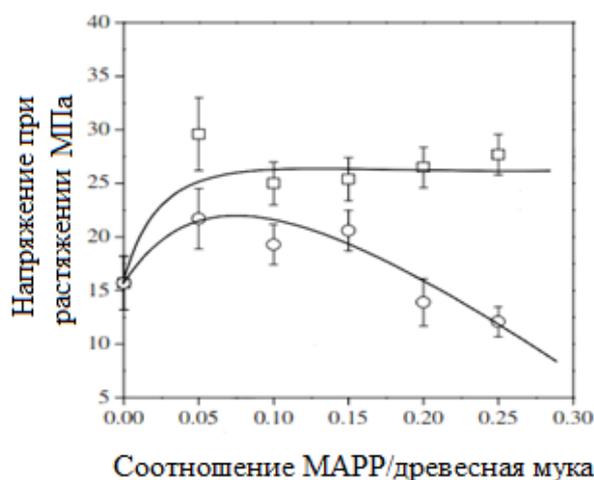


Рисунок 10 – Влияние типа и содержания МАПП на предел прочности композита ПП / ДМ при наполнении древесной мукой 70% по массе [80]

Однако взаимодействие наполнителя и связующего агента – это только одна сторона межфазного образования в этих композитах, также требуется учет границы раздела связующий агент / полимер. Большая функциональность приводит к большему количеству связей с древесной мукой и более коротким свободным цепям, которые не соединяются с полимером так же эффективно, как более длинные полимерные молекулы. Это приводит к меньшей деформируемости межфазной границы и всего композита, что продемонстрировано на Рисунке 11, где представлены

зависимости напряжения от удлинения композита ПП/ древесная мука, содержащего 50 масс. % древесной муки при соотношении МАПП / ДМ = 0,1.

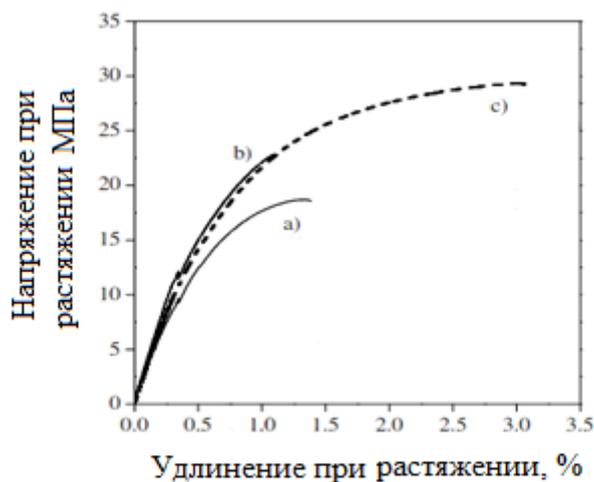


Рисунок 11 – Зависимость напряжения от удлинения композитов PP/ ДМ, содержащих 50 масс. % древесной муки при соотношении 0,10 МАПП/ ДМ; (a) нет МАПП, (b) МАПП Licomont AR 504, (c) МАПП Orevac CA 100 [80]

Состав, содержащий высокомолекулярный связующий агент деформируется в наибольшей степени. Меньшая прочность композита обусловлена легко расслаивающимися волокнами, ведущими к свободной деформации матрицы в виде трещин. Небольшая молекулярная масса МАПП создает такую же межфазную адгезию, но приводит к самой низкой деформации композита. При высоком содержании МАПП повышается деформация матрицы композита, что приводит к меньшей прочности изделия. Введение дополнительного количества функционализированного полимера является фактором увеличения деформации композита [80].

Смешивание переработанного ПП в качестве матрицы и древесного порошка в качестве наполнителя, а также связующего агента в соотношении 47: 50: 3 соответственно, дает значение модуля упругости (МОЕ), равное или более высокое, чем у биокompозитов, полученных с использованием первичного ПП. Кроме того, этот тип смеси может создавать прочные, стабильные композиты и использоваться в качестве строительных материалов. Согласно Н. С. Chen и соавт. [84] МОЕ композитов повышался при добавлении древесной муки до 60 масс. %. Однако, если в об-

разец было добавлено более 60 масс. % древесной муки, это ухудшало механические свойства композита, в том числе МОЕ. Mazzanti и соавт. [89] указали, что в случае композитов древесная мука-ПП с добавлением связующих веществ при концентрации 70 масс. %, ухудшало механические свойства композита. Напротив, предел текучести, показывает слабую зависимость от содержания древесины, что позволяет предположить большую зависимость предела текучести композита от полимерной матрицы, нежели от наполнителя.

Два разных полиолефина, линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE) и ПП, были использованы в исследовании С. Собен [141]. Пиролизированная шелуха сои (PSBH) была добавлена к этим полиолефинам в количестве 10, 20, 30, 40 и 50 процентов по массе, при этом полученные композиты пластик/наполнитель проходили испытания на их механические, термические и водопоглощающие свойства. Установлено, что максимальное значение механического напряжения при растяжении чистого LLDPE составляет 13,1 МПа. Значения для различных композиций при содержании наполнителя 50% были следующими: LLDPE / PSBH-A, 17,07 МПа (увеличение на 29,6%); LLDPE / PSBH-B, 17,9 МПа (рост на 36,5%). Максимальное значение напряжения чистого PP составило 43,2 МПа; ПП / PSBH-A, 28,2 МПа (снижение на 34,8%); ПП / PSBH-B, 30,5 МПа (снижение на 29,5%). В случае композитов LLDPE/PSBH наблюдалось заметное разделение значений деформации между партиями А и В с содержанием наполнителя 20%, 30% и 40% масс. При значениях 10% масс и 50% масс почти идентичны. Значение модуля упругости чистого LLDPE составило 325,4 МПа. Значения для различных условий при содержании наполнителя 50%: LLDPE/PSBH-A, 1100,7 МПа (увеличение на 238%); LLDPE/PSBH-B, 962,5 МПа (увеличение на 196%). Значение модуля упругости чистого ПП составило 1462,18 МПа. Значения для различных композиций при содержании наполнителя 50%: ПП/PSBH-A 1837,28 МПа (увеличение на 25,7%); ПП/PSBH-B 2068,37 МПа (увеличение на 41,5%) [142]. Добавление наполнителя увеличивало максимальное напряжение при растяжении композитов LLDPE/PSBH при одновременном снижении максимального напряжения при растяжении композитов ПП/PSBH. Максимальное напряжение при растяжении было уменьшено с

увеличением количества наполнителя PSBH для всех анализируемых композитов. Модуль упругости и твердость увеличивались с увеличением количества наполнителя. По температурным свойствам добавка PSBH / наполнитель увеличивает температуру термического разложения и снижает температуру плавления композитов по сравнению с чистыми полиолефинами. Температура плавления чистого ПП составила 170 °С. Добавление наполнителя PSBH уменьшило температуру плавления для всех случаев без корреляции между количеством наполнителя и температурой плавления. Пониженная температура плавления, вероятно, является результатом образования более мелких кристаллов в композите ПП/PSBH по сравнению с чистым ПП. Температура плавления обычно уменьшается с увеличением количества добавляемого наполнителя. Как и в случае композитов LLDPE/PSBH, снижение температуры плавления можно отнести к меньшему количеству расплавляемого полимера и, вероятно, более низкой кристалличности. Водопоглощение и набухание в материалах незначительно повышалось с увеличением количества PSBH.

По данным исследования Turdikulov I. N. и соавт. [143] увеличение содержания (масс. %) наполнителей в композитах уменьшало показатель текучести (ПТР), то есть композиции имели высокую вязкость. Наименьшая вязкость наблюдалась у композита с содержанием наполнителя 5 масс. % в полимерной матрице. Высокие значения ПТР наблюдались при использовании кукурузного крахмала с содержанием наполнителя (40 масс. %). Размеры и форма частиц наполнителя в значительной степени влияли на вязкость композитов. Композиты, содержащие высокодисперсный наполнитель, имели в большей степени низкую вязкость.

Измельченные частицы скорлупы кокосового ореха (CSP) Obasi H. S. и соавт. [144] использовали в качестве наполнителя для приготовления ПП композитов при содержании наполнителя от 0% до 40% посредством процесса смешивания в расплаве под давлением для получения композитных листов ПП. Проведено исследование влияния размера частиц наполнителя на механические свойства композита. Было обнаружено, что уменьшение размера наполнителя увеличивает предел текучести, прочность, модуль упругости и твердость композита на 8,5 МПа, 15,75 МПа, 1,72 ГПа, 7,5 МПа, при 40% наполнителя соответственно.

Mirmehdi S. M. и соавт. [145] было изучено влияние содержания наполнителя на механические свойства полиэтиленовых композитов, наполненных мукой из древесины финиковой пальмы (DPWF). Композиты были изготовлены с содержанием древесной муки 45%, 60% и 75% по весу. Размер частиц DPWF составил 25–40 мкм. Полиэтилен, модифицированный малеиновым ангидридом, добавляли в количестве 2% от общей массы. Было установлено, что при увеличении содержания наполнителя механические свойства, такие как прочность при изгибе и прочность при разрыве, уменьшаются, в то время как модуль упругости при изгибе увеличивается.

Исследование Bengtsson M. и соавт. [146] было сосредоточено на производстве композитов целлюлозное волокно – ПП с высоким содержанием наполнителя и оценке механических свойств композитов. ПП композиты, армированные целлюлозным волокном, с содержанием до 60 % масс. волокон с добавлением связующего агента и без него были изготовлены методом экструзии. В исследовании использовались два товарных сорта целлюлозных волокон: беленое сульфитное и отбеленное крафт-волокно. Измерения размеров волокна показали, что процесс гранулирования и экструзии при высокой загрузке волокна вызывает более серьезное повреждение волокна. Испытания на изгиб показали, что повышенное содержание волокна делает композиты более жесткими, но снижает ударную вязкость. Добавление связующего агента с ангидридом малеиновой кислоты (МАПП) значительно увеличивало жесткость и прочность композитов. В целом, не было существенной разницы в механических свойствах между композитами с крафт- и сульфитными волокнами. Сканирующая электронная микроскопия показала, что добавление связующего агента улучшило межфазную адгезию между волокнами и ПП матрицей.

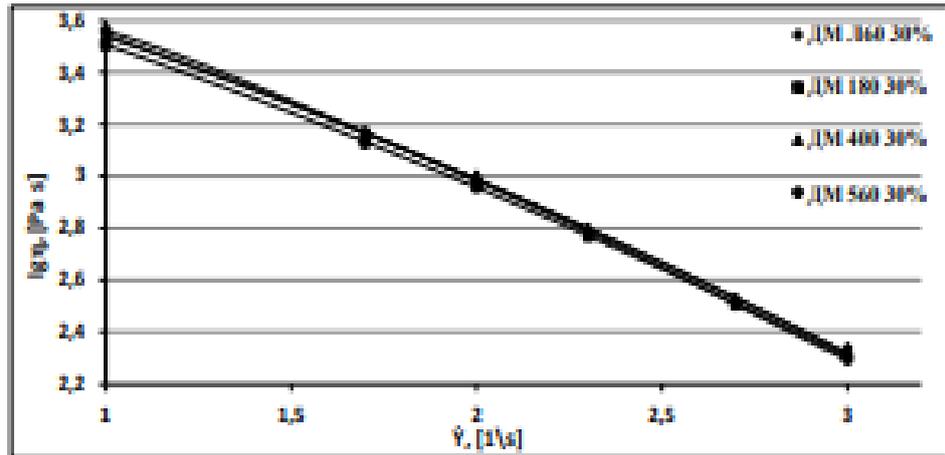
В качестве наполнителя, вводимого в поливинилхлорид (ПВХ) в исследовании Abdullah Ali S. F. и соавт. [147] использовалась мука из оливковых косточек (OPF) и полученные из осажденного био-карбоната кальция (РВСС) композиты ПВХ/OPF/РВСС, обладающие высокой стабильностью и жесткостью по сравнению с ПВХ. Модуль упругости композита из ПВХ при растяжении увеличивался в присутствии РВСС и OPF, возможно, из-за ограничивающего действия наполнителя на

полимерные цепи. Твердость также увеличивалась по мере увеличения как ОРФ, так и РВСС. Морфология и возможная межфазная адгезия компонентов в композите были продемонстрированы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения ПВХ / 60 масс. % ОРФ показали большое количество пустот, что свидетельствовало о слабом взаимодействии ПВХ/ОРФ. СЭМ-изображения показали распределение РВСС в матрице PVC/ОРФ для композита PVC / 50 масс. % и ОРФ / 10 масс. % РВСС. Из-за накопления частиц РВСС, образующих полости, распределение частиц становилось неоднородным при процентном содержании РВСС выше 10 масс. %. При низком уровне наполнителя ОРФ было достигнуто лучшее распространение частиц РВСС в решетке из ПВХ.

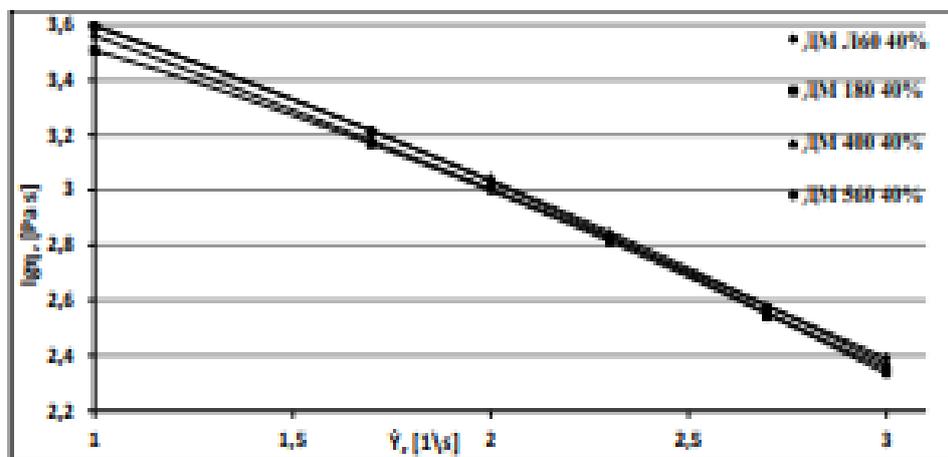
Файзуллин И. З. [148] отмечает, что на механические характеристики оказывает влияние как степень наполнения, так и размер частиц наполнителя. Особенно отчетливо это проявляется при дозировках наполнителя более 30 масс. %. Чем меньше размер частиц наполнителя, тем в меньшей мере происходит снижение упругости и прочности древесно-полимерных композитов, что связано с уменьшением возможности образования агломератов частиц наполнителя. Это, в свою очередь, должно привести к уменьшению вязкости древесно-полимерных композитов, что и подтверждается зависимостью вязкости от скорости сдвига для исследованных композиций (Рисунки 12 и 13).

Анализ данных, полученных при исследовании ударной вязкости и прочности при изгибе древесно-полимерных композитов, позволил Касперович О. М. и соавторы [149] сделать вывод о том, что оптимальным содержанием наполнителя является концентрация 40 масс. %, поскольку при наполнении полимера более 40 масс. % значительно увеличивается вязкость композиции, что затрудняет ее переработку при небольшом снижении ударной вязкости и прочности при изгибе, а при повышении температуры, с целью снижения вязкости, происходит деструкция наполнителя.

а)



б)



в)

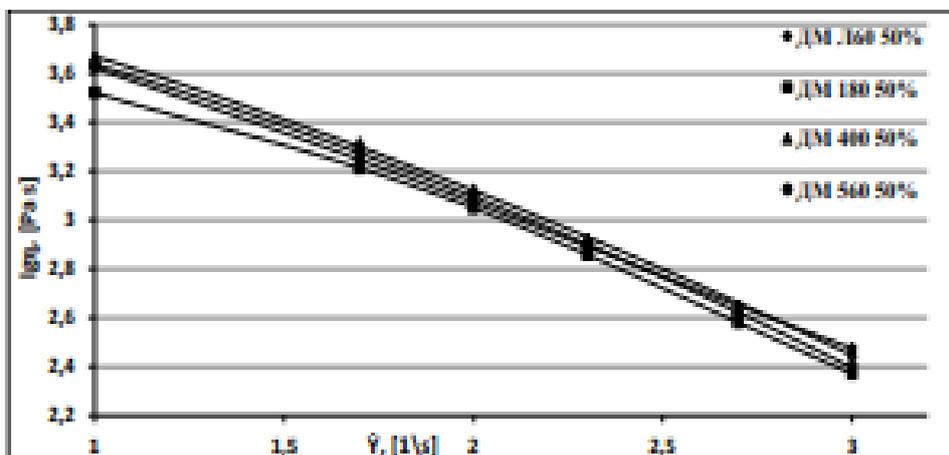
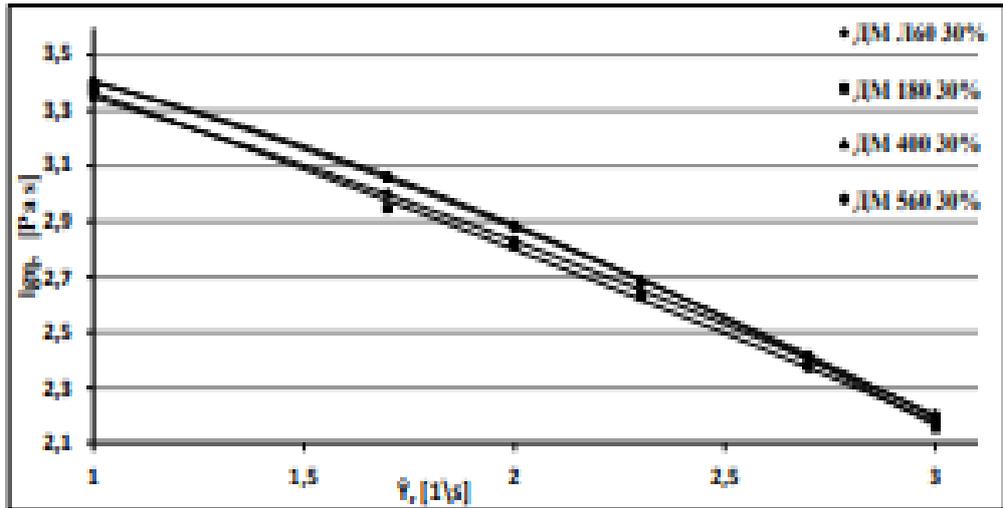
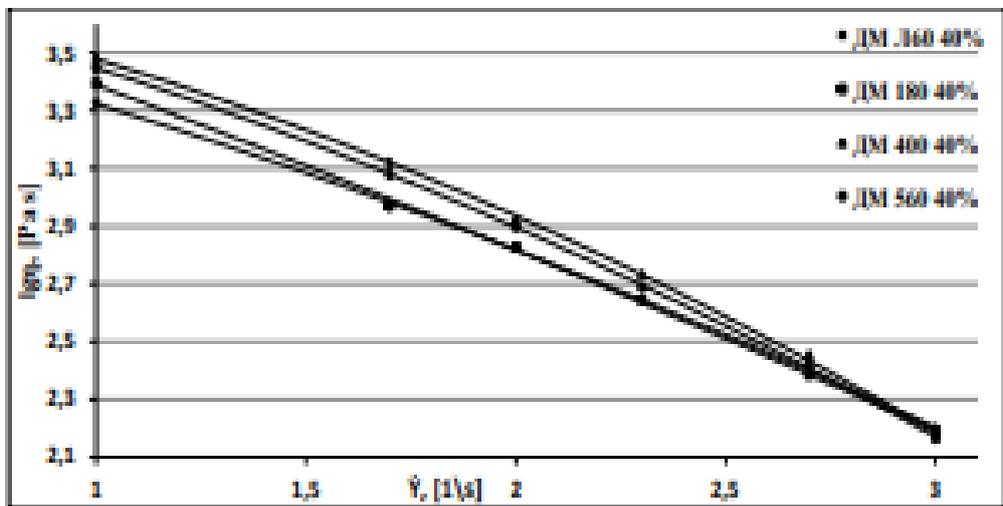


Рисунок 12 – Влияние размера частиц древесной муки на вязкость древесно-полимерных композитов при температуре испытания 190 °С (**а** – дозировка древесной муки 30%, **б** – дозировка древесной муки 40%, **в** – дозировка древесной муки 50% масс) [148]

а)



б)



в)

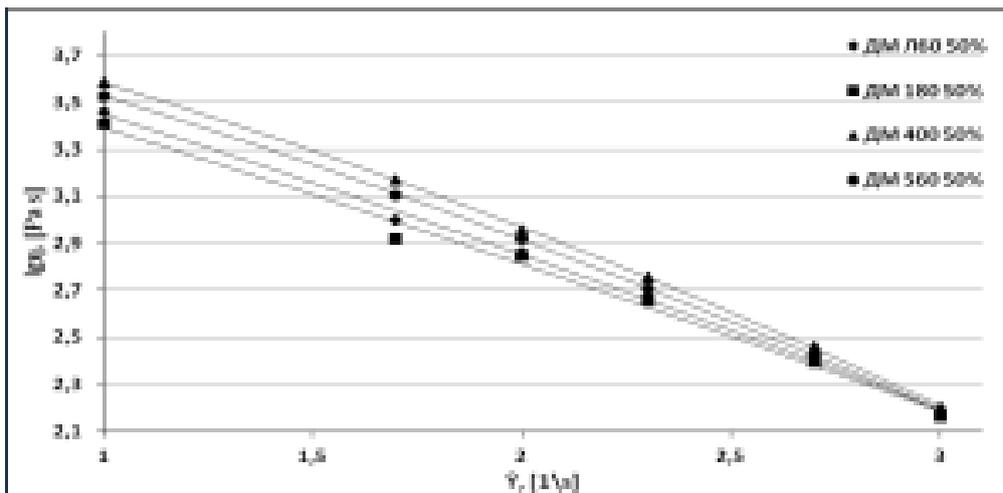


Рисунок 13 – Влияние размера частиц древесной муки на вязкость древесно-полимерных композитов при температуре испытания 210 °С (а – дозировка древесной муки 30%, б – дозировка древесной муки 40%, в – дозировка древесной муки 50% масс.) [148]

1.2.3. Высоконаполненные древесно-полимерные композиты на основе термопластов

Высоконаполненный древесно-полимерный композит (ДПК) относительно новый для нашего рынка, но набирающий популярность материал. Быстрое развитие ДПК на основе термопластов за последние годы обусловлено его преимуществами по сравнению с конкурирующими материалами. На практике, в качестве полимерных матриц для производства ДПК наибольшее распространение получили полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) (суммарно занимающие более 80 % от общего объема потребления) и поливинилхлорид (ПВХ). Столь широкое применение ПЭ и ПП связано с их хорошей смешиваемостью с органическим наполнителем, а также низкой температурой плавления, позволяющей применять органический наполнитель без риска термического разложения древесины [24]. В современных ДПК на основе термопластов, содержание древесного наполнителя по массе, составляет от 50 до 80%. Такие материалы называют супернаполненными. Анализ экспериментальных и теоретических исследований показал, что при создании ДПК, необходима достаточно высокая интенсивность взаимодействия частиц древесного наполнителя с полимером. Систематизация данных по влиянию параметров древесной муки на свойства композиции на основе термопластичных полимеров показывает, что они в значительной степени зависят от породы древесины, ее макро- и микроструктуры, формы размера частиц, а также их влажности [25]. Древесная мука представляет собой дисперсный наполнитель, получаемый из природного сырья – древесины. Согласно российскому стандарту ГОСТ 1638, в зависимости от назначения и показателей качества, древесная мука должна изготавливаться девяти марок: 120; 140; 160; 180; 200; 250; Т; 560 и 1250. Согласно этому ГОСТ древесная мука марок 120; 140; 160; 180; и Т – изготавливается из древесины хвойных пород, а марок 200; 250; 560 и 1250 из древесины хвойных, лиственных пород или их смесей [26]. Химический состав древесной муки, полученный из березы, включает целлюлозу (46% масс.), лигнин (21% масс.), пентозаны (22% масс.) и уроновые кислоты (4% масс.) [35]. Температура деструкции компонентов древесной муки ниже, чем у чистой целлюлозы и равна примерно 275–285 °С [35, 36].

В зависимости от размера и формы частиц, введение наполнителя в полимерную матрицу приводит к возникновению в системе фазовой гетерогенности. При увеличении содержания наполнителя увеличивается вероятность контакта частиц наполнителя друг с другом, а в частном случае агломерация частиц наполнителя, что очевидно сопровождается резким снижением реологических характеристик системы. Так, например, в результате перехода композиций с древесной мукой и ПЭВП, от 60% ПЭВП к 40% ПЭВП, вязкость расплава увеличилась в 2,6–3,2 раза и свойства композита стали значительно более чувствительны к изменению скорости сдвига (при исследованиях, проводимых при низкой скорости сдвига, равной 1 с^{-1}). Также важным фактором при переработке является влажность. Жидкость, находящаяся в волокнах целлюлозы, при высокой температуре превращается в пар, вспенивая расплав композита. В результате этого пар и выделяемые летучие органические соединения образуют поры в структуре материала, что сказывается на уменьшении плотности конечного изделия при переработке ДПК. Вместе с тем, влага, находящаяся в материале, является естественным пластификатором и улучшает литьевые свойства материала. При переработке влажного материала, значительно падает нагрузка на шнеке литьевой машины, давления впрыска. При незначительной влажности, никаких дефектов литья при этом не происходит. Недостатки влажного ДПК, при переработке, аналогичны всем гигроскопичным полимерным материалам. Остаточная влага в материале способствует образованию воздушных пор, дефектов поверхности изделия, облоя, гидролиза в процессе расплава. При содержании влажности менее 5%, вероятность такого эффекта снижается.

При нормальных температурах переработки вода является жидкостью и не кипит, но при резком падении давления она внезапно бурно закипает, образуя пар. Этот эффект моментальной декомпрессии и кипения по всему объему влажных частиц древесного наполнителя, вызывает так называемый «паровой взрыв». В результате этого многие связи лигнин-гемицеллюлоза разрываются. Фрагменты гемицеллюлозы распадаются в воде, образуя с большинством их ацетилированных остатков уксусную кислоту [27]. Чаще всего для того чтобы избежать образование агломератов, при увеличении содержания древесной муки в матрице какого-либо

полимера, применяют различные добавки (компатибилизаторы). Например, при введении пероксид дикумила (ПДК) в количестве 0,2 мас.%, и диоктилфталата (ДОФ) в количестве 3 мас.% в композицию на основе древесной муки и полиэтилена 277-73 (ГОСТ 16338–85), а также композицию с древесной мукой и полипропиленом 21130 (ГОСТ 26996–86), значительно увеличиваются ударная вязкость и прочность при статическом изгибе (Таблица 1 и Таблица 2) [39].

Таблица 1 – Ударная вязкость

Массовое содержание наполнителя, %		0	20	30	40	50	60
Ударная вязкость исходной композиции, Дж/м	ПП	600	138	115	89	72	58
	ПЭ	600	200	143	118	103	97
Ударная вязкость композиции с модифицирующими добавками, Дж/м ²	ПП	630	256	240	210	200	195
	ПЭ	640	340	310	275	221	212

Таблица 2 – Прочность при статическом изгибе

Массовое содержание наполнителя, %		0	20	30	40	50	60
Прочность при изгибе исходной композиции, кгс/мм ²	ПП	3,54	4,24	4,40	4,21	3,92	3,42
	ПЭ	4,27	4,61	4,79	4,54	4,08	3,49
Прочность при изгибе композиции с модифицирующими добавками, кгс/мм ²	ПП	3,65	4,44	4,62	4,31	4,11	3,62
	ПЭ	4,33	4,73	4,85	4,65	4,18	3,55

1.2.4. Физико-химические свойства и реология композиций на основе полиэтилена и сополимера этилена с винилацетатом с природным полимерным наполнителем.

Создание новых полимерных материалов решается с помощью набора новых заранее определенных свойств путем регулирования трансграничной и фазовой структуры посредством включения модификаторов (пластификаторов, компатибилизаторов, наполнителей и тому подобное). Свойства таких систем определяются их структурой при различных условиях переработки [86]. Определяющим фактором формирования однородной морфологии в полимерных смесях, является оптимальная степень совместимости компонентов. Усиление взаимодействия между фазами и формирование хорошей дисперсии облегчает введение третьего компонента, изменяющего общую структуру композиции [66].

Наиболее подходящими добавками, обеспечивающими совместимость компонентов полимерной смеси, являются сополимеры и блок-сополимеры. Эти вещества

содержат макромолекулярные участки с разной степенью сродства к компонентам смеси. Одна из таких цепей частично или полностью совместима с одним из смешанных полимеров, а другая – с другим. При этом важными являются вопросы влияния фактора совместимости компонентов на реологические свойства данных смесей, а также способность полимерной смеси влиять на связующий материал [116].

Использование полиэтилена в полимерных композициях связано со следующим набором свойств: высокой ударной прочностью, низкой токсичностью, устойчивостью к коррозионным средам и способностью сохранять широкий спектр свойств в течении длительного времени. Вместе с увеличением молекулярной массы полиэтилена (СВМПЭ) его вязкость также увеличивается, препятствуя переработке. Также установлен положительный эффект полипропилена как третьей добавки, увеличивающей содержания влаги полиэтиленовых смесей, что увеличивает степень биоразложения композиций на основе природных наполнителей. Поэтому существует все больший интерес к смешиванию трех и более компонентов, в получении желаемых свойств и оценке эксплуатационных характеристик [101].

Для наполненных полимерных композиций существует так называемый «критический» предел наполнения, выше которого происходит резкое снижение ряда свойств композиций. Предел наполнения полимеров зависит от природы и вида наполнителя, определяется его когезионной прочностью и механизмом взаимодействия с матрицей полимерной композиции. Введение наполнителя в полимерную матрицу часто сопровождается увеличением ее жесткости, при этом прочность падает [94]. Значительное влияние на прочностные характеристики системы оказывает размер и форма частиц наполнителя, а также его дисперсность и способность к слипанию или выстраивание собственных структур. Например, при растяжении композиции полиэтилена с крахмалом полимерная матрица деформируется с разрушением адгезионных связей с молекулами крахмала, уменьшая прочность и относительное удлинение при растяжении [92]. Увеличение вязкости наполненной системы пропорционально содержанию наполнителя [114]. Аналогичное увеличение вязкости свойственно и для полимеров с другими природными полимерными наполнителями.

В ряде работ изучено влияние различных типов пластификаторов для получения крахмалосодержащих композиций. Среди самых распространенных пластификаторов можно отметить растительное масло, глицерин и воду [120]. Используя пластификаторы, можно достичь наполнения крахмала в полиэтилене до 30%. При замене полиэтиленовой матрицы на сополимеры этилена, например, этилена с виниловым спиртом, можно увеличить концентрацию крахмала в полимере до 60–70% [103].

Исследователи все еще ищут другие возможности использования природных добавок в смесях полимеров. Были опубликованы работы, касающиеся смесей термопластичный крахмал (TPS) / сополимер этилена и винилацетата (СЭВА) [121]. Некоторые ученые [93] исследовали структуру и свойства TPS, смешанного с немодифицированным СЭВА и модифицированного гидролизом 50 или 100% винилацетатных групп. Такие модификации были мотивированы неудовлетворительной совместимостью смесей TPS/СЭВА. В целом примененная обработка СЭВА приводила к заметному улучшению механических характеристик смесей, а также, к повышению их термической стабильности. Представленные результаты побуждают к дальнейшему исследованию структуры и характеристик смесей TPS/СЭВА и их совместимости путем модификации одной или двух фаз, или включения дополнительного компатибилизатора. О таких модификациях смесей TPS/СЭВА ранее не сообщалось в литературе [118, 126].

В литературе обсуждались получение и различные свойства биоразлагаемых нанокомпозитов из смеси СЭВА /TPS /глина. Смесь была приготовлена с различным составом. Полиэтилен с привитым малеиновым ангидридом (МАПЭ) использовали для улучшения механических свойств оптимизированной смеси. Na + ММТ, обработанная глина (Cloisite30В и Cloisite20А) были добавлены к оптимизированной матрице смеси, и были исследованы их свойства, такие как механические, термические, морфологические, динамические, механические, водопоглощение и биоразлагаемость. Результаты показали, что биоразлагаемость и механические свойства улучшились при добавлении крахмала и наноглины [70, 75].

Zimmerman M. [137] изучил реологические и механические свойства высоконаполненных биокомпозитов на основе СЭВА и древесной муки. Были получены

данные измерений показателя текучести расплава (ПТР) композитов с заполнением 50% и 70%. Значения ПТР очень низки даже при 50%-м содержании древесной муки в композите. Тем не менее в результате было подтверждено, что с увеличением ПТР полимерной матрицы ПТР высоконаполненного композита увеличивается. При наполнении композиции 70% по массе, течения материала вообще не наблюдалось.

Kuhestani В. [107] было исследовано поведение расплава ПЭ с крахмалом при сдвиговом течении, в диапазоне температур (145–175 °С). В этом температурном интервале композиты можно обрабатывать так же, как обычно обрабатывают термопластичный ПЭ. Анализ ПТР композиций показал, что самая низкая вязкость при плавлении наблюдалась для композиций, содержащих 5 масс. % наполнителя в полимерной матрице. Высокие значения ПТР при содержании наполнителей 40% и более, наблюдались при использовании кукурузного крахмала. С увеличением содержания наполнителя в композитах наблюдались дополнительные крупные частицы в полимерной матрице. С увеличением времени перемешивания компонентов наблюдалось более равномерное распределение наполнителя в ПЭ матрице. Исследование механических свойств пленок показало, что введение наполнителя в композиты снижает их прочность. Наблюдалось что, чем выше было содержание наполнителя, тем ниже прочность пленок на разрыв [76].

Исследования показывают, что СЭВА, содержащий 10–14 масс. % винилацетатных групп, имеет лучшую совместимость с полимерными композитами на основе LDPE по сравнению с СЭВА, содержащим 21–30 масс. % винилацетатных групп. Смесь стабилизаторов Агидол 40 и Иргафос 168 изменяет механизм взаимодействия со свободно образующимися радикалами при деструкции. В результате этого улучшаются ПТР и физико-механические свойства полимерных композиций [77].

Полимерные композиты из ПЭНП, ПА-6 и СЭВА содержащий 10–14 мас.% винилацетатных групп, обладают способностью к биодegradации. На 7-е сутки эксперимента проявились признаки первичного биоповреждения образцов. В результате биодegradации снижаются физико-механические свойства образцов и их молекулярная масса [74].

Garcia-Munoz M. A. и соавт. [98] получили композицию на основе сополимера этилена и винилацетата / бананового крахмала / нанокompозита органоглины С20А путем обработки в расплаве. Были получены нанокompозитные пленки с высокой однородностью. В этом случае органоглина С20А действует как эффективное поверхностно-активное вещество, делая природный полимер крахмала совместимым с СЭВА. Хорошая совместимость между СЭВА, крахмалом и глиной С20А, также были выведены путем образования интеркалированных и интеркалированных-расслоенных структур, определенных с помощью методов микроскопии (WAXD и FE-SEM). Были обнаружены доказательства повреждения пленок нанокompозитов СЭВА / крахмал / С20А при испытании после компостирования. Стоит отметить, что, несмотря на отсутствие крахмала, нанокompозитная пленка СЭВА / С20А, использованная в качестве контроля, также показала повреждение поверхности. Такое поведение связано с органическим модификатором, связанным с глиной С20А, содержащий молекулы, полученные из жирных кислот, которые можно использовать в качестве источника пищи для микроорганизмов.

В смесях СЭВА, в которых были добавлены наполнители, обладающие армирующим эффектом, было обнаружено, что при увеличении количества наполнителя в смеси, заметно увеличение твердости, модуля упругости, прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве [132].

Othman Y. [122] были исследованы смеси (HDPE + СЭВА 206) и (HDPE + СЭВА 328), взятые в различных соотношениях, данные смеси были приготовлены с использованием двухшнекового экструдера с вращающимся взаимным зацеплением. У СЭВА 206 содержание ВА групп было 6,5 масс. %, у СЭВА 328 – 27 масс. %. Результаты термического анализа показали, что содержание СЭВА в смеси с ПЭ значительно влияет на кристалличность смесей. Комплексная вязкость снижалась с увеличением процентного содержания СЭВА в смеси. Это связано с увеличением молекулярной подвижности и свободного объема. Модуль сохранения (полученный методом ротационной вискозиметрии) уменьшался с увеличением содержания СЭВА и температуры испытания и увеличивался с ростом частоты вращения. Результаты испытаний на растяжение показали, что модуль Юнга

и предел текучести уменьшались с увеличением содержания СЭВА. Твердость смеси и ударная вязкость также уменьшались с увеличением содержания СЭВА в композиции. Это было связано с уменьшением степени кристалличности смесей. В заключение результаты показали, что процентное содержание ВА групп оказывает значительное влияние на механические, термические и динамические свойства смесей HDPE/СЭВА. При увеличении содержания ВА групп, падают прочностные свойства композиции и увеличиваются деформационные свойства. Также растет вязкость смеси.

Механическое воздействие окружающей среды на биокomпозиты довольно низкое и обычно осуществляется на уровне эрозии или истирания, в сочетании с другими агрессивными факторами, такими как УФ-излучение, влажность, растворенный кислород и соли, а также микробиота почвы, разрушая термопластические материалы [133]. С другой стороны, механическое воздействие намного сильнее воздействует на композицию при переработке, вызывая, наряду с относительно высокими температурами, изменения структуры и свойств материалов [105]. Очень важным аспектом крахмала и материалов на основе крахмала, например, смесей термопластичный крахмал (TPS) / полимер, является их тип и структура, связанные с содержанием амилозы и амилопектина, двух типов полисахаридов, образующих крахмал. В зависимости от источника крахмала и его обработки, он может содержать эти два компонента в очень разном соотношении, что существенно влияет на его структуру и свойства. Во многих работах исследовали различные источники крахмала для производства TPS, такие как картофель, кукуруза, рис, пшеница, маниока, ячмень, горох или тапиока [123; 100; 104]. Хотя зависимости между типом крахмала и свойствами TPS были всесторонне проанализированы, их влияние на структуру и характеристики смесей TPS/полимер было описано лишь в нескольких работах и в основном сосредоточено на смесях TPS/PE и TPS/PP. Поэтому с растущим интересом к новым смесям TPS/полимер важно тщательно исследовать совместимость, структуру и характеристики смесей, состоящих из крахмалов из разных источников и с различным содержанием амилозы и амилопектина [133].

В некоторых исследованиях [95] сообщалось, что повторная переработка

композиционных материалов на основе натуральных волокон и традиционных пластиков PE, PP и PVC вызывает потерю прочности и модуля упругости при растяжении (TS и TM), а также прочности и модуля упругости при изгибе (FS и FM). Согласно некоторым другим исследованиям [96], переработанные композиты могут сохранять механические свойства, аналогичные исходным материалам, если будут получены хорошее диспергирование волокон и сильная межфазная адгезия между компонентами.

В нескольких исследованиях [130] сообщалось, что размеры диспергированных частиц или волокон уменьшаются во время первой экструзии при контакте с расплавленной полимерной матрицей, и что характеристики оборудования и условия обработки (например, скорость вращения шнека, производительность, температурный профиль цилиндра), а также межфазные свойства, оказывают сильное влияние на механическую деградацию материала.

Прочность и жесткость композитов из полиэтилена высокой плотности (HDPE) с мукой из древесины дуба (наполнением 30% и 50% по массе) и связующим агентом малеинового ангидрида (MA, 3% по массе) постепенно снижались, в то время как деформационные свойства увеличивались при последовательной переработке путем экструзии и литья под давлением [125]. Было обнаружено, что повторная экструзия уменьшает размер частиц диспергированной древесной муки и снижает молекулярную массу полимерной матрицы. Межфазная адгезия уменьшалась, механическое напряжение менее эффективно передавалось на матрицу, напряжения накапливались внутри полимерной матрицы, снижая степень кристалличности и увеличивая подвижность цепи. Однако после шести циклов обработки изменения были относительно небольшими, а термическая стабильность материала повысилась. Аналогичный эффект уменьшения размера дисперсной фазы наблюдался для смесей полиэтилена низкой плотности (LDPE) с термопластичным крахмалом (70% крахмала, 30% глицерина) в соотношении 1:1, экструдированных за 5 и 10 циклов перед литьем под давлением. Не наблюдалось значительных изменений механических и реологических свойств или поверхностной энергии [77]. Ком-

позиты из полиэтилена высокой плотности с 15% льняных волокон и 1,5% связующего агента из полиэтилена, привитого МА (PE-g-MA), были экструдированы за 50 циклов, после чего они показали лучшее распределение волокон в матрице за счет баланса между разрушением волокна и разрывом полимерных цепей с приемлемыми общими характеристиками материала [82].

Araujo M. A. и соавт. [82] исследовали смеси со вторичным полиэтиленом низкой плотности и кукурузным крахмалом, содержащие 30, 40 и 50 масс. % крахмала. Добавление крахмала к полиэтилену низкой плотности снижает значения ПТР, предел прочности при разрыве и удлинение при разрыве, тогда как модуль упругости увеличивается. Уменьшение ПТР и свойств при растяжении было наиболее очевидным при добавлении 40 и 50 масс. % крахмала. СЭМ-изображения показали, что межфазное взаимодействие было слабым для смесей, содержащих первичный и вторичный ПЭНП. Смесей, приготовленные со вторичным LDPE, показали такое же поведение, как и смеси, приготовленные с исходным LDPE.

В другой работе [117] авторы смешали полиэтилен высокой плотности (HDPE) и полипропилен (PP), полимеры вторичного потребления, с термопластичным крахмалом (TPS). Пластификация кукурузного крахмала осуществлялась экструзией с добавлением глицерина. Были исследованы технологические, термические и механические свойства полученного композита. Добавление TPS к переработанному полипропилену снижает его показатель текучести (ПТР), тогда как ПТР смесей с HDPE и HDPE/PP увеличивается. TPS также снижает прочность при разрыве и увеличивает жесткость полимеров. Включение TPS в полиолефиновые матрицы приводит к разделению фаз и разрушению гранул крахмала.

Композиты из линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) (1:1), армированного древесными опилками, были приготовлены с использованием сополимера этилена и винилового спирта (EVAL) в качестве усилителя адгезии для повышения механической прочности [135]. Для оценки оптимального содержания винилового спирта в EVAL были использованы различные образцы EVAL, содержащие различное количество мономеров винилового спирта. Прочность на растяже-

ние композитов из древесных опилок и LLDPE была улучшена за счет использования EVAL в качестве усилителя адгезии вместо сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) [136].

Композиты на основе древесных опилок и LLDPE, приготовленные с EVAL, содержащим 15 мол.% мономеров винилового спирта, в исследовании [88] показали максимальный предел текучести и модуль упругости при растяжении. Растягивающее напряжение композиции увеличивалось при добавлении EVAL до 3 масс. %, а затем стабилизировалось в диапазоне 3–10 масс. %. Удлинение уменьшалось с увеличением содержания мономеров винилового спирта. Взаимодействие водородных связей между опилками и EVAL было обнаружено с помощью ИК-Фурье спектров. Когда использовался EVAL, состоящий из 15 мол.% мономеров винилового спирта, хорошая адгезия между опилками и матрицей LLDPE была подтверждена фрактографией SEM.

Чтобы улучшить процесс экструзии, можно использовать СЭВА для снижения модуля упругости. Это связано с низкой температурой размягчения и отличной гибкостью СЭВА, который использовался в качестве полимерного пластификатора, а также в качестве модификатора ударной вязкости в исследовании Marat D. S. и Joshi P. S. [115].

1.3. Биоразложение композиций полиолефинов с природным полимерным наполнителем

1.3.1. Биоразлагаемые полимерные композиты на основе синтетических и природных полимеров

Биоразлагаемые пластики довольно интенсивно изучаются в последние годы и стали коммерциализированы при производстве различных видов продукции, такой как мешки для мусора, полиэтиленовые пакеты, сельскохозяйственные мульчирующие пленки и т.п. Биоразлагаемые пластики могут разлагаться после их использования в окружающей среде под действием микроорганизмов с образованием конечных продуктов CO₂ и H₂O [37]. В области новых технологий предварительные исследования показали, что использование биоразлагаемых пластиков может

уменьшить количество и стоимость утилизации. Исследователи считают, что фоторазлагаемые пластмассы, мульчированная пленка и биоразлагаемые пластмассы заменяют пластмассы на нефтяной основе [38]. Использование биоразлагаемой мульчирующей пленки или фоторазлагаемых пластиков может удовлетворить растущие потребности в поиске альтернатив продуктам на основе нефти и снизить затраты труда на переработку мульчированной пленки после использования [23]. Как правило, наиболее изученными биоразлагаемыми композициями на основе природных и синтетических полимеров являются композиции на основе полиэтилена или полипропилена с природными наполнителями. В качестве наполнителей чаще всего используют крахмал, целлюлозу, соевую или древесную муку, также в качестве наполнителя могут использоваться любые биоразлагаемые полимеры, включая полиэферы (полилактиды и полигидроксиалканоаты).

1.3.2. Влияние структуры композиций полиэтилена с природным полимерным наполнителем на способность к биоразложению

Биодеструкция полимерных материалов – это процесс, для завершения которого могут потребоваться десятилетия или даже столетия [97]. Биоразлагаемые полимерные материалы могут разлагаться в течение определенного периода времени до низкомолекулярных соединений, которые могут использоваться различными микроорганизмами под действием различных факторов (например, температуры, УФ-излучения, воздействия воды и кислорода). Биопластики состоят либо из биоразлагаемых пластиков (т.е. пластмасс, произведенных из ископаемых материалов), либо из пластмасс на биологической основе (т.е. пластмасс, синтезированных из биомассы или возобновляемых ресурсов) [83]. Поликапролактон (PCL) и полибутиленсукцинат (PBS) имеют нефтяную основу, но могут разлагаться микроорганизмами. С другой стороны, смеси полигидроксибутирата (PHB), полилактида (PLA) и крахмала производятся из биомассы или возобновляемых ресурсов и, таким образом, являются биоразлагаемыми. Несмотря на то, что полиэтилен (ПЭ) и нейлон 11 (NY11) можно производить из биомассы или возобновляемых ресурсов, они не поддаются биологическому разложению [100].

Разложение ПЭ в окружающей среде происходит за счет синергетического

действия фото- и термоокислительного разложения. Когда ПЭ подвергается термо- и фотоокислению, выделяются различные продукты, такие как алканы, алкены, кетоны, альдегиды, спирты, карбоновые кислоты, кетокислоты, дикарбоновые кислоты, лактоны и сложные эфиры. Биоразлагаемости ПЭ можно добиться, смешивая его с природными добавками и фотоинициаторами [71]. Стоит отметить, что несмотря на все попытки усилить биоразложение смесей ПЭ, способность ПЭ к биоразложению в составе смесей с природными полимерами наполнителями все еще довольно низкая [85].

Свойства пластиков связаны с их биоразлагаемостью. Как химические, так и физические свойства пластмасс влияют на механизм биоразложения. Скорость биоразложения композитных материалов зависит от природы компонентов и от того, насколько прочно они связаны друг с другом, а также от условий окружающей среды, которым подвергается материал [119]. Биологический контакт происходит на границе материала и окружающей среды, поэтому площадь и свойства открытой поверхности играют важную роль, шероховатая поверхность с большим количеством полярных гидрофильных функциональных групп гораздо более склонна к биоразложению, чем гладкая, гидрофобная и инертная [65]. Например, полиэфирные с боковыми цепями усваиваются микроорганизмами меньше, чем без боковых цепей [90]. Молекулярная масса также важна для биоразлагаемости, поскольку она определяет многие физические свойства полимера. Увеличение молекулярной массы полимера снижает его биоразлагаемость. Более того, морфология полимеров сильно влияет на скорость их биоразложения. Степень кристалличности является также одним из решающих факторов, влияющих на биоразлагаемость, поскольку ферменты в основном атакуют аморфные домены полимера. Молекулы в аморфной области неплотно упакованы, что делает ее более восприимчивой к деградации. Кристаллическая часть полимеров более устойчива, чем аморфная область [124].

Смешивание ПЭ с добавками обычно усиливает окисление композиции, снижает молекулярную массу полимера и затем облегчает микроорганизмам разложение низкомолекулярных фрагментов [75]. В производстве биоразлагаемой упа-

ковки наибольшее распространение приобрели полисахариды. Прежде всего крахмал, декстрины, хитозан, целлюлоза, полимолочная кислота и отходы деревопереработки. Известные упаковочные материалы на основе крахмала кукурузы, гороха, пшеницы и других растений [86]. Первоначальная концепция смешивания полиэтилена с крахмалом была разработана в Великобритании для производства полиэтиленовых пакетов, похожих на бумагу [113]. Смеси синтетических полимеров и крахмала обеспечивают снижение затрат, поскольку крахмал является возобновляемым, дешевым и доступным круглый год. В этом случае смешанный крахмал может быть в форме гранул или желатинизированного крахмала, или даже крахмала, который был химически модифицирован до термопласта – природного биоразлагаемого полимера, подготовленного путем деструктуризации крахмала [129].

Различные наполненные полиолефины имеют более высокие показатели водопоглощения, чем у чистого ПЭ, что увеличивало способность данных материалов поглощать микроорганизмы. После 60 дней компостирования пленок в специальном перегное воздействие микробиоты на данные материалы, изменяет их поверхности. Было определено, что механические свойства после компостирования снизились из-за разрушения полимерной матрицы. Анализ результатов физико-механических исследований показал, что после компостирования, деформация в продольном направлении уменьшалась более чем на 20%. Это можно объяснить тем, что под действием микрофлоры структура становилась более дефектной [77]. Довольно часто используют в качестве природного наполнителя древесную муку (мелко измельченные древесные опилки) хвойных и лиственных пород дерева. Чаще всего древесную муку используют из-за ее дешевизны. В статье А. К. Зыковой и коллег [108] изучено влияние размера частиц древесной муки, взятой в качестве наполнителя в смеси с ПЭНП, на свойства композиции и способность к биоразложению. Было установлено, что потеря веса композиций ПЭНП с древесной мукой, увеличивается по мере увеличения размера частиц древесной муки. Также при увеличении размера частиц увеличивалось и водопоглощение композиции.

В статье Пантюхова П. В. и соавт. [106] было изучено влияние природы наполнителя на свойства композиции с ПЭНП. В качестве наполнителей были

взяты: льняная костра, лузга подсолнечника, лигносульфонат натрия, банановая кожура, березовые листья и сено разнотравное. Содержание наполнителя в композициях было 30 масс. %. Также в композицию добавляли сополимер этилена и винилацетата в различном соотношении. Результаты термического окисления показали, что быстрее всего окисляются композиции, наполненные лузгой подсолнечника и льняной кострой, что объясняется наличием растительных масел с непредельной углеводородной цепью, которая легко реагирует с кислородом. Некоторые наполнители ускоряют процесс (лузга подсолнечника, льняная костра, березовые листья), а некоторые наоборот тормозят (лигносульфонат натрия, банановая кожура). При этом наибольшую потерю веса после экспозиции в почве показала композиция, наполненная лигносульфонатом натрия, с введением СЭВА в количестве 10 масс. %.

Как мы видим, при условии, что в матрице биоразлагаемой композиции присутствует смесь двух или более полимеров, их морфология оказывает значительное влияние на процессы биодеструкции всей композиции. По результатам диссертационной работы Масталыгиной Е. Е. [73] были исследованы композиции, матрицей в которых была смесь полимеров и ПП/ПЭНП, наполненных целлюлозой. Было определено, что потеря массы композиции увеличивается с увеличением подвижности сегментов макромолекул полимера в матрице. Подвижность сегментов определяли методом ЭПР с введением в матрицу парамагнитного зонда.

Видно, что значительное снижение массы и увеличение биообращения происходит тогда, когда содержание иПП в полимерной матрице находится на уровне 20–40 масс. % или 60–80 масс. %. Это связано с тем, что при содержании иПП 20–30 масс. % он является фазой включения в матрице ПЭНП, а при содержании иПП 60–80 масс. %, ПЭНП становится фазой включения в иПП, таким образом при подобных соотношениях иПП и ПЭНП увеличивается их межфазная поверхность, что и приводит к увеличению биоразложения всей композиции.

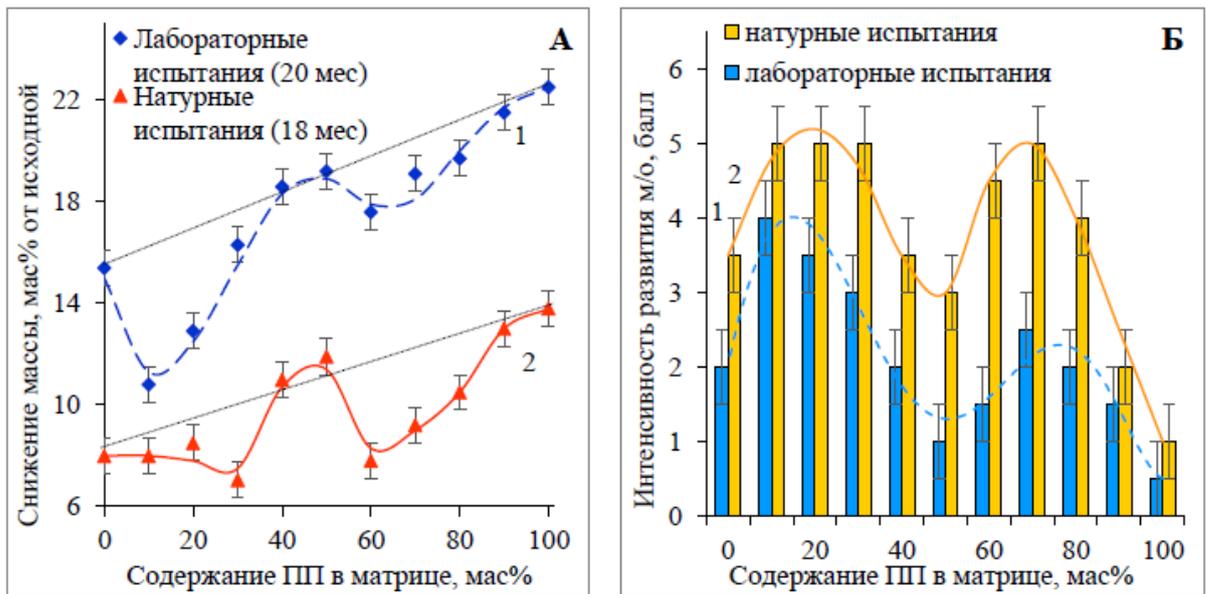


Рисунок 14 – Зависимость снижения массы (**А**) и интенсивности развития микроорганизмов (**Б**) от содержания иПП в полимерной матрице композиции иПП/ПЭНП/целлюлоза после кондиционирования в почвенном грунте; **1** - в лабораторных условиях в течении 20 месяцев, **2** – при натуральных испытаниях в течении 18 месяцев [73]

Заключение по литературному обзору

Дефицит ископаемых ресурсов, растущая озабоченность по поводу окружающей среды и постоянно растущие цены на материалы на нефтяной основе являются одними из движущих сил к использованию возобновляемых и экологически чистых материалов. Смещение полимеров является привлекательной альтернативой для производства новых полимерных материалов с желаемыми свойствами без необходимости синтеза совершенно нового материала.

Биополимерные композиты обычно состоят из термопластической или терморезистивной матрицы, наполненной органическими наполнителями. На сегодняшний день имеется много исследований, посвящённых данной теме. В литературе достаточно широко описаны композиции на основе полиэтилена/полипропилена наполненных природными полимерными наполнителями, такими как целлюлоза, крахмал или древесная мука. Однако видя результаты предыдущих исследований в этой области, можно заключить, что данные композиции имеют ряд недостатков. Например, не высокие прочностные свойства и довольно длительный пе-

риод биоразложения. Плохое распределение природного наполнителя в полиолефиновой матрице, образование агломератов частиц наполнителя и как следствие снижение прочностных и деформационных свойств композиции. Исходя из этого, есть необходимость изучения биокompозитов на основе природного наполнителя и синтетических полимеров с целью улучшения их физико-механических свойств и увеличения скорости биоразложения в природной среде. Одним из решений данной проблемы является введение различных добавок в биокompозиты, таких как компатибилизаторы – добавки, которые позволяют улучшать взаимодействие между несовместимыми или малосовместимыми фазами в композите. В данной работе было изучено влияние сополимера этилена и винилацетата, взятого в качестве компатибилизатора, на свойства композиции полиэтилена с природными полимерными наполнителями. Данный выбор добавки компатибилизатора был сделан исходя из того, что в молекуле СЭВА имеются как полярные группы винилацетата, так и неполярные полиэтиленовые звенья. Конфигурация молекулы СЭВА может помочь улучшить взаимодействие полярного природного наполнителя в неполярной полиэтиленовой матрице.

Глава 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являлись высоконаполненные композиции на основе сополимеров этилена с винилацетатом, с различным содержанием винилацетатных звеньев в цепи и различной молекулярной массы, наполненные природным полимерным наполнителем. В качестве природного наполнителя в одном случае брали древесную муку (смесь хвойных и лиственных деревьев), а в другом случае микрокристаллическую целлюлозу. Также в работе исследовались тройные композиции ПЭНП / СЭВА / природный полимерный наполнитель, с содержанием природного наполнителя 30% по массе и двойные композиции ПЭНП/СЭВА с различным массовым содержанием сополимера в смеси.

2.1.1. Сополимер этилена и винилацетата

В качестве связующего для создания высоконаполненных композиций были взяты пять различных марок сополимера этилена с винилацетатом (СЭВА) производства компании LG (Корея), различного молекулярного состава. Данный сополимер был выбран в качестве связующего потому, что имеет в своей структуре как полярные, так и не полярные мономерные звенья. В Таблице 3 представлены основные характеристики марок СЭВА, используемых в работе.

Таблица 3 – Основные характеристики марок СЭВА

Марка СЭВА	Содержание ВА групп		Показатель текучести расплава (ПТР) [г/10мин]	Прочность при разрыве [Мпа]	Относительное удлинение при разрыве [%]	Плотность [г/см ³]
	[масс. %]	[моль. %]				
28005	28	11	5	23,0±0,5	860±5	0,951
28025	28	11	25	19,7±0,5	820±10	0,951
28150	28	11	150	9,5±0,2	670±10	0,946
15006	15	5	6	24,6±0,6	630±15	0,936
19150	19	7	150	11,4±0,7	500±15	0,940

Как видно из Таблицы 3, первые две цифры номера марки СЭВА характеризуют содержание ВА групп в молекуле сополимера, а конечные три цифры отражают показатель текучести расплава, который зависит, в свою очередь от молекулярной массы сополимера. Три марки СЭВА 28005, 28025, 28150 имеют одинаковое содержание ВА групп, но разный ПТР, тогда как марки 15006 и 19150 отличаются как ПТР, так и содержанием винилацетатных групп. В работе было изучено влияние данных двух параметров СЭВА на свойства высоконаполненных композиций.

2.1.2. Природный полимерный наполнитель

В качестве природных полимерных наполнителей была взята древесная мука, исходя из своей достаточно низкой стоимости доступности, а также микрокристаллическая целлюлоза марки 101 (ФГУП «ПО Прогресс» г. Кемерово).

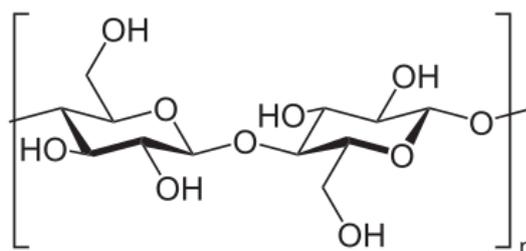


Рисунок 15 – Химическая формула целлюлозы

В Таблице 4 представлен химический состав наполнителей, применяемых при создании высоконаполненных биокomпозитов.

Таблица 4 – Основные характеристики наполнителей

Наполнитель	Содержание целлюлозы [%]	Содержание лигнина [%]	Содержание пентозанов [%]	Содержание полиуроновой к-ты [%]
Древесная мука	46	20	29	5
Микрокристаллическая целлюлоза	100	–	–	–

2.1.3. Полиэтилен низкой плотности

В работе также использовали полиэтилен низкой плотности марки 10803-020 от компании «Уфаоргсинтез». В Таблице 5 приведены его основные качественные характеристики по ГОСТ 16337-77.

Таблица 5 – Основные характеристики ПЭНП марки 10803-020

<i>Наименование показателя</i>	<i>Норма показателя</i>
Плотность, [г/см ³]	0,917
Показатель текучести расплава, [г/10мин]	2,0
Предел текучести при растяжении, МПа,	8,3±0,2
Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²),	17,0±0,4
Относительное удлинение при разрыве, %,	598±9

2.2. Получение композиций

Природный наполнитель был предварительно просушен в термошкафу при температуре 105 °С и просеян через сито с размером ячейки 100 мкм.

Затем на смесительных обогреваемых вальцах UBL6175BL (Китай) были приготовлены серии композиций с природными наполнителями, наполнением 50%, 60% и 70% по массе, с каждой из вышеперечисленных марок СЭВА

Таким образом, были получены пять серий композиций различного наполнения древесной мукой и микрокристаллической целлюлозой соответственно. Температура валков на вальцах составляла 130 и 150 °С при скорости вращения 8 об/мин.

После охлаждения, полученные композиции измельчались при помощи ножевой мельницы РМ 120 (Россия), затем, подвергались прессованию на гидравлическом прессе Gotech марки GT-7014-Н (Тайвань) при температуре 140 °С и давлении 40 кгс/см², в течение 1 мин.

В результате были получены плоские листы, толщиной от 0,3 мм до 0,6 мм. Для исследования физико-механических свойств из данных листов вырубали образцы в виде двусторонней лопатки длиной 75 мм и шириной рабочей части 4 мм, для исследования кинетики водопоглощения вырезали квадратные образцы со стороной 50 мм, а для оценки реологии использовали измельченную композицию, полученную на вальцах.

Также была исследована термоокислительная стабильность данных композиций методами ПИО и ТОИ. Сняты и исследованы ИК-спектры методом НПВО.

Затем были получены тройные композиции на основе полиэтилена низкой плотности марки 10803-020, сополимера этилена с винилацетатом марки 28025 и природного полимерного наполнителя (древесной муки и микрокристаллической целлюлозы), в которых содержание наполнителя составляло 30% по массе, а соотношение ПЭНП/СЭВА было разным.

В работах [40, 41] показано, что содержание наполнителя в композиции, предназначенной для изготовления пленок, обычно не превышает 30% по массе, поэтому было выбрано данное содержание наполнителя.

Предварительное исследование свойств высоконаполненных композиций дало возможность выбрать оптимальную марку сополимера для создания тройных композиций с ПЭНП на его основе.

Композиции получали путем смешения на вальцах высоконаполненных биокompозитов на основе выбранной марки с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП). Происходило разбавление полиэтиленом высоконаполненной смеси СЭВА + природный наполнитель до тех пор, пока содержание природного наполнителя не будет равно 30% по массе.

Все композиции были также, как и высоконаполненные, приготовлены на смесительных обогреваемых вальцах. Температура валков при переработке на вальцах тройных композиций осталась такой же, как и в случае высоконаполненных композиций, $T_1/T_2 = 130/150^\circ\text{C}$ соответственно, скорость вращения валков 8 об/мин.

После чего полученная композиция дробилась на ножевой мельнице РМ 120 и подвергалась прессованию на гидравлическом прессе при температуре 140°C и усилии смыкания плит 15000 кг, в течение 2 мин. Материал прессовался в металлической рамке толщиной 0,55 мм размерами 150×150 мм, для получения тонких пленок использовали рамку из алюминиевой фольги толщиной 200–250 мкм с вырезанным в ней отверстием диаметром 100 мм. Охлаждение происходило на воздухе в течении 2 мин.

В результате были получены плоские листы толщиной от 0,5–0,6 мм для исследования физико-механических свойств из них также как и из высоконаполненных композиций вырубали лопатку 75 мм, с шириной рабочей части 4 мм, либо полосу длиной 100 мм и шириной 10 мм, для исследования кинетики водопоглощения вырезали образцы в виде квадратов со стороной 50 мм, для оценки изменения физико-механических свойств после УФ-облучения и воздействия микробиоты почвы, вырезали полоски длиной 100 мм и шириной 10 мм, для оценки плотности вырезали квадратные образцы со стороной 30 мм.

Также были получены пленки круглой формы с диаметром 100 мм и толщиной 200–300 мкм, для оценки степени биоразложения по потере массы и методом рентгеноструктурного анализа, из данных пленок вырезались образцы в виде полукруга, также они использовались в таких методах исследования как: определение газопроницаемости по кислороду, исследования надмолекулярной структуры методами ДСК и оптической микроскопии.

Для изучения влияния наполнителя на свойства композиций ПЭ / СЭВА / природный наполнитель, вышеприведенными методами были приготовлены двойные композиции на основе ПЭНП и СЭВА 28025, в различном массовом соотношении (см. Таблицу 6).

Таблица 6 – Тройные и двойные композиции, исследуемые в работе

<i>Двойные композиции</i>			<i>Тройные композиции</i>			
№	Содержание ПЭНП, масс. [%]	Содержание СЭВА, масс. [%]	№	Природный наполнитель, масс. [%]	Соотношение ПЭНП/СЭВА	
					ПЭНП, масс. [%]	СЭВА, масс. [%]
1	100	0	1	30	70	0
2	80	20	2		57	13
3	70	30	3		50	20
4	60	40	4		40	30
5	50	50	5		35	35
6	40	60	6		0	70

7	20	80			
8	10	90			
9	0	100			

Таблица 7 – Шифр тройных композиций с природным полимерным наполнителем

<i>Тройные композиции с древесной мукой</i>		<i>Тройные композиции с микрокристаллической целлюлозой</i>	
Д0	Древесная мука 30 масс. % + ПЭНП 70 масс. %	Ц0	Целлюлоза 30 масс. % + ПЭНП 70 масс. %
Д13	Древесная мука 30 масс. % + СЭВА 13 масс. % + ПЭНП 57 масс. %	Ц13	Целлюлоза 30 масс. % + СЭВА 13 масс. % + ПЭНП 57 масс. %
Д20	Древесная мука 30 масс. % + СЭВА 20 масс. % + ПЭНП 50 масс. %	Ц20	Целлюлоза 30 масс. % + СЭВА 20 масс. % + ПЭНП 50 масс. %
Д30	Древесная мука 30 масс. % + СЭВА 30 масс. % + ПЭНП 40 масс. %	Ц30	Целлюлоза 30 масс. % + СЭВА 30 масс. % + ПЭНП 40 масс. %
Д35	Древесная мука 30 масс. % + СЭВА 35 масс. % + ПЭНП 35 масс. %	Ц35	Целлюлоза 30 масс. % + СЭВА 35 масс. % + ПЭНП 35 масс. %
Д70	Древесная мука 30 масс. % + СЭВА 70 масс. %	Ц70	Целлюлоза 30 масс. % + СЭВА 70 масс. %

По данным из предыдущих работ [42–45] уже известно, что лигноцеллюлозные наполнители имеют очень низкую адгезию в композициях с неполярным термопластичным полимером.

В тройных композициях ПЭНП / СЭВА / природный наполнитель СЭВА выполняет роль компатибилизатора между полярным наполнителем и неполярным полиэтиленом низкой плотности.

2.3. Методы исследования

В работе применялись различные методы исследования, касающиеся физико-механических и химических свойств исследуемых композиций.

Большинство расчетов, графиков и диаграмм были выполнены с помощью программного обеспечения Microsoft Excel.

2.3.1. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводился с целью изучения термической устойчивости природных наполнителей, а также высоконаполненных смесей на основе СЭВА различных марок с природными наполнителями.

– ТГА природных наполнителей проводили на синхронном термоанализаторе Netzsh TG 209 F1 Iris (Германия). Взвешенный образец нагревали от 25 °С до 950 °С со скоростью 20 °С/мин. Вначале проводили продув сухим азотом, при скорости потока 200 мл/мин. По достижении температуры 850 °С переходили от сухого азота к «синтетическому воздуху». При пропуске воздуха происходило сжигание имеющейся сажи. В результате регистрировали массу оставшегося вещества.

– ТГА высоконаполненных смесей СЭВА/природный наполнитель 50 масс. % производился с помощью термогравиметрического анализатора TGA/DSC3+ Mettler Toledo (Швейцария). Для измерений использовался тигель на 150 мкл из оксида алюминия, куда помещалось около 25–30 мг измельчённого образца. Измерение производилось в атмосфере воздуха (100,0 мл/мин): 15 мин при 30 °С, далее нагрев от 30 °С до 850 °С со скоростью 20,00 К/мин.

2.3.2. Распределение частиц наполнителя по размерам

Оценку размера частиц и распределение по размерам частиц природного полимерного наполнителя, определяли методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе Bettersize (Китай), в водной среде при скорости вращения 1600 об/мин. Измерение размеров проходило с обработкой частиц ультразвуком.

2.3.3. Оптическая микроскопия

Форму и распределение частиц наполнителя в матрице высоконаполненных композиций изучали при помощи оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Imager Z2M with AxioVision, с увеличением 300× в проходящем свете.

2.3.4. Сканирующая электронная микроскопия

Микрофотографии порошков наполнителей были получены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для определения формы частиц. А также данным методом была исследована фазовая структура смесей ПЭ/СЭВА различного состава и были сделаны снимки с поверхности биокomпозитов, до и после их экспозиции в лабораторном грунте.

Для исследования наполнителей использовался сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3SB (Чехия), полностью управляемый компьютером, с традиционным вольфрамовым термокатодом, предназначенный для исследований в высоком вакууме. Для исследования дисперсных материалов образцы фиксировали на предметном столике микроскопа. Для фиксации материалов использовалась двусторонняя углеродная токопроводящая лента. Одна сторона скотча приклеивалась к предметному столику электронного микроскопа, а на обратную сторону тонким слоем приклеивался образец. Использовались следующие параметры: ускоряющее напряжение – 20 кВ; сила тока – малый ток; рабочее расстояние – 15 мм.

Для исследования фазовой структуры смесей ПЭ/СЭВА, а также для исследования поверхности биокomпозитов до и после их экспозиции в лабораторном грунте в течении 775 суток, также использовался электронный микроскоп TESCAN Vega 3SB. Съёмка велась при ускоряющем напряжении 20 кВ, интенсивность пучка – 6. Рабочее расстояние – 9–10 мм. Для исследования фазовой структуры двойных композиций ПЭПП/СЭВА образцы в виде пленок предварительно выдерживали в жидком азоте, после чего их ломали на воздухе. На сторону, по которой произошел разлом образца, напыляли платину. Обратный конец пленки крепился к углеродному токопроводящему двойному скотчу, который являлся основанием. При исследовании поверхности биокomпозитов, на образцы также напыляли платину.

2.3.5. Исследования деформационно-прочностных характеристик

Одними из самых основных потребительских характеристик упаковочных материалов и предметов одноразового применения является физико-механические характеристики. Данные характеристики описывают такие показатели как прочность при разрыве, предел текучести при растяжении, модуль упругости при растяжении и относительное удлинение при растяжении. Механические характеристики образцов определяли на универсальной испытательной машине GOTECH AI-7000M (Тайвань) при скорости раздвижения зажимов равной 100 мм/мин. Испытания проводили в соответствии со стандартом ГОСТ 34370-2017 [46]. Образцы для

испытаний соответствовали типу 5А, длина образцов составляла 75 мм, ширина рабочей части 4 мм. Для каждой композиции проводили измерения не менее чем по пяти образцам. Для оценки изменения прочности и относительного удлинения при растяжении после воздействия микробиоты почвы и УФ излучения, образцы вырезали в виде полоски шириной 10 мм и длиной 100 мм, скорость растяжения при этом составляла 10 мм/мин. Для каждой композиции также проводили измерения не менее чем по пяти образцам.

2.3.6. Метод определения температуры окислительной индукции

Испытания проводились согласно ГОСТ Р 56756 [56]. Данный метод заключается в том, что образец нагревают при постоянной скорости в атмосфере кислорода до тех пор, пока реакция окисления не отобразится на термической кривой. На начало окисления указывает резкое увеличение выделяемого тепла, которое можно наблюдать с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК). Испытание проводилось на ДСК NETZSCH DSC 214 Polyma (Германия), при скорости нагрева 10 °С/мин. Скорость потока кислорода составляла 50 мл/мин.

2.3.7. Метод определения периода индукции окисления

Испытания проводились согласно ГОСТ Р 56756 [56]. Образец нагревают при постоянной скорости в среде инертного газа (азота) до заданной температуры, 200 °С. Когда заданная температура достигнута, заменяют среду инертного газа на кислородную при неизменной скорости потока (100 мл/мин). Затем образец выдерживают при постоянной температуре до тех пор, пока реакция окисления не отобразится на термической кривой. На начало окисления указывает резкое увеличение выделяемого тепла, которое можно наблюдать с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК). Испытание проводилось на ДСК NETZSCH DSC 214 Polyma, при скорости нагрева до заданной температуры 10 °С/мин.

2.3.8. Водопоглощение

Водопоглощение является косвенной характеристикой биоразложения т.к. процесс биоразложения это процесс комплексный и включает в себя стадию проникновения в объем биоразлагаемого материала воды вместе с микроорганизмами. Водопоглощение измеряли согласно ГОСТ 4650-2014 [47]. В начале, образцы сушили сутки в термошкафу при температуре 50 °С, затем взвешивали их массы в граммах (с точностью до четвертого знака после запятой), после чего образцы помещались в дистиллированную воду при комнатной температуре (23±2 °С) и через сутки образцы вынимали из дистиллированной воды и аккуратно протирали бумажным полотенцем, чтобы удалить капли воды на поверхности образца. Затем образцы снова взвешивали и по разности массы определяли водопоглощение образца в [%] масс.

2.3.9. Определение реологических характеристик

Оценку реологии образцов проводили по изменению показателя текучести расплава (ПТР). Показатель текучести расплава является реологической характеристикой, оценивающей возможность переработки полимеров. Переработка осуществляется, как правило, такими методами как, экструзия, литье под давлением, прессование. Чем выше ПТР, тем меньше вязкость материала при заданной температуре и усилении сдвига. Для полимеров ПТР является также характеристикой молекулярной массы. ПТР зависит от вязкости полимера при заданной температуре, а вязкость в свою очередь напрямую зависит от молекулярной массы $\eta = K \cdot M_r$, где K – константа пропорциональности [59]. Определение ПТР происходило согласно ГОСТ 11645-73 [49], при помощи капиллярного вискозиметра ИИРТ-5М (Россия), при температуре 190 °С и различных нагрузках: 2,16 и 10 кг – для высоконаполненных композиций (СЭВА+ природный наполнитель) и $T = 190$ °С и нагрузке 2,16 кг – для тройных композиций (ПЭНП / СЭВА / природный наполнитель). Капилляр был выбран с диаметром 2,095 мм и длиной 8 мм. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли, как массу полимерного расплава, отсекаемую при течении через капилляр вискозиметра, за определенное время. Анализ изменения ПТР позволил

выявить изменения реологических характеристик в зависимости от соотношения ПЭНП и сополимера этилена и винилацетата, в композициях, наполненных природным полимерным наполнителем, а также в высоконаполненных композициях (СЭВА + природный наполнитель), в зависимости от содержания наполнителя и молекулярной структуры исходного сополимера.

2.3.10. Газопроницаемость

Газопроницаемость является важной характеристикой упаковочных материалов, особенно, таких как упаковка для пищевых продуктов. Обычно для пищевых упаковочных материалов определяют газопроницаемость либо по кислороду, либо по углекислому газу. Также газопроницаемость является косвенной характеристикой надмолекулярной структуры полимерного материала. Газопроницаемость измеряли на приборе Labthink VAC-V1 (Китай), в соответствии со стандартом ISO 15105-1 [48]. Газопроницаемость измеряли по кислороду (O₂) при температуре в камере 30 °С в диапазоне измерения от 0 до 100000 [см³/м² × 24ч × 0,1МПа]. Вместе с определением коэффициента газопроницаемости по кислороду, также у испытуемых образцов определяли коэффициент диффузии и коэффициент растворимости.

Коэффициент проницаемости (P), применяется для описания проницаемости газа через пленку. Согласно механизму растворения-диффузии, коэффициент проницаемости – это произведение коэффициента растворимости и коэффициента диффузии (P = S·D). Коэффициент проницаемости увеличивается с увеличением температуры, он выражается из уравнения Аррениуса [54]:

$$P = P_0 \exp\left[-\frac{\Delta E_p}{RT}\right], \quad (3)$$

где E_p является энергией активации проникания, с единицей измерения [Дж/моль]; P₀ – это постоянная взаимодействия газ – твердое тело.

Теплота растворения, энергии активации диффузии и проникания связаны только с взаимодействием газа и твердого тела и не имеют ничего общего с температурой.

Коэффициент растворимости – это способность растворения газа в полимерной пленке. Коэффициент растворимости зависит от типа растворенного газа и полимерной молекулы. Газ, который имеет высокую температуру кипения и легко превращается в жидкость, легко растворится в пленке и будет обладать высоким коэффициентом растворимости. Коэффициент растворимости изменяется с температурой и также выражается по закону Аррениуса:

$$S = S_0 \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT}\right], \quad (4)$$

где H – это теплота растворения, с единицей измерения [Дж/моль].

Коэффициент диффузии сводится к возможности передачи молекул через пленку тепловым движением молекулярной цепи. Молекулам газа для проникания через пленку необходима энергия, для пробивания некоторого объема между цепями и величиной энергии, соотносимой с диаметром молекулы. Поэтому коэффициент диффузии уменьшается с увеличением размера молекулы:

$$\lg D = -(\alpha d - \beta), \quad (5)$$

где d – атомный диаметр газа;
 α и β – постоянные [55].

Коэффициент диффузии зависит от температуры. Чем выше температура, более активно двигается высокомолекулярная цепь, и легче диффундируются молекулы. Коэффициент диффузии увеличивается с увеличением температуры. Он может быть описан законом Фика, и также соответствует выражению коэффициента диффузии из уравнения Аррениуса:

$$D = D_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E_d}{RT}\right], \quad (6)$$

где E_d является энергией активации диффузии, с единицей измерения [Дж/моль], она увеличивается с увеличением диаметра молекулы. Чем больше диаметр молекулы, тем более затруднен процесс диффузии.

2.3.11. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии

При помощи данного метода проводилось исследование надмолекулярной структуры образцов после вылежке в грунте на полигоне, по изменению теплофизических характеристик образцов (температура и энтальпия плавления).

Исследования проводились по международному стандарту ISO 11357-3:2011 [50] на дифференциально сканирующем калориметре NETZSCH DSC 214 Polyma, при скорости сканирования 10 °К/мин, в температурном диапазоне от 0 до +200 °С в среде азота. Охлаждение тигля с образцом проходило равномерно, при помощи жидкого азота.

Корректировку перед испытанием снимали по галию, индию и олову, указанных в Таблице 8.

Таблица 8 – Температуры и энтальпии плавления веществ, по которым производилась калибровка на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 214 Polyma DSC21400A-0496-L

Вещество	Температура, °С	Энтальпия, Дж/кг
Ga	29,9	-80,0
Indium	156,6	-28,6
Sn	231,9	-60.5

Температуру плавления $T_{пл}$ определяли по эндотермическому максимуму пика плавления.

Изменение степени кристалличности ПЭНП в [%], оценивали по методу, описанному в книге Берштейн В. А., Егоров В. М. «Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров» [51], по следующей формуле:

$$\chi = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_0} \cdot 100, \quad (6)$$

где ΔH_i – теплота плавления, рассчитанная по площади пиков плавления ПЭНП, ограниченных базовой линией;

ΔH_0 – удельная теплота плавления полностью кристаллического полиэтилена, для ПЭНП $\Delta H_0 = 293$ Дж/г [138].

2.3.12. Метод оценки изменения химической структуры и степени кристалличности наполнителей при помощи ИК-Фурье спектроскопии

Для оценки изменения химической структуры высоконаполненных композиций после их смешения на вальцах и влияния винилацетата на химизм взаимодействия природного наполнителя с СЭВА, проводили исследования при помощи ИК-Фурье спектроскопии, методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), на ИК-Фурье спектрометре Bruker Optic Tensor 27 (США) с алмазным кристаллом. Изменение химического состава образцов оценивали по характеристическим пикам поглощения в средней области инфракрасного спектра, при температуре 23 ± 2 °С в диапазоне длин волн $4000 \leq V \leq 600$ см⁻¹ в отраженном свете. Изменение пиков у образцов СЭВА + ДМ, регистрировали в диапазоне 1600–1650 см⁻¹ (пики 1590 см⁻¹ и 1650 см⁻¹).

1590 см⁻¹ – это ароматические соединения, фенолы из лигнина древесной муки. 1650 см⁻¹ – это пик окисленных фенолов (бензофенонов) и одновременно пик двойной связи, остающейся в винилацетате [57; 58]. Для оценки степени кристалличности природных наполнителей, использовалась методика, описанная в статье [161]. Оценивался «индекс кристалличности» (ТСІ) методом ИК-спектроскопии. ТСІ определяли по соотношению интенсивности полос поглощения 1372 см⁻¹ к 2900 см⁻¹. ИК спектры наполнителей снимали методом НПВО на германиевом кристалле со сканированием 64 раза в диапазоне от 4000 см⁻¹ до 450см⁻¹

2.3.13. Метод определения плотности

Для определения плотности образцов применяли метод гидростатического взвешивания, описанный в ГОСТ 15139-69 (п. 3) [52]. Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности, называемой рабочей жидкостью. Для измерения плотности в данной работе, использовался этиловый спирт. Метод предназначен для определения плотности (объемной массы) формованных изделий (стержни, бруски, трубки) и обеспечивает точность измерения плотности до 0,1%. Для взвешивания образцов использовались весы лабораторные электронные GH-252 (Тайвань).

Плотность ρ_t испытуемого образца в [г/см] вычисляют по формуле:

$$\rho_t = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \cdot \rho_{ж}, \quad (7)$$

где M_1 – масса образца на воздухе [г];

M_2 – масса образца в жидкости [г];

$\rho_{ж}$ – плотности рабочей жидкости [г/см³].

Для данного измерения подвеска с дополнительным грузом не применялась.

Измерение плотности порошкообразных наполнителей определяли пикнометрическим методом. Для этого использовали пикнометр объемом 25 мл. Изначально определяли массу пустого пикнометра, для определения массы также использовали лабораторные электронные весы GH-252 (Тайвань).

Затем определяли массу пикнометра, заполненного до риски (25 мл) н-гексаном. Определяли массу сухого пикнометра с навеской образца и массу пикнометра с навеской образца, заполненного до верхней риски н-гексаном.

Плотность образца рассчитывали по следующей формуле:

$$\rho_{тв.т} = \frac{m}{V} = \frac{m}{m_1 + m - m_3} \cdot \rho_0, \quad (8)$$

где $\rho_{тв.т}$ – плотность исследуемого наполнителя [г/см³];

m – масса навески наполнителя, которую определяли как разность масс пикнометра с навеской наполнителя и пустого пикнометра;

m_1 – масса пикнометра с н-гексаном;

m_3 – масса пикнометра с навеской наполнителя, заполненного до верхней риски н-гексаном;

ρ_0 – плотность н-гексана [г/см³], которую определяли при помощи ареометров, и она составила 0,655 г/см³.

2.3.14. Определение дефектности композиций

Наличие пустот в композиции определяли по разности плотностей. Из расчетной плотности композиции, которую рассчитывали, как сумму плотностей всех компонентов смеси, умноженные на дольные коэффициенты равные их процентному содержанию в смеси, вычитали измеренную плотность композиции, которую определяли методом гидростатического взвешивания.

Разность свидетельствовала о наличии пустот в биокомпозите:

$$\Delta\rho = \rho(\text{расчетная}) - \rho(\text{измеренная}). \quad (9)$$

2.3.15. Биоразложение

Почвенный тест в лабораторных условиях

Для комплексной оценки биодеструкции образцов использовали почвенный тест на восстановленном грунте. Восстановленный грунт моделирует реальную почву, таким образом, условия испытания в лабораторных условиях оптимально приближены к реальным. Оценка биодеструкции образцов оценивали по потере массы образцов после экспозиции в грунте, по ГОСТ 9.060-75 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению» [53]. Из всех имеющихся стандартов оценивающих разложение полимеров в грунте, данный стандарт является наиболее подходящим. По данному стандарту проводят оценку биоразложения как натуральных, так и синтетических тканей. Грунт подготавливали исходя из требований стандарта, из садовой земли, конского навоза и песка, взятых в равных количествах по массе. Сам грунт помещали в пластиковый контейнер толщиной слоя 25 ± 5 см. Влажность поддерживалась на уровне $60 \pm 5\%$. Для поддержания влажности на указанном уровне, почву регулярно орошали водой и проверяли влажность влагомером с щупом-измерителем ЕТР-301. Контейнеры с грунтом хранились в лаборатории при температуре 23 ± 2 °С.

Почвенный тест в реальных условиях

Параллельно с почвенным тестом в лабораторных условиях, проводили исследование биодеструкции образцов в реальных условиях. Образцы помещали в грунт в Одинцовском районе Московской области, предварительно, в месте захоронения образцов был снят естественный слой почвы и заменен на подготовленный грунт согласно ГОСТ 9.060-75. Поскольку среднегодовая температура в данном районе ниже 23 °С, предполагалось, что скорость биоразложения образцов будет ниже, чем в лабораторном тесте. Образцы помещали в грунт вертикально, примерно на 3 см ниже поверхности почвы, как в лабораторном тесте, так и в тесте, проведенном в реальных условиях. Степень биодеструкции оценивали по потере массы образца, после экспозиции в почве, предварительно просушив при 30 °С до постоянной массы, а также методами ИК-Фурье спектроскопии, световой микроскопией, ДСК

и оценкой потери прочности и деформации при растяжении на универсальной испытательной машине.

2.3.16. Оценка изменения надмолекулярной структуры методом рентгеноструктурного анализа

Для оценки воздействия микробиоты почвы на образцы тройных композиций (ПЭНП/СЭВА/природный наполнитель), использовали метод рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы были получены на отражение по рентгенооптической схеме Брэгга – Брентано на дифрактометре HZG4 “Freiberger Prisionsmechanik” (Германия) с графитовым монохроматором дифрагировавшего пучка (излучение $\text{CuK}\alpha$). Использовалась низкофоновая подложка из монокристаллического кремния.

2.3.17. Оценка УФ стойкости образцов

Оценка УФ стойкости образцов проводилась при помощи измерения прочностных и деформационных характеристик на универсальной испытательной машине, до и после облучения образцов ультрафиолетом. Облучение образцов проводили в камере везерометра Q-SUN (США), при мощности облучения $0,65 \text{ Вт/м}^2$ и длине волны 340 нм. Образцы композиций были в виде полосок шириной 10 мм и длиной 100 мм, вырезанные из прессованной пластины толщиной 0,5–0,6 мм. Общее время экспозиции составило 2 недели (336 часов). 168 часов облучалась одна сторона полосок, затем образцы переворачивали и облучалась противоположная сторона также 168 часов. Энергия светового потока, принятая каждой стороной, составила 330 кДж/м^2 .

2.3.18. Изменение внешнего вида образцов после экспозиции в грунте

Изменение цвета после экспозиции образцов в грунте регистрировали на спектрофотометре X-Rite VS450 (США), в спектральном интервале 400–700 нм. Апертура при измерении составляла 6 мм. Стандартный осветитель D65 (дневной свет). Угол измерения 10° . На приборе измерялись цветовые координаты $L^*a^*b^*C^*h$.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

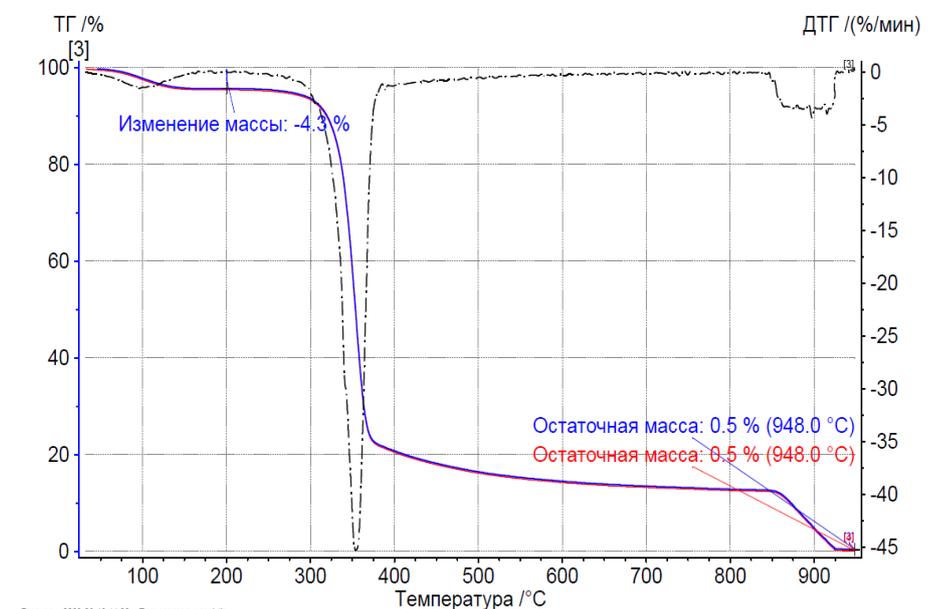
3.1. Изучение свойств высоконаполненных композиций на основе сополимера этилена с виниацетатом с природными наполнителями

3.1.1. Исследование наполнителей

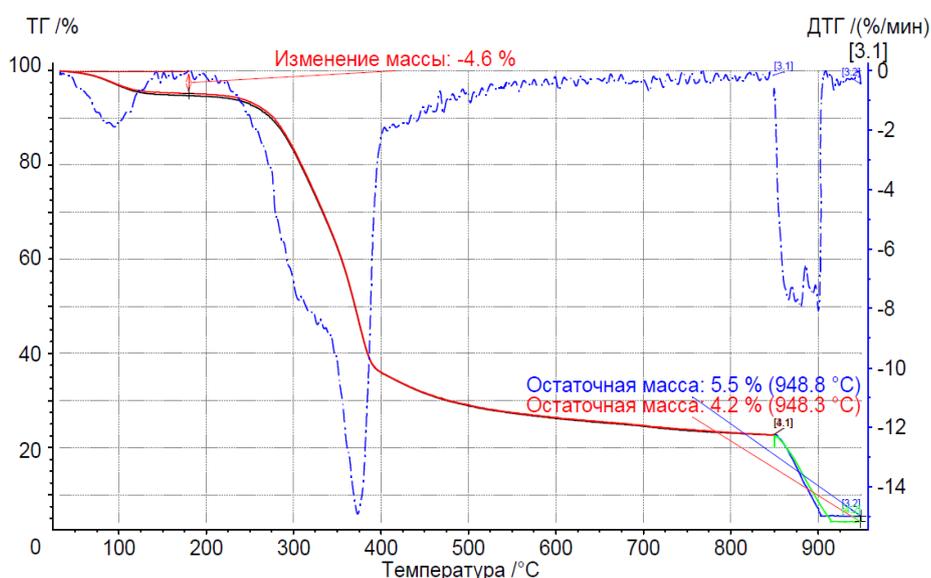
Для получения биокompозитов на основе СЭВА или смесей СЭВА/ПЭНП, с природными полимерными наполнителями, все компоненты должны проявлять термическую стабильность при температуре переработки ПЭ и СЭВА. С этой целью методом ТГА было проведено исследование термической устойчивости наполнителей (древесной муки и микрокристаллической целлюлозы). На Рисунке 16 представлены кривые термогравиметрического анализа обоих наполнителей.

По результатам ТГА анализа было определено, что термическая деструкция древесной муки начинается при более низкой температуре, чем у микрокристаллической целлюлозы. Для древесной муки начало термического разложения было зарегистрировано при температуре 270 °С, а для микрокристаллической целлюлозы при 327 °С. По первым производным изменения массы можно сказать, что максимальная скорость разложения целлюлозы регистрируется от 330 °С до 350 °С, тогда как у древесной муки наблюдается два диапазона максимальной скорости снижения массы, от 270 °С до 300 °С и от 350 °С до 380 °С. Это объясняется тем, что древесная мука, в отличие от целлюлозы, имеет в своем составе различные компоненты (Таблица 4), и из-за этого процесс разложения идет ступенчато. Пентозаны наименее устойчивы к нагреванию и разлагаются первыми, после гемицеллюлоза, затем целлюлоза и в конце лигнин [35]. При температуре выше 500 °С органика разлагается до сажи. Резкая ступень после 850 °С объясняется переключением среды с азота на синтетический воздух. В присутствии кислорода происходит озонирование сажи до неорганики. Видно, что остаточная масса ДМ больше (4,2–5,5 масс. %), чем у МКЦ (0,5 масс. %). Очевидно, в древесной муке присутствуют различные неорганические вещества. Вероятно, это соли кальция, калия, натрия и магния, однако детальный элементный анализ зольного остатка не проводился в дан-

ной работе. Несмотря на то, что образцы были высушены до проведения исследования в сушильном шкафу, они все-таки содержали 4–5% влаги, которая начала испаряться свыше 70 °С [156].



(а)



(б)

Рисунок 16 – Термогравиметрические кривые наполнителей:
(а) – микрокристаллическая целлюлоза, (б) – древесная мука

Перед созданием высоконаполненных смесей биокomпозитов СЭВА с природным наполнителем, оба наполнителя исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также проводили анализ распределения частиц по размерам, при помощи лазерной дифракции, на анализаторе размеров частиц Bettersizer (Китай). По данным СЭМ можно было заметить, что частицы древесной

муки имеют более неправильную форму, чем частицы микрокристаллической целлюлозы (Рисунок 17).

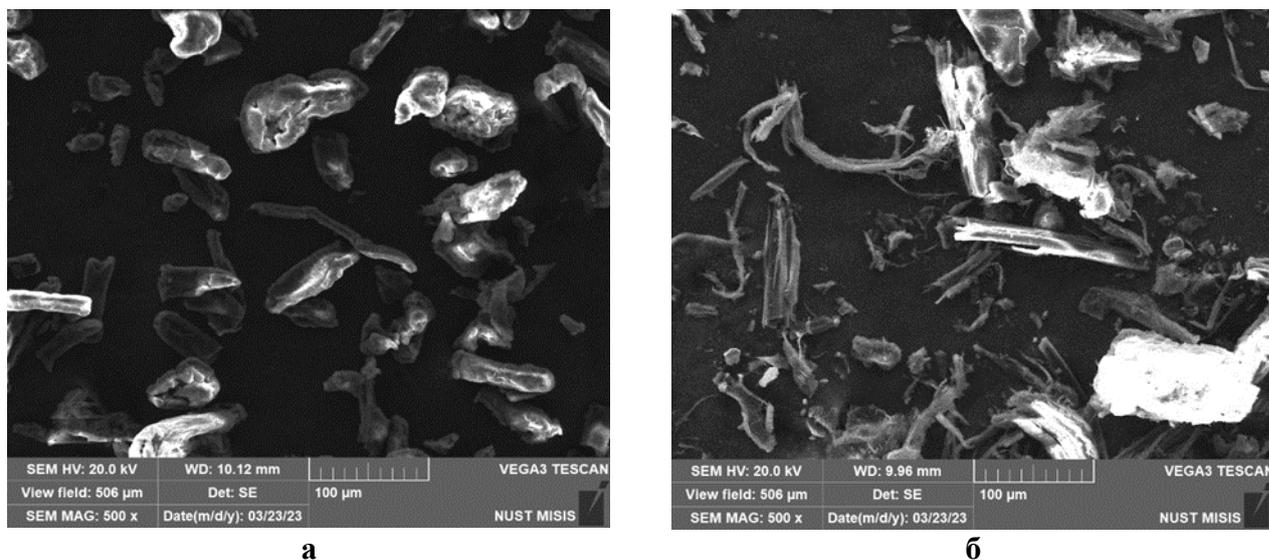


Рисунок 17 – Фото частиц наполнителя, полученные методом СЭМ:
(а) – микрокристаллическая целлюлоза, (б) – древесная мука

Мы видим, что на поверхности частиц древесной муки происходит расслоение волокон самой частицы, в то время как поверхность частиц целлюлозы выглядит довольно ровной. Таким образом, при смешивании с расплавом полимера гладкие частицы МКЦ должны иметь меньше пустот, чем шероховатые и ветвистые частицы ДМ. При анализе частиц природного наполнителя методом лазерной дифракции, было установлено, что у частиц древесной муки более широкая область распределения по размерам.

Несмотря на то, что частицы обоих наполнителей просеивались через одно и то же сито с диаметром ячейки 100 мкм, распределение их размеров оказалось неодинаковым (Рисунок 18). У МКЦ узкое распределение частиц, у ДМ более широкое распределение. Доля мелких частиц размером менее 20 мкм у обоих наполнителей одинаковая, около 10%. А доля крупной фракции 75–100 мкм существенно отличается: 6% у МКЦ против 13% у ДМ.

При этом у МКЦ не было обнаружено частиц крупнее 100 мкм, а у ДМ таких частиц около 16%. Это объясняется более вытянутой формой частиц ДМ, которые способны пройти через ячейку сита по диаметру, но длина которых превышает диаметр ячейки. Таким образом, у ДМ больше доля крупных частиц, чем у МКЦ [156].

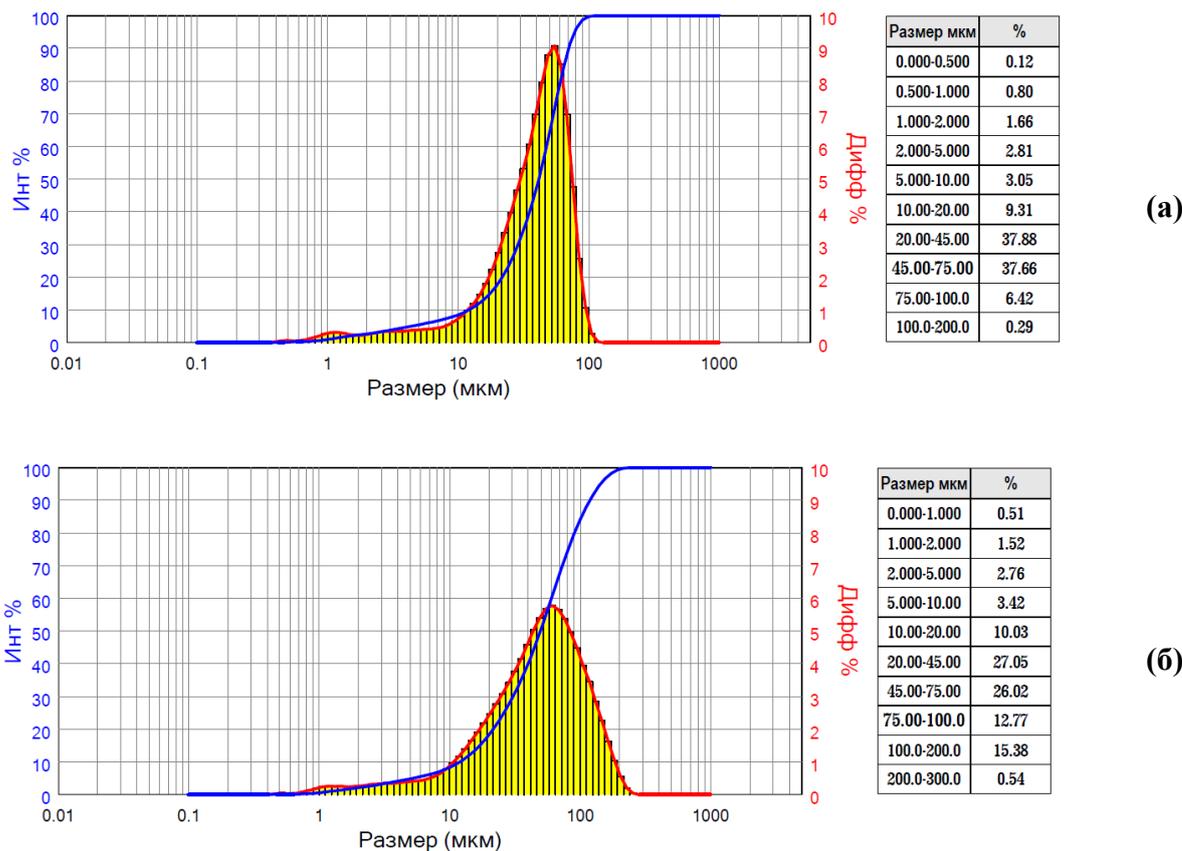


Рисунок 18 – Вид кривых распределения частиц по размерам:
(а) – микрокристаллическая целлюлоза, **(б)** – древесная мука

Было также проведено измерение насыпной плотности наполнителей методом взвешивания порошка в пикнометре объемом 25 мл.

Полученные результаты показали, что насыпная плотность древесной муки в 2 раза меньше, чем у микрокристаллической целлюлозы ($0,60 \text{ г/см}^3$ у микрокристаллической целлюлозы и $0,33 \text{ г/см}^3$ у древесной муки).

3.1.2. Изучение дефектности структуры высоконаполненных композиций с увеличением содержания органического наполнителя.

Была определена дефектность высоконаполненных композиций (СЭВА/природный наполнитель), как разность расчетной и экспериментально полученной плотности высоконаполненных композиций. На Рисунке 19 представлены графики зависимости дефектности композиций от марки исходного СЭВА.

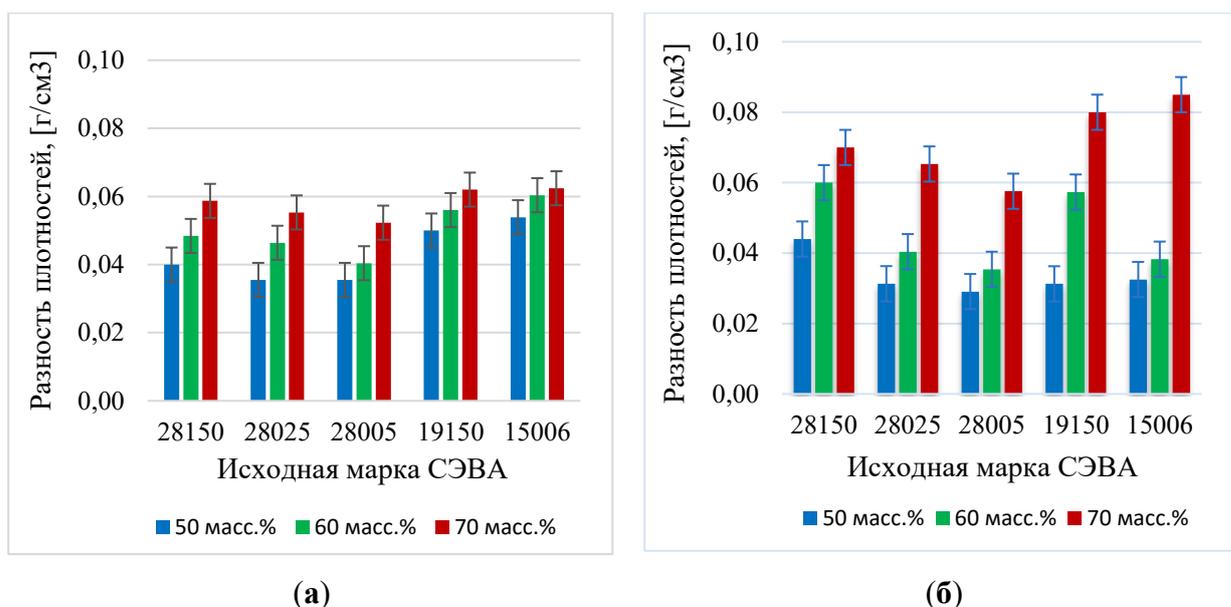


Рисунок 19 –дефектности биокomпозитов от исходной марки СЭВА: **(а)** – композиции с МКЦ, **(б)** – композиции с ДМ

С увеличением содержания наполнителя дефектность композиций увеличивается во всех рядах образцов. Дефектность образцов, наполненных древесной мукой и микрокристаллической целлюлозой находится практически на одинаковом уровне, кроме композиций с 70 масс. % древесной муки. Композиция с 70 масс. % ДМ получилась крайне дефектной на всех матрицах. Таким образом, можно сделать вывод, что максимальная степень наполнения древесной мукой для создания гомогенных биокomпозитов – 60 масс. %, при этом МКЦ можно наполнять до 70 масс. %, а, возможно, и выше. При одинаковом содержании ВА групп, дефектность композиции слегка увеличивается с увеличением ПТР исходной марки СЭВА. Сравнивая композиции с одинаковым ПТР, но разным содержанием винилацетата (28150 с 19150 и 28005 с 15006) видно, что на биокomпозитах с МКЦ снижение доли ВА увеличивает дефектность. Однако на композициях с ДМ такая тенденция не прослеживается. Частицы ДМ и МКЦ по-разному распределяются в полимерной матрице. Это видно из микрофотографий пленок высоконаполненных биокomпозитов.

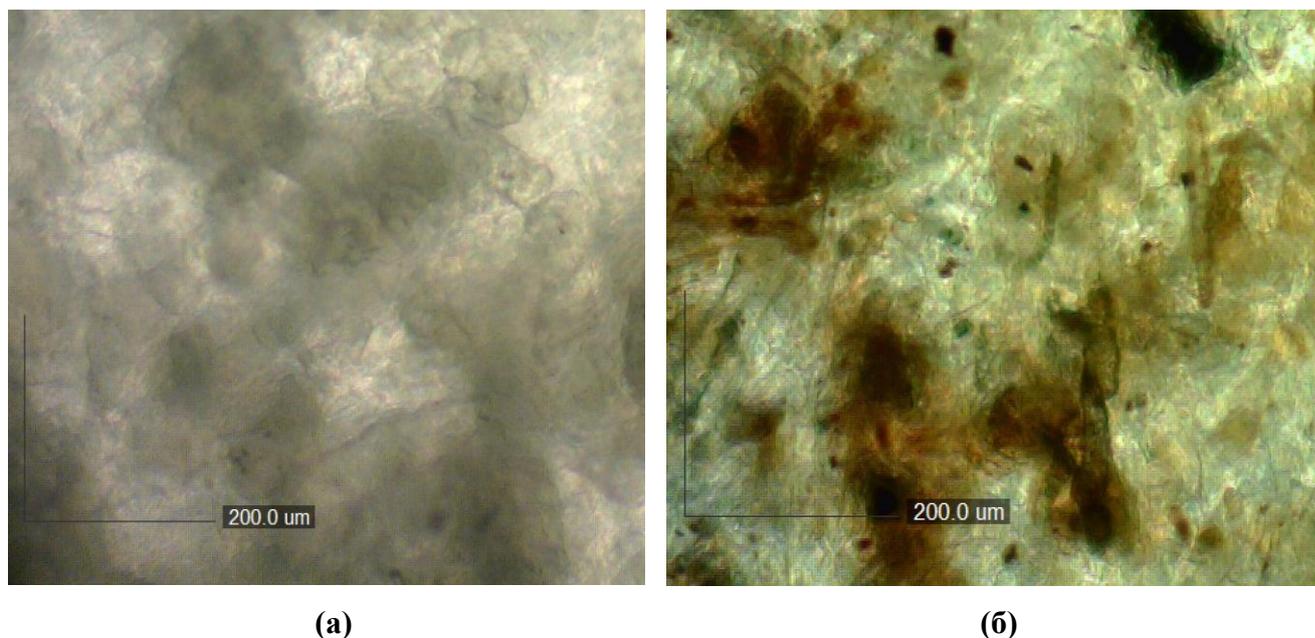


Рисунок 20 – Микрофотографии биокomпозитов на основе СЭВА 28025 с природными наполнителями на просвет (300×): **(а)** – композиция с МКЦ, **(б)** – композиция с ДМ

На Рисунке 20 приведены микрофотографии распрессованных пленок (толщина 100 мкм) композиций на основе СЭВА 28025 наполненной целлюлозой МКЦ и ДМ, наполнением 50 масс. %. Структура биокomпозита с МКЦ более однородная, чем с ДМ. При этом на микрофотографии с ДМ видны ярко выраженные темные пятна разной геометрической формы, это агломераты частиц древесной муки, которые создают гетерогенность структуры. Очевидно, подобные агломераты формируют дефектности при высоком наполнении и не позволяют получать композиты с наполнением свыше 60 масс. % [156]. С аналогичной проблемой сталкивались ранее. В работе [155] ДМ просеивали через сито с ячейкой 200 мкм, 140 мкм, 80 мкм. Затем получали биокomпозиты с комплексной фракцией наполнителя 0–200 мкм и отдельными фракциями 0–80, 80–140, 140–200 мкм. Биокomпозиты с комплексной фракцией были дефектными из-за неразделенных частиц в виде агломератов. В данной работе была использована более мелкая фракция 0–100 мкм, однако даже в этом случае есть агломераты. Вероятно, дальнейший рассев на ситах с ячейкой 80, 60 и 40 мкм помог бы решить проблему, даже если после фракционирования все части смешать вместе. Такая работа возможно будет поставлена в дальнейшем.

3.1.3. Изучение влияния молекулярной массы и содержания винилацетата в сополимере этилена с винилацетатом на свойства высоконаполненных композиций с природным наполнителем

Для оценки влияния молекулярной массы СЭВА на свойства высоконаполненных композиций с природными наполнителями, было проведено исследование прочностных и деформационных характеристик при растяжении, исходных марок СЭВА и высоконаполненных композиций с природными наполнителями на их основе.

Таблица 9 – Максимальная прочность при растяжении образцов высоконаполненных композиций и исходных образцов СЭВА (без наполнения)

Марка СЭВА	Содержание ВА (масс. %)	ПТР, г/10 мин	Lg (ПТР)	Максимальная прочность [МПа]						
				Без наполнения	Микрокристаллическая целлюлоза			Древесная мука		
					50 масс. %	60 масс. %	70 масс. %	50 масс. %	60 масс. %	70 масс. %
28005	28	5	0,699	23±0,5	3,6±0,2	4,5±0,2	4,4±0,2	3,4±0,2	3,4±0,1	3,3±0,1
28025	28	25	1,398	19,7±0,5	3,1±0,2	4,4±0,2	3,6±0,3	3,0±0,1	2,8±0,2	2,5±0,1
28150	28	150	2,176	9,5±0,2	2,3±0,3	3,2±0,2	2,9±0,3	2,5±0,1	2,7±0,2	2,2±0,2
15006	15	6	0,778	24,6±0,6	4,8±0,2	5,1±0,3	5,0±0,3	4,3±0,2	4,7±0,3	2,8±0,1
19150	19	150	2,176	11,4±0,7	3,0±0,1	5,1±0,3	1,9±0,3	3,1±0,1	2,9±0,2	2,1±0,2

Прочность и деформацию, определяли согласно ГОСТ 34370-2017, при скорости растяжения 100 мм/мин. Причем, прочность определяли, как *максимальную прочность при растяжении* (σ) в композициях, где наблюдалось пластическое течение образца при растяжении, она была выражена пределом текучести, а у образцов, где не было пластического течения при растяжении, как максимальная прочность при разрыве. У всех высоконаполненных композиций максимальная прочность при растяжении находилась в пределах деформации до 5%, кроме исходных марок СЭВА, у них максимальная прочность при растяжении была определена в точке разрыва, при высоких деформациях до 500% и более, в зависимости от марки СЭВА. При этом на кривых растяжения не наблюдалось предела текучести (см. Рисунок 21). Также была определена деформация при разрыве образца в процессе растяжения (ϵ).

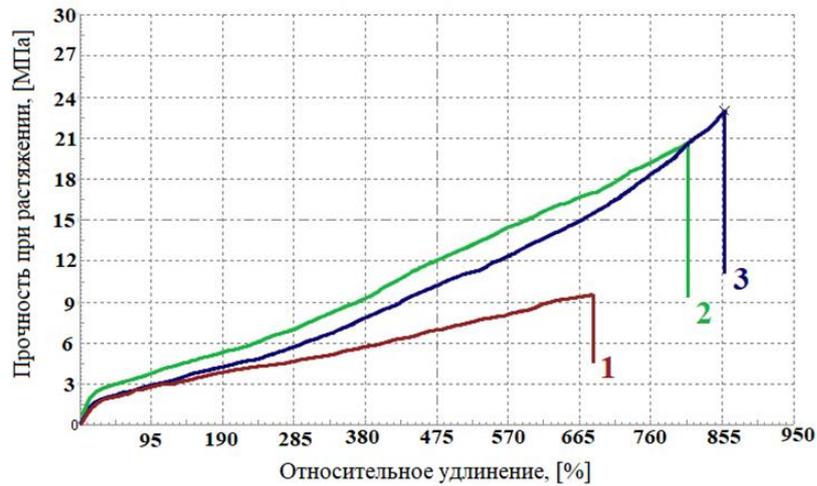


Рисунок 21 – Диаграмма растяжения исходных СЭВА с содержанием ВА 28 масс. %; **1** – ПТР 150 г/10 мин, **2** – ПТР 25 г/10 мин, **3** – ПТР 5 г/10 мин

Таблица 10 – Деформация при разрыве высоконаполненных композиций и исходных образцов СЭВА (без наполнения)

Марка СЭВА	Содержание ВА (масс. %)	ПТР, г/10 мин	Lg (ПТР)	Деформация при разрыве [%]						
				Без наполнения	Микрокристаллическая целлюлоза			Древесная мука		
					50 масс. %	60 масс. %	70 масс. %	50 масс. %	60 масс. %	70 масс. %
28005	28	5	0,699	860±5	237±10	50±7	3,0±0,2	54±3	8,3±0,7	3,7±0,4
28025	28	25	1,398	820±10	180±7	8±2	2,0±0,2	27±4	9,0±0,6	7,5±0,5
28150	28	150	2,176	670±10	38±6	5,0±0,7	2,0±0,2	12±4	4,0±0,4	4,2±0,2
15006	15	6	0,778	630±15	8±1	3,0±0,4	2,0±0,2	5±1	3,0±0,6	1,7±0,2
19150	19	150	2,176	500±15	2,4±0,6	2,0 ±0,3	1,0±0,1	4,0±0,2	3,0±0,1	1,3±0,2

В начале рассмотрим, как меняются физико-механические характеристики у образцов, основанных на СЭВА с одинаковым содержанием винилацетата (28 масс. %), но с разным ПТР (5, 25 и 150 г/10 мин). На Рисунке 21 представлены зависимости прочности при растяжении от относительного удлинения образцов исходных марок СЭВА.

При наполнении природным наполнителем, меняется характер зависимости прочности при растяжении от деформации (см. Рисунки 22, 23).

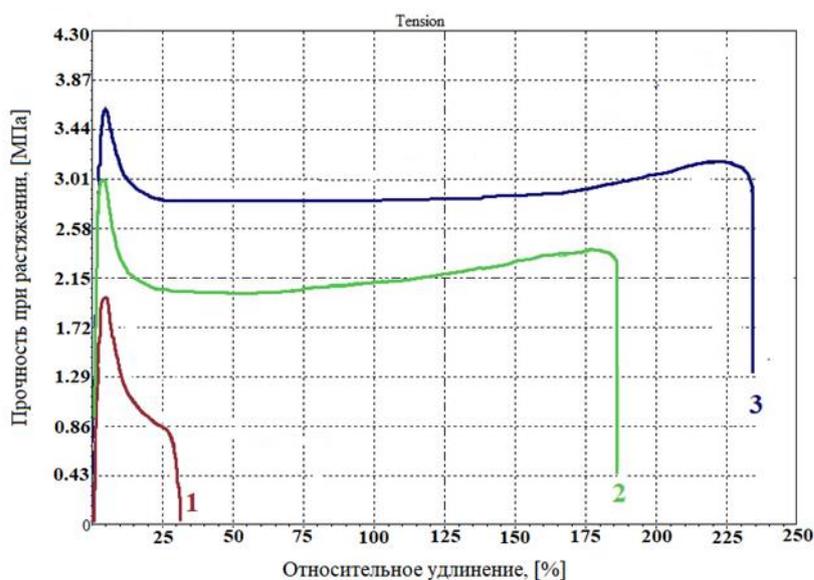


Рисунок 22 – Диаграмма растяжения композиций на основе СЭВА с содержанием ВА 28 масс. % и МКЦ с наполнением 50 масс. %; **1** – ПТР 150 г/10 мин, **2** – ПТР 25 г/10 мин, **3** – ПТР 5 г/10 мин

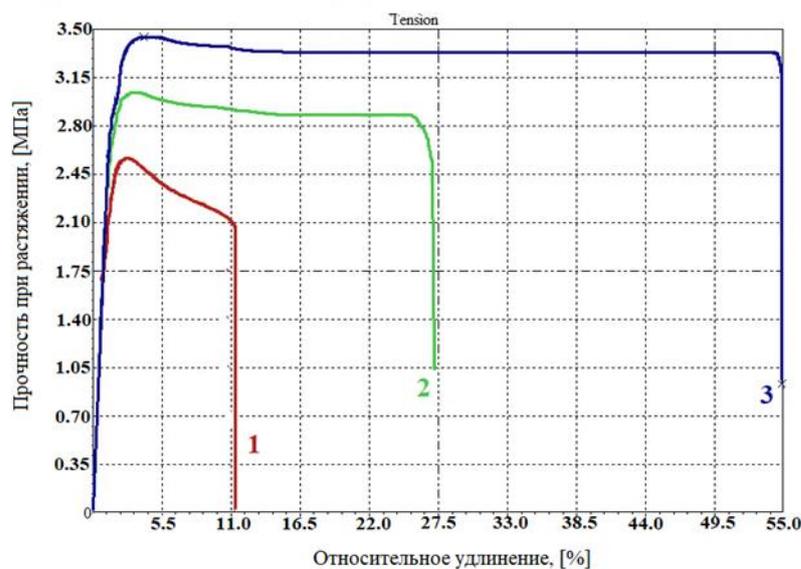


Рисунок 23 – Диаграмма растяжения композиций на основе СЭВА с содержанием ВА 28 масс. % и ДМ с наполнением 50 масс. %; **1** – ПТР 150 г/10 мин, **2** – ПТР 25 г/10 мин, **3** – ПТР 5 г/10 мин

На рисунках 22 и 23 появляется предел текучести, в области малых деформаций. Данный параметр, как это было показано ранее, соответствует максимальной прочности при растяжении. Следует отметить, что предел текучести у всех образцов, как при наполнении ДМ, так и при наполнении МКЦ, находится в одном диапазоне 2,3–3,6 МПа (Таблица 9). Это говорит о том, что дисперсный наполнитель

не препятствует матрице СЭВА ориентироваться при растягивающих напряжениях.

По сравнению с СЭВА, композиты имеют низкое относительное удлинение при разрыве. Самые низкие значения имеют образцы с ДМ. Это говорит о существенном адсорбционном взаимодействии СЭВА и частиц ДМ, имеющих высокую пористость, а также самую низкую степень кристалличности, около 35%, по сравнению с МКЦ (до 75%) [35; 150] При ориентации матрицы в поле действия растягивающих сил происходит уплотнение матрицы и сближение дисперсных частиц наполнителя с образованием крупных агломератов, которые выступают дефектами структуры и приводят к концентрации напряжений и, как следствие, к разрыву образца.

У композитов мы наблюдаем различное поведение при растягивающей нагрузке в области предела текучести. У образцов СЭВА-МКЦ (Рисунок 22) при достижении предела текучести напряжения снижаются и затем, при дальнейшем деформировании, остаются практически постоянными вплоть до разрыва. У образцов СЭВА-ДМ (Рисунок 23) в процессе растяжения при достижении предела текучести напряжения практически не снижаются вплоть до точки разрыва. Данный эффект можно объяснить различным взаимодействием матрицы и дисперсного наполнителя. МКЦ слабо взаимодействует с СЭВА, и при достижении предела текучести часть наполнителя отслаивается от матрицы и уровень напряжений падает. Далее происходит ориентационная вытяжка при постоянной нагрузке («холодное течение» полимера). В случае частиц ДМ с высокой удельной поверхностью взаимодействие с матрицей велико благодаря образованию многочисленных зацеплений и переплетений участков макромолекул СЭВА с волокнами ДМ, что препятствует отрыву матрицы от частиц наполнителя.

Если рассмотреть механические кривые чистого СЭВА, представленные на Рисунок 21, можно отметить, что они имеют особенность, которой нет на кривых СЭВА с наполнителями. На кривых растяжения чистого СЭВА наблюдается почти прямо пропорциональный рост напряжения при увеличении деформации. Данное поведение образцов СЭВА можно объяснить ориентационным упрочнением. С ро-

стом степени вытяжки, макромолекулы СЭВА в аморфных областях распрямляются и одновременно сближаются, что приводит к уплотнению структуры. При этом способность материала к деформированию уменьшается. На дальнейшее растяжение образцов требуется затрачивать больше механической энергии (на преодоление межмолекулярного взаимодействия). В случае высоконаполненных композитов сближения макромолекул матрицы СЭВА не происходит из-за пространственных затруднений, вызванных наличием дисперсных частиц в аморфных областях полимера.

Из литературы [153] известно, что дисперсный природный наполнитель увеличивает жесткость образцов, растет модуль упругости. У полиолефинов (ПП, ПЭ), увеличивается и совершенствуется кристалличность, за счет наличия центров кристаллизации на поверхности наполнителя. СЭВА с меньшим ПТР имеют большую прочность в исходном изотропном состоянии из-за наличия большей доли и совершенства кристаллической структуры.

Таблица 11. Зависимость модуля упругости при растяжении, от ПТР исходного СЭВА

Содержание ВА в исходном СЭВА [% масс.]	ПТР исходного СЭВА [г/10 мин]	Модуль упругости при растяжении, [МПа]		
		Без наполнителя	Наполнение 50% масс. МКЦ	Наполнение 50% масс. ДМ
28	5	27±1	141±1	202±5
	25	23±1	108±1	176±9
	150	18±1	30±2	130±6

На это указывают данные определения модуля упругости СЭВА с разным ПТР, на начальной стадии деформации, до 0,5% (Рисунок 24), из которых видно, что чем больше вязкость СЭВА (ниже ПТР), тем значительнее модуль упругости. Также, можно заметить, что модуль упругости значительно увеличивается при снижении содержания винилацетата в сополимере (Рисунок 25). С увеличением количества ВА звеньев растет гибкость макромолекулярной цепи СЭВА.

На первый взгляд, уменьшение максимальной прочности высоконаполненных композиций с ростом ПТР, исходного СЭВА с содержанием ВА 28 масс. %,

можно объяснить снижением данной величины у самой матрицы, у ненаполненного сополимера. Однако данное уменьшение у СЭВА и композиций на его основе обусловлено разными причинами.

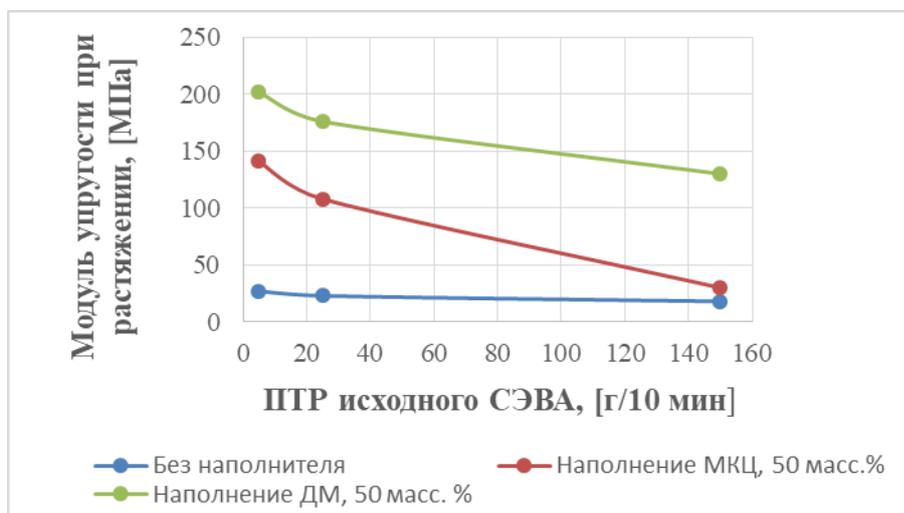


Рисунок 24 – Зависимость модуля упругости композиций при растяжении от ПТР исходного СЭВА

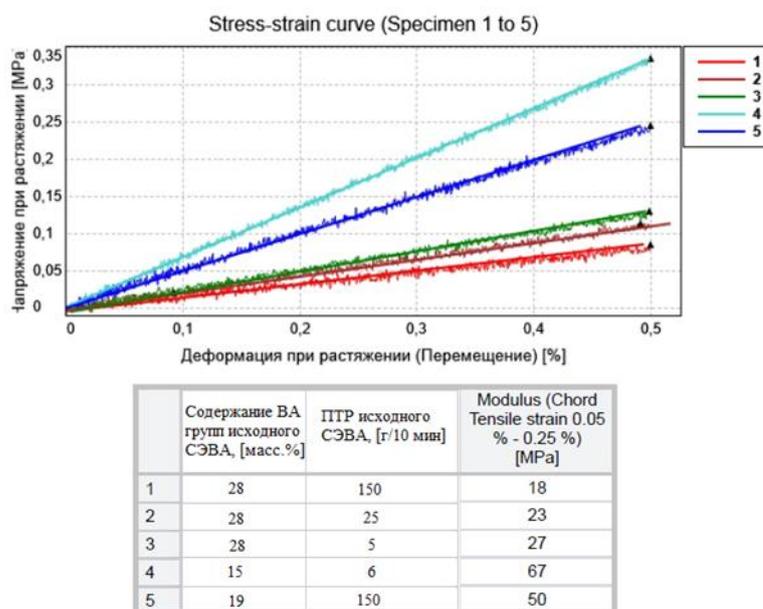


Рисунок 25 – Зависимость модуля упругости марок СЭВА с разным ПТР и с разным содержанием ВА (все марки)

Исходные образцы СЭВА растягиваются до высоких значений без предела текучести, одноосное растяжение превращает изотропную структуру образца в ориентированную (фибрилярную). Наилучшим образом она организована у СЭВА с ПТР = 5 г/10 мин. Известно, что разрывная прочность у образцов с ориен-

тированной структурой выше, чем с изотропной. Это объясняет наибольшую величину σ (23 МПа), у образца с ПТР = 5 г/10 мин. К тому же, здесь определенную роль может играть степень кристалличности, которая, как это следует из литературных данных, тем выше, чем меньше ПТР [151; 154] и, как правило, больше молекулярная масса у СЭВА. При большом значении ПТР, например, при 150 г/10 мин, кристаллическая фаза не образуется.

Кривые растяжения наполненных композиций имеют другой характер. На начальной стадии вытяжки (до 5%), наблюдается предел текучести, имеющий самое большое значение σ , на всей кривой растяжения. Образцы деформируются до величин ϵ , значительно меньших по сравнению с исходным СЭВА. Для высоконаполненных образцов, особенно с древесной мукой, ее значение не превышает нескольких процентов. Поэтому максимальная прочность при растяжении, всех без исключения образцов высоконаполненных композиций, получается при малых деформациях (до 5%), при которых исходная надмолекулярная структура не меняется. Как было показано ранее, с уменьшением ПТР исходного СЭВА у него увеличивается модуль упругости. В свою очередь и наполнитель, заметнее повышает прочность композиций на основе сополимеров с меньшим значением ПТР. Видимо наложение этих двух факторов и является причиной снижения величины σ , композиций, с ростом ПТР исходного СЭВА.

Что же касается уменьшения величины ϵ у композитов с ростом ПТР, то, видимо причиной этому могут быть два фактора. Во-первых, у самой матрицы снижается данный параметр, однако это снижение составляет лишь 20% в то время, как у композиций, разница близка к одному порядку. Представляется, что чем более вязкая матрица (более упругая), тем в процессе смешения, частицы наполнителя более активно смещаются друг относительно друга, под влиянием более упругой полимерной матрицы. Маловязкая полимерная матрица (при ПТР 150 г/10 мин), обтекает компактно расположенные друг к другу агломераты частиц наполнителя, а более вязкая, т.е. более упругая матрица СЭВА при низком ПТР (25 и 5 г/10 мин), при перемешивании способна разрушать агломераты и соответственно более равномерно распределить по объему матрицы частицы наполнителя.

Наличие агломератов наполнителя играют роль концентраторов напряжения и являются дефектами, приводящими к снижению параметра ϵ .

Теперь рассмотрим, какие факторы влияют на наблюдаемую разницу физико-механических свойств композиций с добавками МКЦ и ДМ. Как показано в Таблице 4, в составе МКЦ содержится одна целлюлоза, а ДМ включает в себя четыре компонента, среди которых основным является целлюлоза (до 46%). Пентозаны, доля которых составляет до 29%, обладают меньшей молекулярной массой, чем целлюлоза и легче гидролизуются. Лигнин, содержащийся в ДМ, представляет собой трехмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую составляющую. В древесине хвойных пород его содержится до 38%, а в лиственных до 25% [35]. В отличие от других компонентов ДМ, он наиболее устойчив к разного рода воздействиям.

Целлюлоза имеет высокую степень кристалличности. По литературным данным [35], природные целлюлозные волокна содержат около 65–70% кристаллов. А индекс кристалличности МКЦ, полученный разными дифракционными методами, составляет 85–88%. Что касается ДМ, то ее кристалличность заметно меньше, из-за многокомпонентного состава. Рентгеноструктурный анализ в широких углах целлюлозы марки «Полицелл ПЦ» (не микрокристаллическая), показал значение кристалличности 51,3%. Параллельное испытание ДМ еловых пород дало величину 36,3% [150].

К важному фактору различия двух наполнителей относится вид и форма их частиц. Как видно на фотографии (Рисунок 17), частицы МКЦ компактны, с четко очерченными краями разной формы, от круглой до вытянутой. Величина отношения длины к диаметру частицы МКЦ (L/D) находится в диапазоне 1,3–1,6. Частицы же древесной муки имеют разнообразную, в основном вытянутою, неправильную форму, с ответвлениями и ворсистостью. Причем наряду с малыми частицами присутствуют и крупные.

В распределении частиц наполнителей по размерам, тоже обнаружена разница (Рисунок 18). Основная масса частиц МКЦ (~76%), находится в диапазоне 25–75 мкм. Тогда как такое же количество частиц ДМ занимает область от 10 до 100 мкм. Т.е.

размер частиц МКЦ находится в более узком диапазоне. К тому же доля крупных частиц у ДМ (свыше 100 мкм) равна 16%, тогда как у МКЦ, их доля весьма мала (0,29%). Диапазон значений L/D у частиц ДМ составляет при этом 2,1–2,8.

Учитывая различия в перечисленных выше параметрах двух наполнителей, можно объяснить наблюдаемые отличия в свойствах композиций. Несомненно, что при одном и том же весовом наполнении ДМ имеет заметно большую площадь контакта с полимерной матрицей, более полное объемное заполнение, по сравнению с МКЦ. Т.е. МКЦ в меньшей степени связывает матрицу, позволяя ей частично сохранять деформационную способность, в отличие от ДМ. Что касается влияния на величину модуля упругости, то здесь наблюдается обратная картина. Более полное насыщение матрицы ДМ создает большую жесткость, как следствие более высокий модуль упругости, по сравнению с композициями с МКЦ. Модуль измерялся по ГОСТ 9550, до 0,3% деформации, т.е. в области обратимого растяжения, при котором не происходит структурных изменений, и образец проявляет свойства упругого твердого тела.

При последующем растяжении образцов СЭВА с содержанием ВА 28 масс. %, и ПТР 5, 25 и 150 г/10 мин, наполненных 50% масс. МКЦ и ДМ, наблюдается предел текучести в диапазоне деформации при растяжении до 5%, причем данный параметр, в пределах ошибки эксперимента, практически совпадает для одного и того же образца СЭВА с содержанием наполнителя 50 % масс., независимо какого МКЦ или ДМ (Таблица 9).

Как известно, предел текучести является той минимальной нагрузкой, при которой начинается необратимая перестройка надмолекулярной структуры полимерной матрицы. Практически одно и то же значение рассматриваемой величины при замене МКЦ на ДМ указывает на отсутствие влияния природы наполнителя на начальный процесс перестройки матрицы. Лишь при дальнейшем растяжении, свыше 5%, различие в структурных особенностях наполнителя существенно влияет на процесс деформации, о чем сообщалось ранее. Следует отметить, что изложенное положение справедливо для процесса растяжения композиций с наличием пре-

дела текучести, за которым следует необратимая пластическая деформация. Однако при увеличении содержания наполнителя, выше 50 масс. %, деформация при разрыве приобретает хрупкий характер. Предельная деформация, сопровождающаяся разрывом, не превышает 7–9%. Исключение составляет лишь композиция на основе СЭВА 28005 с 60% МКЦ ($\epsilon \sim 50\%$).

Рассмотрим более подробно как влияет ПТР исходного СЭВА, на свойства высоконаполненных композиций с ДМ и МКЦ, при содержании ВА в исходном СЭВА 28 масс. %. При увеличении ПТР исходной марки СЭВА, как следствие со снижением его молекулярной массы, у высоконаполненных композиций, а также и у исходных сополимеров, падает максимальная прочность при растяжении (Рисунок 26).

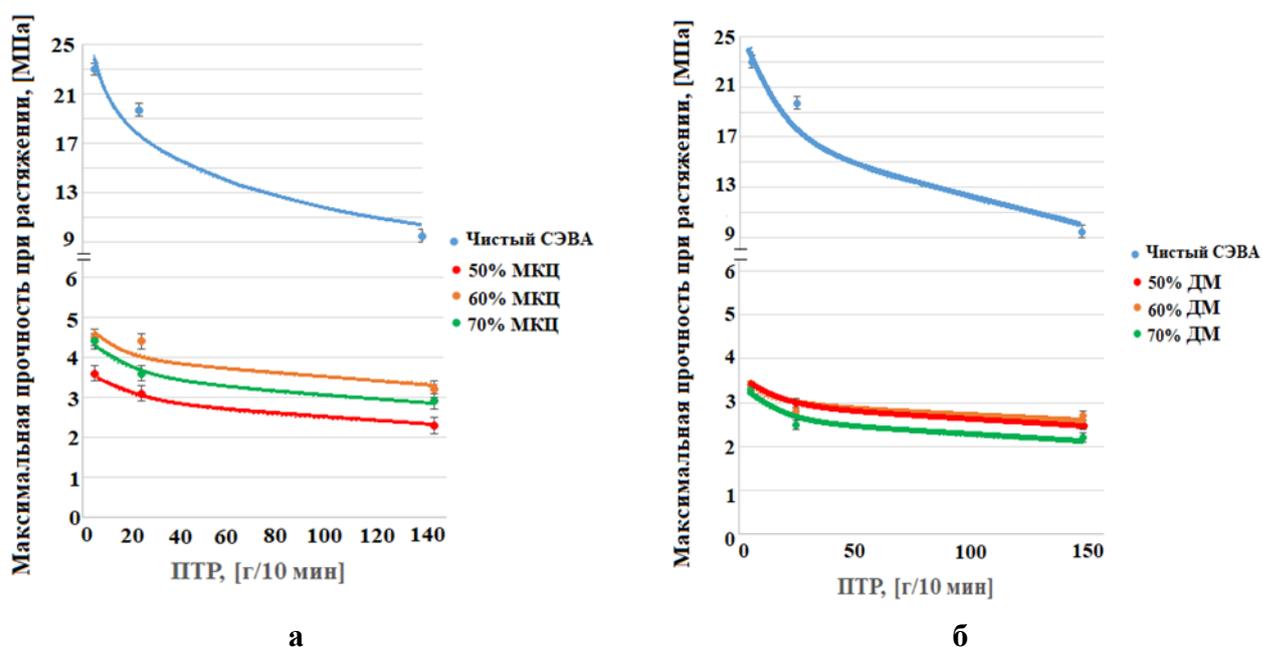


Рисунок 26 –Зависимость максимальной прочности при растяжении, от ПТР исходной марки СЭВА: **(а)** – при наполнении 50 масс. % МКЦ, **(б)** – при наполнении 50 масс. % ДМ

Если представить зависимость максимальной прочности от Lg (ПТР), мы увидим то же падение, но выраженное уже линейной зависимостью (Рисунок 27).

Также и относительное удлинение при разрыве снижается, по мере увеличения ПТР исходного СЭВА (при содержании ВА 28 масс. %). Снижается относительное удлинение, как высоконаполненных композиции, так и исходных сополимеров. Если также, как и в случае с максимальной прочностью при растяжении,

представить зависимость относительного удлинения при разрыве от Lg (ПТР), мы увидим то же падение, но выраженное, как и в случае с максимальной прочностью, линейной зависимостью.

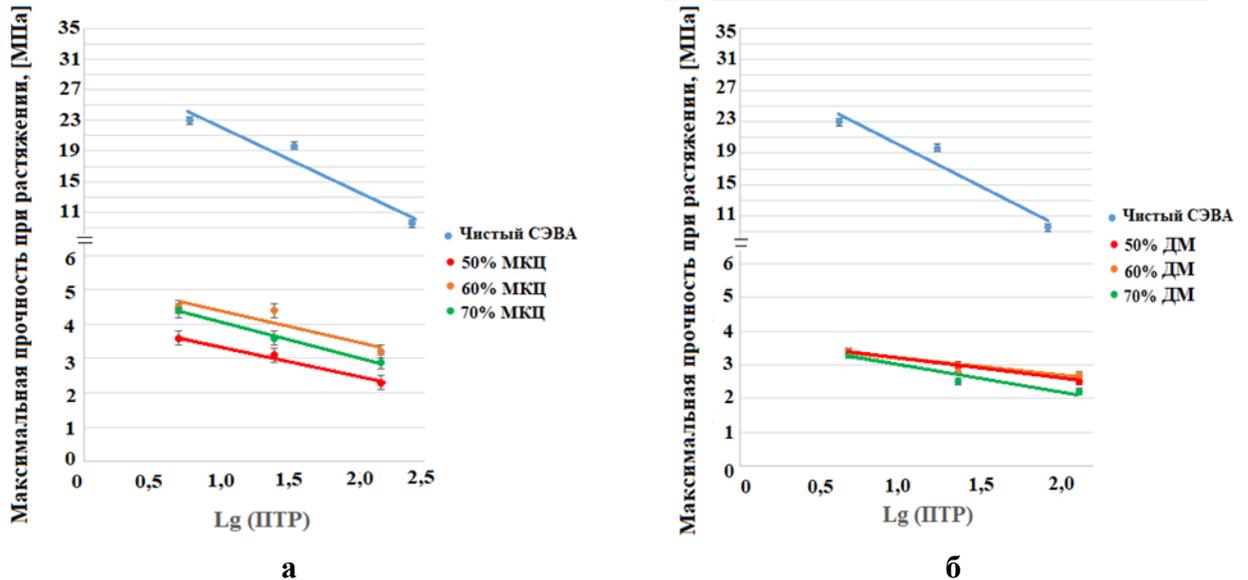


Рисунок 27 – Зависимость максимальной прочности композиций от Lg (ПТР) исходной марки СЭВА: **(а)** – при наполнении 50 масс. % МКЦ, **(б)** – при наполнении 50 масс. % ДМ

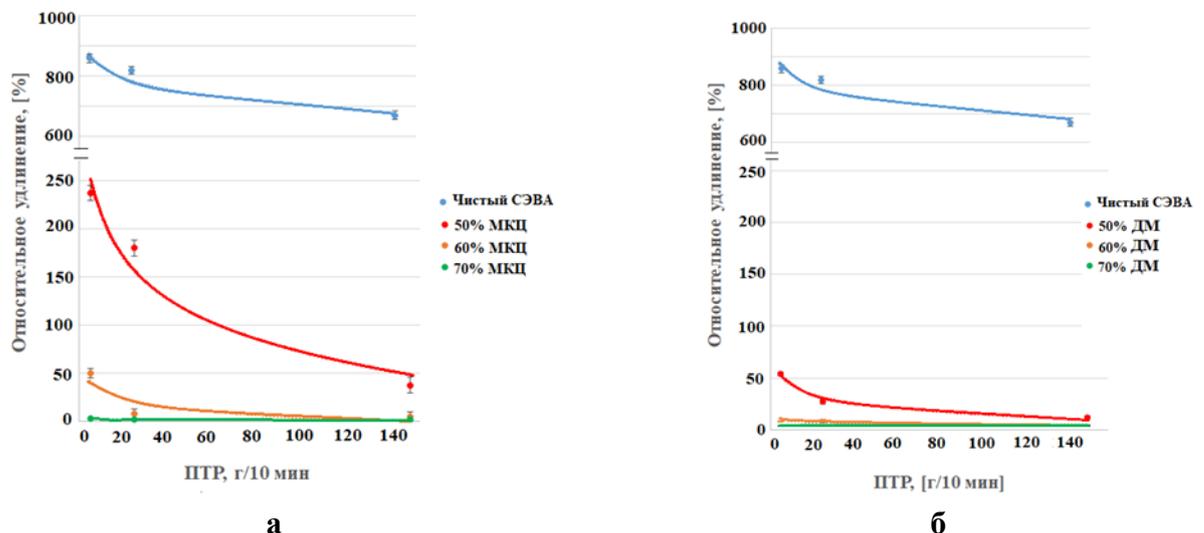


Рисунок 28 – Зависимость относительного удлинения при разрыве, от ПТР исходной марки СЭВА: **(а)** – при наполнении 50 масс. % МКЦ, **(б)** – при наполнении 50 масс. % ДМ

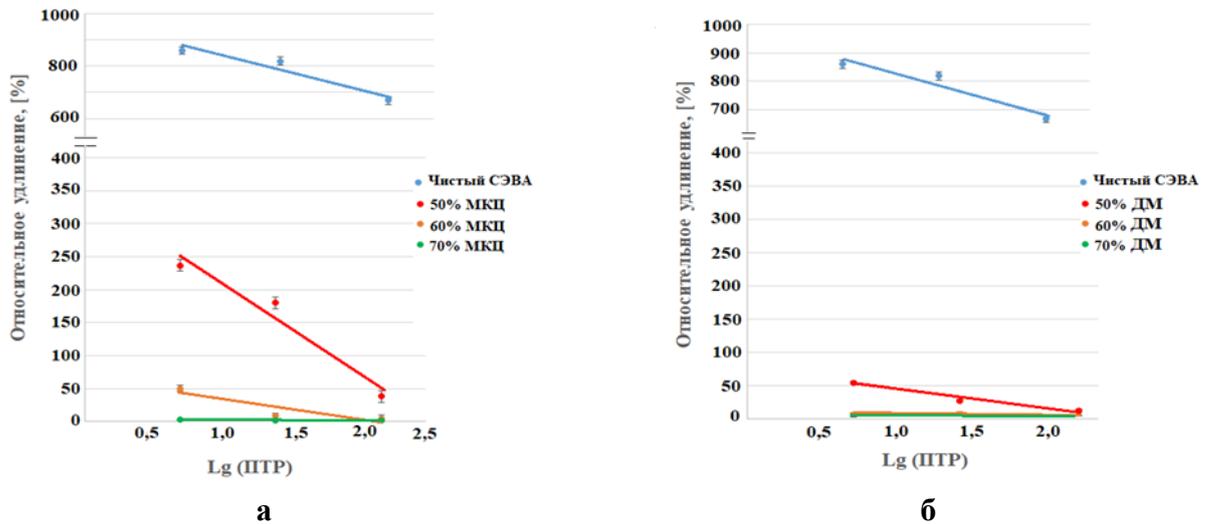


Рисунок 29 – Зависимость относительного удлинения при разрыве, от Lg (ПТР) исходной марки СЭВА: **(а)** – при наполнении 50 масс. % МКЦ, **(б)** – при наполнении 50 масс. % ДМ

На представленных зависимостях прослеживаются две закономерности. Во-первых, наблюдается падение максимальной прочности и деформации при разрыве, по мере роста ПТР, как для чистых образцов СЭВА, с содержанием ВА 28 масс. %, так и для высоконаполненных композиций на их основе с ДМ и МКЦ. Во-вторых, добавка дисперсного наполнителя существенно снижает рассматриваемые параметры исходного полимера, что видно на вышеприведенных рисунках.

Все представленные зависимости максимальной прочности (σ) и деформации при разрыве (ε), от Lg (ПТР) имели линейный характер. Полученные данные указывают на существование закономерности, позволяющей количественно связать вязкостные параметры, а значит и молекулярные (ММ), с физико-механическими свойствами СЭВА и высоконаполненными композициями с природными наполнителями на его основе. Все полученные данные описываются следующей аналитической зависимостью:

$$\sigma = \sigma_0 - k_\sigma L_g (\text{ПТР}); \quad (10)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - k_\varepsilon L_g (\text{ПТР}), \quad (11)$$

где σ_0 и ε_0 – предельные значения максимальной прочности и деформации при разрыве соответственно, которыми теоретически обладал бы сополимер с такой высокой молекулярной массой, при которой значение ПТР стремиться к нулю, ввиду высокой вязкости;

k_σ и k_ε – коэффициенты, характеризующие зависимость σ и ε от ПТР.

В Таблице 12 приведены экспериментальные постоянные уравнений (10) и (11), полученные из графиков, представленных на Рисунках 27 и 29.

Таблица 12 – Экспериментальные постоянные уравнений (10) и (11)

Содержание наполнителя, [масс. %]	Микрокристаллическая целлюлоза				Древесная мука			
	$\sigma_0 \pm 0,2$	$k_\sigma \pm 0,1$	$\varepsilon_0 \pm 0,5$	$k_\varepsilon \pm 0,2$	$\sigma_0 \pm 0,2$	$k_\sigma \pm 0,1$	$\varepsilon_0 \pm 0,5$	$k_\varepsilon \pm 0,2$
0	31	9,4	950	123	31	9,4	950	123
50	4,2	0,9	345	138	3,8	0,6	72	29
60	5,3	0,9	65	31	3,6	0,5	11	2,8
70	5,1	1,1	–	–	3,7	0,7	–	–

Представленные количественные зависимости позволяют высказать заключение о том, что они имеют предсказательный характер и позволяют дать количественную оценку физико-механическим параметрам высоконаполненных композиций на основе сополимеров этилена с винилацетатом, при содержании винилацетата 28% по массе, при любом возможном значении ПТР и использованными в данной работе дисперсными природными наполнителями (МКЦ и ДМ).

Сходство наполнителей (ДМ и МКЦ) в том, что они значительно снижают и прочностные и деформационные параметры исходного СЭВА. Данный факт не вызывает удивления, так как хорошо известно, что дисперсные наполнители ухудшают рассматриваемые параметры, однако есть некоторые особенности. Даже при таком значительном наполнении целлюлозой 50 масс. %, композиция на основе СЭВА с содержанием ВА 28% сохраняет относительно высокие деформационные параметры, представленное расчетное значение деформации при разрыве, снижается в 3,6 раза по сравнению с чистым СЭВА, с 860% до 237% (см. Таблицу 10). В случае с древесной мукой снижение более значительное, в 16 раз, с 860% до 54%. Такая оценка относится к системам на основе СЭВА с содержанием ВА 28%, при максимально низком ПТР (5 г/10 мин). Рассматриваемый деформационный параметр весьма чувствителен к изменению вязкости сополимера. Образцы с ПТР исходного СЭВА 5, 25 и 150 г/10 мин, при наполнении МКЦ 50 масс. % имеют величины деформации 237, 180 и 28% соответственно. При том же содержании напол-

нителя, но наполнении уже ДМ, 54, 27 и 12% соответственно. Из приведенных данных видно, что снижение вязкости исходного сополимера ведет к значительной потере эластичности композиции. Помимо влияния вязкости сополимера, полученные данные указывают и на роль природы наполнителя. Целлюлоза в значительно большей степени сохраняет деформационную способность полимерной матрицы, по сравнению с древесной мукой. Это можно объяснить тем, что расплавленный полимер при смешении заполняет поры наполнителей, а та часть полимера, что не вошла в наполнитель, формирует собственную фазу. Более текучие марки хорошо заполняют поры наполнителя, поэтому при высоком наполнении не остается свободного полимера для формирования собственной фазы. Более пористые и рыхлые частицы ДМ сорбируют в себе гораздо больше полимера, чем гладкие частицы МКЦ. Поэтому в композициях с ДМ остается меньше свободного полимера, способного формировать собственную фазу. Этим объясняются более высокие показатели относительного удлинения у МКЦ в сравнении с ДМ.

Увеличение доли наполнителя сопровождается еще более заметным снижением эластичности. У образцов с наполнением 70 масс. %, деформационная составляющая исчезает практически полностью, особенно при наполнении древесной мукой. Как и относительное удлинение при разрыве (ϵ), так и максимальная прочность при растяжении (σ), уменьшаются с ростом ПТР полимерной матрицы. Однако, деформация снижается практически на порядок, если судить по образцам, наполненным 50 и 60 масс. % МКЦ, при изменении ПТР от 5 до 150 г/10 мин. Прочность при этом, падает для этих же композиций, всего в 1,5–2 раза.

Выше было показано влияние разных наполнителей (МКЦ и ДМ) на деформацию при разрыве. В отличие от этого, не обнаружено заметного изменения максимальной прочности при растяжении для композиций с разным наполнителем (при малых деформациях). Это следует из сопоставления как экспериментальных данных, представленных в Таблице 9, так и гипотетического значения σ_0 , полученного экстраполяцией к максимальной вязкости СЭВА.

Значение σ_0 для чистого СЭВА с наибольшей вязкостью и содержанием ВА групп 28% равно 31 МПа, при наполнении 50 масс. % МКЦ и ДМ оно уменьшается

до 4,2 и 3,8 МПа соответственно. То есть, в обоих случаях наблюдается сходное снижение величины σ_0 , приблизительно в 7–8 раз. Не обнаружено также заметного влияния различного содержания наполнителя. Экстраполяция к максимальной величине σ_0 для всех испытанных композиций с 50, 60 и 70% содержанием целлюлозы, близка к среднему значению 4,9 МПа. Мало отличаются друг от друга и значения коэффициента k_σ для этих трех композиций, они близки к величине 1,0. Аналогичная картина наблюдается и в случае древесной муки, предельное значение σ_0 для всех трех композиций близко к среднему значению 3,7 МПа. У данных композиций обнаружено также сходство коэффициентов k_σ , мало отличающегося от среднего значения 0,6.

Несмотря на сходный характер влияния двух разных наполнителей на максимальную прочность при растяжении в области малых деформаций (до 5%), можно отметить, что образцы с МКЦ имеют немного большие значения σ_0 , по сравнению с композициями с древесной мукой. Наблюдается также и отличие в значении коэффициента k_σ , 1,1 у целлюлозы и 0,6 у древесной муки. Чем больше этот коэффициент, тем интенсивнее уменьшается максимальная прочность при растяжении, при малых деформациях, по мере роста ПТР. То есть сильнее зависимость от исходной вязкости СЭВА.

Рассмотренный выше анализ деформационных свойств композиций касался сополимеров этилена с винилацетатом, с одним и тем же содержанием винилацетата, а именно 28 масс. %, но с разной вязкостью расплава (разным ПТР). Возникает вопрос, как влияет на выше представленные свойства (ϵ и σ), различное содержание винилацетатных звеньев в макромолекуле СЭВА. В Таблице 10 приведена деформация при разрыве композиций двух сополимеров с содержанием винилацетата 15 и 19 масс. %, имеющих разный ПТР, 6 и 150 г/10 мин соответственно. Все образцы на основе данных марок СЭВА, содержащие различное количество наполнителя – целлюлозу или древесную муку, имеют весьма низкие деформационные показатели (ϵ менее 10%), что значительно ниже по сравнению с композициями на основе СЭВА с содержанием винилацетата 28 масс. %.

Следовательно, увеличение доли винилацетатных звеньев в сополимере приводит к росту величины (ϵ) высоконаполненных композиций.

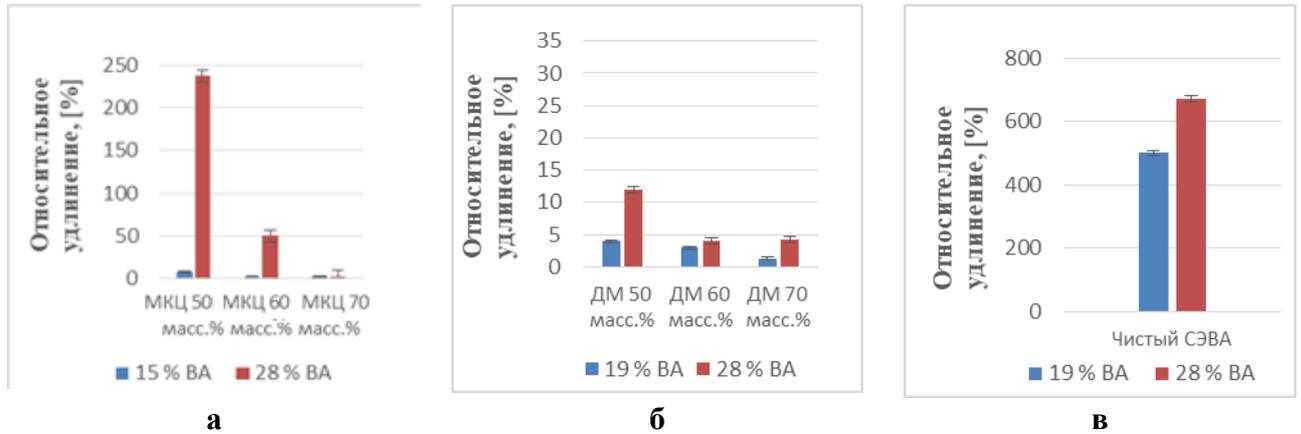


Рисунок 30 –Относительное удлинение при разрыве при ПТР исходного СЭВА 150 г/10 мин: **(а)** – при наполнении МКЦ до 50 масс. %, **(б)** – при наполнении ДМ до 50 масс. %, **(в)** – для исходных СЭВА

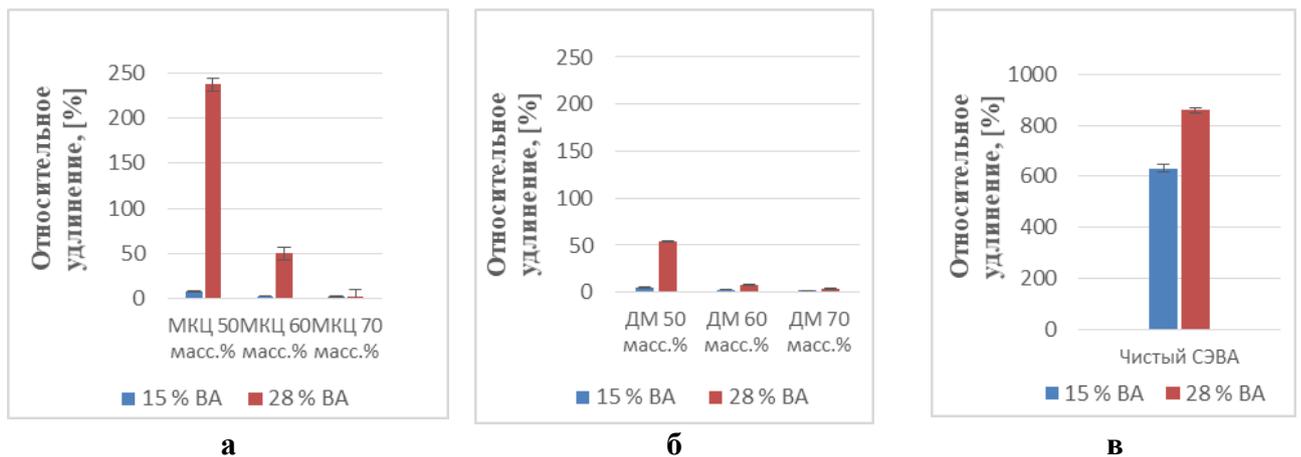


Рисунок 31 –Относительное удлинение при разрыве при ПТР 5–6 г/10 мин.: **(а)** – при наполнении МКЦ до 50 масс. %, **(б)** – при наполнении ДМ до 50 масс. %, **(в)** – для исходных СЭВА

Рассмотрим теперь влияние содержания винилацетата в СЭВА, на максимальную прочность при растяжении композиций. Если деформационные показатели снижаются на порядок и более при уменьшении доли винилацетата от 28 до 15 масс. % (при ПТР равном 5–6 г/10 мин) и от 28 до 19 масс. % (при ПТР 150 г/10 мин), то величина σ , наоборот, растет на 10–30% (Рисунки 32, 33).

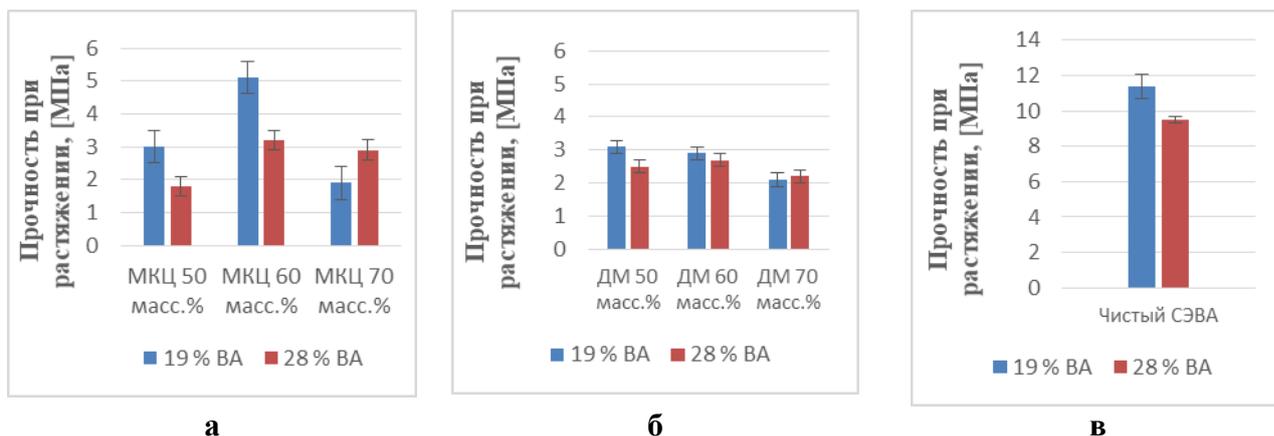


Рисунок 32 – Максимальная прочность при растяжении при ПТР 150 г/10 мин: (а) – при наполнении МКЦ до 50 масс. %, (б) – при наполнении ДМ до 50 масс. %, (в) – для исходных СЭВА

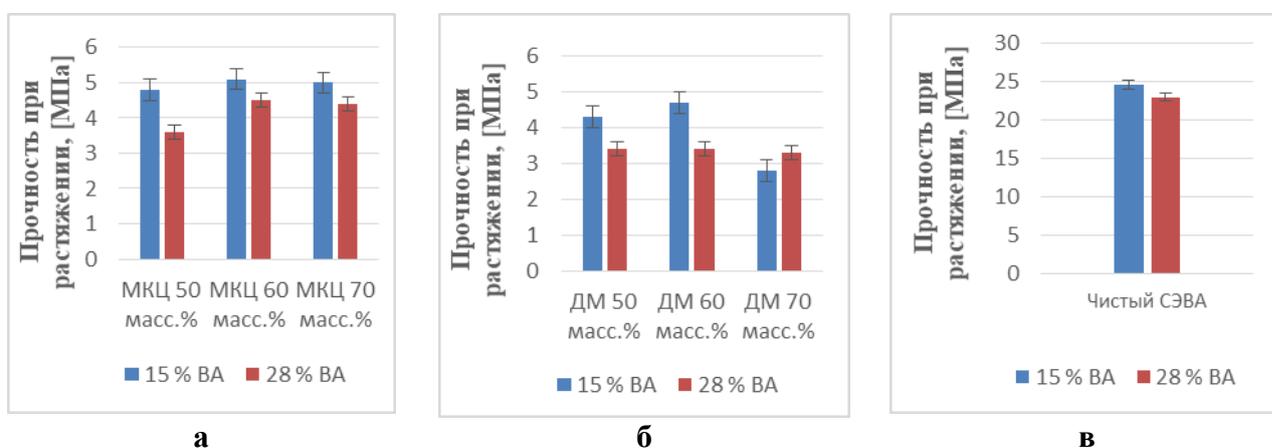


Рисунок 33 – Максимальная прочность при растяжении при ПТР 5–6 г/10 мин.: (а) – при наполнении МКЦ до 50 масс. %, (б) – при наполнении ДМ до 50 масс. %, (в) – для исходных СЭВА

Сходная картина наблюдается и у чистого СЭВА. Видимо рост параметра σ у композиций определяется в первую очередь увеличением данной величины у самой полимерной матрицы. Что же касается значительного снижения ε (на порядок и более) у высоконаполненных композиций с меньшим количеством ВА в исходном СЭВА, то данный эффект видимо связан с различным содержанием в сополимере винилацетатных звеньев, увеличение количества последних сопровождается уменьшением максимальной прочности, твердости, теплоемкости. Винилацетатные звенья являются дефектами, их рост снижает степень кристалличности и повышает дефектность кристаллитов, понижается температура плавления. Одиночное статистическое распределение по цепи ВА звеньев реализуется лишь при их

малом содержании, но уже при 28 масс. % содержания ВА, доля блочного сочетания этих звеньев достигает 22% [152]. При сравнении сополимеров с ВА 15 и 19 масс. % с образцом, содержащим ВА 28 масс. %, более наглядно перейти от весовых к мольным процентам, которые составляют (5,4), (7,1) и (11,2) мольных % соответственно. По-видимому, при содержании 7 винилацетатных звеньев на 100 звеньев сополимера, еще не достигается достаточная степень дефектности и образец сохраняет прочностные свойства. Дальнейшее повышение доли звеньев ВА, в частности до 11 звеньев, приводит к образованию более дефектной надмолекулярной структуры, при которой образец имеет более высокое значение ϵ . Причем, в малой степени, когда СЭВА в исходном состоянии (без добавки наполнителя), и в большей степени в композиции с наполнителем. Особенно это заметно при сравнении величин (ϵ), у композиций с содержанием ДМ 50 масс. % и, особенно, МКЦ на основе СЭВА с 15 масс. % ВА и 28 масс. % ВА (при ПТР = 5–6 г/10 мин) (Рисунок 35). В первом случае разрыв имеет хрупкий характер и происходит при малых деформациях ($\epsilon = 5\text{--}8\%$). Во втором случае, с 28 масс. % ВА, наблюдается иная картина, сохраняется высокоэластическая составляющая. Особенно это проявляется в композициях с целлюлозой. При 50 масс. % ее содержания в сополимере, разрывная деформация превышает 200%. Очевидно, что наблюдаемая разница обусловлена двукратным увеличением содержания ВА звеньев в макроцепи СЭВА – от 5,4 до 11,2 мольных %.

В работе [151] показана нелинейная зависимость образования блочных структур, винилацетатных звеньев, с ростом их содержания в цепи. Заметное увеличение формирования таких структур находится в диапазоне между 16 масс. % и 22 масс. % содержания ВА. Данное увеличение проявляется и в свойствах смешанных композиций различных СЭВА с 10 масс. % термопластичного крахмала. Водопоглощение образцов с содержанием ВА 6, 12 и 16 масс. %, составляет около 10 масс.%. А при содержании ВА 22 масс. % и выше водопоглощение повышается в два раза.

Вышеизложенное указывает на то, что, начиная приблизительно с 20 масс. % содержания ВА (8 мольных %), формируется аморфная фаза с достаточным количеством одиночных и блочных участков ВА для проявления высокоэластических свойств.

3.1.4. Оценка термостабильности высоконаполненных композиций

При использовании суперконцентратов для производства тех или иных изделий расплавными методами огромное значение имеет термостойкость и стабильность к термоокислительной деградации полимера и наполнителя. Компоненты суперконцентрата подвергаются термическому воздействию дважды: в процессе изготовления и при производстве готового изделия. В этой части работы мы исследовали термостабильность двойных композиций СЭВА-МКЦ и СЭВА-ДМ в динамических и изотермических режимах. В этих условиях мы сможем определить не только период термостабильности индивидуальных компонентов, но и влияние на эту характеристику возможного межмолекулярного взаимодействия полимерной матрицы и дисперсного наполнителя.

А. Метод термогравиметрического анализа

Результаты термогравиметрического анализа указали на то, что биокомпози́ты с ДМ более стабильны при нагреве, чем биокомпози́ты с МКЦ. На Рисунке 34 представлены кривые ТГ (сплошные линии) и их дифференциалы (пунктирные линии) для композиций на основе СЭВА марки 19150. Аналогичный характер кривых наблюдался и для остальных марок СЭВА. Несмотря на то, что композиция с ДМ начинала терять массу раньше, чем композиция с МКЦ, это снижение незначительное. Однако область максимальной потери массы (пик дифференциала) у биокомпози́та с ДМ относительно биокомпози́та с МКЦ сдвинута на 16 градусов (с 358 до 374 °С) в область более высокой температуры. Помимо этого, интенсивность пика биокомпози́та с ДМ существенно ниже, чем у биокомпози́та с МКЦ.

Анализируя более детально биокомпози́т 19150 + МКЦ, очевидно, что на первой ступени с пиком при 358 °С разрушается главным образом наполнитель (пик

для чистой МКЦ также в точке 358 °С). Падение массы при нагреве до 400 °С составляет 43% при содержании МКЦ 50%. Таким образом, при 400 °С почти вся МКЦ разрушена. А биокомпозит 19150-ДМ при 400 °С потерял 35% массы, что говорит о том, что еще 15% наполнителя осталось в нем. То есть, биокомпозиты с ДМ хоть и начинают терять массу раньше, чем биокомпозиты с МКЦ, но при более высокой температуре они гораздо лучше сопротивляются термической деструкции.

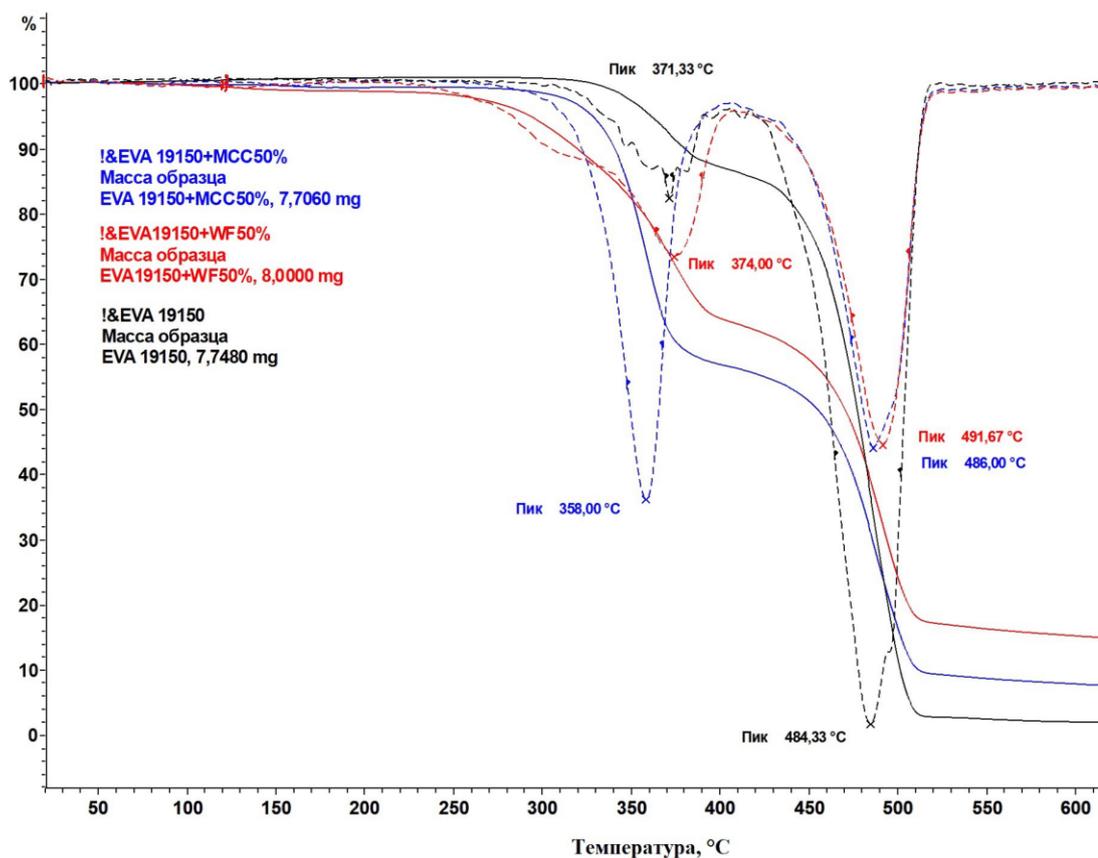


Рисунок 34 – Термогравиметрические кривые биокомпозитов с МКЦ и ДМ на основе СЭВА 19150

В Таблице 13 приведены значения температур термической деструкции биокомпозитов, полученных на полимерных матрицах с различным содержанием винилацетата. Для сравнения приведены значения чистых наполнителей и чистых полимерных матриц. Биокомпозиты с ДМ показали более высокую термическую стабильность, чем биокомпозиты с МКЦ на всех трех полимерных матрицах. Все биокомпозиты с МКЦ имеют пик в области деструкции МКЦ (~358 °С), а пики био-

композитов с ДМ определяются деструкцией матриц, лежа чуть правее. Таким образом, можно предположить, что ДМ оказывает эффект термической стабилизации на полимерные матрицы.

Таблица 13 – Температуры начала, пика и окончания термической деструкции, определенной с помощью ТГА

Состав	Тнач, °С	Тпик, °С	Токонч, °С
ДМ	253,4	354,3	756,3
МКЦ	311,3	358,0	374,3
СЭВА 15006	330,2	373,7/480,7	516,6
СЭВА 15006 + 50% ДМ	266,0	373,3/492,0	514,5
СЭВА 15006 + 50% МКЦ	317,1	359,0/489,3	512,5
СЭВА 19150	312,5	371,6/484,3	513,0
СЭВА 19150 + 50% ДМ	260,9	374,0/491,7	514,8
СЭВА 19150 + 50% МКЦ	306,2	358,0/486,0	514,2
СЭВА 28005	329,0	367,0/486,7	512,5
СЭВА 28005 + 50% ДМ	258,5	371,3/488,0	835,0
СЭВА 28005 + 50% МКЦ	307,6	356,3/489,7	514,0

Для более детального изучения и подтверждения обнаруженного методом ТГА эффекта термической стабилизации полимерной матрицы, были проведены дополнительные исследования.

Б. Метод определения температуры окислительной индукции (ТОИ)

На Рисунке 35 представлены кинетические зависимости температуры окислительной индукции композиций СЭВА-МКЦ: 100–0, 50–50 и 0–100 масс. % при использовании СЭВА с различным содержанием ВА-звеньев.

Как видно на Рисунке 35, МКЦ имеет значительно больший период термостабильности относительно СЭВА. Сравнивая кинетические кривые, можно отметить, что начало термоокисления для СЭВА и композита СЭВА-МКЦ практически совпадают. Данный результат свидетельствует о слабом взаимодействии полимера и напол-

нителя. Поэтому более термостабильная МКЦ (275 °С) не оказывает стабилизирующего действия на СЭВА в композициях. Это подтверждают данные по исследованию молекулярной структуры СЭВА-МКЦ методом ИК- Фурье спектроскопии.

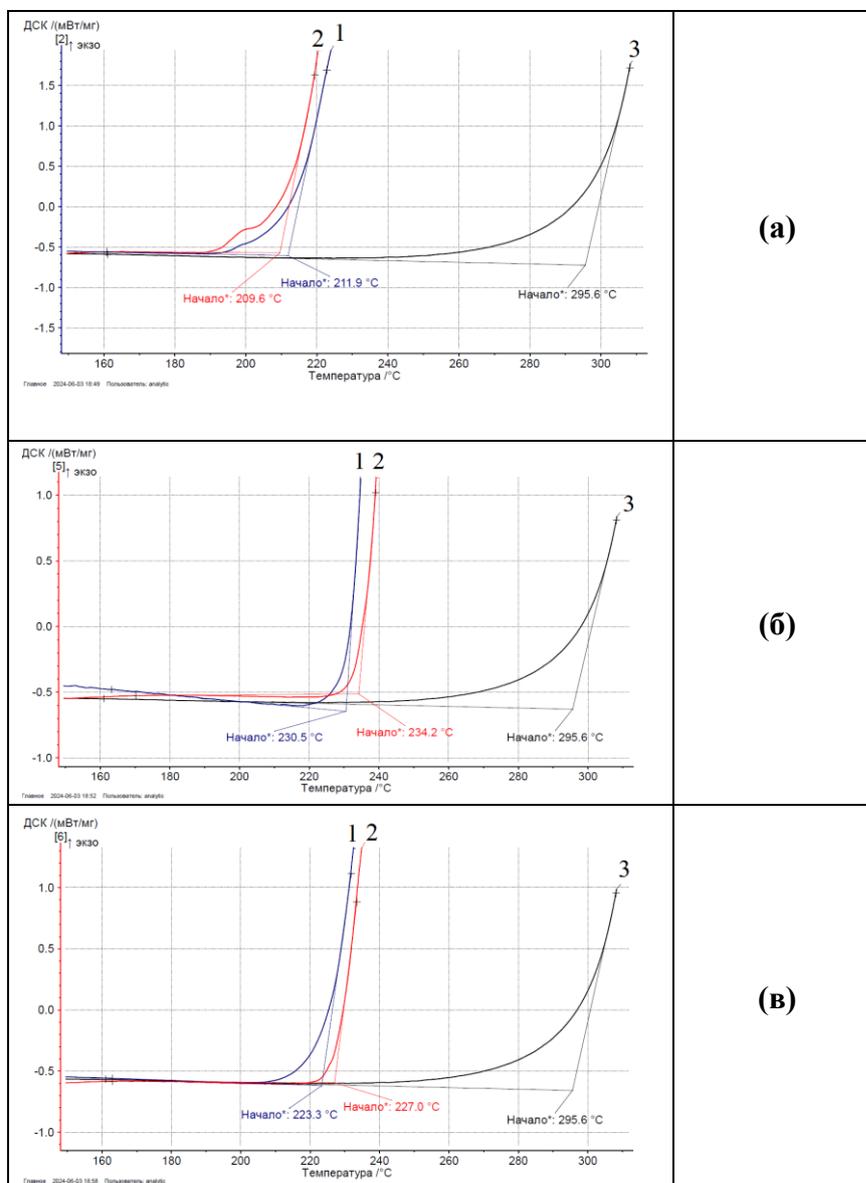


Рисунок 35 – ТОИ высоконаполненных композиций с МКЦ. Кривые: **1** – чистый СЭВА, **2** – смесевая композиция СЭВА + 50 масс. % МКЦ, **3** – чистая МКЦ; **(а)** – СЭВА с 15 масс. % ВА; **(б)** – СЭВА с 19 масс. % ВА, **(в)** – СЭВА с 28 масс. % ВА

Как видно из Рисунков 36–38, спектр композита СЭВА-МКЦ практически аналогичен исходному полимеру. Поэтому можно определенно сделать вывод о том, что МКЦ в матрице СЭВА является инертным наполнителем. Однако следует отметить, что начало окисления СЭВА сдвигается в область более высоких темпе-

ратур с увеличением концентрации ВА звеньев: с содержанием 15% ВА температура начала окисления около 200 °С, а с ростом ВА более 19% окисление начинается свыше 220 °С.

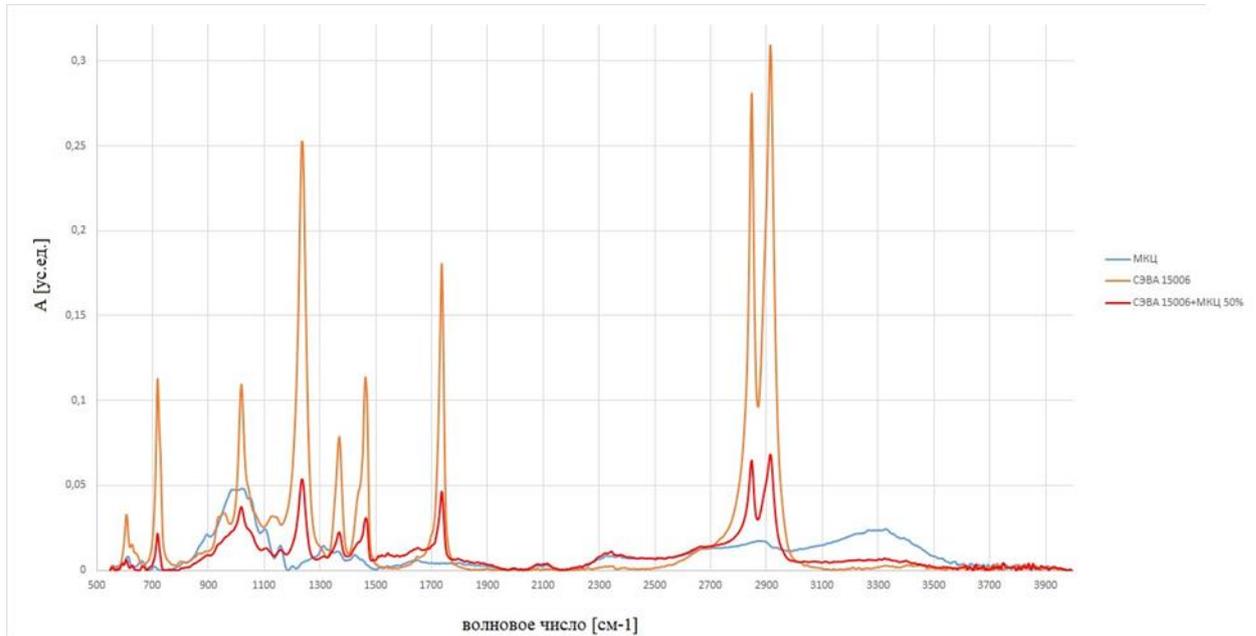


Рисунок 36 – ИК-спектры высоконаполненной композиции на основе СЭВА с содержанием ВА 15% (ПТР 6 г/10 мин), наполненного МКЦ 50 масс. %, а также исходных компонентов

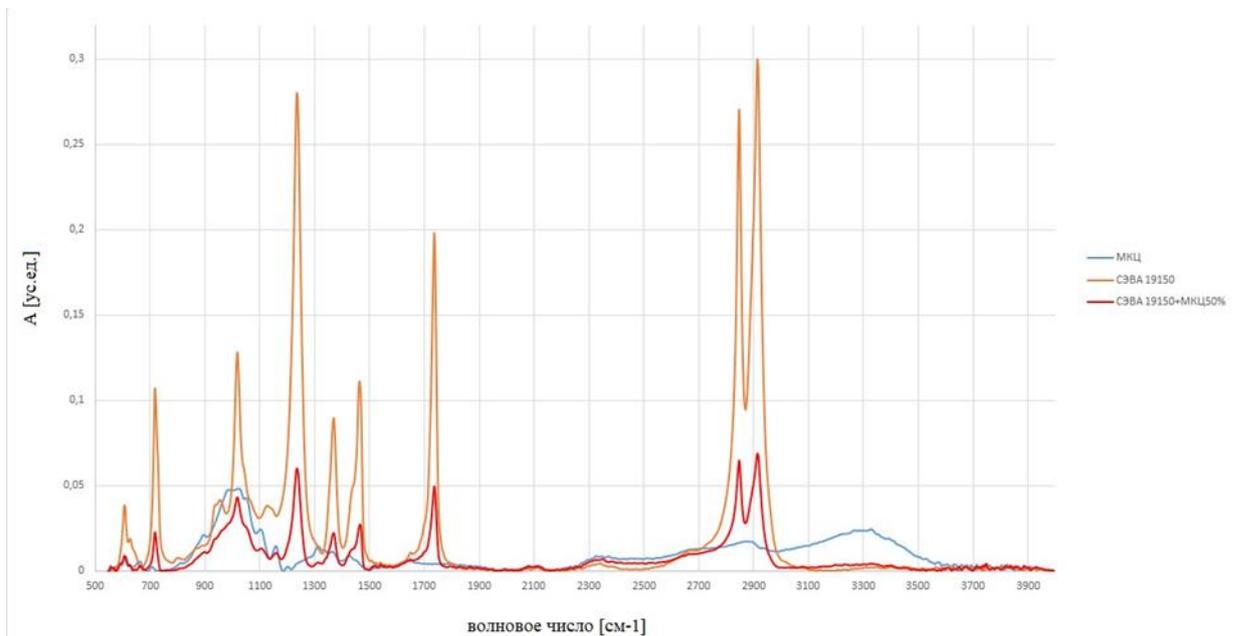


Рисунок 37 – ИК-спектры высоконаполненной композиции на основе СЭВА с содержанием ВА 19% (ПТР 150 г/10 мин), наполненного МКЦ 50 масс. %, а также исходных компонентов

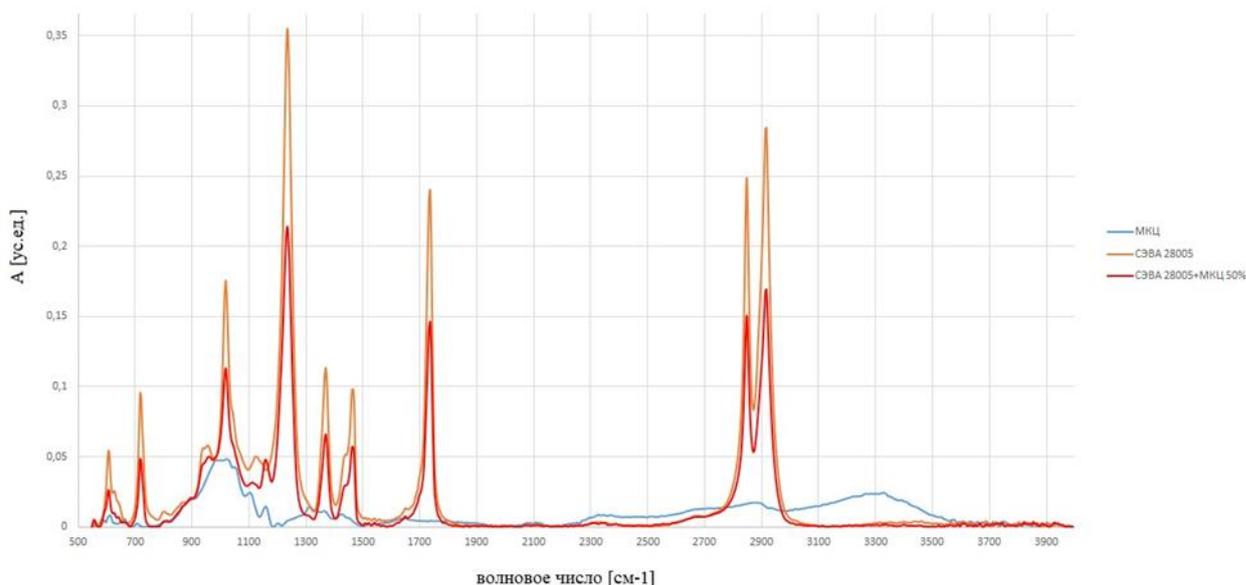


Рисунок 38 – ИК-спектры высоконаполненной композиции на основе СЭВА с содержанием ВА 28% (ПТР 5 г/10 мин), наполненного МКЦ 50 масс. %, а также исходных компонентов.

При влиянии количества ВА в СЭВА на стойкость к окислению рассматриваются два фактора. Первый указывает на то, что при увеличении содержания ВА, количество полярных групп в макромолекуле растет и следовательно, увеличивается и стойкость к воздействию кислорода, за счет того, что в полимере уже содержится окисленный углерод. Вторым фактором — это степень кристалличности, с увеличением количества ВА она снижается т.к. объемные винилацетатные звенья препятствуют формированию ламелей (плотно упакованных макромолекул полиэтилена) и за счет этого стойкость к окислению становится заметно ниже.

Иную картину мы наблюдаем в композициях СЭВА с ДМ. На Рисунке 39 представлены зависимости температуры окислительной индукции композиций СЭВА-ДМ: 100–0, 50–50 и 0–100 масс. %. при использовании СЭВА с различным содержанием ВА-звеньев. Из рисунка 39 видно, что ДМ начинает окисляться при достаточно низких температурах, практически в области предела термостабильности СЭВА. Это можно объяснить влиянием связанной воды в структуре древесной муки. При температурах свыше 130–150 °С связанная водородными связями вода высвобождается из межмолекулярной структуры целлюлозы, что приводит к активации макромолекулярных цепей. Благодаря этому целлюлозные макромолекулы

способны к взаимодействию с кислородом при более низких температурах, относительно обезвоженной МКЦ.

Композит СЭВА-ДМ начинает окисляться значительно позже отдельных компонентов смеси. По температуре начала термоокисления он значительно превышает СЭВА и ДМ. Его термостабильность приближается к чистой МКЦ.

Данный эффект можно объяснить удалением из структуры ДМ большей части связанной воды на стадии горячего вальцевания (130–150 °С) при приготовлении композита. Одновременно в матрицу СЭВА из ДМ при температурах свыше 200 °С могут переходить низкомолекулярные вещества, которые способны увеличивать стабильность СЭВА к окислению. Такими веществами являются, прежде всего, лигнин и фурфурол, имеющие в своей структуре молекулярные циклы.

Из Рисунка 39, видно, что угол наклона кривых смесевых композиций (СЭВА + ДМ) меньше, чем у чистой древесной муки. Если посчитать тангенс угла наклона кривых термоокисления, который характеризует скорость окисления, чистой древесной муки и смесевых композиций на основе ДМ и СЭВА, с различным содержанием ВА, то мы увидим, что у композитов скорость окисления меньше в три раза, чем у ДМ (см. Таблицу 14).

Таблица 14 – Зависимость тангенса угла наклона кривых термоокисления

Композиция	tg угла наклона в интервале 220–240 °С
Чистая ДМ	0,029±0,001
ДМ 50% + СЭВА с ВА 15 масс. %	0,010±0,001
ДМ 50% + СЭВА с ВА 19 масс. %	0,009±0,001
ДМ 50% + СЭВА с ВА 28 масс. %	0,008±0,001

Таким образом, можно сделать вывод о значительном вкладе дегидратации и десорбции антиоксидантов из аморфных областей ДМ, на процессы термоокислительной деструкции композитов СЭВА-ДМ.

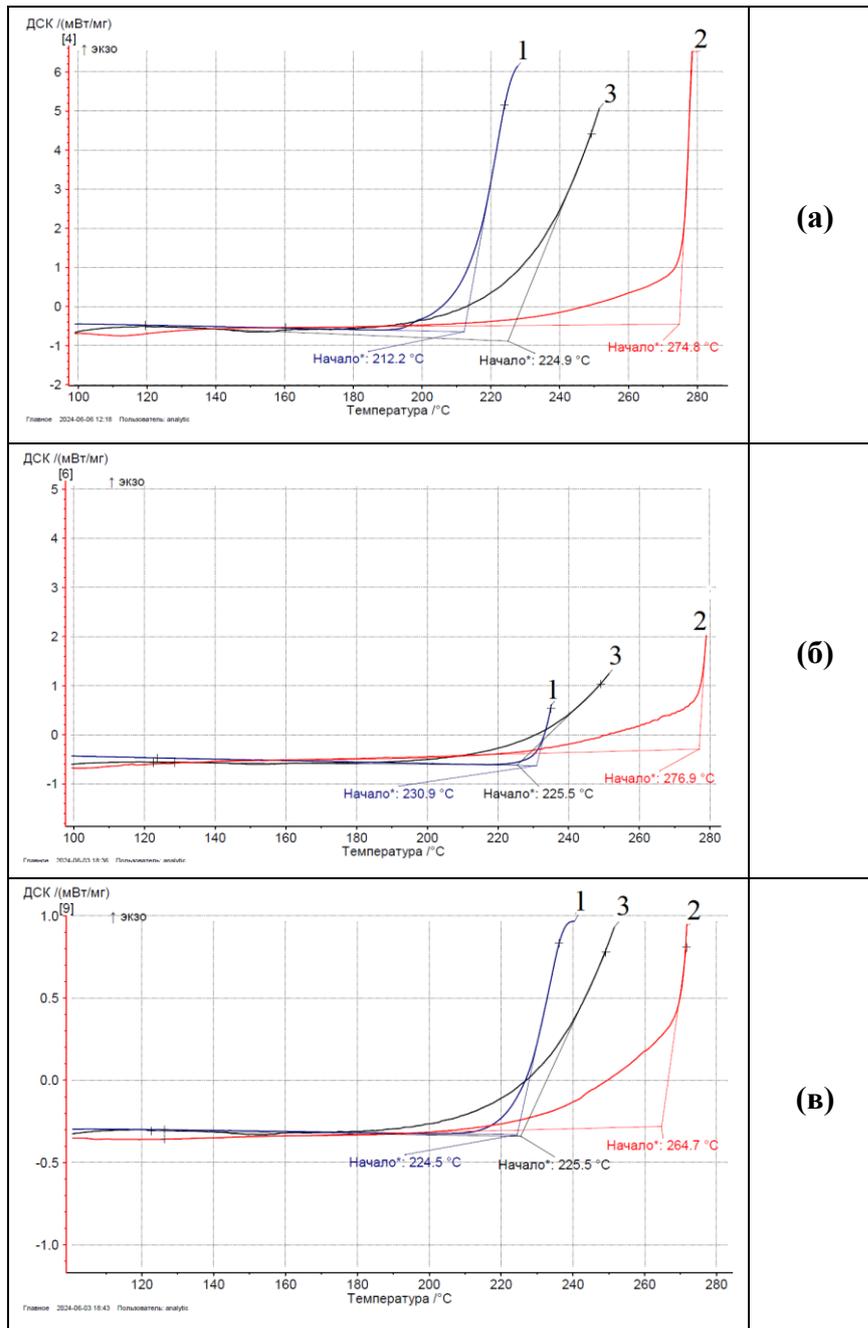


Рисунок 39 – ТОИ высоконаполненных композиций с ДМ. Кривые: **1** – чистый СЭВА, **2** – смесевая композиция СЭВА + 50 масс. % ДМ, **3** – чистая ДМ: (а) – СЭВА с 15 масс. % ВА; (б) – СЭВА с 19 масс. % ВА; (в) – СЭВА с 28 масс. % ВА

Причем если построить зависимость тангенса угла наклона кривых у смесевых композиций, в зависимости от содержания винилацетата в СЭВА, то получится линейная зависимость (см. Рисунок 40).

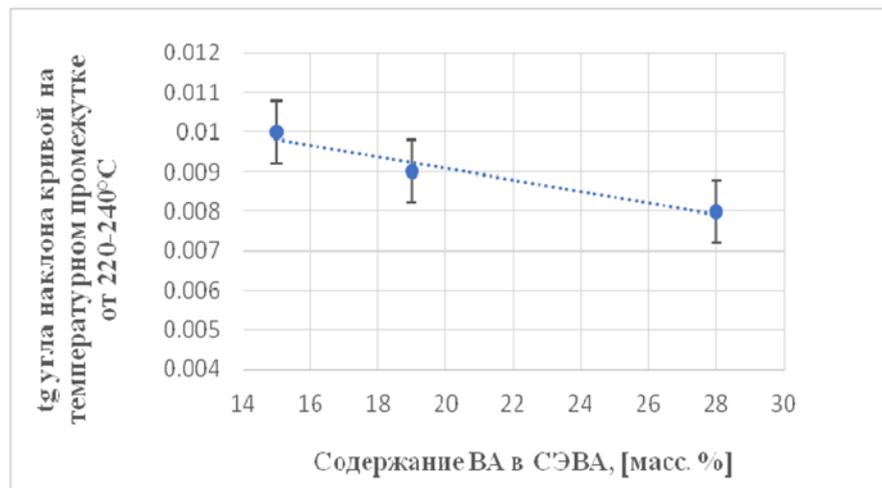


Рисунок 40 – Зависимость тангенса угла наклона кривых термоокисления смешанных композиций СЭВА+ ДМ от содержания ВА в исходном СЭВА

То есть с увеличением количества ВА в структуре СЭВА скорость окисления несколько снижается. Это можно объяснить тем, что с ростом ВА химическое средство СЭВА к антиоксидантам, содержащимся в ДМ, увеличивается. Это приводит к лучшей растворимости последних в полимерной матрице, что и приводит к замедлению процессов окисления.

Выход антиоксидантов был нами подтвержден исследованием структуры композитов методом ИК-Фурье спектроскопии. На Рисунках 41–43 представлены спектры СЭВА-ДМ.

По результатам измерения было установлено, что в отличие от композиций с МКЦ, на ИК-спектрах композиций с ДМ, образуется пик у смешанной композиции в области 1600–1650 см⁻¹. И он увеличивается с ростом ВА в исходном СЭВА.

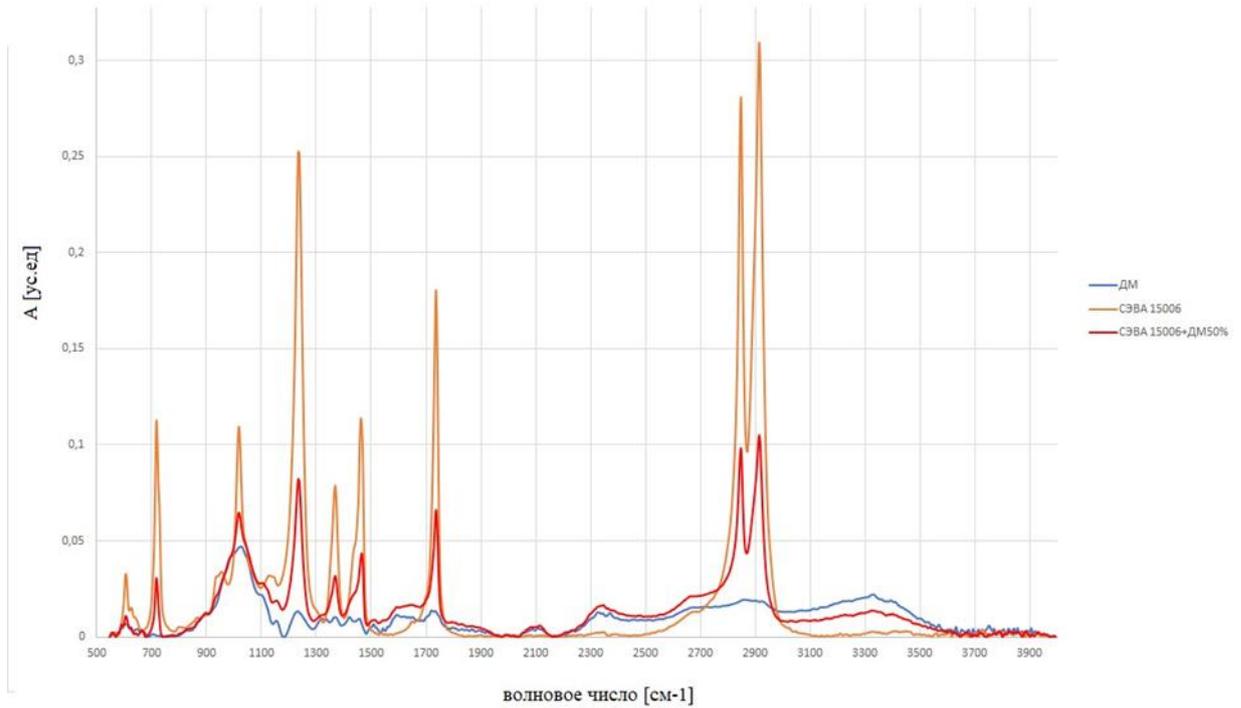


Рисунок 41 – ИК-спектры высоконаполненной композиции на основе СЭВА с содержанием ВА 15% (ПТР 6 г/10 мин), наполненного ДМ 50 масс. %, а также исходных компонентов.

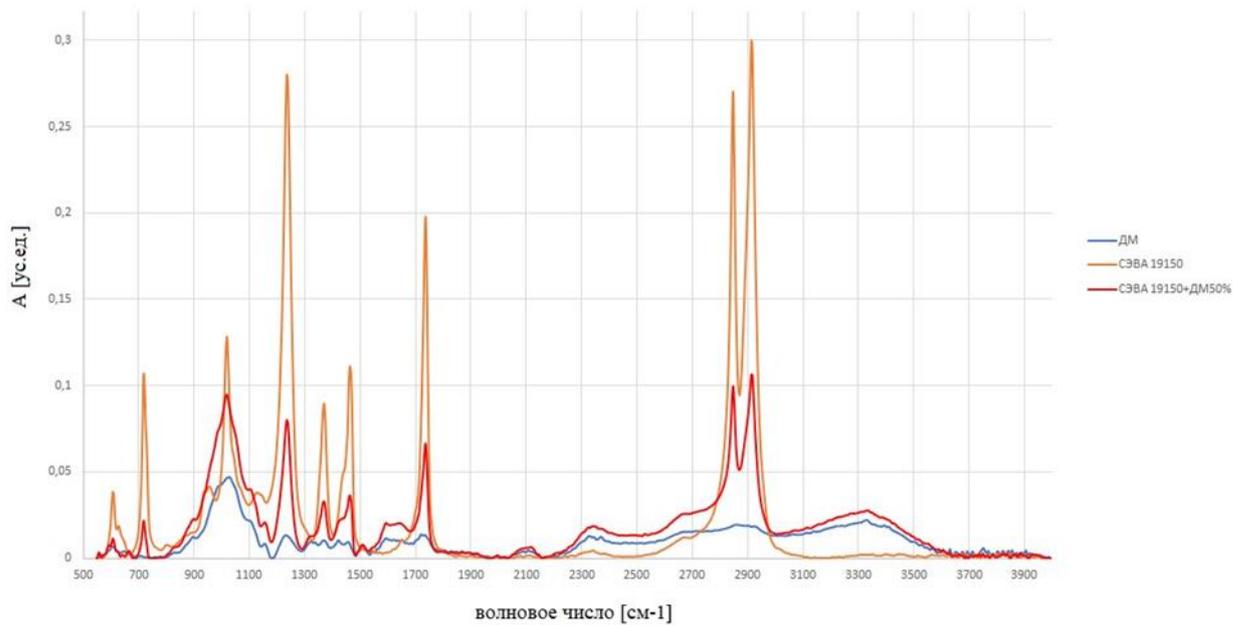


Рисунок 42 – ИК-спектры высоконаполненной композиции на основе СЭВА с содержанием ВА 19% (ПТР 150 г/10 мин), наполненного ДМ 50 масс. %, а также исходных компонентов.

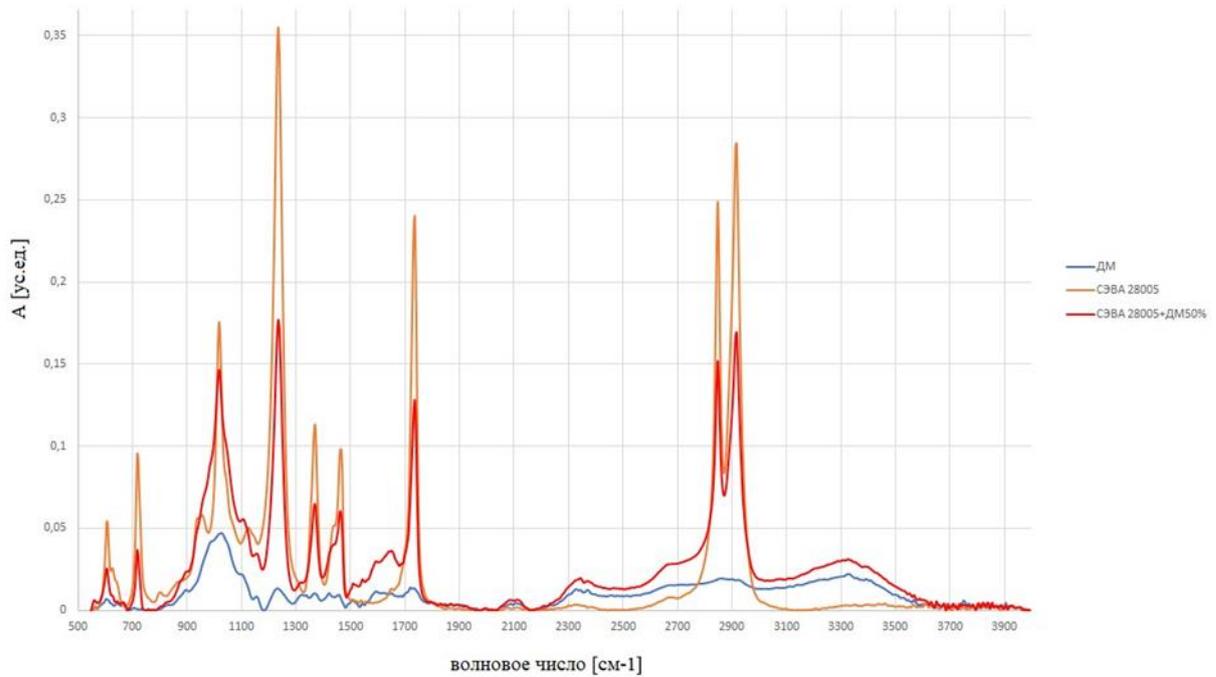


Рисунок 43 – ИК-спектры высоконаполненной композиции на основе СЭВА с содержанием ВА 28% (ПТР 5 г/10 мин), наполненного ДМ 50 масс. %, а также исходных компонентов.

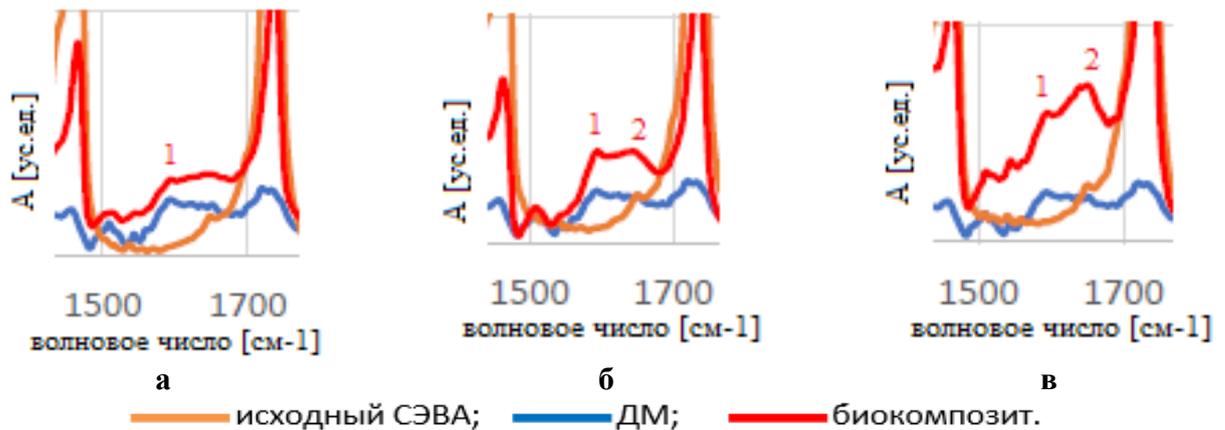


Рисунок 44 – Изменение пика в ИК-спектрах смешесых композиций на основе СЭВА с ДМ, с увеличением ВА в исходном СЭВА: (а) – ВА 15 масс. %, (б) – ВА 19 масс. %, (в) – ВА 28 масс. %.

При более детальном рассмотрении спектров (Рисунок 44) видно, что данный пик имеет два максимума. Один из которых под номером (1) 1590 см^{-1} , дублируем пик древесной муки, а второй (2) 1650 см^{-1} , небольшой пик спектра СЭВА. Этому есть довольно простое объяснение: 1590 — это ароматические соединения, фенолы из лигнина древесной муки. 1650 — это пик окисленных фенолов (бензофенонов) и одновременно пик двойной связи, остающейся в винилацетате. С увеличением числа винилацетатных групп низкомолекулярные вещества, десорбированные из

целлюлозы, лучше распределяются в объеме и поверхностных слоях композита (рост пика бензольных колец на 1590), где и протекают окислительные реакции фенолов (рост пика карбонильной группы на 1650).

Следует также отметить, что каких-либо новых спектральных пиков у смешанных композиций СЭВА + природный наполнитель, не обнаружено. Что свидетельствует о том, что винилацетатные группы в СЭВА не образуют химических связей с природным наполнителем.

В. Метод определения периода индукции окисления (ПИО)

В работе была проведена оценка термостабильности высоконаполненных композитов методом (ПИО). Данным методом было проведено повторное исследование образцов с ДМ. Из анализа термограмм видно, что образцы чистого СЭВА начинают в изотермических условиях окисляться раньше, чем смешанная композиция с древесной мукой (Рисунок 45). Причем сам наполнитель (ДМ), не подвергается окислению при данных условиях эксперимента. На Рисунке 45 заметно, что композиты на основе СЭВА с меньшим содержанием ВА (15%) имеют меньший период термостабильности (около 46 мин). В то время как для композитов СЭВА с 19–28% ВА этот показатель увеличивается до 66-73 минут.

Данное увеличение термостабильности композитов, как было указано выше, можно связать с лучшей диффузией и растворимостью природных антиоксидантов в СЭВА с большим содержанием ВА.

В случае композитов СЭВА-МКЦ (Рисунок 46), мы не наблюдали роста периода термостабильности. Что подтверждает сделанный нами ранее вывод об отсутствии сильного межмолекулярного взаимодействия между МКЦ и СЭВА.

При исследовании смесей, основанных на СЭВА с содержанием ВА 15 и 19 масс %, были получены аналогичные данные.

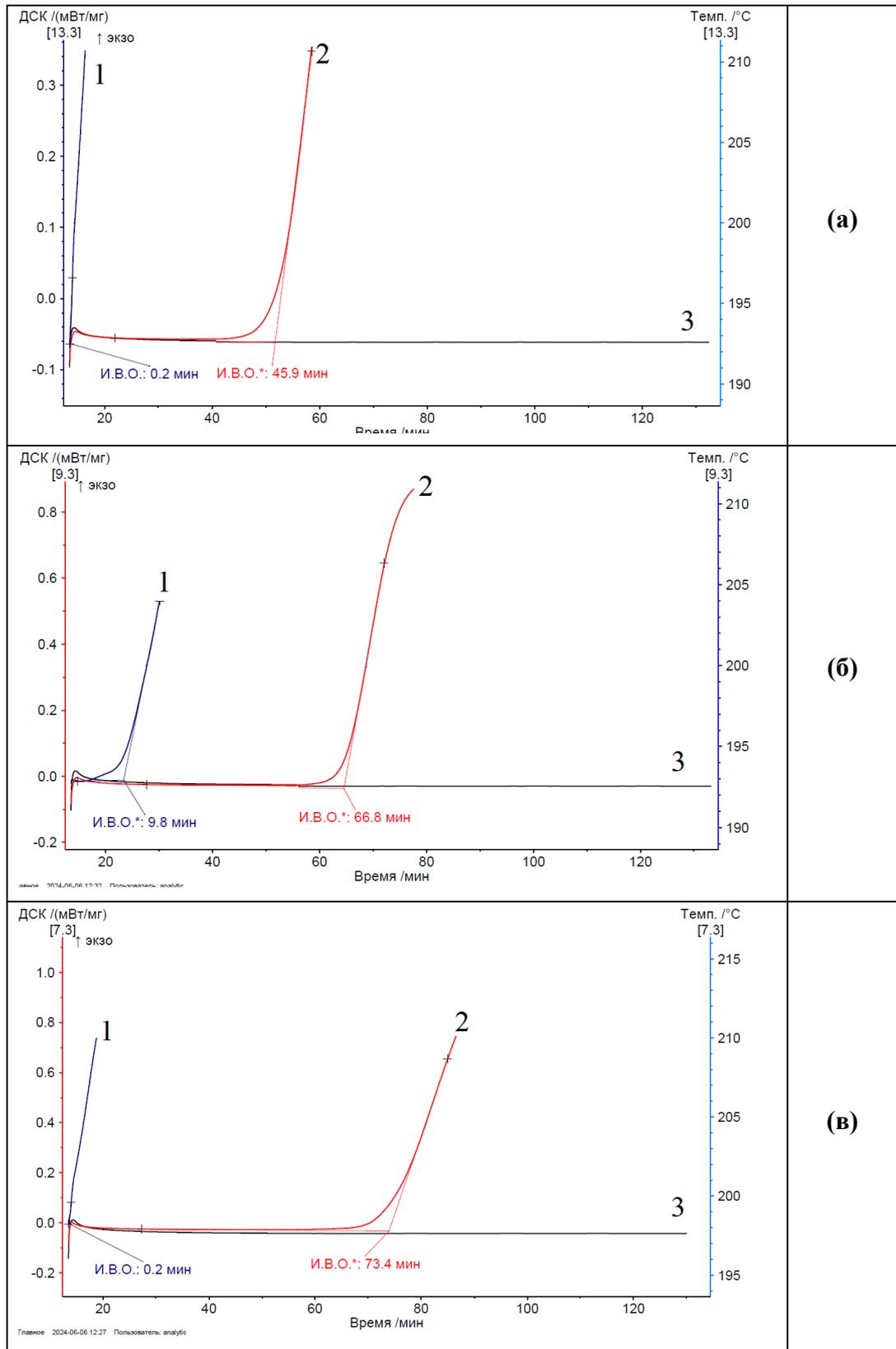


Рисунок 45 – ПИО высоконаполненных композиций с ДМ при температуре 200 °С. Кривые: **1** – чистый СЭВА, **2** – смешевая композиция СЭВА + 50 масс. % ДМ, **3** – чистая ДМ: **(а)** – СЭВА с 15 масс. % ВА; **(б)** – СЭВА с 19 масс. % ВА; **(в)** – СЭВА с 28 масс. % ВА (ПТР 5 г/10 мин)

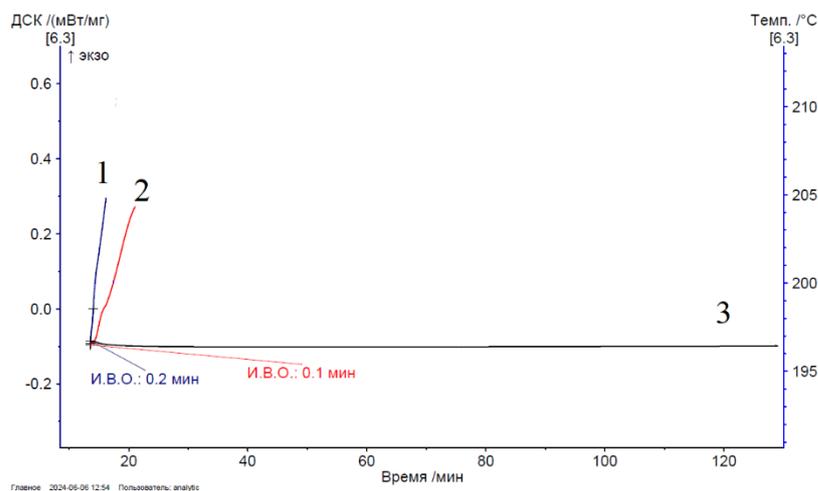


Рисунок 46 – ПИО высоконаполненной композиции с МКЦ на основе СЭВА с содержанием ВА 28 масс. % и ПТР 5 г/10 мин: 1 – чистый СЭВА, 2 – смесевая композиция СЭВА + 50 масс. % МКЦ, 3 – чистая МКЦ

Следовательно, при наполнении СЭВА микрокристаллической целлюлозой, сополимер не стабилизируется, а при наполнении древесной мукой, происходит термоокислительная стабилизация СЭВА.

Данный эффект стабилизации известен из литературы, в статье [Krishnan A. Iyer](#) и коллег [157], В данной статье обнаружен эффект термостабилизации ПЭНП отходами аграрного производства, такими как, отходы виноградных выжимок, стружка и отходы куркумы, кофейная гуща и отходы апельсиновой корки. В статье говорится о том, что добавление всего 4 масс. % отходов виноградной выжимки, приводит к увеличению температуры термоокисления до 60°C, что соответствует введению примерно 1 масс. % термостабилизатора Irganox I1010. При этом повторная переработка таких композиций, приводит к усилению эффекта стабилизации. Вероятнее всего из древесной муки выделяются фенольные соединения, которые содержатся главным образом в лигнине, они являются природными антиоксидантами.

На основании полученных данных по изучению термостабильности композиций, для дальнейших исследований пленочных материалов на основе ПЭНП-СЭВА-ДМ был выбран СЭВА с содержанием ВА 28 масс. %.

3.1.5. Изучение водопоглощения высоконаполненных композиций

Водопоглощение биополимерных композитов является качественной характеристикой биоразложелания, т.к. вместе с водой в объем композиции проникают и микроорганизмы. Оценку водопоглощения высоконаполненных композиций на основе микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и древесной муки (ДМ) проводили согласно ГОСТ 4650-2014, при температуре 23 ± 2 °С. Всего, как и в случае исследования деформационно-прочностных характеристик, были исследованы 15 композиций с МКЦ и 15 композиций с ДМ. По результатам исследования были получены следующие данные (Рисунки 47, 48).

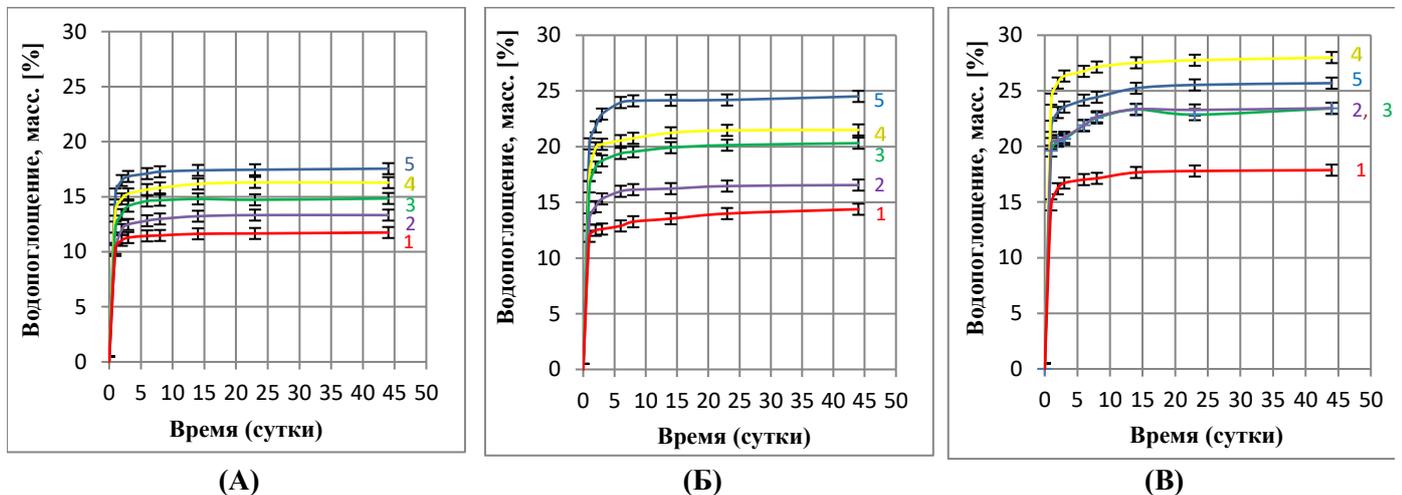


Рисунок 47 – Кинетические кривые водопоглощения высоконаполненных биокomпозитов с МКЦ, основанных на различных марках СЭВА, 1 – 15006; 2 – 19150; 3 – 28005; 4 – 28025; 5 – 28150. С наполнением МКЦ 50 масс. % (А); 60 масс. % (Б) и 70 масс. % (В)

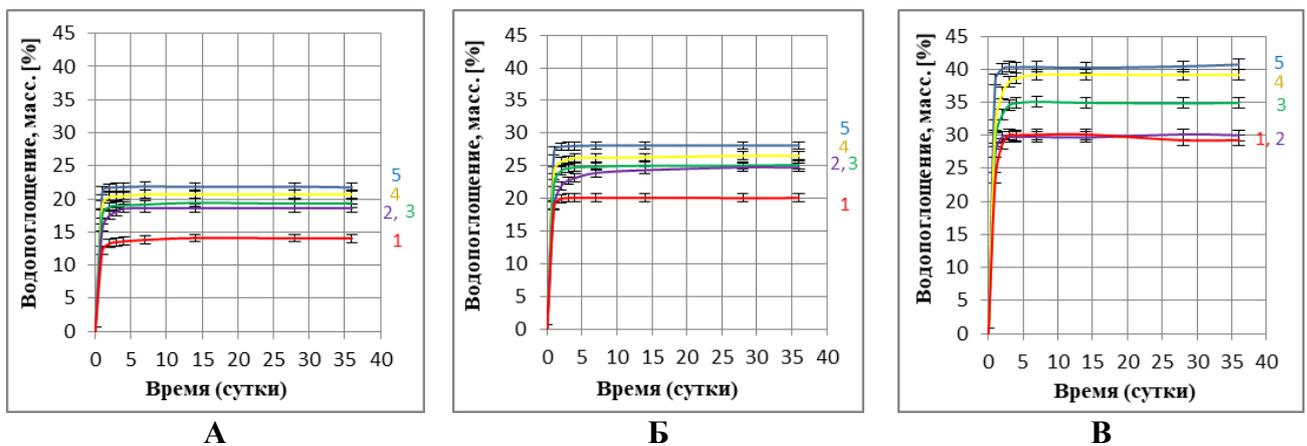


Рисунок 48 – Кинетические кривые водопоглощения высоконаполненных биокomпозитов с ДМ, основанных на различных марках СЭВА, 1 – 15006; 2 – 19150; 3 – 28005; 4 – 28025; 5 – 28150; с наполнением ДМ 50 масс. % (А); 60 масс. % (Б) и 70 масс. % (В)

Водопоглощение высоконаполненных композиций возрастает как по мере увеличения содержания наполнителя, так и по мере увеличения содержания ВА групп исходном сополимере. Это заметно при сравнении водопоглощения двух пар композиций с одинаковым ПТР (28150 и 19150; 28005 и 15006). Очевидно, полярная природа винилацетата позволяет биокомпозиту сорбировать большее количество влаги при большем его содержании. Также была обнаружена закономерность увеличения водопоглощения с увеличением ПТР исходного СЭВА, т.е. с уменьшением его вязкости. Сравнивая наполнители, было отмечено, что водопоглощение биокомпозитов с ДМ на 20–30% выше, чем у биокомпозитов с МКЦ. Это объясняется более пористой структурой частиц ДМ, и как следствие, водопоглощение ДМ выше, чем у МКЦ, как в чистом виде, так и в биокомпозитах. Влага проникает в микрополости внутри биокомпозита, поэтому наиболее дефектные композиции с 70% ДМ показали наивысший процент водопоглощения. Это указывает на потенциально высокую скорость биоразложения данных композиций в условиях окружающей среды, однако из-за низких механических свойств, их вряд ли удастся использовать для получения изделий [156].

Если посмотреть на начальные участки кривых водопоглощения высоконаполненных композиций, то можно заметить, что тангенс угла наклона данных кривых также увеличивается с увеличением содержания винилацетата и ПТР исходного сополимера (Рисунки 49, 50).

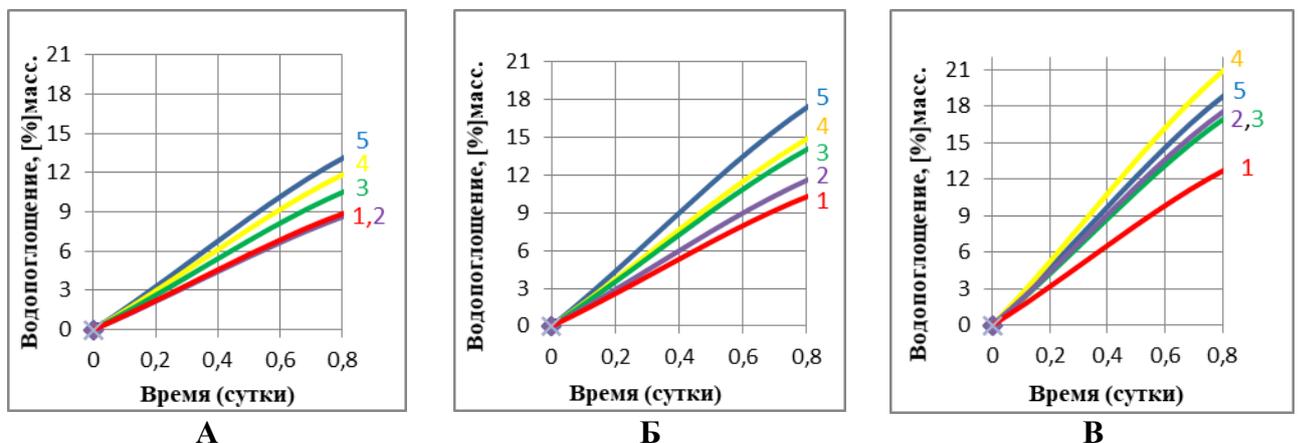


Рисунок 49 – Начальные участки кривых водопоглощения композиций с МКЦ основанных на различных марках СЭВА, 1 – 15006; 2 – 19150; 3 – 28005; 4 – 28025; 5 – 28150. С наполнением МКЦ 50 масс. % (А); 60 масс. % (Б) и 70 масс. % (В)

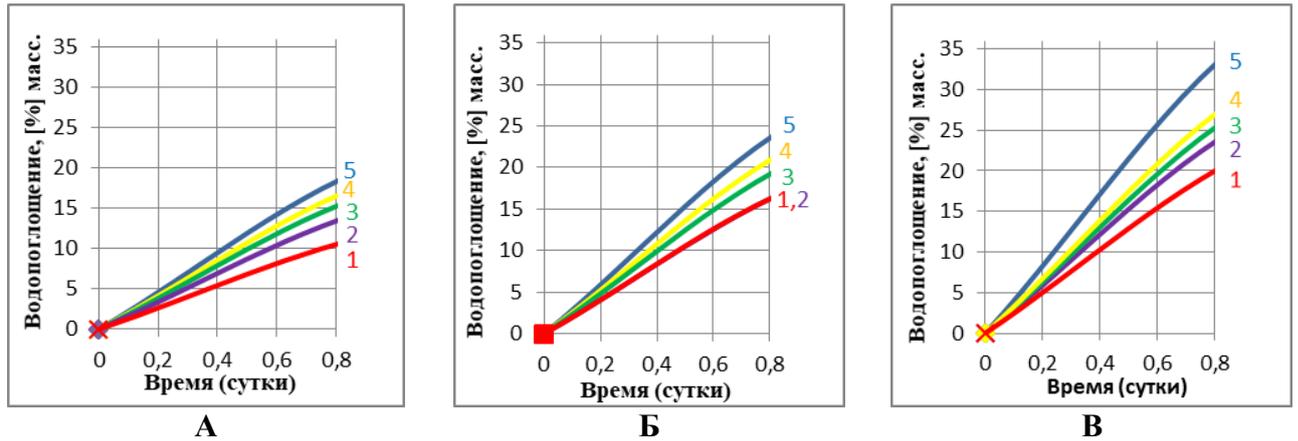


Рисунок 50 – Начальные участки кривых водопоглощения композиций с ДМ основанных на различных марках СЭВА, 1 – 15006; 2 – 19150; 3 – 28005; 4 – 28025; 5 – 28150. С наполнением ДМ 50 масс. % (А); 60 масс. % (Б) и 70 масс. % (В)

Рассчитав тангенс угла наклона кривых на начальном участке, мы получаем количественную характеристику скорости водопоглощения. Данные из Таблицы 15 свидетельствуют нам о том, что скорость водопоглощения высоконаполненных композиций увеличивается, с увеличением ПТР и увеличением количества ВА в исходном СЭВА, а данные водопоглощения на всем промежутке времени экспозиции свидетельствуют о том, что с увеличением вышеописанных параметров СЭВА возрастает и сорбционная емкость воды у высоконаполненных композиций. Таким образом и в стационарном, и в динамическом режиме мы подтверждаем положительный эффект влияния количества ВА и ПТР исходного СЭВА на водопоглощение высоконаполненных композиций на его основе с природными наполнителями.

Таблица 15 – Зависимость тангенса угла наклона кривых водопоглощения высоконаполненных композиций от ПТР и содержания ВА групп у исходного СЭВА

Содержание ВА групп в исходном СЭВА	ПТР исходного СЭВА	Наполнение целлюлозой [масс. %]			Наполнение древесной мукой, [масс. %]		
		50	60	70	50	60	70
28	150	20	23	25	23	30	45
28	25	15	20	30	22	28	40
28	5	14	19	22	22	27	39
19	150	10	15	23	21	25	35
15	6	9	14	20	20	23	27

3.1.6. Изучение реологии высоконаполненных композиций

Для оценки реологических свойств высоконаполненных композиций был использован прибор для определения показателя текучести расплава ИИРТ-5М (Россия). Определение показателя текучести расплава (ПТР) проводили согласно требованиям ГОСТ 11645-73. Результаты исследования приведены в Таблице 16.

Таблица 16 – Результаты измерения ПТР высоконаполненных композиций

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

Примечание – * – нагрузка = 2,16 кгс, T = 190 °C; ** – нагрузка = 10 кгс, T = 190 °C; погрешность измерения составляет не более 10%

По результатам исследования можно сделать вывод, что при добавлении микрокристаллической целлюлозы в СЭВА в количестве 50 масс. %, ПТР композиции падает приблизительно на порядок, а при добавлении того же количества древесной муки, приблизительно на два порядка. Разница в течении биокompозитов с разными наполнителями объясняется формой частиц наполнителей и более дефектной структурой, которая образуется в композициях с древесной мукой, как было изложено выше. Также из-за того, что частицы древесной муки имеют больший размер. Дальнейшее увеличение степени наполнения композиций природным наполнителем приводит к заметному снижению ПТР. При увеличении содержания наполнителя с 50 до 60 масс. %, в случае МКЦ, ПТР уменьшается в 3–4 раза, а в случае ДМ примерно на порядок. На примере смесей с целлюлозой, основанных на СЭВА, содержащем 28 % винилацетата и имеющих ПТР 25 и 150 г/10 мин видно, что увеличение содер-

жания наполнителя с 60 до 70 масс. % приводит к снижению ПТР в 30–50 раз. Отсутствие течения 70% композиций свидетельствует о невозможности получения готовых изделий из данных материалов традиционными методами. Поэтому при наполнении до 70 масс. %, биокomпозиты предлагается использовать только в качестве легко вводимой добавки к основному полимеру [156; 158].

3.2. Изучение свойств тройных композиций на основе сополимера этилена с винилацетатом, полиэтилена низкой плотности и природных наполнителей

3.2.1. Выбор технологии смешения

Исходя из анализа механических характеристик высоконаполненных композиций с природным наполнителем и их кинетики водопоглощения, был выбран сополимер этилена и винилацетата марки 28025, т.к. высоконаполненные композиции на основе данного сополимера обладают достаточными прочностными и деформационными показателями при растяжении, также композиции, основанные на данной марке СЭВА обладают весьма высоким водопоглощением. Сополимер данной марки был взят за основу для дальнейших исследований. На основе данного сополимера были получены тройные композиции (ПЭНП / СЭВА / природный наполнитель) для оценки возможности введения в матрицу наиболее распространённых полиолефинов и для изучения свойств СЭВА в качестве компатибилизатора между полярным природным полимерным наполнителем и неполярной полиолефиновой матрицей.

Для начала была отработана технология смешения тройных композиций. Для чего тройные композиции были получены двумя разными способами смешения:

1) на смесительных обогреваемых вальцах создавался суперконцентрат на основе СЭВА и природного наполнителя, затем его, также на смесительных вальцах, смешивали с полиэтиленом низкой плотности (ПЭНП), таким образом, чтобы содержание наполнителя в смеси стало 30% по массе. Таким образом, происходило как бы разбавление полиэтиленом высоконаполненной композиции СЭВА/природный наполнитель;

2) на смесительных обогреваемых вальцах смешивали все три компонента одновременно (ПЭНП, СЭВА и природный наполнитель).

Смешение как в первом, так и во втором случае проходило при одинаковых условиях и времени смешения. В результате были получены тройные композиции ПЭНП / СЭВА / природный наполнитель, из которых прессовали пленки толщиной 200–300 мкм. Полученные пленки, были исследованы методом оптической микроскопии, для того чтобы определить, на сколько различные технологии смешения, влияют на качество распределения природного наполнителя в полимерной матрице. Ниже представлены фотографии пленок, полученные на просвет, тройной композиции с природным наполнителем, матрицей в которой была бинарная смесь полимеров ПЭНП/СЭВА в соотношении 50:50.

Из Рисунков 51 и 52 видно, что композиции, полученные при помощи суперконцентрата, обладают лучшим распределением наполнителя и меньшим размером частиц в полимерной матрице. Таким образом, была выбрана технология создания тройных композиций ПЭ/СЭВА/природный наполнитель, при которой на начальном этапе создавался суперконцентрат на основе СЭВА и природного наполнителя.

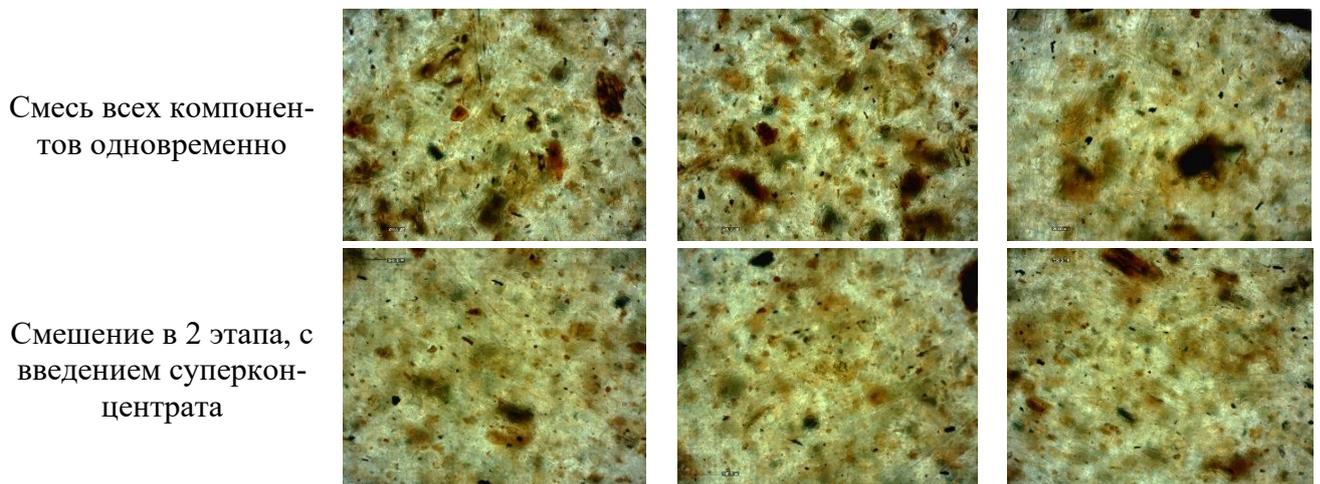


Рисунок 51 – Фото распределения наполнителя в композиции с древесной мукой

Смесь всех компонентов одновременно



Смешение в 2 этапа, с введением суперконцентра

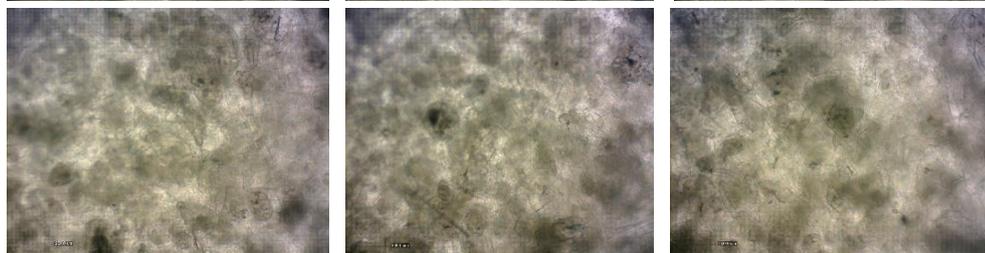


Рисунок 52 – Фото распределения наполнителя в композиции с микрокристаллической целлюлозой

3.2.2. Изучение прочностных и деформационных характеристик тройных и двойных композиций с полиэтиленом

При испытании тройных ПЭНП / СЭВА / природный наполнитель 30 масс. % и двойных композиций ПЭНП/СЭВА, были определены зависимости предела текучести, прочности при разрыве и относительного удлинения при растяжении, в зависимости от содержания сополимера в матрице композиции (Рисунки 53, 54).

Из полученных данных можно сделать вывод, что удлинение полимерной композиции при растяжении, с введением природного наполнителя, падает на порядок, (с 600% до 44% при наполнении МКЦ и до 9% при наполнении ДМ). При этом, прочность падает примерно в 2,5 раза. Но добавка СЭВА улучшает деформационные характеристики тройной композиции, наблюдается значительное увеличение относительного удлинения при растяжении для наполненных композиций, до 317% для МКЦ и до 120% для ДМ (при содержании СЭВА в матрице 50 масс. %).

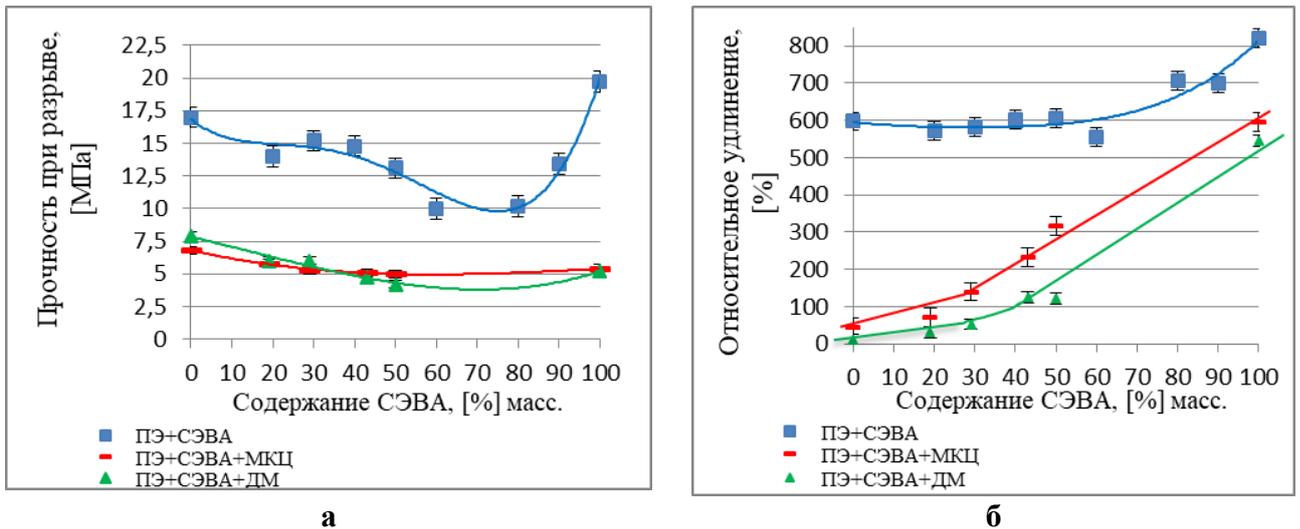


Рисунок 53 – Зависимость прочности при разрыве (а) и относительного удлинения при разрыве (б), от содержания добавки СЭВА в полимерной матрице (смеси с полиэтиленом) в тройных и двойных композициях

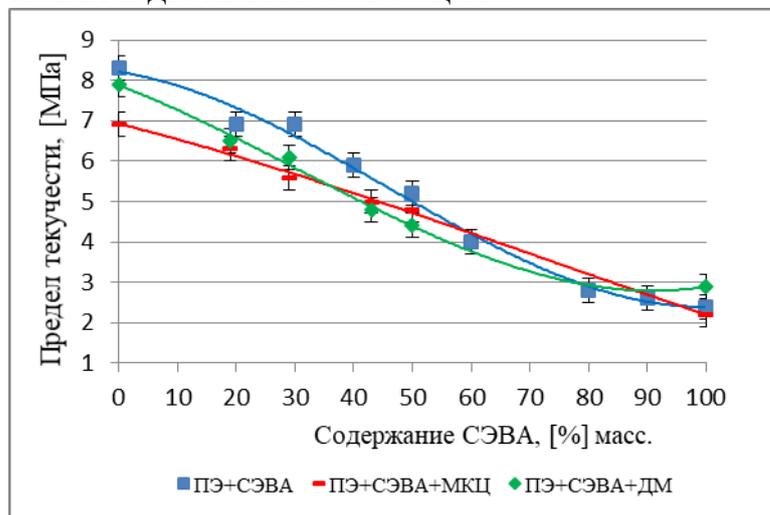


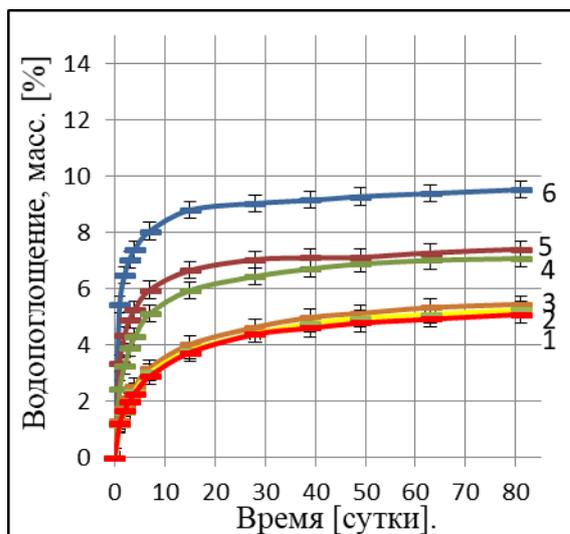
Рисунок 54 – Зависимость предела текучести при растяжении от содержания добавки СЭВА в полимерной матрице (смеси с полиэтиленом) в тройных и двойных композициях

До содержания СЭВА 50 масс. % в полимерной матрице, характер кривых прочности при разрыве от содержания добавки сополимера у тройных композиций, практически такой же, как и у двойных, падение прочности до 50 масс. % содержания СЭВА у ненаполненных смесей составило примерно 30%, у наполненных композиций падение произошло на те же 30%, от исходной прочности полиэтилена. А вот относительное удлинение при этом у двойных композиций (ПЭНП/СЭВА) до 50 масс. % содержания сополимера в матрице, практически не меняется, в то время как рост удлинения при данном содержании добавки СЭВА для композиций, содержащих наполнитель показал рост, в случае наполнения целлюлозой – 600%, в

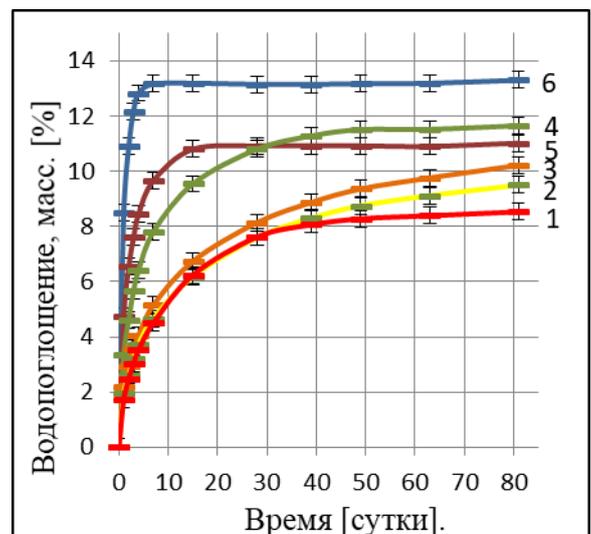
случае наполнения древесной мукой на 1200%. Это свидетельствует о том, что добавка СЭВА заметно улучшает деформационные свойства композиций с природными наполнителями. Можно заметить также, что в двойных композициях прочность при разрыве падает до содержания СЭВА 60 масс. %, а с 80 масс. % начинает увеличиваться (Рисунок 53а), при этом в интервале содержания СЭВА от 60 до 80 масс. % увеличивается и относительное удлинение двойных композиций. В данном диапазоне содержания СЭВА происходит инверсия фаз, СЭВА, который являлся фазой включения, образует продолженную фазу, а полиэтилен, наоборот, образует фазу включения. Из графика на Рисунке 54 видно, что добавка наполнителя слабо влияет на предел текучести, он остается практически такой же, как и для двойных композиций, при этом аддитивно уменьшаясь с увеличением содержания сополимера в смеси [159].

3.2.3. Изучение кинетики водопоглощения тройных и двойных композиций с полиэтиленом

Для предварительной оценки степени биоразложения тройных композиций было проведено исследование кинетики водопоглощения тройных композиций (с природным наполнителем). Ниже приведены графики зависимости водопоглощения от времени экспозиции образцов в воде для композиций с различным содержанием добавки сополимера в полимерной матрице (Рисунок 55).



а



б

Рисунок 55 – Зависимость водопоглощения от содержания добавки СЭВА в полимерной матрице (ПЭНП/СЭВА). **1** – чистый ПЭНП; **2** – СЭВА 20% масс. / ПЭНП 80% масс.; **3** – СЭВА 30% масс. / ПЭНП 70% масс.; **4** – СЭВА 40% масс. / ПЭНП 60% масс.; **5** – СЭВА 50% масс. / ПЭНП 50% масс.; **6** – чистый СЭВА; (**а**) – композиции с МКЦ, (**б**) – композиции с ДМ

Как видно из графиков, с увеличением содержания сополимера в композициях, водопоглощение увеличивается. Также можно заметить, что водопоглощение у композиций, наполненных древесной мукой выше, чем у композиций, наполненных микрокристаллической целлюлозой. Это связано с тем, что частицы древесной муки, как уже было показано ранее, имеют более пористую структуру, чем частицы микрокристаллической целлюлозы. Видно, что при содержании СЭВА в полимерной матрице до 30 масс. %, как в случае наполнения древесной мукой, так и микрокристаллической целлюлозой, водопоглощение всей композиции практически не меняется, а вот уже начиная с 40 масс. %, резко увеличивается. Вероятно, что здесь происходит изменение фазовой структуры полимерной матрицы, до 30 масс. % СЭВА является дисперсной фазой, а ПЭНП дисперсионной средой, но при 40 масс. % содержания СЭВА, каждый полимер образует свою продолженную фазу т.е. образуется взаимопроникающая структура «сетка в сетке».

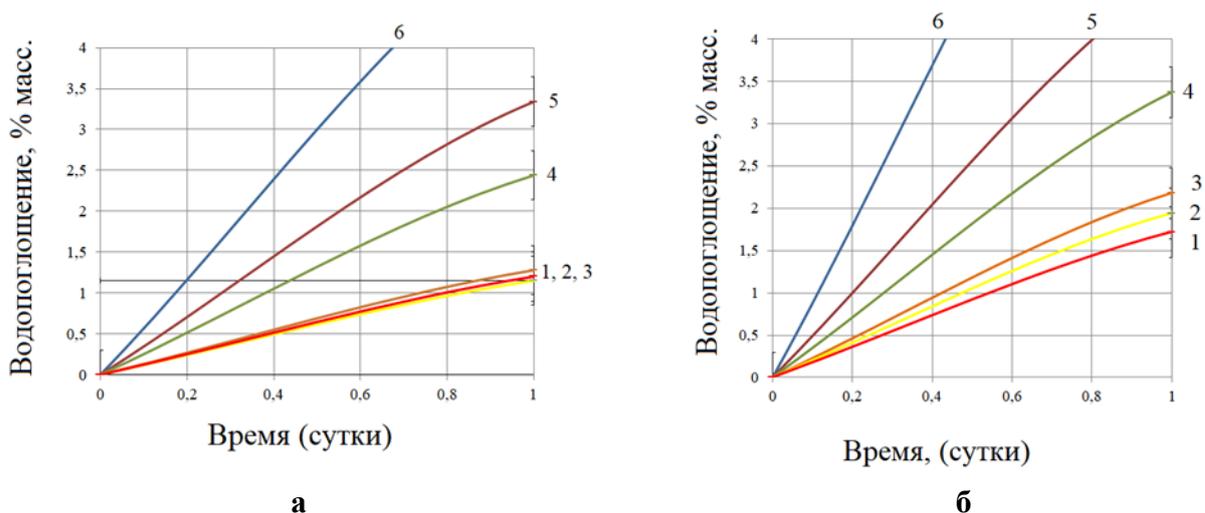


Рисунок 56 – Зависимость водопоглощения от содержания добавки СЭВА в полимерной матрице (ПЭНП/СЭВА) на начальном этапе (до 1 суток); **1** – чистый ПЭНП; **2** – СЭВА 20% масс. / ПЭНП 80% масс.; **3** – СЭВА 30% масс. / ПЭНП 70% масс.; **4** – СЭВА 40% масс. / ПЭНП 60% масс.; **5** – СЭВА 50% масс. / ПЭНП 50% масс.; **6** – чистый СЭВА; (**а**) – композиции с МКЦ, (**б**) – композиции с ДМ

Это предположение подтверждается также и данными, полученными при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Ниже приведен рисунок с фотографиями, полученными методом СЭМ, композиций ПЭ/СЭВА, с различным содержанием сополимера в смеси.

Из Рисунка 57 видно, что при содержании СЭВА в полиэтилене 20 масс. %, на фото видны небольшие эллипсовидные включения, это частицы СЭВА, включенные в матрицу полиэтилена, а уже при 40 масс. % содержания СЭВА в полиэтилене наблюдается заметное изменение фазовой структуры. В данном случае мы уже не наблюдаем круглых и эллипсовидных включений, а сополимер образует свою собственную продолженную фазу в полиэтилене. В диапазоне содержания СЭВА от 40 до 60 масс. % образуется взаимопроникающая структура 2-х полимеров, а уже при содержании СЭВА 80 масс. % мы видим включения, это дисперсная фаза полиэтилена в матрице СЭВА.

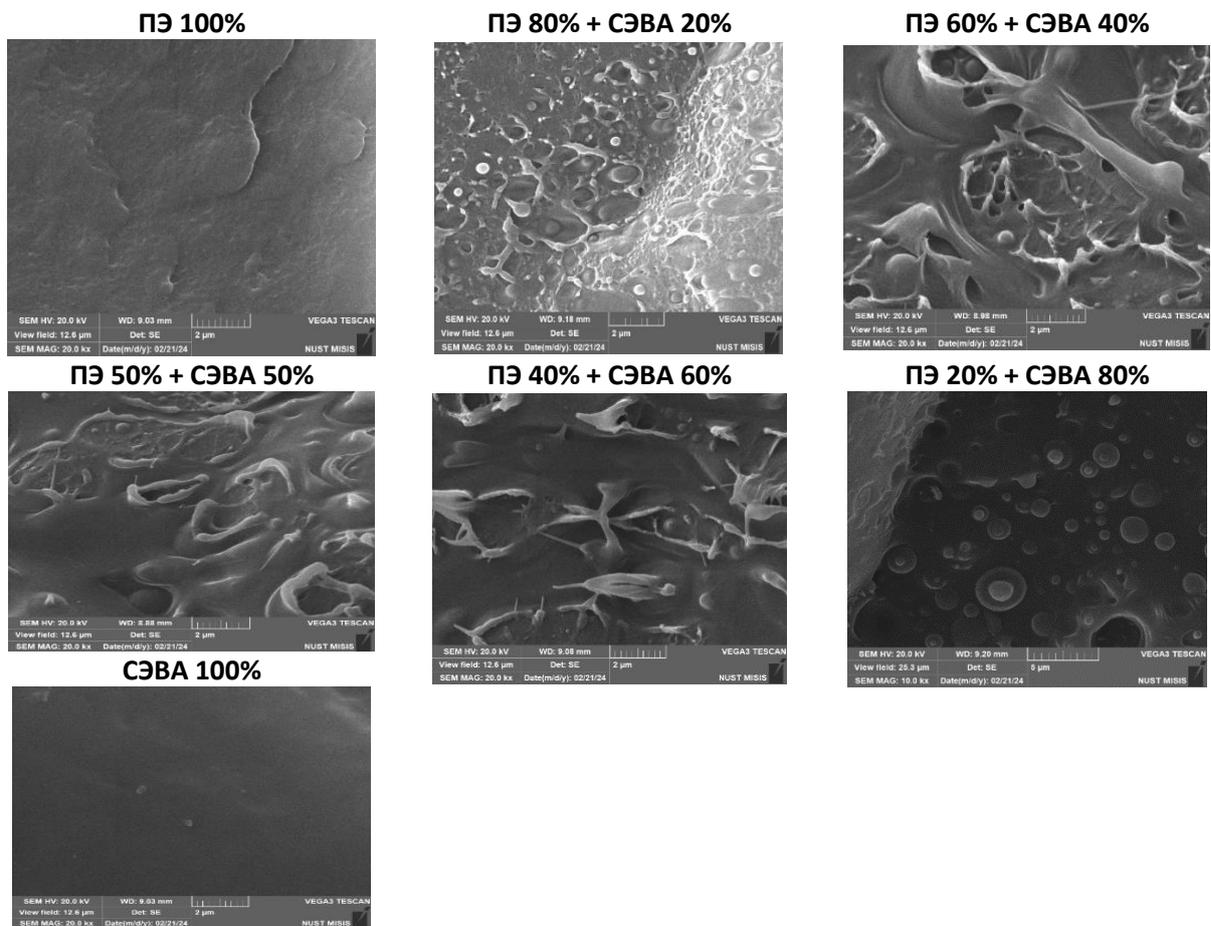


Рисунок 57 – Фото двойных композиций ПЭ/СЭВА с различным содержанием СЭВА в смеси

3.2.4. Изучение газопроницаемости кислорода, пленок двойных и тройных композиций

В данной работе было проведено исследование влияния добавки СЭВА в тройных и двойных композициях, на изменение газопроницаемости, диффузии и растворимости кислорода. В результате исследования определяли такие показатели, как коэффициент газопроницаемости $\left[\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{смHg}}\right]$, коэффициент диффузии $\left[\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}\right]$ и коэффициент растворимости $\left[\frac{\text{см}^3}{\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{смHg}}\right]$, при температуре 30°C. Ниже приведены данные величины, в зависимости от содержания добавки СЭВА в двойных композициях.

Таблица 17 – Коэффициенты газопроницаемости, диффузии и растворимости пленок двойных композиций в зависимости от содержания добавки СЭВА

Показатель	Содержание добавки СЭВА в смеси с ПЭ [масс. %]							
	0	20	30	40	50	60	80	100
Коэффициент газопроницаемости P, $[\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{смHg}] \cdot 10^{-13}$,	2,16	2,80	3,16	3,56	3,87	4,65	5,06	6,30
	2,17	2,88	2,67	3,06	3,45	3,89	4,93	6,27
Коэффициент диффузии D, $[\text{см}^2 / \text{с}] \cdot 10^{-7}$	6,09	6,58	6,83	7,54	7,85	8,88	9,11	9,73
	6,16	6,71	6,07	7,13	7,92	8,70	8,32	9,66
Коэффициент растворимости S, $[\text{см}^3 / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{смHg}] \cdot 10^{-4}$	4,72	5,67	6,18	6,30	6,57	6,99	7,42	8,63
	4,70	5,72	5,86	5,72	5,82	5,96	7,91	8,66

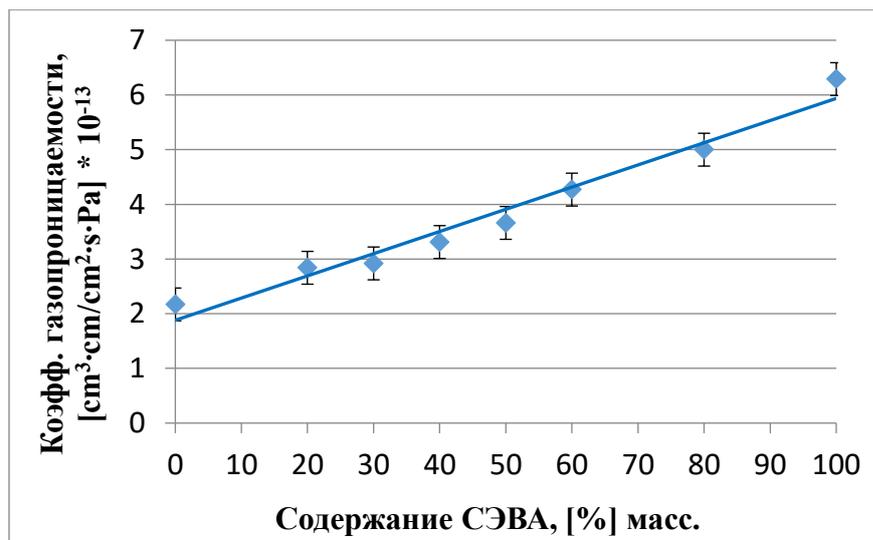


Рисунок 58 – Зависимость коэффициента газопроницаемости кислорода от содержания СЭВА в двойных композициях

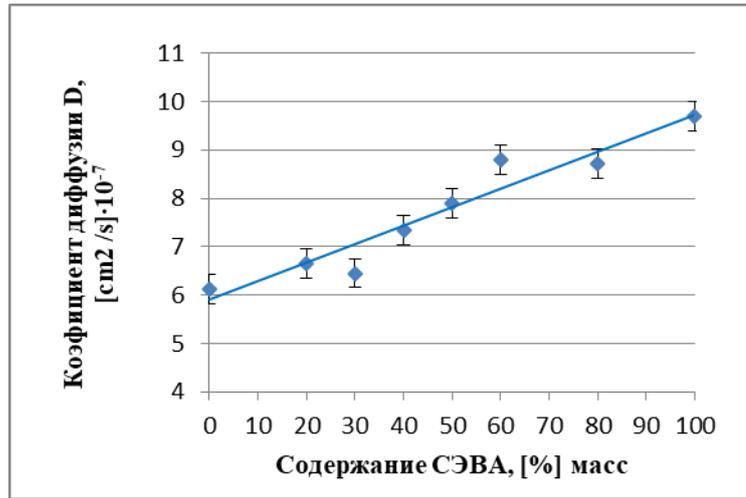


Рисунок 59 – Зависимость коэффициента диффузии кислорода от содержания СЭВА в двойных композициях

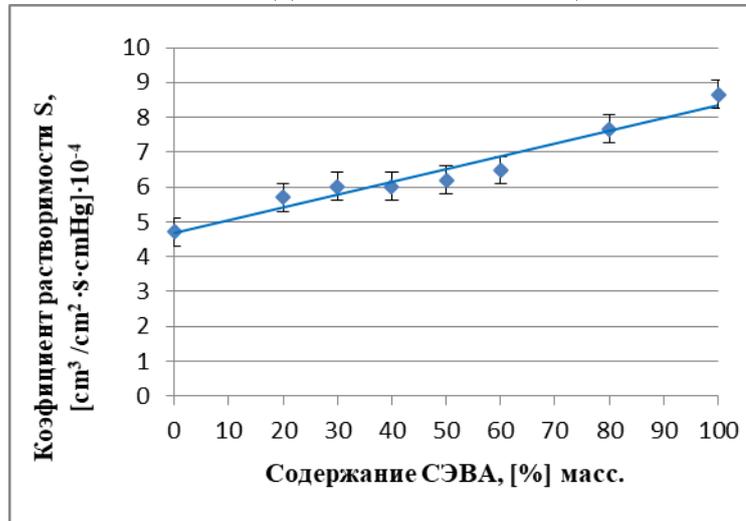


Рисунок 60 – Зависимость коэффициента растворимости кислорода от содержания СЭВА в двойных композициях

Видно, что с увеличением содержания добавки сополимера в смеси, все три характеристики (проницаемость, растворимость и диффузия) также увеличиваются. Были исследованы характеристики газопроницаемости кислорода и у тройных композиций с природным наполнителем (Таблица 18 и Таблица 19).

Таблица 18 – Коэффициенты газопроницаемости, диффузии и растворимости кислорода у тройных композиций с микрокристаллической целлюлозой, в зависимости от содержания добавки СЭВА в полимерной матрице.

Показатели	СЭВА 100 масс. %	СЭВА 50 масс. %	СЭВА 40 масс. %	СЭВА 30 масс. %	СЭВА 20 масс. %	СЭВА 0 масс. %
Коэффициент проницаемости, [P], [cm ³ ·cm/cm ² ·s·cmHg]·10 ⁻¹³	3,96	2,55	2,12	1,87	1,72	1,49
	4,34	2,51	2,08	1,82	1,68	1,42
Коэффициент диффузии, [D], [cm ² /s]·10 ⁻⁷	9,77	6,57	5,95	5,64	5,31	5,24
	9,57	6,91	5,61	5,53	5,23	4,96

Коэффициент растворимости, [S], $[\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}] \cdot 10^{-4}$	5,41	5,17	4,75	4,42	4,32	3,79
	6,04	4,85	4,94	4,39	4,28	3,81

Таблица 19 – Коэффициенты газопроницаемости, диффузии и растворимости кислорода у тройных композиций с древесной мукой, в зависимости от содержания добавки СЭВА в полимерной матрице.

Показатели	СЭВА 100 масс. %	СЭВА 50 масс. %	СЭВА 40 масс. %	СЭВА 30 масс. %	СЭВА 20 масс. %	СЭВА 0 масс. %
Коэффициент проницаемости, [P], $[\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}] \cdot 10^{-13}$	3,43	2,32	1,97	1,59	1,47	1,33
	3,41	2,11	1,77	1,60	1,43	1,19
Коэффициент диффузии, [D], $[\text{cm}^2/\text{s}] \cdot 10^{-7}$	5,11	4,55	4,16	3,44	3,63	3,83
	5,38	4,48	3,98	3,64	3,85	3,68
Коэффициент растворимости, [S], $[\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}] \cdot 10^{-4}$	8,94	6,80	6,33	6,15	5,42	4,62
	8,47	6,26	5,95	5,85	4,94	4,31

Для тройных композиций сохраняется та же тенденция увеличения газопроницаемости, растворимости и диффузии кислорода, по мере увеличения содержания СЭВА в полимерной матрице композиции. (Рисунки 61–63).

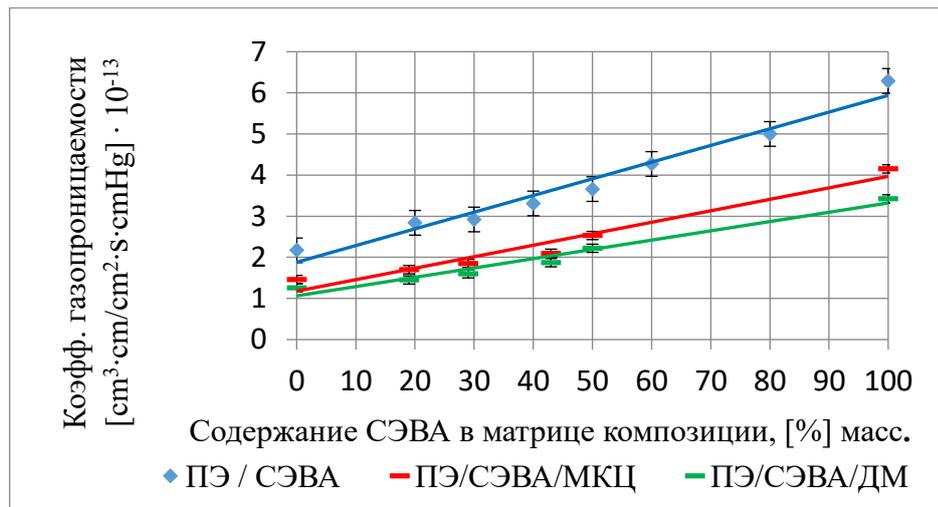


Рисунок 61 – Зависимость коэффициента газопроницаемости кислорода от содержания СЭВА в полимерной матрице.

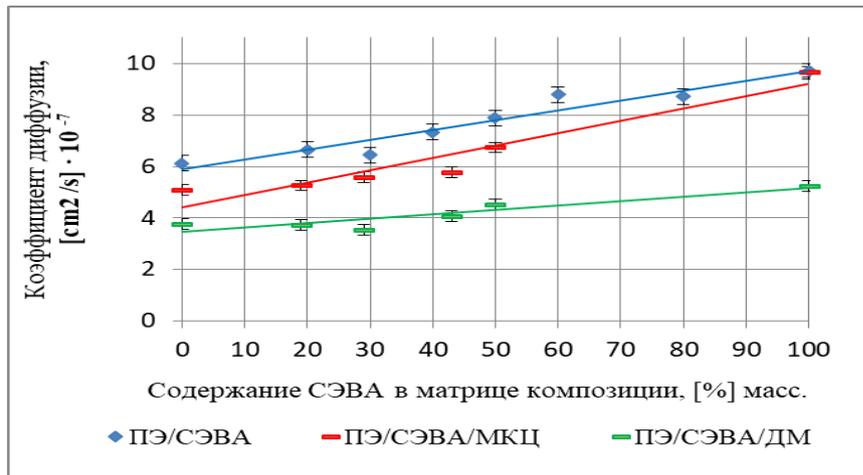


Рисунок 62 – Зависимость коэффициента диффузии кислорода от содержания СЭВА в полимерной матрице.

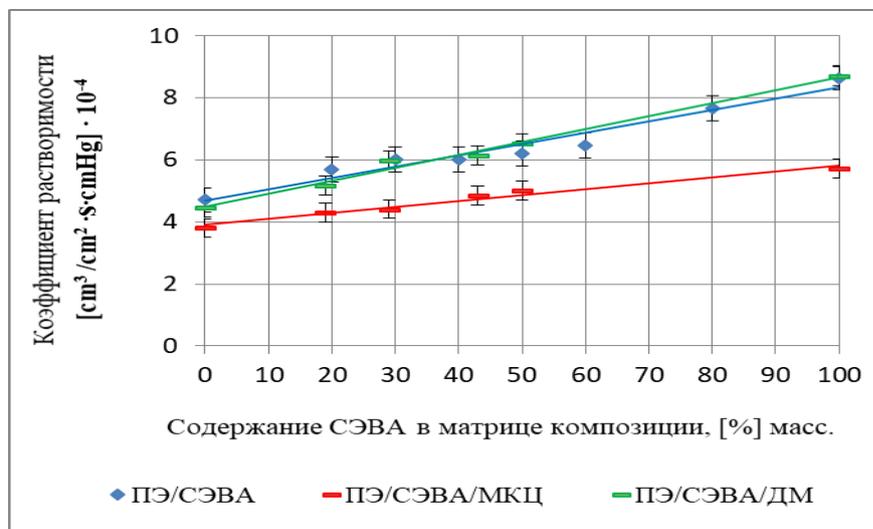


Рисунок 63 – Зависимость коэффициента растворимости кислорода от содержания СЭВА в полимерной матрице.

Из данных графиков видно, что у чистого ПЭНП примерно в три раза ниже газопроницаемость, чем у чистого СЭВА 28025. А добавка наполнителя снижает газопроницаемость двойной композиции в 1,5–2 раза. Снижение газопроницаемости при введении наполнителя можно объяснить тем, что уменьшается площадь вещества доступного для диффузии и увеличивается длина диффузионного пути как показано на Рисунке 64 [111].

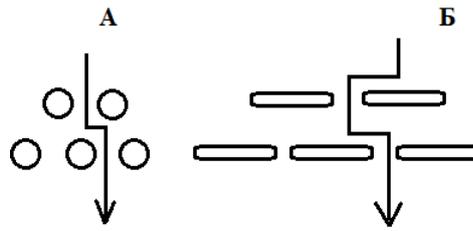


Рисунок 64 – Модель диффузии молекулы в полимере, наполненном частицами круглой (а) и продолговатой формы (б)

Мы видим рост всех трех характеристик (коэффициент газопроницаемости, коэффициент диффузии и коэффициент растворимости) с увеличением содержания СЭВА в полимерной матрице композиции. Можно сделать вывод, как и в случае зависимости предела текучести от содержания СЭВА, что добавка наполнителя не влияет на структуру полимерной матрицы т.к. вид кривых остается неизменным как в случае двойных, так и в случае тройных композиций [164]. Биокomпозиты с древесной мукой значительно поглощали кислород. Сорбцией кислорода с окислением низкомолекулярных веществ можно объяснить более низкую газопроницаемость биокomпозитов с древесной мукой. Полученные результаты имеют важное значение не только для физической химии полимеров, но и имеют прикладное значение. Биокomпозиты могут использоваться в качестве сырья для производства упаковочных пленок, при этом показатель газопроницаемости кислорода для таких изделий, имеет решающее значение, определяя сроки хранения продуктов питания. Имея представление зависимости газопроницаемости от формы частиц наполнителя, варьируя их форму и содержание в полимерной матрице композиции, возможно создавать биокomпозиционные материалы с заданными параметрами газопроницаемости.

3.2.5. Изучение реологических свойств, а также плотности тройных и двойных композиций

Было проведено исследование изменения показателя текучести расплава (ПТР) в двойных (ПЭНП/СЭВА) и в тройных композициях (ПЭНП/СЭВА/природный наполнитель).

Таблица 20 – Зависимость ПТР двойной композиции от содержания СЭВА [масс. %]

Состав двойной композиции		ПТР [г/10мин]
Содержание СЭВА, масс. [%]	Содержание ПЭНП, масс. [%]	
0	100	2,0±0,3
20	80	2,7±0,3
50	50	6,1±0,3
80	20	12,8±0,4
100	0	25,0±0,5

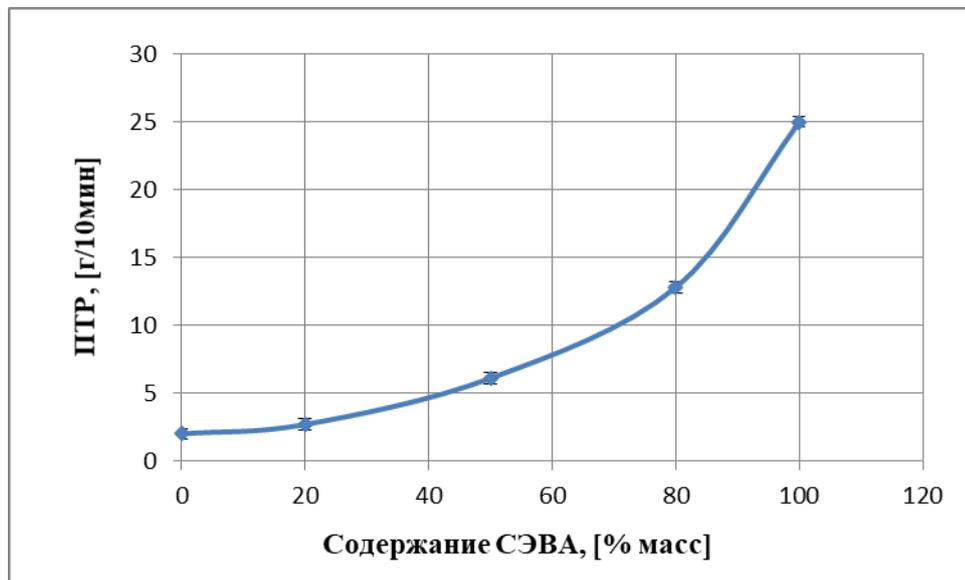


Рисунок 65 – Зависимость ПТР двойной композиции от содержания СЭВА [масс. %]

Из данных, полученных при исследовании ПТР двойных композиций, видно, что с увеличением содержания сополимера в смеси увеличивается и ПТР всей композиции. Это довольно характерная зависимость, т.к. ПТР чистого СЭВА на порядок больше ПТР чистого полиэтилена и при увеличении содержания СЭВА в смеси с ПЭНП, характерно и увеличение ПТР всей композиции.

В Таблице 21 приведены данные изменения ПТР уже в тройных композициях, с природным наполнителем.

Таблица 21 – Изменение ПТР тройных композиций от содержания добавки СЭВА в смеси

Наполнитель	Состав тройной композиции			ПТР, [г/10мин]
	Наполнитель, масс. [%]	СЭВА, масс. [%]	ПЭНП, масс. [%]	
Целлюлоза МКЦ	30	0	100	1,4±0,3
		13	57	1,7±0,5
		20	50	2,2±0,6
		30	40	3,1±0,5
		35	35	4,1±0,5
		70	0	12,2±0,8
Древесная мука	30	0	100	0,9±0,4
		13	57	1,3±0,4
		20	50	1,6±0,5
		30	40	2,4±0,6
		35	35	3,4±0,5
		70	0	7,3±0,6

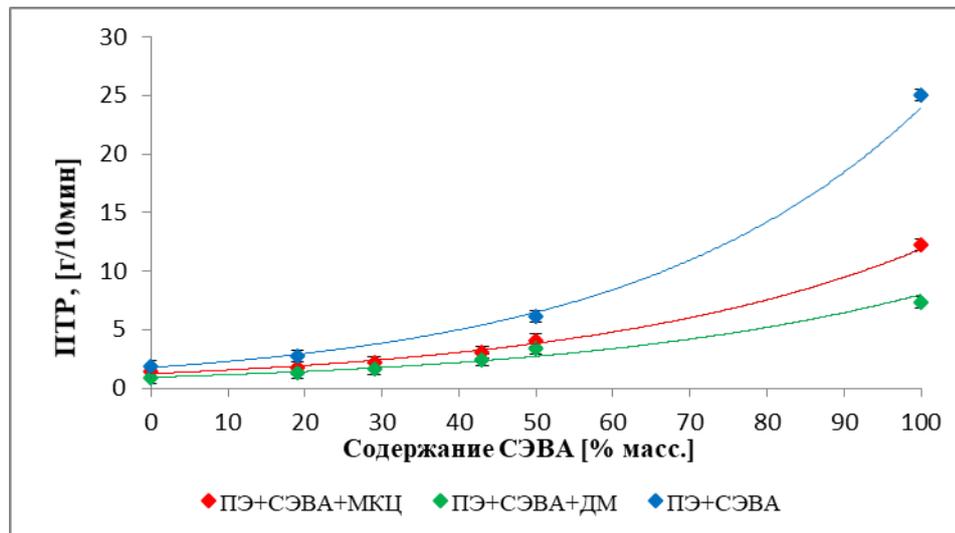


Рисунок 66 – Зависимость ПТР двойных и тройных композиций от содержания СЭВА в полимерной матрице масс [%]

На Рисунке 66 наблюдается аналогичная зависимость. С увеличением содержания СЭВА, экспоненциально увеличивается и ПТР всей композиции.

Также была измерена плотность двойных и тройных композиций, методом гидростатического взвешивания согласно стандарту, ГОСТ 15139-69. В качестве жидкой среды использовали этиловый спирт. По результатам получены следующие данные (Рисунок 67).

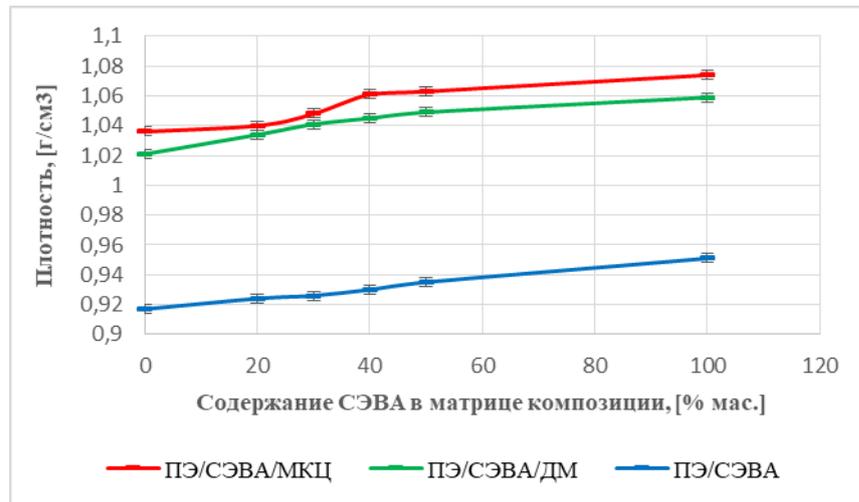


Рисунок 67 – Зависимость плотности двойных (ПЭ/СЭВА) и тройных (ПЭ / СЭВА / природный наполнитель 30 масс. %) композиций, от содержания добавки СЭВА в полимерной матрице

Из графика видно, что плотность как двойных, так и тройных композиций, возрастает с увеличением содержания СЭВА. Также, из графика видно, что при введении природного полимерного наполнителя, плотность композиции возрастает примерно на 10%. Пикнометрическим методом была вычислена плотность порошковых наполнителей (МКЦ и ДМ). Она составила для древесной муки $1,44 \pm 0,02$ г/см³, а для микрокристаллической целлюлозы $1,50 \pm 0,01$ г/см³. Мы видим, что плотность наполнителей больше плотности чистого СЭВА и чистого ПЭНП, этим можно объяснить увеличение плотности наполненных композиций.

3.2.6. Изучение кинетики биодеструкции тройных композиций

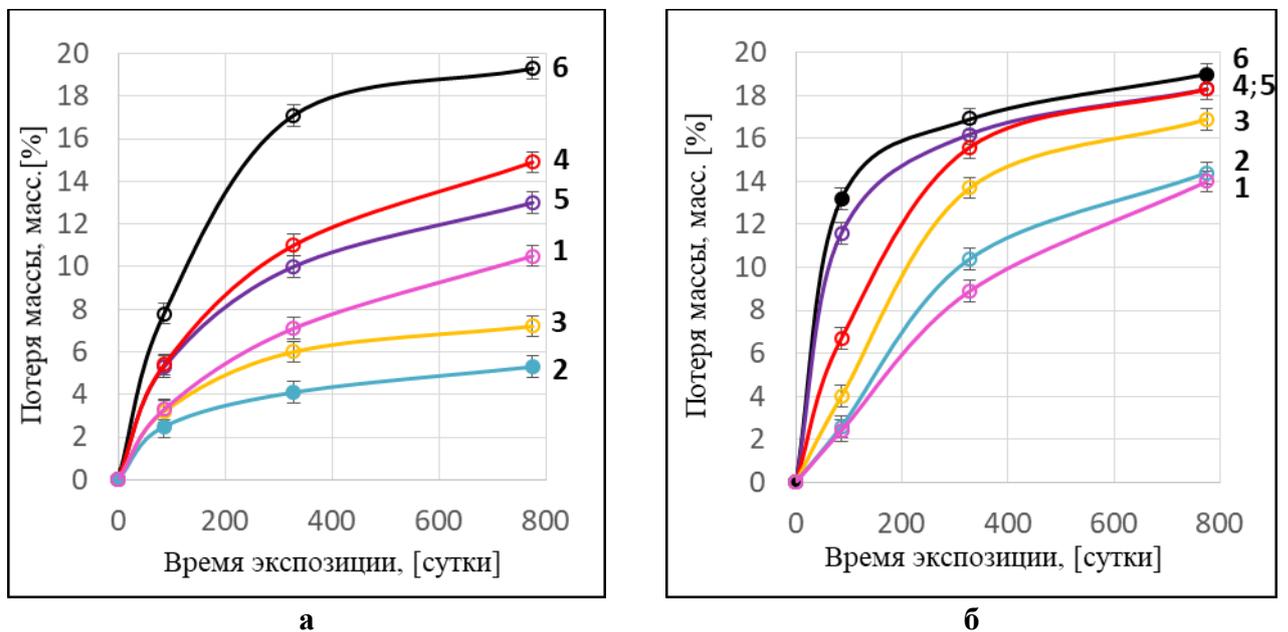
Как известно, полимерные материалы, у которых истек срок эксплуатации, если они не подвергаются вторичной переработке, оказываются на свалках твердых бытовых отходов.

На свалках и полигонах полимерные материалы подвергаются воздействию УФ излучения солнечного света, кислорода воздуха, а также воздействию микроорганизмов почвы [60].

В данном разделе проводится оценка степени биоразложения тройных композиций (ПЭ / СЭВА / природный наполнитель), после воздействия на них микробиоты почвы (плесневых грибов и бактерий). Подобные исследования биокомпозиций на основе синтетических полимеров и природных добавок были проведены в

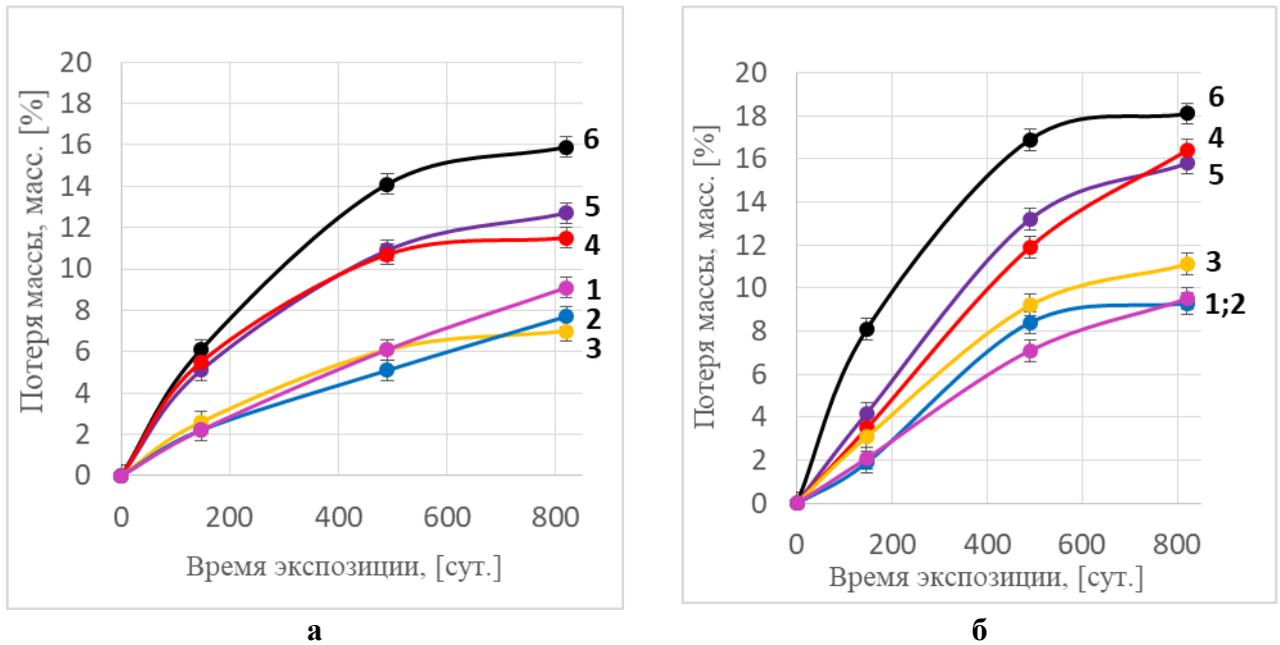
работах [162, 163]. Первичную оценку проводили при помощи изменения массы образцов после экспозиции в специально подготовленном грунте.

Грунт для захоронения образцов подготавливали исходя из требований ГОСТ 9.060-75 из садовой земли, конского навоза и песка, взятых в равных количествах по массе. Исследование кинетики потери массы велись как в лабораторных условиях, при контролируемых параметрах температуры и влажности, так и в натуральных условиях (на полигоне). Ниже приведены данные по потере массы тройных композиций при экспозиции 775 суток в лабораторном грунте и 820 суток на полигоне, в зависимости от содержания добавки сополимера в полимерной матрице композиции.



Примечание – 1 – чистый ПЭНП; 2 – СЭВА 20% масс. /ПЭНП 80% масс.; 3 – СЭВА 30% масс. /ПЭНП 70% масс.; 4 – СЭВА 40% масс. /ПЭНП 60% масс.; 5 – СЭВА 50% масс. /ПЭНП 50% масс.; 6 – чистый СЭВА; (а) – композиции с МКЦ, (б) – композиции с ДМ

Рисунок 68 – Зависимость потери массы в лабораторных условиях от содержания добавки СЭВА в полимерной матрице биокompозита



Примечание – 1 – чистый ПЭНП; 2 – СЭВА 20% масс. /ПЭНП 80% масс.; 3 – СЭВА 30% масс. /ПЭНП 70% масс.; 4 – СЭВА 40% масс. /ПЭНП 60% масс.; 5 – СЭВА 50% масс. /ПЭНП 50% масс.; 6 – чистый СЭВА; (а) – композиции с МКЦ, (б) – композиции с ДМ.

Рисунок 69. Зависимость потери массы на полигоне от содержания добавки СЭВА в полимерной матрице биокомпозита

Как видно из графиков, с увеличением содержания СЭВА в композиции, увеличивается и потеря массы. Данная динамика подтверждается при изучении образцов после экспозиции в лабораторных условиях, а также после экспозиции на полигоне.

Лишь в случае наполнения микрокристаллической целлюлозой, смесь природного наполнителя с чистым полиэтиленом, после лабораторного грунта, показывает большее значение потери массы, чем при содержании СЭВА 20 масс. % и 30 масс. % в ПЭНП. Это можно объяснить следующим, при введении СЭВА до 30% по массе в полиэтилен, он образует в нем фазу включения и тем самым наполнитель, который распределен главным образом в СЭВА, оказывается закапсулированным в матрице полиэтилена, что препятствует доступу воды и микроорганизмов к наполнителю. Но данный эффект не наблюдается при наполнении древесной мукой. По-видимому, причина этого в том, что многие частицы ДМ имеют значительную длину, как было показано ранее, и не могут быть закапсулированы включениями СЭВА, благодаря чему в композите образуются контакты между частицами наполнителя, что позволяет микроорганизмам из внешней среды проникать в

объем композита и разрушать наполнитель. Результаты потери массы коррелируют с данными по водопоглощению. На графиках также можно заметить, что происходит заметное увеличение потери массы при содержании СЭВА в полимерной матрице 40 масс. %. Что также подтверждает тот факт, что при данном содержании происходит перестройка фазовой структуры в матрице тройных композиций и оба полимера образуют взаимопроникающую структуру.

С целью анализа структуры исследуемых биокомпозитов и ее изменений при биодegradации, было проведено сравнительное рентгенодифракционное исследование пленок биокомпозитов после их экспозиции в лабораторном грунте в течение 775 суток и контрольных пленок такого же состава, хранившихся в лабораторных условиях, без контакта с грунтом. Предварительно была исследована структура отдельных составляющих данных композитов – пленок ПЭ, СЭВА, а также порошков МКЦ и ДМ. Дифрактограммы ПЭ, СЭВА, МКЦ и ДМ приведены на Рисунке 70. Как следует из данных дифрактограмм, пленка ПЭ имеет характерную для полиэтилена аморфно-кристаллическую структуру с ромбической кристаллической решеткой, степенью кристалличности $\sim 35\%$ и средним размером кристаллов ~ 15 нм (расчет проведен при помощи формулы Селякова – Шеррера по ширине основного дифракционного максимума ПЭ при $2\theta \approx 21,4^\circ$). В то же время, пленка СЭВА имеет преимущественно аморфную структуру с очень небольшим содержанием кристаллической фазы ($\sim 5\%$). Дифрактограммы порошков МКЦ и ДМ содержат широкие (диффузные) дифракционные максимумы (Рисунок 70, кривые 3, 4). Судя по дифрактограмме МКЦ, данный наполнитель, как и следовало ожидать, состоит в основном из очень мелких кристаллов. Диффузные максимумы на дифрактограмме ДМ еще шире, чем на дифрактограмме МКЦ, но по соотношению их интенсивностей и положению, они соответствуют диффузным максимумам на дифрактограмме МКЦ. На основании этого можно заключить, что основной вклад в дифрактограмму ДМ дает содержащаяся в ней целлюлоза, которая имеет аморфную структуру и/или содержит еще более мелкие и хуже упорядоченные кристаллы, чем кристаллы МКЦ.

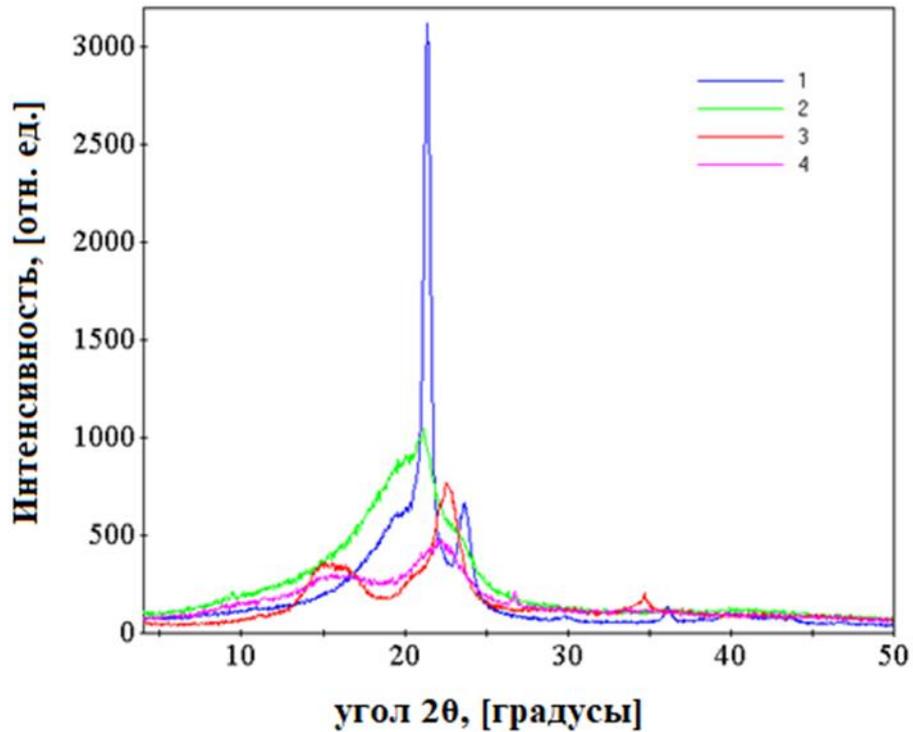


Рисунок 70 – Дифрактограммы составляющих: **1** – ПЭ, **2** – СЭВА, **3** – МКЦ, **4** – ДМ

Дифрактограммы пленки Ц0 в исходном состоянии и после экспозиции в грунте 775 суток, почти идентичны (Рисунок 71). Наблюдается лишь незначительное уменьшение интенсивности вблизи угла $2\theta \approx 22,5^\circ$, соответствующего положению наиболее интенсивного дифракционного пика МКЦ (Рисунок 70. кривая 3), которое говорит о том, что содержание в пленке МКЦ с исходной структурой, после экспозиции в грунте немного уменьшилось. Структура ПЭ при этом не изменилась. Анализ дифрактограмм показал, что в пленках Ц0 после экспозиции в лабораторном грунте содержание МКЦ с исходной структурой составляет более $\sim 25\%$. Используя это значение и учитывая, что исходное содержание МКЦ в композициях было 30% , получаем, что потеря массы пленки Ц0, при экспозиции в лабораторном грунте не должна превышать $\sim 5\%$, что заметно меньше значения полученного в результате прямых измерений потери массы пленок путем взвешивания до и после грунта $\sim 10,5\%$ (Рисунок 68а).

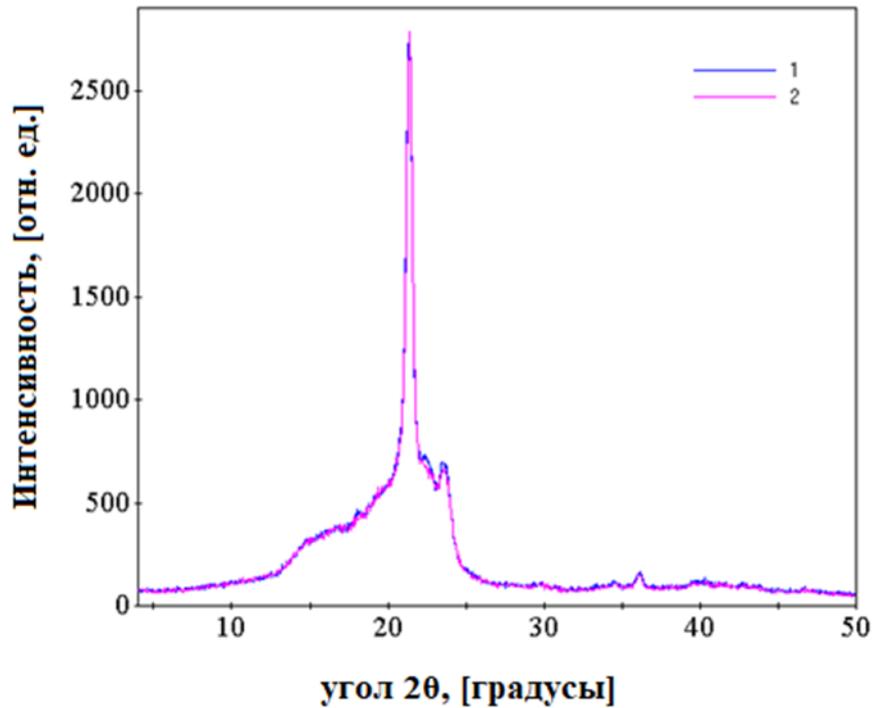


Рисунок 71 – Дифрактограммы композиций: **1** – Ц0, **2** – Ц0 775 суток в грунте.

Таблица 22 – Количество деградировавшего наполнителя, определенное методами РСА и методом взвешивания до и после экспозиции в грунте

Образец	Содержание СЭВА в полимерной матрице, [масс. %]	Количество деградировавшего наполнителя, % (данные РСА)	Потеря массы при экспозиции 775 суток в лабораторных условиях (метод взвешивания) [масс. %]	Потеря массы при экспозиции 775 суток на полигоне (метод взвешивания) [масс. %]
Ц0	0	менее ~5% МКЦ	~10,5	~9,1
Ц20	28,6	~12% МКЦ	~7,2	~7,0
Ц70	100	~20% МКЦ	~19,3	~15,9
Д0	0	~11% ДМ	~14,0	~9,5
Д20	28,6	~18% ДМ	~16,9	~11,1
Д70	100	~20% ДМ	~19,0	~18,1

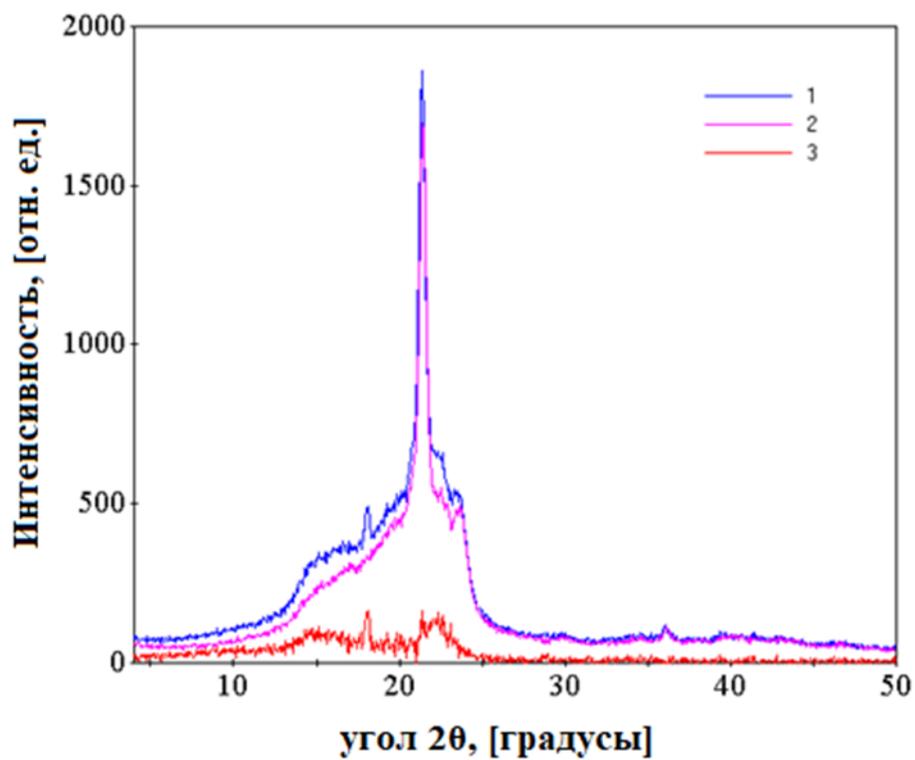


Рисунок 72 – Дифрактограммы композиций: **1** – Ц20, **2** – Ц20 775 суток в грунте, **3** – их разность

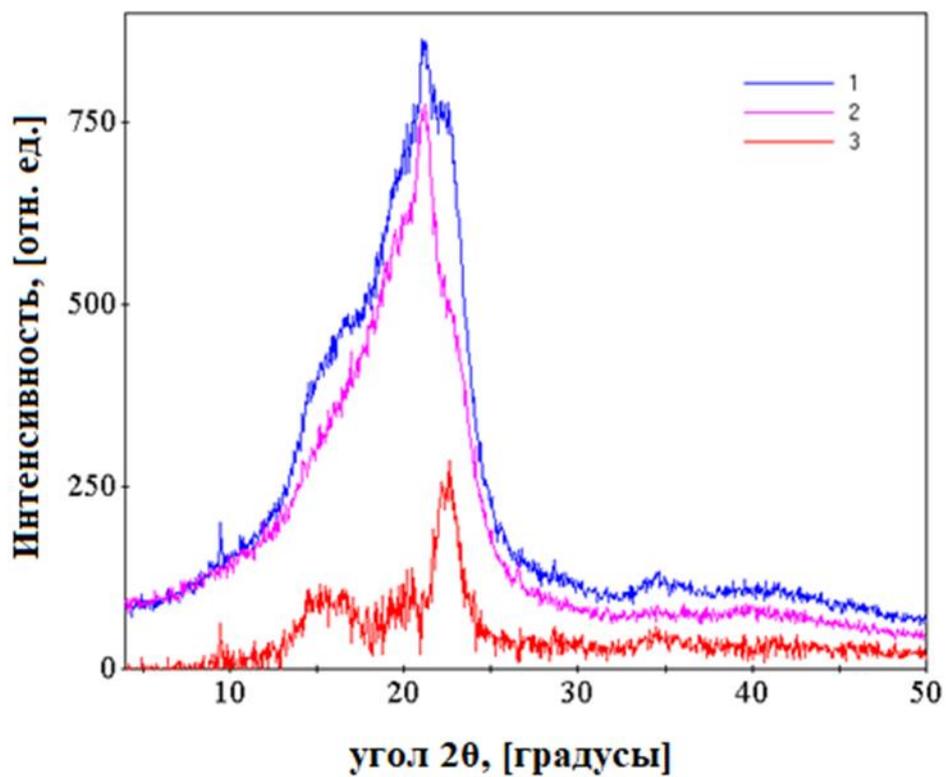


Рисунок 73 – Дифрактограммы композиций: **1** – Ц70, **2** – Ц70 775 суток в грунте, **3** – их разность

Дифрактограммы пленок Ц20 и Ц70, содержащие СЭВА, которые находились в грунте 775 суток, значительно отличаются от дифрактограмм контрольных пленок такого же состава (Рисунки 72, 73). Разностные дифрактограммы, полученные вычитанием дифрактограмм пленок, которые находились в грунте, из дифрактограмм контрольных пленок (Рисунки 72, 73, кривые 3), содержат те же основные дифракционные пики при $2\theta \approx 15,5^\circ$ и $2\theta \approx 22,5^\circ$, которые характерны для МКЦ (присутствующий на рисунке 72 нехарактерный для составляющих этих пленок узкий дифракционный пик низкой интенсивности при $2\theta \approx 18^\circ$, по-видимому, вызван небольшим количеством неидентифицированной кристаллической примеси). Следовательно, дифрактограммы экспонированных в грунте пленок Ц20 и Ц70 отличаются от дифрактограмм контрольных пленок существенным уменьшением вклада дифракционной интенсивности МКЦ, то есть, при экспонировании пленок Ц20 и Ц70 в грунте, произошла биодеградация значительной части МКЦ, но структура СЭВА и ПЭ, оставшихся после этого в пленках, заметно не изменилась. Анализ дифрактограмм показал, что в пленках Ц20 и Ц70, после их экспозиции в грунте, остается соответственно ~ 18 и $\sim 10\%$ не-деструктировавшей МКЦ. Если бы вся деструктировавшая МКЦ при этом была вымыта из пленок, то даже без учета возможной деструкции полимерной матрицы пленок, это привело бы к уменьшению массы композиций Ц20 и Ц70 на ~ 12 и $\sim 20\%$ соответственно (см. Таблица 22). Однако при измерении потери масс данных пленок методом взвешивания, значения были $\sim 7,2\%$ для композиции Ц20 и $\sim 19,3\%$ – для композиции Ц70. Возможно это объясняется тем, что при экспозиции в грунте пленки Ц20, из нее была вымыта не вся деструктировавшая МКЦ.

Итак, данные рентгеноструктурного анализа биокомпозитов наполненных МКЦ, позволяют сделать вывод, что в пленках, содержащих СЭВА, в отличие от пленок на основе только одного ПЭ, биоразложение МКЦ заметно интенсивнее.

Та же тенденция ускорения биодеструкции наполнителя, при увеличении содержания в биокомпозите СЭВА, наблюдалась по данным рентгеновской дифракции и биокомпозитов наполненных ДМ (Рисунки 74–76). При оценке содержания

не деструктировавшей ДМ в образцах Д0, Д20 и Д70 после экспозиции в лабораторном грунте, были получены значения ~ 19 , ~ 12 и $\sim 10\%$ соответственно, что дает количество деструктировавшего в данных образцах наполнителя ~ 11 , ~ 18 и $\sim 20\%$ соответственно. Это сопоставимо со значениями потери массы образцами Д0, Д20 и Д70 полученными методом взвешивания до и после экспозиции в грунте, примерно равными 14, 16,9 и 19% соответственно (см. Таблица 22).

Как следует из данных рентгеновской дифракции, в биокомпозитах на основе ПЭ без добавок СЭВА после экспозиции в грунте в случае ДМ остается значительно меньше не деструктировавшего наполнителя ($\sim 19\%$, образец Д0), чем в случае МКЦ (более $\sim 25\%$, образец Ц0). Можно полагать, что в силу этого ДМ является более предпочтительным наполнителем в таких биокомпозитах, чем МКЦ.

В то же время, содержание не деструктировавших МКЦ и ДМ в двухкомпонентных биокомпозитах на основе СЭВА (образцы Ц70 и Д70) по данным рентгеновской дифракции оказалось одинаковым, $\sim 10\%$ от массы биокомпозита (см. Таблицу 22). На основании этого можно предположить, что часть наполнителя ($\sim 1/3$) иммобилизуется в матрице СЭВА таким образом, что оказывается недоступной для воздействия внешней среды.

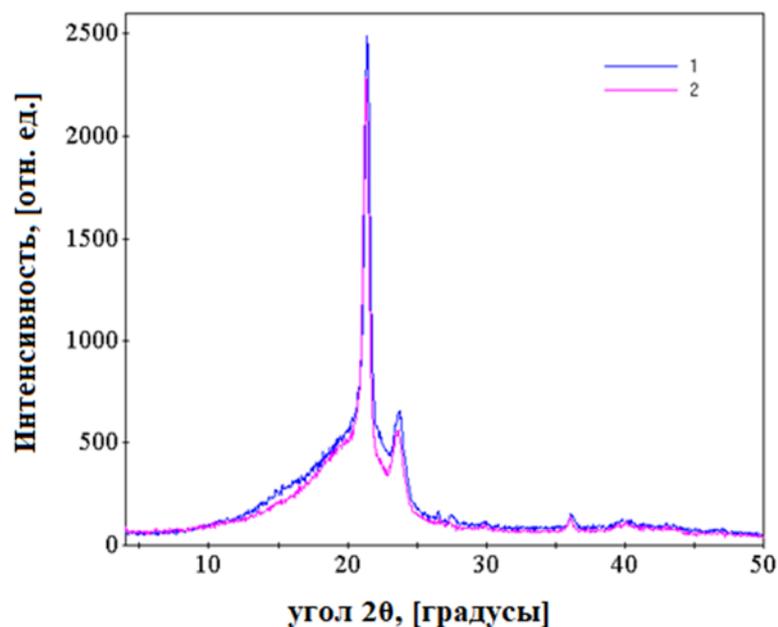


Рисунок 74 – Дифрактограммы композиций: 1 – Д0, 2 – Д0 775 суток в грунте

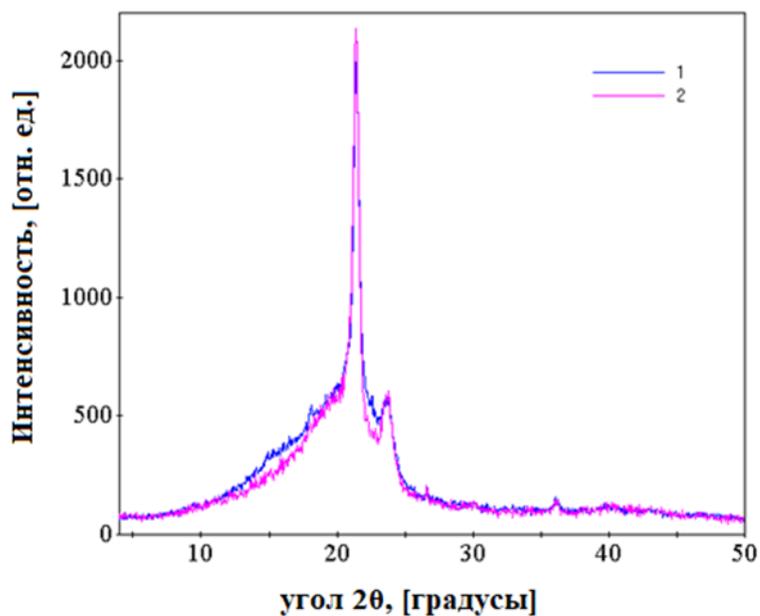


Рисунок 75 – Дифрактограммы композиций: **1** – Д20, **2** – Д20 775 суток в грунте

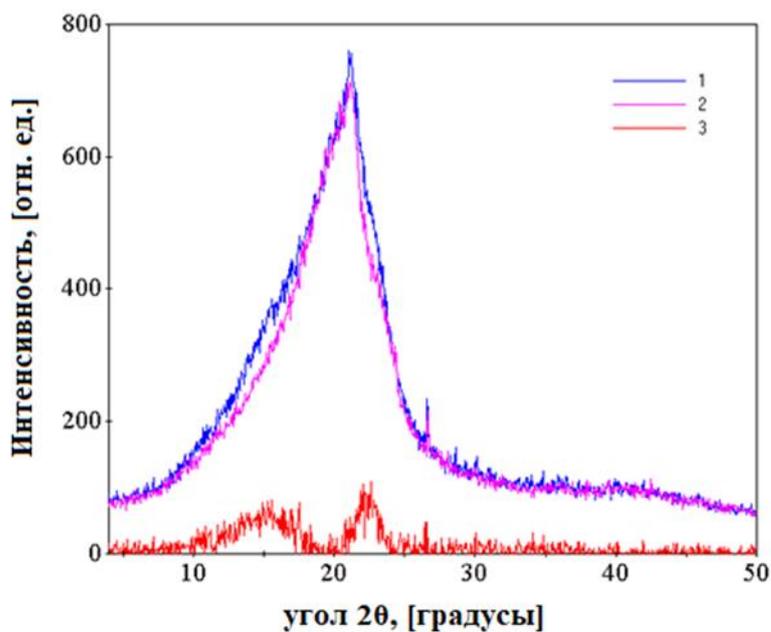


Рисунок 76 – Дифрактограммы композиций: **1** – Д70, **2** – Д70 775 суток в грунте, **3** – их разность.

Можно сделать вывод о том, что при увеличении содержания добавки СЭВА увеличивается и деструкция наполнителя, о чем свидетельствуют разность дифрактограмм образцов до и после экспозиции в грунте. Полученные методом рентгеновской дифракции результаты подтверждают ранее сформулированный вывод, полученный при описании потери массы образцов в лабораторном грунте (Рисунок 68) о том, что

с увеличением содержания СЭВА в композиции увеличивается и степень биоразложения природного наполнителя. Двойные композиции СЭВА + природный наполнитель больше всех теряли массу при экспозиции в грунте (Рисунки 68, 69).

Однако есть и некоторые отличия, при исследовании потери массы образцов после вылежки в грунте, у композиции Ц20 потеря массы была меньше, чем у композиции Ц0. Это было объяснено тем, что наполнитель по большей части закапсулирован в СЭВА, т.к. сам СЭВА, при данном соотношении с полиэтиленом, представляет собой фазу включения, то и доступ воды и микроорганизмов к нему ограничен. Однако мы видим, что данные рентгеновской дифракции не показывают данную зависимость, у композиции Ц20 дифрактограмма образца после грунта имеет большее отклонение от исходной, чем у образца Ц0. Разница в дифрактограммах до и после лабораторного грунта у композиций Ц0 и Д0, вероятно связана со степенью кристалличности наполнителей (МКЦ и ДМ). Был проведен анализ индекса кристалличности (ТСІ) у обоих наполнителей методом ИК-Фурье спектроскопии. Полученные результаты показали, что у древесной муки ТСІ примерно на 35% ниже, чем у микрокристаллической целлюлозы (см. Таблица 23)

Таблица 23 – индекс кристалличности МКЦ и ДМ.

Наполнитель	A_1372	A_2900	ТСІ
МКЦ	0,003845	0,002014	1,909
ДМ	0,002831	0,00229	1,2362

Соответственно, чем выше кристалличность природного наполнителя, тем труднее микробиота его разрушает, с этим связана разница в потери массы у биокомпозитов с МКЦ и ДМ.

С увеличением содержания сополимера в смеси, увеличивается биообращение композиций. Особенно это заметно у композиций с целлюлозой. Ниже представлены фотографии образцов до и после экспозиции в грунте в лабораторных условиях, а также на полигоне.

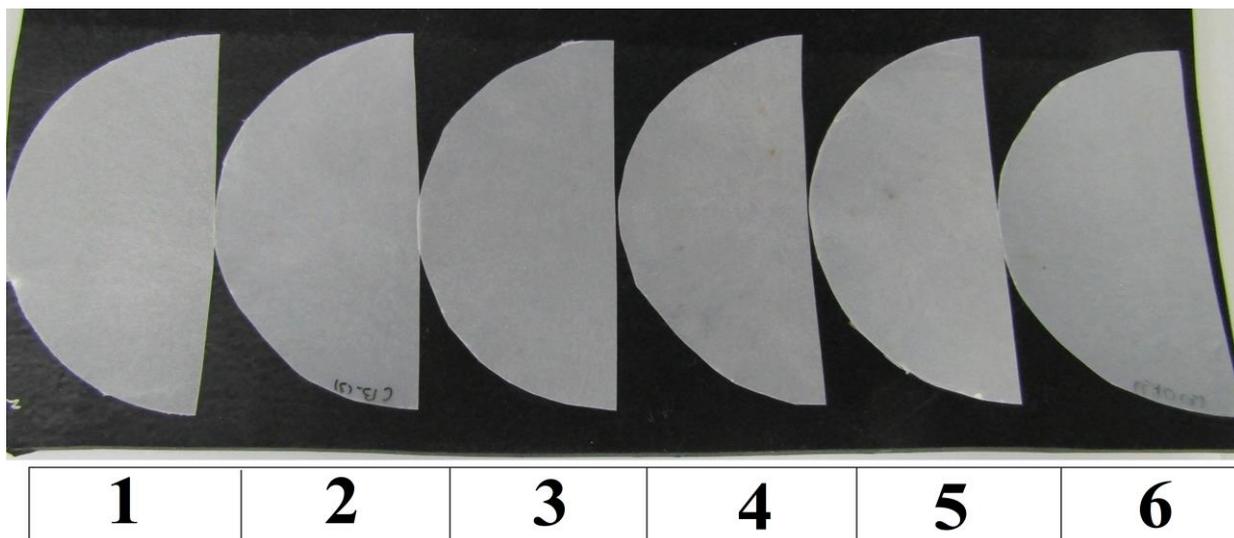


Рисунок 77 – Исходные образцы тройных композиций с целлюлозой
1 – чистый ПЭНП; **2** – СЭВА 20% масс. / ПЭНП 80% масс.; **3** – СЭВА 30% масс. / ПЭНП 70% масс.; **4** – СЭВА 40% масс. / ПЭНП 60% масс.; **5** – СЭВА 50% масс. / ПЭНП 50% масс.; **6** – чистый СЭВА.

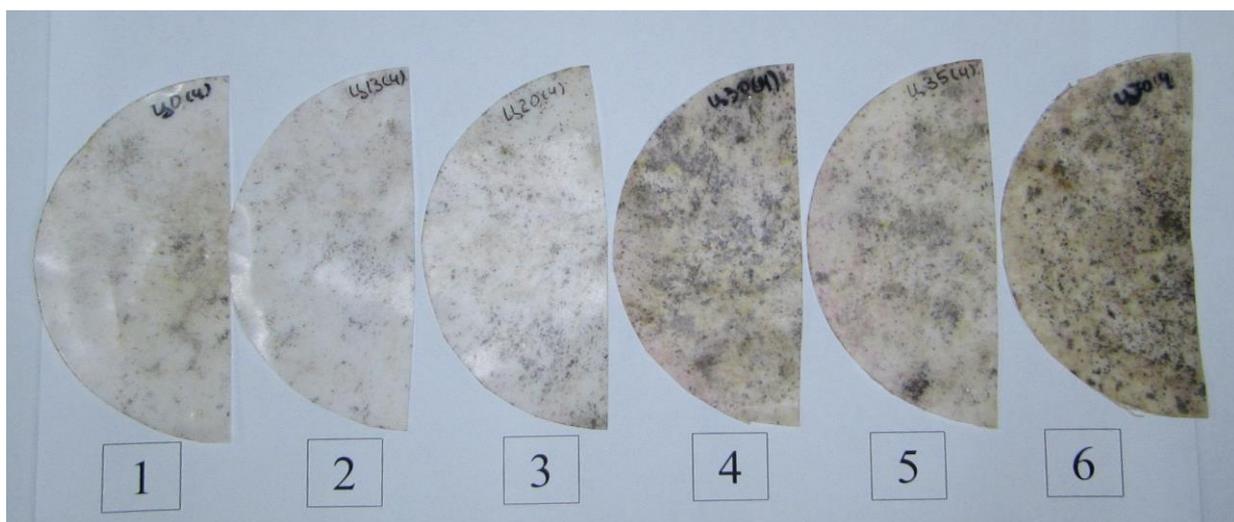


Рисунок 78 – Образцы тройных композиций с целлюлозой после экспозиции
в лабораторном грунте 775 суток
1 – чистый ПЭНП; **2** – СЭВА 20% масс. / ПЭНП 80% масс.; **3** – СЭВА 30% масс. / ПЭНП 70% масс.; **4** – СЭВА 40% масс. / ПЭНП 60% масс.; **5** – СЭВА 50% масс. / ПЭНП 50% масс.; **6** – чистый СЭВА.



Рисунок 79 – Образцы тройных композиций с целлюлозой после экспозиции на полигоне 820 суток

1 – чистый ПЭНП; **2** – СЭВА 20% масс. / ПЭНП 80% масс.; **3** – СЭВА 30% масс. / ПЭНП 70% масс.; **4** – СЭВА 40% масс. / ПЭНП 60% масс.; **5** – СЭВА 50% масс. / ПЭНП 50% масс.; **6** – чистый СЭВА.

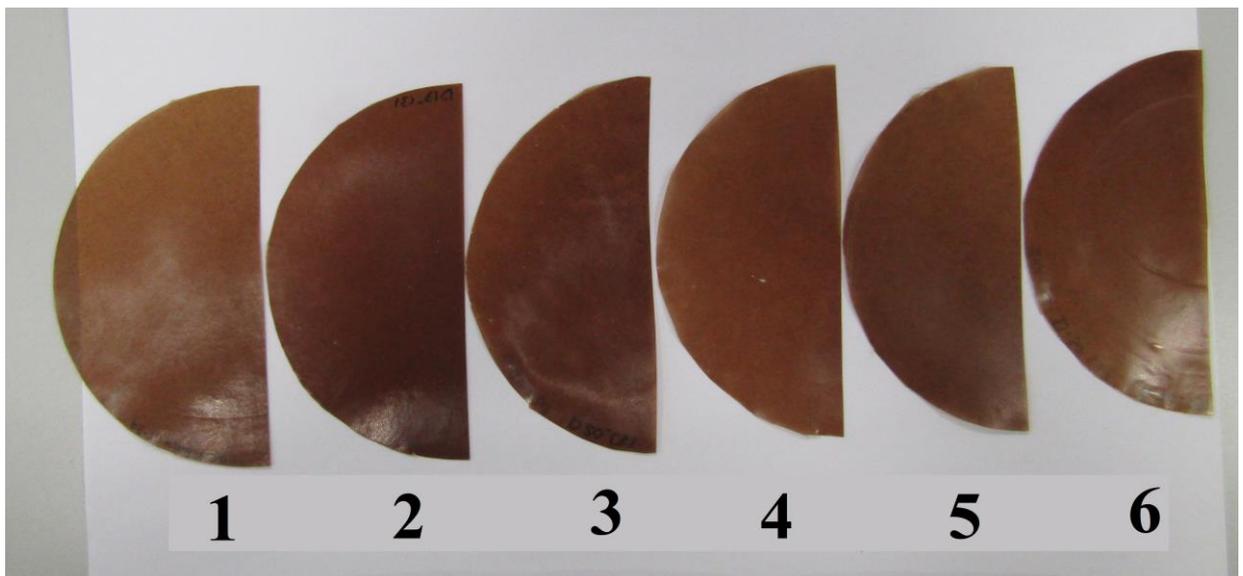


Рисунок 80 – Исходные образцы тройных композиций с древесной мукой

1 – чистый ПЭНП; **2** – СЭВА 20% масс. / ПЭНП 80% масс.; **3** – СЭВА 30% масс. / ПЭНП 70% масс.; **4** – СЭВА 40% масс. / ПЭНП 60% масс.; **5** – СЭВА 50% масс. / ПЭНП 50% масс.; **6** – чистый СЭВА.

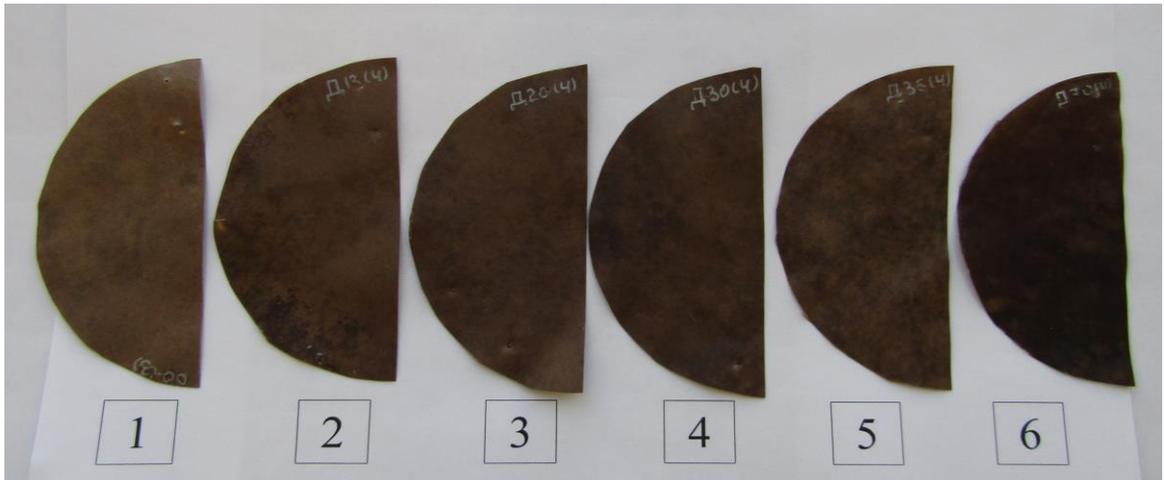


Рисунок 81 – Образцы тройных композиций с древесной мукой после экспозиции в лабораторном грунте 775 суток
1 – чистый ПЭНП; **2** – СЭВА 20% масс. / ПЭНП 80% масс.; **3** – СЭВА 30% масс. / ПЭНП 70% масс.; **4** – СЭВА 40% масс. / ПЭНП 60% масс.; **5** – СЭВА 50% масс. / ПЭНП 50% масс.; **6** – чистый СЭВА.

Визуально, заметное изменение цвета образцов после грунта, происходит при содержании сополимера в матрице 40 масс. %. (образец №4). Особенно это видно у композиций, наполненных целлюлозой. Это подтверждается также исследованием изменения цвета образцов в цветовом пространстве CIE L * C * h, который проводили при помощи спектроколориметра X-rite (США). Ниже представлена таблица изменения цветовых координат образцов (Таблица 24), наполненных целлюлозой до и после вылежки в лабораторном грунте.

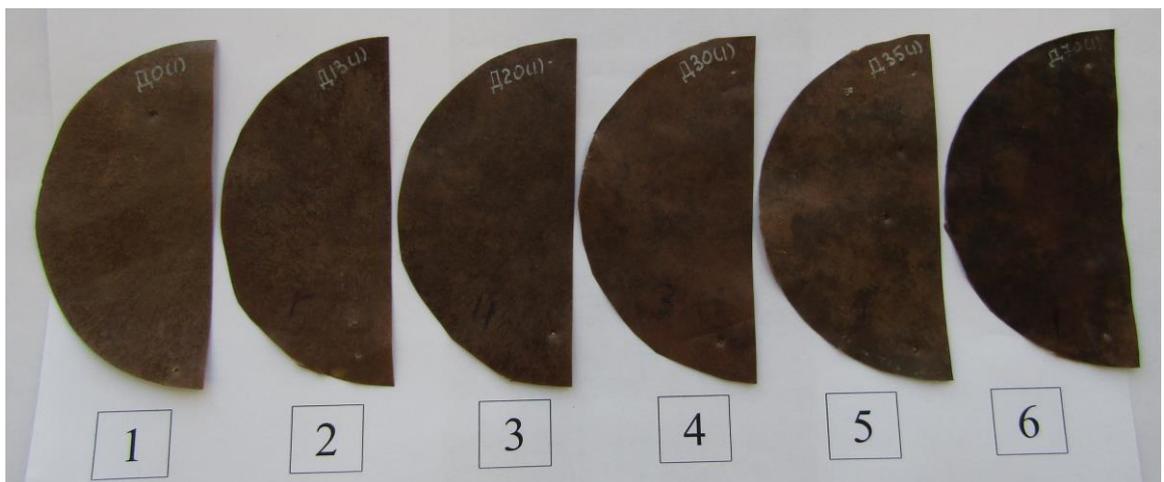


Рисунок 82 – Образцы тройных композиций с древесной мукой после экспозиции на полигоне 820 суток
1 – чистый ПЭНП; **2** – СЭВА 20% масс. / ПЭНП 80% масс.; **3** – СЭВА 30% масс. / ПЭНП 70% масс.; **4** – СЭВА 40% масс. / ПЭНП 60% масс.; **5** – СЭВА 50% масс. / ПЭНП 50% масс.; **6** – чистый СЭВА.

Таблица 24 – Данные изменения координат цвета образцов с МКЦ, после вылежки в лабораторном грунте 775 суток

Разница по цветовым координатам	Ц0 № 1	Ц13 № 2	Ц20 № 3	Ц30 № 4	Ц35 № 5	Ц70 № 6
ΔL^*	-6,87	-5,93	-5,14	-18,76	-18,85	-23,52
Δa^*	1,66	1,78	1,88	4,25	4,32	4,91
Δb^*	5,37	3,12	5,98	12,4	9,63	11,2
ΔC^*	4,88	2,63	5,49	12,15	9,44	11,11
Δh^*	-34,6	-36,01	-36,12	-44,35	-46,96	-47,86

Примечание – L – координата, отвечающая за светлоту образца, а – обозначает положение цвета в диапазоне от зелено-голубого до красно-малинового, b – от голубого до желтого. C – координата насыщенности в цветовом пространстве CIE L * C * h. Насыщенность равная нулю указывает на совершенно нейтральный цвет, в то время как высокое значение C * указывает на более насыщенный цвет. h – координата угла оттенка в цветовом пространстве CIE L * C * h. Угол относится к местоположению оттенка в цветовом круге CIE L * C * h, где красный – 0, желтый – 90, зеленый – 180, а синий – 270

Из таблицы видно, что значительные изменения начинаются с композиции № 4 (Ц30). Начиная с этой композиции образцы заметно темнеют и их цвет становится более насыщенным.

У композиций с древесной мукой данная зависимость не характерна, из-за того, что образцы имеют темно-коричневый цвет, однако, тем не менее видно заметное потемнение композиции, основанной на чистом сополимере этилена с винилацетатом.

Таблица 25 – Данные изменения координат цвета образцов с ДМ, после вылежки в лабораторном грунте 775 суток

Разница по цветовым координатам	Д0 № 1	Д13 № 2	Д20 № 3	Д30 № 4	Д35 № 5	Д70 № 6
ΔL	-1,4	-2,79	-2,71	-2,33	-1,24	-8,89
Δa	-8,78	-8,1	-9,56	-8,17	-10	-5,98
Δb	-14,84	-15,58	-17,07	-15,32	-17,39	-18,69
ΔC	-17,22	-17,55	-19,56	-17,36	-20,05	-18,79
Δh	2,25	-1,23	1,05	-0,52	2,09	-14,93

При содержании СЭВА в полимерной матрице 40% по массе, на поверхности образцов после грунта появляются розовые и желтые пятна (Рисунок 83.)

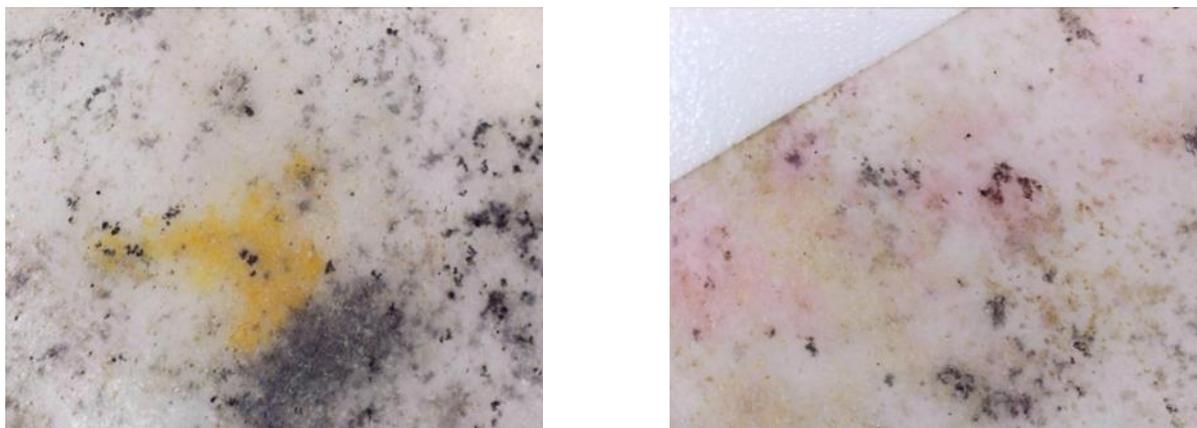


Рисунок 83 – Следы воздействия микробиоты почвы на поверхности образцов тройной композиции ПЭ/СЭВА/целлюлоза 30 масс. %, при содержании добавки СЭВА 40 масс. % в смеси с полиэтиленом

Черные включения на поверхности образцов — это вероятнее всего *Aspergillus niger*, патогенный гриб-сапрофит из рода *Aspergillus*, второе его название – черная плесень. Он является деструктором углеродсодержащих соединений [61]. А желтые и розовые пятна, вероятнее всего, следы присутствия бактерий.

Рост микромицелия на поверхности образцов также заметен на фото, полученные на оптическом микроскопе при увеличении 200×. При этом заметный рост наблюдается у композиции с массовым содержанием СЭВА в матрице 40 масс. % (Рисунок 84).

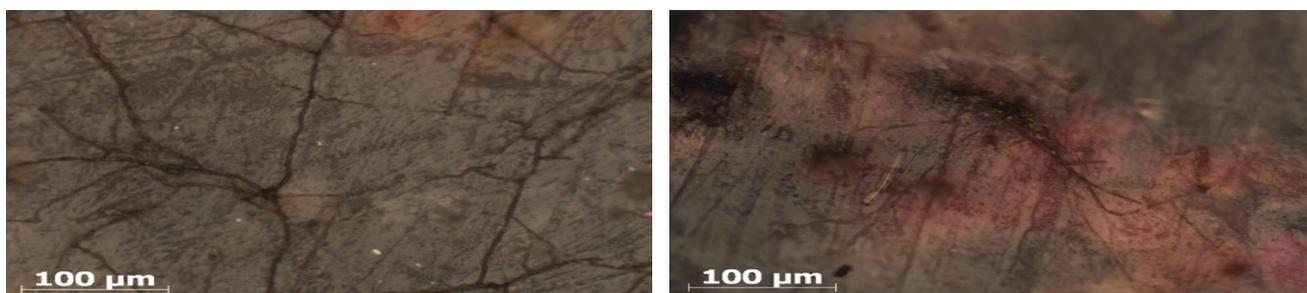


Рисунок 84 – Увеличенные фотографии сетки гифов на поверхности образцов тройных композиций ПЭ/СЭВА / природный наполнитель, при содержании СЭВА в полимерной матрице 40%

Также были сделаны снимки с поверхности биокомпозитов (Д0/Ц0; Д20/Ц20 и Д70/Ц70) при помощи сканирующего электронного микроскопа. Ниже представлены снимки с поверхности данных биокомпозитов до и после их экспозиции в лабораторном грунте в течении 775 суток. На снимках видно, что с увеличением содержания СЭВА в биокомпозитах, увеличивается и дефектность их поверхности после экспозиции в лабораторном грунте. На поверхности появляются отверстия и трещины.

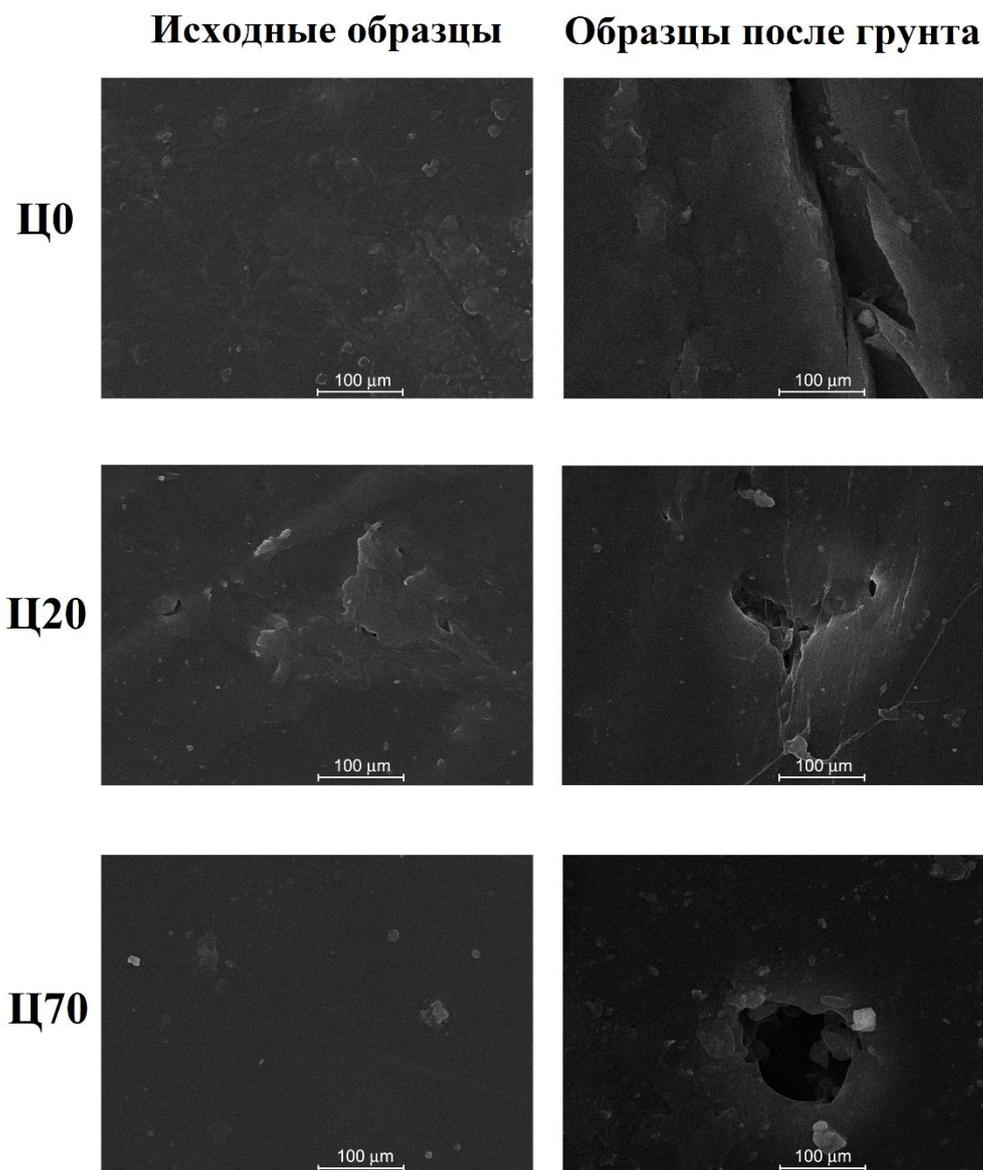


Рис. 85. Фото поверхности биокомпозитов с МКЦ до и после экспозиции в грунте 775 суток.

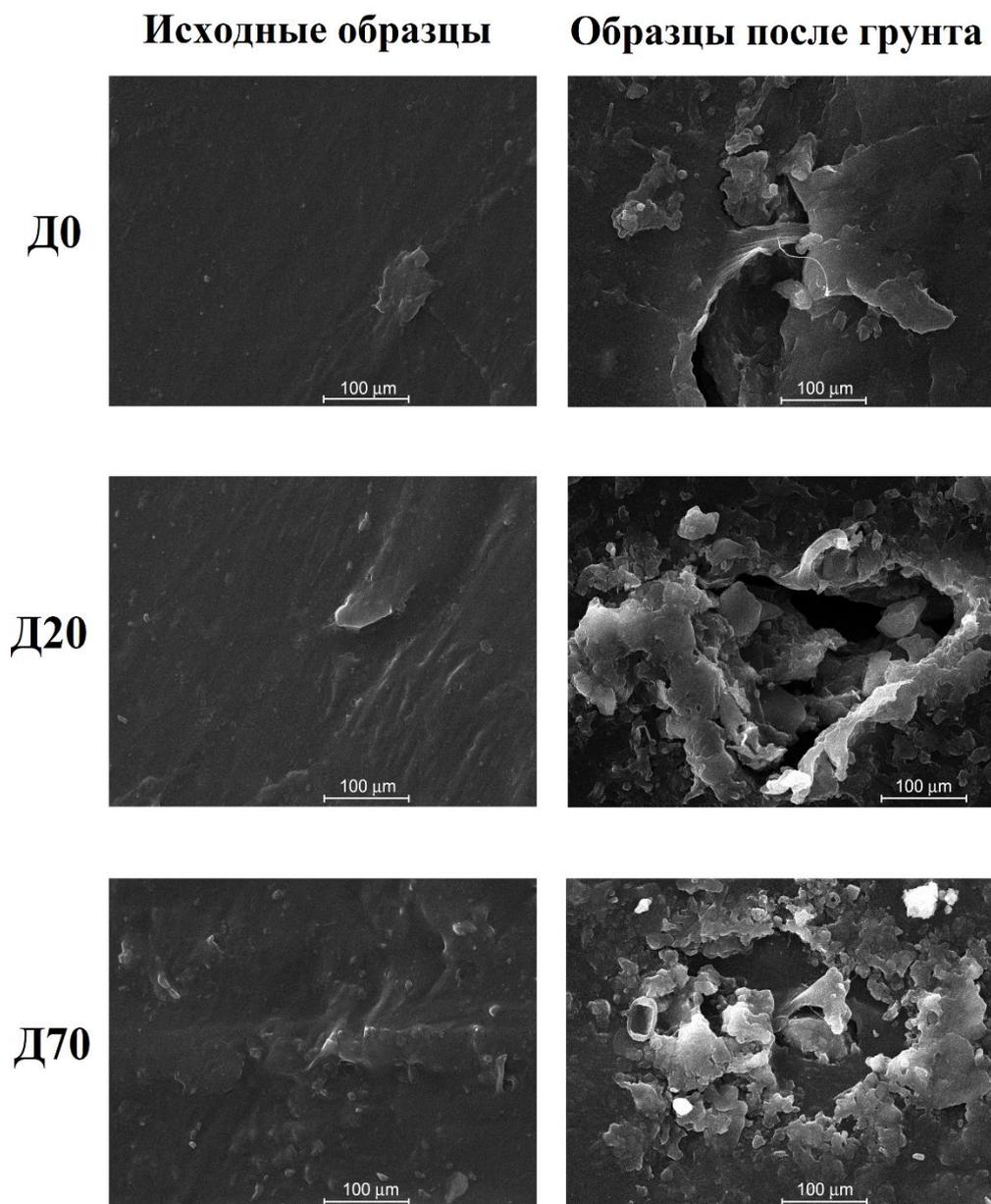
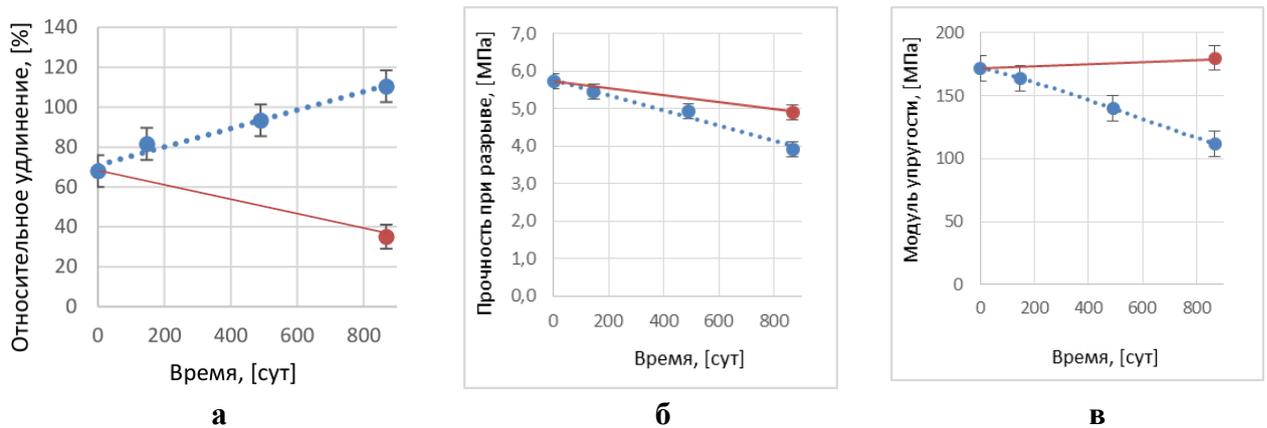


Рис. 86. Фото поверхности биокompозитов с ДМ до и после экспозиции в грунте 775 суток.

В работе была проведена оценка биодеструкции образцов по изменению прочностных и деформационных характеристик композиций, до и после вылежки в грунте. Для этого были выбраны две композиции Ц20 и Д20 (ПЭНП 50% масс. + СЭВА 20% масс. + природный наполнитель 30% масс.). Образцы в виде полосок 100×10×0,6 вырезали из пресс пластины и закапывали на полигоне в специально

подготовленном грунте. По истечении заданного времени, образцы вынимали из земли и оценивали изменение деформационно-прочностных характеристик при растяжении.

По мере увеличения времени экспозиции образцов в грунте увеличивается относительное удлинение при растяжении, это связано с тем, что содержание наполнителя становится меньше. Для более низкой концентрации наполнителя характерно более высокое относительное удлинение, при этом падает прочность при разрыве и модуль упругости.

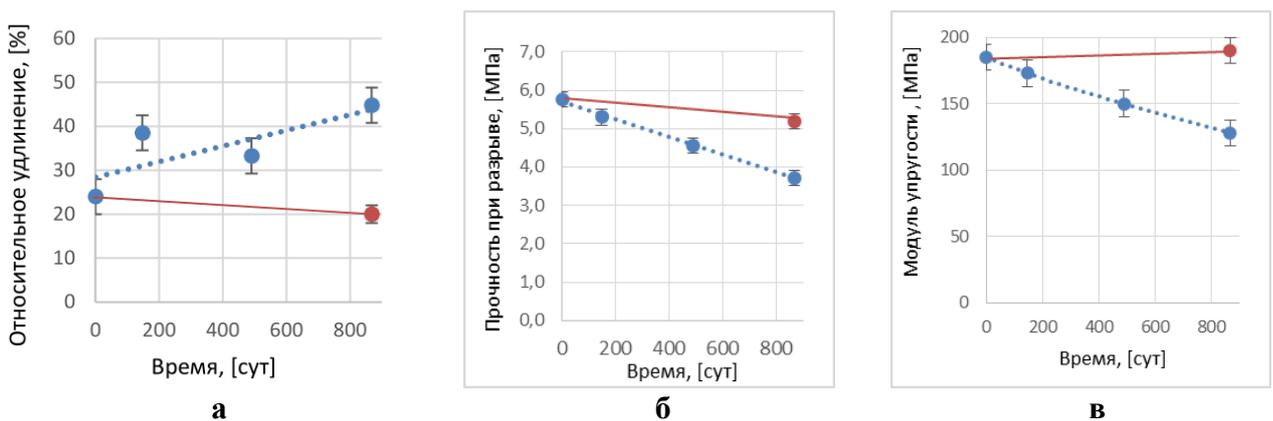


Примечание –

..... Образцы экспонированные на полигоне

— Образцы контрольные (хранились при комнатных условиях, в полиэтиленовом пакете)

Рисунок 87 – Зависимость относительного удлинения (а), прочности при разрыве (б) и модуля упругости (в), от времени экспозиции на полигоне образцов ПЭНП 50% масс. + СЭВА 20% масс. + целлюлоза 30 масс. %



Примечание –

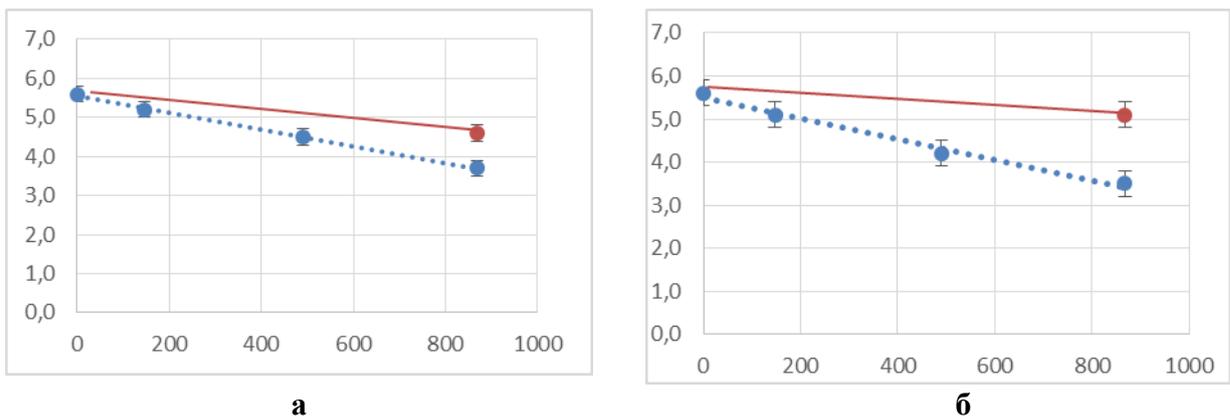
..... Образцы экспонированные на полигоне

— Образцы контрольные (хранились при комнатных условиях, в полиэтиленовом пакете)

Рисунок 88 – Зависимость относительного удлинения (а), прочности при разрыве (б) и модуля упругости (в), от времени экспозиции на полигоне образцов ПЭНП 50% масс. + СЭВА 20% масс. + древесная мука 30 масс. %

Контрольные образцы, которые все время хранились отдельно, при комнатных условиях, имели значительно большие значения модуля упругости и прочности при разрыве, чем образцы после выдержки в грунте. При этом относительное удлинение при разрыве, как мы видим на Рисунках 87 и 88, у композиций с ДМ ниже примерно в два раза, в случае наполнения целлюлозой. Падение прочности, модуля упругости, при этом рост относительного удлинения могут объясняться деградацией наполнителя и как следствие образованием пор – дефектов структуры, а также пластификацией матрицы ПЭ-СЭВА низкомолекулярными продуктами окислительной и гидролитической деградацией.

Условный предел текучести у обеих композиций имеет похожую зависимость, что и у показателя прочности при разрыве.



Примечание – (а) – композиции с целлюлозой, (б) – композиции с древесной мукой.

..... Образцы экспонированные на полигоне

— Образцы контрольные (хранились при комнатных условиях, в полиэтиленовом пакете)

Рисунок 89 – Зависимость условного предела текучести от времени экспозиции на полигоне, образцов композиции ПЭ 50 % масс. + СЭВА 20 % масс. + природный наполнитель 30 масс. %

Анализ ДСК образцов до и после грунта показывает, что уже после 147 суток экспозиции образцов на полигоне происходит перестройка кристаллической структуры, на 2 °С смещается пик плавления полиэтилена, при первом нагреве, в область более высоких температур. Что свидетельствует о том, что после экспозиции в грунте у образцов образуется более упорядоченная кристаллическая структура. Известно о том, что длительная выдержка во влажной среде приводит к такой перестройке структуры [78]. В данной работе было исследовано изменение структуры

полиэтилена низкой плотности, наполненного природными полимерными наполнителями, такими как соевая мука, целлюлоза марки Arbocel и дробина (отход пивоваренного производства), с наполнением 5, 10 и 15% по массе. Было обнаружено, что у всех образцов после выдержки 1,5 года в воде (при 20 °С) увеличивается температура плавления.

Также был рассчитан показатель асимметрии пика плавления полиэтилена по величине полуширины пика.

Данные показателя асимметрии представлены в Таблице 26.

Таблица 26 – Показатели асимметрии у образцов Ц20 и Д20, до и после экспозиции в грунте на полигоне в течении 147 суток

Измеряемый параметр	Ц20 исход.	Ц20 после грунта	Д20 исход.	Д20 после грунта
Показатель асимметрии	0,375 ±0,02	0,454 ±0,02	0,357 ±0,02	0,470 ±0,02

Также была рассчитана степень кристалличности полиэтилена по энтальпии его плавления, с учетом потери наполнителя у образцов после грунта (Таблица 27).

Таблица 27 – Степень кристалличности у образцов Ц20 и Д20, до и после экспозиции в грунте на полигоне в течении 147 суток

Измеряемый параметр	Ц20 исход.	Ц20 после грунта	Д20 исход.	Д20 после грунта
Степень кристалличности, [%]	28±2	24±2	26±2	20±2

Как мы видим в случае наполнения МКЦ и в случае наполнения ДМ, степень кристалличности образцов после грунта уменьшается, а показатель асимметрии, наоборот, растет. Данный факт свидетельствует о том, что в образцах после экспозиции в грунте разрушаются дефектные кристаллы [165], а старая совершенная кристаллическая структура не изменяется при внешнем воздействии. Аналогичные результаты были получены в более ранней работе [160]. В данной работе исследовались композиции ПЭНП, а также ПЭНП + СЭВА наполненные природными наполнителями (льняная костра, лузга подсолнечника, лигносульфонат натрия, банановая кожура, листья березы, сено разнотравное), во всех случаях, уже после 1

года экспозиции в грунте у образцов уменьшалась степень кристалличности от 5 до 20% в зависимости от композиции.

Проведена оценка изменения ПТР у образцов после вылежки в грунте на полигоне.

Таблица 28 – ПТР композиций Ц20 и Д20 у образцов после экспонирования в грунте на полигоне в течении 868 суток, и у контрольных образцов, хранившихся тоже время в запечатанном пакете

Измеряемая величина	Ц20		Д20		Условия испытания
	полигон	пакет	полигон	пакет	
ПТР [г/10 мин]	2,17 ± 0,03	2,02 ± 0,04	1,79 ± 0,05	1,61 ± 0,05	ГОСТ 11645. Т=190 °С, нагрузка 2,16 кг, время прогрева 4 мин. Время отсечки 1 мин

Как мы видим, ПТР образцов после грунта немного выше. Увеличение ПТР композиции Ц20 на 7,4%, а увеличение ПТР композиции Д20 на 11%. Увеличение ПТР вызвано снижением концентрации наполнителя в образцах после экспонирования в почве.

3.2.7. Оценка влияния ультрафиолетового излучения на свойства тройных композиций

В работе было проведено исследование влияния УФ излучения на свойства двойных и тройных композиций (ПЭ/СЭВА и ПЭ/СЭВА/природный наполнитель). Для чего из прессованных пластин толщиной 0,5–0,6 мм, вырезали полоски шириной 10 мм и длиной 100 мм. Полоски подвергали воздействию УФ излучения в климатической камере с ксеноновыми лампами, марки Q-SUN Xe-1 (США). Мощность светового потока составляла 75 Вт/м² в диапазоне длин волн от 300 до 400 нм. Образцы в виде полоски помещались плашмя на поддон под лампы и облучались УФ излучением в течении 168 часов. Цикл облучения был 1 час 42 минуты – облучение и 18 минут – темнота, затем образцы переворачивались на другую сторону и также облучались в течении 168 часов, таким образом общее время облучения составило две недели (336 часов). Доза УФ излучения, на каждую из сторон образцов, составляла 330 кДж/м². После облучения у исходных и облученных образцов определяли прочность при разрыве, относительное удлинение при растяжении и модуль упругости при растяжении на разрывной машине марки Gotech AI7000 (Тайвань),

при скорости раздвижения зажимов 10 мм/мин. Исходное расстояние между зажимами было 50 мм. Ниже приведены графики зависимости физико-механических характеристик образцов двойных композиций ПЭ/СЭВА, до и после УФ излучения от содержания сополимера в матрице композиции.

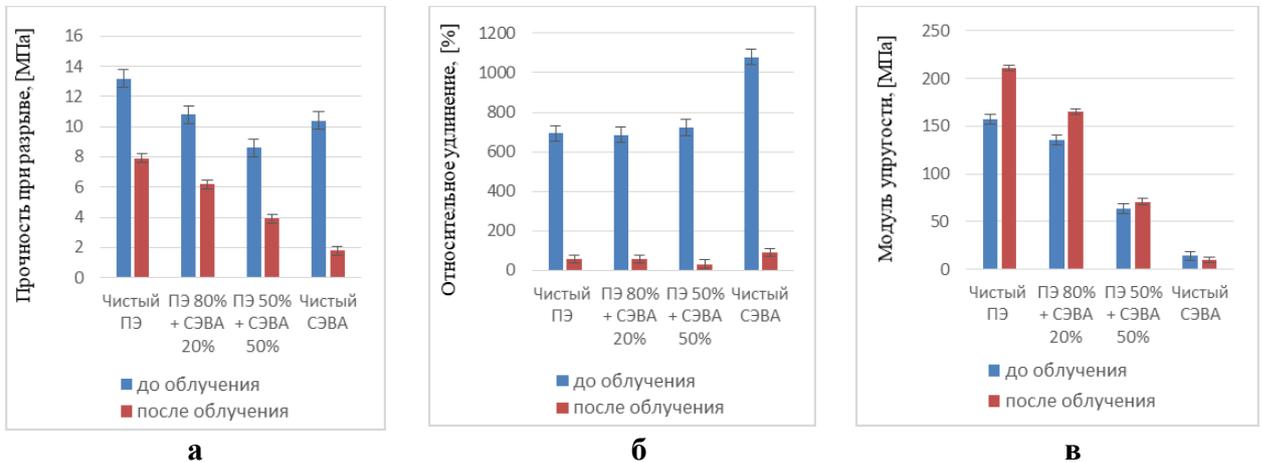


Рисунок 90 – Зависимость прочности при разрыве (**а**), относительного удлинения при растяжении (**б**) и модуля упругости (**в**), от содержания СЭВА в полимерной матрице двойных композиций.

В работе было исследовано влияние наполнителя на свойства композиций до и после УФ излучения. Ниже представлены графики зависимости физико-механических характеристик образцов тройных композиций с микрокристаллической целлюлозой и древесной мукой, до и после УФ излучения, от содержания сополимера в матрице композиции.

Как мы видим из графиков, у композиций без наполнителя прочность после УФ облучения падает практически в два раза, а чистого СЭВА в пять раз, при этом относительное удлинение при разрыве снижается на порядок. Модуль упругости увеличивается только у тех образцов, в которых присутствует небольшое количество СЭВА, там, где СЭВА в композиции 50 масс. % и выше, модуль упругости практически не изменяется. Такая же зависимость модуля от содержания СЭВА, наблюдается и у композиций с наполнителем.

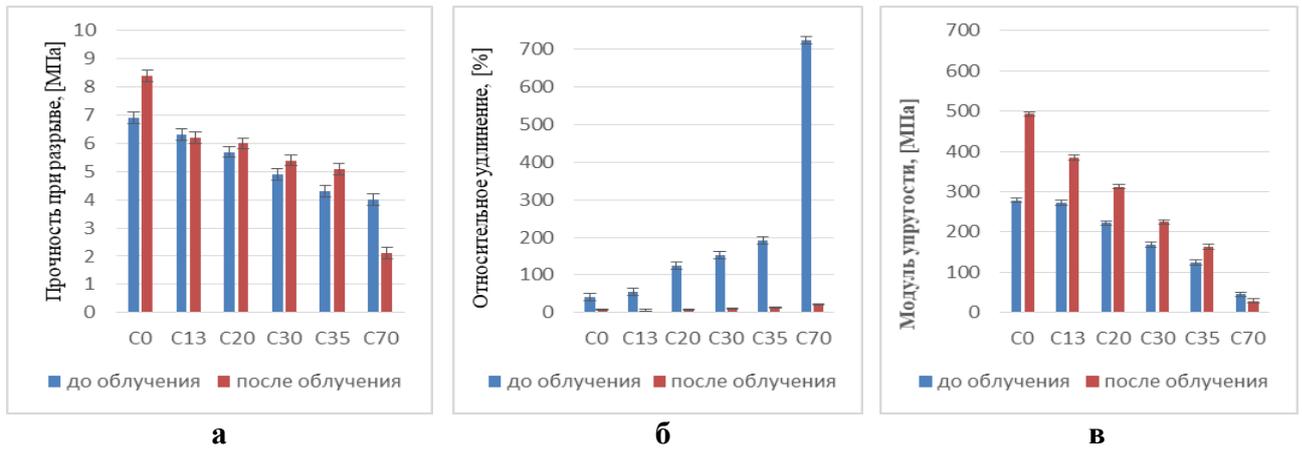


Рисунок 91 – Зависимость прочности при разрыве (**а**), относительного удлинения при растяжении (**б**) и модуля упругости (**в**), от содержания СЭВА в полимерной матрице композиций с целлюлозой

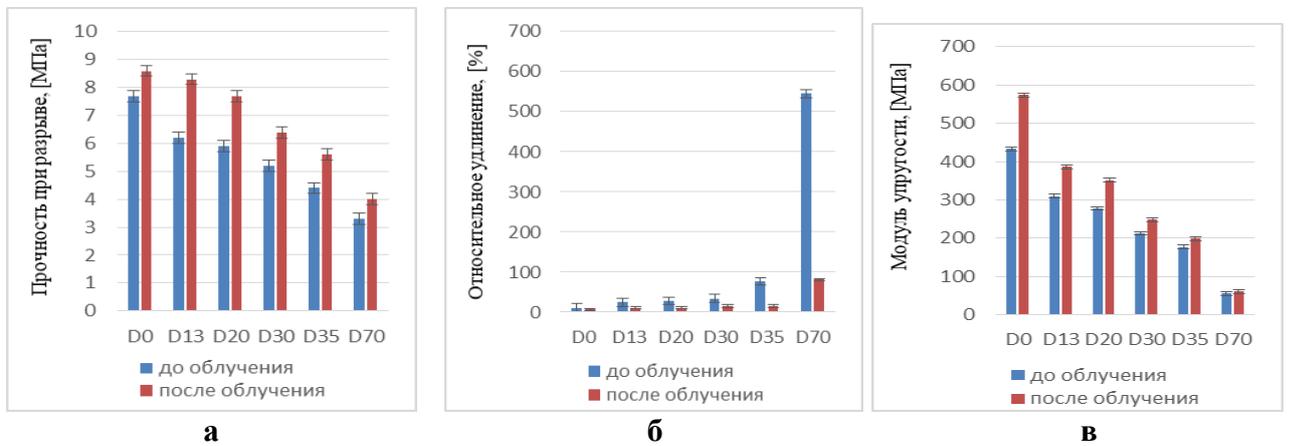


Рисунок 92 – Зависимость прочности при разрыве (**а**), относительного удлинения при растяжении (**б**) и модуля упругости (**в**), от содержания СЭВА в полимерной матрице композиций с древесной мукой

У наполненных композиций видна заметная разница, зависимости прочности от содержания СЭВА, в отличие от ненаполненных. В случае наполнения микрокристаллической целлюлозой, мы видим, что прочность при разрыве после УФ облучения растет у композиции (ПЭНП + целлюлоза) и снижается при облучении композиции (СЭВА + целлюлозой). Это можно объяснить тем, что у композиции (СЭВА с целлюлозой) большая разница по относительному удлинению при разрыве, до и после облучения. При растяжении исходных образцов, образуется более прочная (фибрилярная) структура. В остальных случаях рост прочности облученных образцов объясняется увеличением модуля упругости, образцы становятся более жесткими [166]. Также наполнитель создает армированную структуру, которая в данном случае упрочняет композицию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках данной работы были созданы суперконцентраты на основе сополимера этилена с винилацетатом, наполненного природными целлюлозосодержащими наполнителями. Была отработана технология получения биокompозитов на основе синтетических полимеров и природных наполнителей посредством введения суперконцентрата в синтетический полимер. Была обнаружена зависимость физико-механических характеристик суперконцентрата от молекулярной массы сополимера этилена с винилацетатом. Установлен ингибирующий эффект термоокислительной деструкции сополимера этилена с винилацетатом при наполнении древесной мукой, что указывает на явное преимущество данного наполнителя при производстве биокompозитов. Исследована способность полученных биокompозитов к биодеструкции различными методами. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что процессы биодеструкции протекают не только в природном наполнителе, но и в матрице синтетического полимера.

ВЫВОДЫ

1. Получены и исследованы суперконцентраты на основе сополимера этилена и винилацетата (СЭВА) с целлюлозосодержащими наполнителями (древесной мукой и микрокристаллической целлюлозой), для создания биоразлагаемых композитов на основе полиэтилена.
2. Впервые на количественном уровне установлена корреляция между химическим строением, молекулярными характеристиками СЭВА и структурно-динамическими, а также сорбционными свойствами суперконцентратов. Установлена логарифмическая зависимость их прочностных и деформационных свойств от величины ПТР сополимера при одинаковом содержании в нем винилацетатных звеньев. Найденная зависимость обладает прогнозирующей возможностью, позволяющей теоретически рассчитать максимальную прочность и деформацию при растяжении суперконцентратов, исходя из молекулярных параметров СЭВА. Установлено, что при увеличении содержания винилацетата в СЭВА с 5 до 11 мольных % относительное удлинение при разрыве значительно увеличивается, от нескольких раз до 1-ого порядка и более, в зависимости от типа наполнителя и его количества в композиции. Кроме того, при этом заметно растет водопоглощение.
3. Установлено влияние природы наполнителя на формирование физико-механических свойств суперконцентрата. Наполнитель существенно увеличивает модуль упругости. Армирующая роль ДМ в области упругих деформаций более значительна по сравнению с МКЦ за счет большего проникновения частиц ДМ в полимерную матрицу. В области же обратимых деформаций, наполнитель существенно влияет на пластические свойства. Объемные частицы ДМ в большей степени увеличивают вязкость композиции по сравнению с частицами МКЦ.
4. Исследована термоокислительная деструкция суперконцентратов на основе СЭВА и целлюлозосодержащих растительных наполнителей. Обнаружен зна-

чительный ингибирующий эффект древесной муки за счет наличия полифенолов в составе лигнина, тогда как целлюлоза не оказывает влияние на термоокисление суперконцентратов.

5. Путем расчета дефектности, определена максимальная степень наполнения СЭВА целлюлозосодержащим наполнителем, подходящая для создания гомогенных суперконцентратов (60 масс. %)
6. Установлено, что добавка наполнителя снижает прочностные показатели биокompозитов приблизительно в три раза по сравнению с двойными композициями ПЭНП/СЭВА. В значительно большей степени уменьшается деформация при растяжении, особенно при наполнении древесной мукой.
7. Установлено влияние концентрации СЭВА в композициях ПЭНП/СЭВА/наполнитель 30 масс. % на физико-механические характеристики данных композиций. Обнаружено, что добавка сополимера способствует значительному повышению деформационных характеристик биокompозитов. При введении до 30 масс. % СЭВА в биокompозит, относительное удлинение композиций существенно возрастает (до 6 раз) при незначительном уменьшении прочности.
8. Исследовано влияние содержания СЭВА в композициях ПЭНП/СЭВА/наполнитель 30 масс. %, на скорость биодegradации образцов в почве. Установлено, что добавка СЭВА в значительной степени способствует биологическому разрушению материала.
9. Линейный характер изменения физико-механических параметров тройных композиций в течении всего периода почвенных испытаний (2,3 года) указывает на непрерывность биодеструктивного процесса, протекающего в полимерной матрице и сопровождающегося разрывом макромолекул.
10. Установлено значительное снижение степени кристалличности образцов биокompозитов (до 20%) в процессе биоразложения в грунте, что указывает на протекание деструктивного процесса в аморфной фазе, который затрагивает и кристаллиты.

11. На основе созданных суперконцентратов получены биокomпозиты на основе полиэтилена, обладающие требуемыми эксплуатационными свойствами и способными к биодеструкции. Разработана технология их получения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВА – винил ацетат

ВКТР – верхняя критическая температура смешения

ДМ – древесная мука

МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза

ПВД – полиэтилен высокого давления

ПНД – полиэтилен низкого давления

СЭВА – сополимер этилена и винилацетата

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bugada, D. Molecular Structure and Melting Behavior of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers / D. Bugada, A. Rudin // *Eur. Pol. J.* – 1992. – Vol. 28, №3. – P. 219–227.
2. Щербина, А. А. Переходные зоны в полимерных адгезионных соединениях. Фазовые равновесия, диффузия, адгезия: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.06 / Щербина Анна Анатольевна; Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН. – М., 2016. – 221 с.
3. Поляков, А. В. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза / А. В. Поляков, Ф. И. Дунтов, А. Э. Совиев [и др.]. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
4. Vasile, C. Handbook of Polyolefins / C. Vasile. – Boca Raton: CRC Press. – 2000. – 1032 p.
5. Meer, D.-W. Structure-Property Relationships in Isotactic Polypropylene: Ph. D. / D. W. van der Meer // Thesis University of Twente. – Enschede: Twente University Press, 2003. – 203 p.
6. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров / В. Н. Кулезнев. – Л.: Научные основы и технологии, 2013.
7. Ней, Зо Лин. Изучение свойств высоконаполненных полиолефиновых композиций / Ней Зо Лин, Д. А. Илотовский, В. С. Борисова // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2015. – № 10 (29).
8. Микуленок, И. О. Классификация термопластичных композиционных материалов и их наполнителей / И. О. Микуленок // *Пластические массы.* – 2012. – № 9. – С. 29–37.
9. Кербер, М. Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М. Л. Кербер, В. М. Виноградов, Г. С. Головкин [и др.]. – СПб. : Профессия, 2008. – 560 с.
10. Холстинин В. В. Высоконаполненные полимерные композиты на основе модифицированного полиметилметакрилата: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Холстинин Вадим Викторович. – Иваново, 2007.
11. Gahleitner, M. Melt rheology of polyolefins / M. Gahleitner // *Prog. Polym. Sci.* – 2001. – № 26. – P. 895–944.
12. White, J. L. Polyolefins / J. L. White. – Munich: Hanser Gardener, 2005.
13. Pasquini, N. Polypropylene Handbook / N. Pasquini (ed.). – Munich: Gardener, 2005.
14. Hamtun, C. K. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites / C. K. Hamtun (ed.). – New York: Marcel Dekker, 2003.
15. Vasile, C. Handbook of Polyolefins / C. Vasile (ed.). – New York: Marcel Dekker, 2000.
16. Harutun, C. K. Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites / C. K. Harutun (ed.). – New York: Marcel Dekker, 2003.
17. Moore, E. P. Polypropylene Handbook / E. P. Moore (ed.). – Munich: Hanser, 1996.

18. Karger-Kocsis, J. Polypropylene: Structure. Blends and Composites / J. Karger-Kocsis (ed.). – Chapman & Hall, 1995.
19. Vasile, C. Handbook of Polymer Blends and Composites / C. Vasile, A. K. Kulshreshtha (eds.). – Rapra Technology Limited, 2003.
20. Araki, T. Structure and Properties of Multi-Phase Polymeric Materials / T. Araki, Q. Tran-Cong, M. Shibayama (eds.). – New York: Marcel Dekker, 1998.
21. Peacock, A. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications / A. Peacock (ed.). – New York: Marcel Dekker, 2000.
22. Ней, Зо Лин Структурно механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций / Ней Зо Лин, Д. А. Илотовский, В. С. Борисова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – № 3 (28).
23. Faris, N. A Current Research in Biodegradable Plastics / N. A Faris, N. Z. Noriman, S. T. Sam // Applied Mechanics and Materials. – 2014 Aug. – № 679. – P. 273–280.
24. Сафин, Р. Г. Исследование высоконаполненных древесно-полимерных композиционных материалов, получаемых экструзивным методом / Р. Г. Сафин, Г. И. Игнатьева, И. М. Галиев // Вестник Казанского технологического университет. – 2013. – Т. 16, № 2. – С. 87–88.
25. Бурнашев, А. И. Высоконаполненные поливинилхлоридные строительные материалы на основе наномодифицированной древесной муки: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Бурнашев Айрат Ильдарович. – Казань, 2011. – 20 с.
26. ГОСТ 16361-87. Мука древесная. Технические условия. – М., 1988 Июль. – 7 с.
27. Файзуллин, И. З. Древесно-полимерные композиционные материалы на основе полипропилена и модифицированного древесного наполнителя: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Файзуллин Ильнур Зиннурович. – Казань, 2016. – 123 с.
28. Olagoke, O. Handbook of Thermoplastics / O. Olagoke. – New York: Marcel Dekker, 1997.
29. Табачник, Л. Б. Формирование композиционной гетерогенности смесей полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом и технология создания высоконаполненных материалов на их основе / Л. Б. Табачник. – Рига, 1983.
30. Энциклопедия полимеров / ред. коллегия: В. А. Кабанов [и др.]. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – Т. 3.
31. ГОСТ 16337-77. Полиэтилен высокого давления. Технические условия. – М., 2005. – 37 с.
32. Снегирев, А. П. Дисперсии гомо- и сополимеров винилацетата / А. П. Снегирев, А. А. Синянян, Э. В. Овакимян. – М.: НИИТЭХИМ, 1987. – 24 с.
33. Розенберг, М. Э. Полимеры на основе винилацетата / М. Э. Розенберг. – Л.: Химия, 1983. – 175 с.

34. Saito M. // *J. Polym. Sci.* – 1970. – Vol. 1, № 8. – P. 2555.
35. Никитин, В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. – М.: Лесная промышленность, 1978.
36. Евстигнеев, Э. И. Химия древесины / Э. И. Евстигнеев. – С-Пб.: Изд. Политехнического университета, 2007.
37. Tharanathan, R. N. Biodegradable films and composite coating: Past, present and future art. / R. N. Tharanathan // *Trends in Food Science & Technology.* – 2003 January. – № 3 (54). – P. 343–351.
38. Peter, J. Halley Developing Biodegradable Mulch Films from Starch-Based Polymers / Peter J. Halley // *Starch – Starke.* – 2001 August. – № 8 (53).
39. Касперович, О. М. Регулирование свойств высоконаполненных древесных компаундов модифицированием термопластичной матрицы Труды БГТУ / О. М. Касперович, В. В. Яценко, М. М. Ревяко, А. Ф. Петрушеня // *Химия, технология органических веществ и биотехнология* – 2013. – № 4. – С. 162–164.
40. Патент № 2349612 Российская Федерация. Биологически разрушаемая термопластичная композиция с использованием отходов кондитерской промышленности: опубл. 14.11.2007 / Колпакова В. В., Скобельская З. Г., Ананьев В. В. [и др.].
41. Патент РФ № 2363711 Российская Федерация. Биологически разрушаемая термопластичная композиция: опубл. 28.02.2008 / Ананьев В. В., Кирш И. А., Губанова М. И. [и др.].
42. Hamzeh, Y. Effects of waste paper sludge on the physicomechanical properties of high density polyethylene/wood flour composites / Y. Hamzeh, A. Ashori, B. Mirzaei // *Journal of Polymers and the Environment.* – 2011. – Vol. 19, №1. – P. 120–124.
43. Bledzki, A. K. Wood fibre reinforced polypropylene composites: effect of fibre geometry and coupling agent on physico-mechanical properties / A. K. Bledzki, O. Faruk // *Applied Composite Materials.* – 2003. – № 10. – P. 365–379.
44. Tajvidi, M. Recycled natural fiber polypropylene composites: water absorption/desorption kinetics and dimensional stability / M. Tajvidi, A. Takemura // *Journal of Polymers and the Environment.* – 2010. – Vol. 18, №4. – P. 500–509.
45. Луканина, Ю. К. Влияние структуры полимерной матрицы на развитие микромицетов на смесевых композициях полиолефинов с целлюлозой / Ю. К. Луканина, Н. Н. Колесникова, А. Н. Лихачев [и др.] // *Пластические массы.* – 2010. – №11. – С. 56–59.
46. ГОСТ 34370-2017. Пластмассы. Определение механических свойств при растяжении. – М., 2017. – 13 с.
47. ГОСТ 4650-2014. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. – М., 2014. – 3 с.

48. ISO 15105-1. Plastics – Film and sheeting – Determination of gas-transmission rate – Part 1: Differential-pressure methods. – Second edition. – 2007. – № 10. – 6 с.
49. ГОСТ 11645-73 Метод определения показателя текучести термопластов. – М., 1975. – 5 с.
50. ISO 11357-3:2011 Пластмассы. Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации. – 4 с.
51. Берштейн, В. А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. – М.: Химия, 1990.
52. ГОСТ 15139-69 Пластмассы метод определения плотности (объемной массы). Метод гидростатического взвешивания. – М., 1969. – 18 с.
53. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. – М., 1976. – 10 с.
54. Манин, В. Н. «Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации» / В. Н. Манин, А. Н. Громов. – Л.: Химия, 1980. – 80 с.
55. Рейтлингер, С. А. «Проницаемость полимерных материалов» / С. А. Рейтлингер. – М.: Химия, 1974. – 57 с.
56. ГОСТ Р 56756. Пластмассы. ДСК. Определение времени окислительной индукции (изотермическое ВОИ) и температуры окислительной индукции (динамическая ТОИ).
57. Shurvell, H. F. Spectra-Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared / H. F. Shurvell. – Ontario, Canada: John Wiley & Sons, Ltd., 2006. – DOI 10.1002/9780470027325.s4101.
58. Преч, Э. «Определение строений органических соединений, таблицы спектральных данных» / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.
59. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – М.: Высш. шк., 1988. – 167 с.
60. Пехташева, Е. Л. Биоповреждения и защита непродовольственных товаров / Е. Л. Пехташева. – М.: Мастерство, 2002.
61. Beguin, P. The biological degradation of cellulose / P. Beguin, J.-P. Aubert // FEMS Microbiol. Rev. – 1994. – Vol. 13, № 1. – P. 25–58.
62. Васильев, А. В. Инфракрасная спектроскопия, инструментальные методы анализа органических соединений: методические указания к выполнению лабораторного практикума для бакалавров по направлениям 18.03.01/ А. В. Васильев. – СПб., 2015.
63. Тарасевич, Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные материалы / Б. Н. Тарасевич; МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра органической химии. – Москва, 2012.
64. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнев. – 2007.

65. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / под ред. Ю. Лонг. – СПб. : Научные основы и технологии, 2013. – 464 с.
66. Василенко, А. Ю. Влияние методов смешения на структуру и свойства полимерных смесей на основе полиэтилена низкой плотности: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Василенко Антон Юрьевич. – М., 2010. – 220 с.
67. Власов, С. В. Биоразлагаемые полимерные материалы / С. В. Власов, В. В. Ольхов // Полимерные материалы. – 2006. – № 7. – С. 23–26.
68. Волова, Т. Г. Современные биоматериалы: мировые тренды, место и роль микробных полигидроксиалканоатов / Т. Г. Волова // Журнал Сибирского федерального университета. Биология. – 2014. – Т. 2, № 7. – С. 103–133.
69. Ибрагимов, А. Т. Синтез сополимера полиэтилена с винилацетатом / А. Т. Ибрагимов, А. С. Рафиков // Universum: технические науки. – 2018. – № 12 (57). – С. 73–76.
70. Касьянов, Г. И. Биоразрушаемая упаковка для пищевых продуктов / Г. И. Касьянов // Вестник науки и образования Северо-Запада России. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 1–8.
71. Колесникова, Н. Н. Исследование биodeградации композиций на основе полиэтилена, сополимера этилена-винилацетата и натурального каучука / Н. Н. Колесникова, Ю. К. Луканина, А. А. Попов // Деформация и разрушение материалов. – 2012. – № 7. – С. 33–36.
72. Sherman, L. M. Additives polyolefins newest advances add ruggedness, good looks & easier processing / L. M. Sherman. – 2005. – № 51. – P. 58–63.
73. Масталыгина, Е. Е. Структура, свойства и биоразлагаемость тройных композиций - полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные наполнители: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Масталыгина Елена Евгеньевна. – 2015.
74. Патхак, В. М. Обзор Navneet о текущем состоянии деградации полимеров: микробный подход / В. М. Патхак. – DOI: 10.1186 / s40643-017-0145-9 // Биоресурсы. Биопроцесс. – 2017. – № 4. – С. 15.
75. Петухова, О. Г. Растворимость, структура и свойства смесей сополимеров этилена с винилацетатом с алкоксисиланами : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Петухова Оксана Германовна. – Москва, 2005. – 113 с.
76. Роговина, С. Биоразлагаемые смеси целлюлозы с синтетическими полимерами и некоторыми другими полисахаридами / С. Роговина, К. Алексанян, Е. Прут, А. Горенберг // Европейский полимерный журнал. – 2013. – № 49. – С. 194–202.
77. Саввинова, М. Е. Выбор перспективных наполнителей для полиэтиленов ПЭ80Б и ПЭ2НТ11 / М. Е. Саввинова, Е. С. Петухова // Инженерный вестник Дона. – 2013. – Т. 24, №. 1 (24). – С. 38.

78. Хватов, А. В. Структура, свойства и биодеструкция композиций на основе полиэтилена и природных добавок: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04, 02.00.06 / Хватов Анатолий Владимирович. – М., 2009. – 115 с. – Место защиты: Ин-т биохим. физики им. Н. М. Эмануэля РАН.

79. Шабарин, А. А. Получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиэтилена и полиэтилена с винилацетатом на основе сополимера этилен-этилена и винилацетата / А. А. Шабарин, А. А. Шабарин, В. Н. Водяков // Вестник Мордовского университета. – 2016. – № 26. – С. 259–268.

80. Dányádi, L. Wood flour filled ppcomposites: compatibilization and adhesion / L. Dányádi, T. Janecska, Z. Szabó [et al.]. – DOI 10.1016/j.compscitech.2007.01.024.hal-00504125 // Composites Science and Technology, Elsevier. – 2009. – № 13 (67). – P. 2838.

81. Ammala, A. Overview of degradable and biodegradable polyolefins / A. Ammala, S. Bateman, K. Ding [et al.]. – DOI 10.1016 / j.progpolymsci.2010.12.002 // Prog. Polym. Sci. – 2011. – № 8 (36). – P. 1015–1049.

82. Araujo, M. A. Changes in the surface morphology of films from a mixture of corn starch / M. A. Araujo, A. M. Cunha, M. Mota. – DOI 10.1002/jbm.a.32725 // J. Biomed. Mater. Res. A. – 2010. – № 94. – P. 720–729.

83. Arbelais, A. Mechanical properties of short flax fiber / polypropylene bundle composites: effects of matrix / fiber modification, fiber content, water absorption, and recycling / A. Arbelais, B. Fernandez, J. A. Ramos [et al.] // Compos. Sci. Technol. – 2005. – № 10 (65). – P. 1582–1592.

84. Chen, H. C. The effect of wood particle size and high-density polyethylene component ratios on the properties of composites / H. C. Chen, T. Y. Chen, C. H. Su // European Journal of Wood and Wood Products. – 2006. – Vol. 64, № 3. – P. 172–177.

85. Tague, A. Structuring, selective dispersion, and the combining effect of (nano) fillers in polymer mixtures: an overview / A. Tague, P. Cassagnau, J.-M. Lopez-Cuesta // Progress in Polymer Science. – Elsevier, 2014. – № 39. – P. 1526–1563.

86. Averous, L. Biodegradable Polymers. Ecological silicate nanobiocomposites / L. Averous, E. Pollet. – Green Energy and Technologies, 2012. – 27 p.

87. Baba, J. Comparative analysis of the biodegradation of polyethylene and plastics buried in Fadam soil supplemented with organic and inorganic fertilizers / J. Baba, M. Abdullahi // Int. J. Appl. To manage. Sci. – 2015. – № 1 (11). – P. 16–20.

88. Barbesh, L. ATR-FTIR spectrometric characteristics of polymer materials / L. Barbesh, K. Radlesku, C. Stihl // Romanian Rep. Phys. – 2014. – № 3 (66). – P. 765–777.

89. Mazzanti, V. Rheological and mechanical characterization of polypropylene-based wood plastic composites / V. Mazzanti, F. Mollica, N. Kissi. – DOI 10.1002/pc.23546 // Polymer Composites. – 2015. – № 37. – P. 3460–3473.

90. Borgey, M. Microbial biodegradable potato starch based on low-density polyethylene / M. Borgey, A. Karbassi, S. Khoramnejadian [et al.] // *Afr. J. Biotechnol.* – 2010. – № 9 (26). – P. 4075–4080.
91. Castellani, F. Measurement of the biodegradability of plastic polymers in compost from olive plant waste using an experimental instrument / F. Castellani, A. Esposito, V. Station, R. Altieri. – DOI 10.1155/2016/6909283 // *Adv. Mater. Sci. English* 2016. – 2016. – P. 6909283.
92. Cheng, J. J. Mechanical and chemical properties of high-density polyethylene: the effect of microstructure on creep characteristics: PhD thesis / J. J. Cheng. – Canada: University of Waterloo, 2008.
93. Da Roz, A. L. Carbohyd Polym / A. L. Da Roz, A. M. Ferreira, F. M. Yamaji, A. J. F. Carvalho – 2012. – № 1 (90). – P. 34.
94. Farahnaki, A. Physico-chemical and mechanical properties of pectin-carbon nanotube films obtained by chemical binding. Food packaging / A. Farahnaki, S. Sharifi, B. Imani [et al.] // *Expiration date.* – 2018. – № 16. – P. 8–14.
95. Formela K. Processing and the relationship between the structure and properties of biocomposites natural rubber / wheat bran / K. Formela, A. Hejna, Ł. Piszczyk // *Cellulose.* – 2016. – № 23. – P. 3157–3175.
96. Formela, K. On-site processing of biocomposites by reactive extrusion / K. Formela, A. Heina, J. Haponyuk, A. Terchak. – DOI 10.1016/b978-0-08-100793-8.00008-9 // *Biocomposites for High-performance Applications* / D. Ray (ed). – Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. – P. 195–246.
97. Foulk, J. A. Analysis of mixtures of linen and cotton fibers and composites from recycled polyethylene / J. A. Foulk, Y. C. Wayne, D. E. Akin [et al.] // *J. Polym. Environ.* – 2006. – № 14. – P. 15–24. – URL: <https://bit.ly/3mZe63Y>.
98. Garcia-Munoz, M. A. Melt treatment of nanocomposite films of ethylene-vinyl acetate / banana starch / organogline Cloisite 20A: structural, thermal and composting properties / M. A. Garcia-Munoz, M. Valera-Zaragoza, A. Aparicio-Sagilan [et al.] // *Iran Polym. J.* – 2020. – № 29. – P. 723–733.
99. Gewert, B. Degradation pathways of plastic polymers floating in the marine environment / B. Gewert, M. M. Plassmann, M. McLeod // *Environ. Sci. Process. Impact.* – 2015. – № 9 (17). – P. 1513–1521.
100. Geyer, R. Production, Use, and Fate of all plastics ever made / R. Geyer, Jr. Jambek, K. L. Law. – DOI 10.1126/sciadv.1700782 // *Sci. Adv.* – 2017. – № 3 (7). – P. e1700782.
101. Lucas, N. Polymer biodegradation: Mechanisms and evaluation methods-review / N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy [et al.] // *Chemosphere.* – 2008. – № 4 (73). – P. 429–442.

102. Gómez, E. F. Biodegradability of conventional and bioplastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation / E. F. Gómez, F. C. Michel Jr. // *Hollow, Dehrad. Stab.* – 2013. – № 98. – P. 2583–2591.
103. Gwon, J. G. Physico-chemical and mechanical properties of polypropylene-cellulose nanocrystalline nanocomposites: the effect of the manufacturing process and chemical grafting / J. G. Gwon, H. J. Cho, D. Lee [et al.] // *Bioresources.* – 2018. – № 1 (13). – P. 1619–1636.
104. Ibrahim, X. Characteristics of biodegradable starch-based composites reinforced with date palm and flax fibers. / X. Ibrahim, M. Farag, X. Megahed, S. Mehanni // *Carbohyd. Polym.* – 2014. – № 101. – P. 11–19.
105. Isa, A. The effect of wet-ground wood flour on the mechanical properties of wood flour composites / polypropylene / A. Isa, T. Toyoda, S. Suzuki [et al.] // *J. Wood Chem. Technol.* – 2014. – № 34. – P. 20–30.
106. Пантюхов, П. В. Композиционные материалы на основе полиэтилена и лигноцеллюлозных наполнителей структура и свойства / П. В. Пантюхов, Т. В. Монахова, А. А. Попов // *Башкирский химический журнал.* – 2012. – Т. 19, № 2.
107. Kuhestani, B. Influence of silane-modified minerals on the mechanical, microstructural, thermal, and rheological properties of wood-plastic composites / B. Kuhestani, I. Ganetri, E. Yilmaz // *Composites Part B: Engineering.* – 2017. – № 111. – P. 103–111.
108. Zykova, A. K. Influence of Filler Particle Size on Physical Properties and Biodegradation of Biocomposites Based on Low-Density Polyethylene and Lignocellulosic Fillers / A. K. Zykova, P. V. Pantyukhov, N. N. Kolesnikova [et al.] // *Journal of polymers and the environment.* – 2018 April. – Vol. 26, № 4. – P. 1343–1354.
109. Lambert, S. The formation of microscopic particles during the degradation of various polymers / S. Lambert, M. Wagner. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2016.07.042 // *Chemosphere.* – 2016. – № 161. – P. 510–517.
110. Laycock, B. Predicting the life of biodegradable polymers / B. Laycock, M. Nikolic, J. M. Colwell [et al.] // *Prog. Polym. Sci.* – 2017. – № 71. – P. 144–189.
111. Ермилова, А. И. Газопроницаемость смесей полиолефинов, содержащий стеклянный пластинчатый наполнитель / А. И. Ермилова, О. Б. Ушакова, М. Ю. Петрова, Е. В. Калугина // *Пластические массы.* – 2016. – № 7–8. – С. 41–45.
112. Mohamad, Z. Biodegradability and tensile properties of compatible polyethylene / rice bran film / Z. Mohamad, M. Z. H. Saadan. – DOI 10.3303/CET1756154 // *Chem. Eng. Trans.* – 2017. – P. 919–924.
113. Mahalakshmi, V. Assessment of plastic biodegradation / V. Mahalakshmi // *Int. J. Innov. Res. Dev.* – 2014. – № 3 (7). – P. 185–190.

114. Mano, J. F. Thermal properties of thermoplastic starch/synthetic polymer mixtures with potential biomedical applicability / J. F. Mano, D. Konyarova, R. L. Reis // *J. Mater. Sciences: Mater. Med.* – 2003. – № 2 (14). – P. 127–135.
115. Marat, D. S. Characterization of highly filled wood flour and polyvinyl chloride composites: dynamic mechanical and dielectric analysis / D. S. Marat, P. S. Joshi // *Polym. Eng. Sci.* – 2010. – № 1–8.
116. Matet, M. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion / M. Matet, M. C. Heuzey, A. Ajji, P. Sarazin // *Carbohyd Polym.* – 2015. – № 117. – P. 177–184.
117. Müller, R.-J. Biologische Abbaubarkeit von Polymeren: Regeln und Prüfmethode / R.-J. Müller. – DOI 10.1002/3527600035.bpola012 // Steinbüchel, A. Bei Biopolymers Online / A. Steinbüchel (ed.). – Weinheim, Deutschland: Wiley-VCH, 2005.
118. Musioł, M. Forensic engineering of modern polymer materials. Part III-Biodegradation of thermoformed rigid PLA packaging under industrial composting conditions / M. Musioł, V. Sikorska, G. Adamus [et al.] // *Waste management.* – 2016. – № 52. – P. 69–76.
119. Muthuraj, R. Mixtures of biodegradable compatible polymers for packaging: a literature review / R. Muthuraj, M. Misra, A. K. Mohanty // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2017. – P. 45726. – URL: <https://bit.ly/3nh5Wet>.
120. Nikolich, V. Biodegradation of copolymers of polystyrene, grafted starch in three different types of soil / V. Nikolich, S. Velichkovich, A. Popovich // *Environ Sci. Pollut. Res. Int.* – 2014. – № 21. – P. 9877–9886.
121. Orden, M. U. Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high-density polyethylene: The effect of hydrophilic groups / M. U. Orden, J. M. Montes, J. Urreaga [et al.] // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2015. – № 111. – P. 78–88.
122. Alothman, O. Y. Processing and Characterization of High Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Blends with Different VA Contents / O. Y. Alothman // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 10. – Article ID 635693.
123. Petchvattana, N. Influence of particle sizes and the content of chemical foaming agents on the foaming of wood-plastic composites obtained from polyvinyl chloride and rice husk / N. Petchvattana, S. Kovavisarukh // *Materials and design.* – 2011. – № 5 (32). – P. 2844–2850.
124. Poletto, M. Characteristics of composites based on waste styrofoam and wood flour / M. Poletto, J. Dettenborn, M. Zeni, A. J. Zattera. – DOI 10.1016/j.wasman.2010.10.027 // *Waste Management.* – New York, NY, 2011. – № 4 (31). – P. 779–784.
125. Raghavan, D. DSC and FTIR characterization of polyethylene biodegradation / D. Raghavan, A. E. Torma. – DOI 10.1002/pen.760320609 // *Polym. English Sci.* – 1992. – № 6 (32). – P. 438–442.

126. Restrepo-Flores, J.-M. Microbial degradation and degradation of polyethylene-review / J.-M. Restrepo-Flores, A. Bassi, M. R. Thompson. – DOI 10.1016/j.ibiod.2013.12.014 // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* – 2014. – № 88. – P. 83–90.
127. Rios, L. M. Quantitation of persistent organic pollutants adsorbed on plastic debris from the Northern Pacific Gyre's "eastern garbage patch" / L. M. Rios, P. R. Jones, K. Moore, U. V. Narayan. – DOI 10.1039/c0em00239a // *J. Environ. Monit.* – 2010. – № 12 (12). – P. 2226–2236.
128. Rodriguez-Perez, M. A. Structure and physical properties of EVA / starch precursor materials for foaming / M. A. Rodriguez-Perez, R. D. Simoes, S. J. L. Constantino, D. A. de Saha // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2011. – № 4 (121). – P. 2324–2330.
129. Santiago, R. Mechanical properties, water absorption and swelling of biocomposites from polypropylene secondary acrylonitrile butadiene rubber filled with rice husk, using silane as a binding agent / R. Santiago, H. Ismail, K. Husin // *BioResources.* – 2011. – № 4 (6). – P. 3714–3726.
130. Shah, A. A. Biological degradation of plastics: a comprehensive review / A. A. Shah, F. Hassan, A. Hamid, S. Ahmed. – DOI 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005 // *Biotechnol. Adv.* – 2008. – № 3 (26). – P. 246–265.
131. Sunil, S. Kinetic modeling of the biodegradation of polypropylene with grafted acrylic acid during the thermophilic composting phase / S. Sunil, A. Sanjeev, B. Haripada // *Iranian Polymer Journal.* – 2020. – № 29. – P. 735–747.
132. Venkateswaram, N. Polymer composites reinforced with banana fiber-review / N. Venkateswaram // *Journal of Reinforced Plastics and Composites.* – 2010. – № 15 (23). – P. 2387–2396.
133. Vieira, H. Studying the evolution of biodegradation in composting polyethylene-starch mixtures using scanning electron microscopy / H. Vieira, M. A. Aguilar-Mendez, E. San Martin-Martinez // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – № 2 (127). – P. 845–853.
134. Witt, U. Biodegradation of polyester copolymers containing aromatic compounds / U. Witt, R. J. Muller, W.-D. Dekwer. – DOI 10.1080 / 10601329508010296 // *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* – 1995. – № 4 (32). – P. 851–856.
135. Yakubu, M. K. Investigation of decomposition and moisture absorption of a mixture of linear low-density polyethylene of potato starch / M. K. Yakubu, M. B. Musa, J. Mukaila // *Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences.* – 2010. – № 18. – P. 126–129. – URL: <https://bit.ly/39Xp3Q3>.
136. Yusak, N. M. Mechanical analysis of a mixture of polyethylene / polypropylene with a photodegradant / N. M. Yusak, R. Mohamed, M. A. Ramli // *J. Appl. Sci. Agric.* – 2014. – № 9. – P. 300–305.
137. Zimmermann, M. V. G. Comparative study between foamed ethylene and vinyl acetate - EVA copolymer composites filled with banana fiber and wood flour / M. V. G. Zimmermann, T. Turellaa, R. M. C. Santanab, A. J. Zatteraa // *Mat. Res.* – 2014. – Vol. 17, № 6. – P. 1535–1544.

138. Вассерман, А. М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / А. М. Вассерман, А. Л. Коварский. – М.: Наука, 1986. – 245 с.
139. Drescher, M. EPR Spectroscopy. Applications in Chemistry and Biology / M. Drescher, G. Jeschke (eds.). – New York: Springer, 2012. – 247 p.
140. Zhou, X. Synergistic improvement of toughness of isotactic polypropylene: the introduction of high density polyethylene and annealing treatment / X. Zhou, J. C. Feng, J. J. Yi, L. Wang // *Materials & Design*. – 2013. – № 49. – P. 502–510.
141. Coben, C. Use of pyrolyzed soybean hulls as fillers in polyolefins / C. Coben. – URL: http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=akron1590601881643166.
142. Coben, C. Use of pyrolyzed soybean hulls as fillers in polyolefins / C. Coben. – URL: http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=akron1590601881643166.
143. Turdikulov, I. H. Obtaining and studying the properties of biodegradable composite films based on polyethylene / I. H. Turdikulov, B. N. Mamadierov, M. K. Saidmukhammedova, A. A. Atakhanov. – DOI 10.17352/ojc.000021 // *Open Chemical Journal*. – 2020. – № 1 (6). – P. 030–036.
144. Obasi, H. S. Improvement of mechanical properties of polypropylene composites with coconut shell particles / H. S. Obasi, U. K. Mark, U. Mark. – DOI 10.1177/26349833211007497 // *Composites and advanced materials*. – 2021 Jan.
145. Mirmehdi, S. M. Date palm wood flour as filler of linear low-density polyethylene / S. M. Mirmehdi, F. Zeinaly, F. Dabbagh // *Composites Part B: Engineering*. – 2014. – Vol. 56. – P. 137–141.
146. Bengtsson, M. Extrusion and mechanical properties of highly filled cellulose fibre–polypropylene composites / M. Bengtsson, M. L. Baillif, K. Oksman // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* – 2007. – Vol. 38, Iss. 8. – P. 1922–1931.
147. Abdullah Ali S. F. Wooden polymer composites made of polyvinyl chloride, olive seed flour and precipitated calcium bicarbonate / S. F. Abdullah Ali, I. O. Altobaiti, E. El-Rafe, E. S. Gat // *SAU Omega*. – 2021 Sep. – № 6 (37). – P. 23924–23933.
148. Файзуллин, И. З. Древесно-полимерные композиционные материалы на основе полипропилена и модифицированного древесного наполнителя: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Файзуллин Ильнур Зиннурович. – Казань, 2016. – 24 с. – Место защиты: Казань. нац. исслед. технол. ун-т.
149. Касперович, О. М. Разработка технологии производства высоконаполненных древесно-полимерных композитов / О. М. Касперович, В. В. Яценко, Е. С. Лосик // *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. – 2012. – № 1 (4). – С. 142–144.
150. Луканина, Ю. К. Роль химической структуры полипропиленов в биodeградации их композиций с целлюлозосодержащими материалами: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Луканина Юлия Константиновна. – 2011.

151. Сычугова, О. В. Структура и биodeградация микромицетами смесей сополимера этилен-винилацетат с термопластичным крахмалом: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Сычугова Ольга Владимировна. – 2004.

152. Brogly, M. Effect of Vinylacetate Content on Crystallinity and Second-Order Transitions in Ethylene–Vinylacetate Copolymers / M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz // *Journal of Applied Polymer science*. – 1998 Dec 07.

153. Нвабунма, Д. Композиты на основе полиолефинов / Д. Нвабунма, Т. Кю // *Научные основы и технологии*. – 2014. – С. 61–107.

154. Гладких, Ю. Ю. Деформационно-прочностные и адгезионные свойства сополимеров этилена и винилацетата: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Гладких Юлия Юрьевна. – М., 2012. – 156 с. – Место защиты: Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН.

155. Zykova, A. K. Influence of Filler Particle Size on Physical Properties and Biodegradation of Biocomposites Based on Low-Density Polyethylene and Lignocellulosic Fillers / A. K. Zykova, P. V. Pantyukhov, N. N. Kolesnikova [et al.]. – DOI 10.1007/s10924-017-1039-9 // *Journal of Environmental Polymer Degradation*. – 2018 Apr. – № 4 (26).

156. Shelenkov, P. G. Influence of Vinyl Acetate Content and Melt Flow Index of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer on Physico-Mechanical and Physico-Chemical Properties of Highly Filled Biocomposites / P. G. Shelenkov, P. V. Pantyukhov, M. Poletto, A. A. Popov. – DOI 10.3390/polym15122639 // *Polymers*. – 2023. – № 15. – P. 2639.

157. Iyer, K. A. Direct Use of Natural Antioxidant-rich Agro-wastes as Thermal Stabilizer for Polymer: Processing and Recycling / K. A. Iyer, L. Zhang, J. M. Torkelson // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* – 2016. – Vol. 4, № 3. – P. 881–889.

158. Shelenkov, P. G. Highly filled biocomposites based on ethylene-vinyl acetate copolymer and wood flour / P. G. Shelenkov, P. V. Pantyukhov A. A. Popov. – DOI 10.1088/1757-899X/369/1/012043 // *5th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2018) Kitakyushu City, Japan, 2018 Apr. 10–13 // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2018 May. – № 1 (369). – P. 012043.

159. Shelenkov, P. G. Mechanical Properties of Bio-Composites Based on Polymer Blends of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer and Polyethylene with Natural Fillers / P. G. Shelenkov, P. V. Pantyukhov, A. A. Popov. – Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 2021. – Vol. 316. – ISSN: 1662–9779.

160. Пантюхов П. В. Особенности структуры и биodeградация композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и растительных наполнителей: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Пантюхов Петр Васильевич. – М., 2013. – 128 с.

161. Giuseppe Cavallaro, Aurelio Agliolo Gallitto, Lorenzo Lisuzzo & Giuseppe Lazzara «Comparative study of historical woods from XIX century by thermogravimetry coupled with FTIR spectroscopy». Cellulose; Volume 26, pages 8853–8865, (2019)

162. Кирш И.А., Губанова М.И., Безнаева О.В., Тверитникова И.С., Шибанов Р.В., Баталова В.В., Корнеева Е.В. «БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ УПАКОВОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ» Современные тенденции развития науки и мирового сообщества в эпоху цифровизации, Махачкала, 2023г., стр.116-118.

163. Kirsh I.A., Beznaeva O.V., Bannikova O.A., Romanova V.A., Barulya I.V. «BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITIONS BASED ON THE WASTE OF THE AGRO-INDUSTRIAL COMPLEX», Bioscience Biotechnology Research Communications. 2019. Т. 12. № S5. С. 196-202.

164. Шеленков П.Г., Пантюхов П.В., Ольхов А.А., Попов А.А. Газопроницаемость пленок на основе смесей полиэтиленов низкой плотности - сэвиленов с целлюлозосодержащими наполнителями. Тонкие химические технологии. 2025. Т.20 №2, С. 146-155.

165. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Ушакова О.Б. «ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТМАСС» Москва 2006. С. 51-58

166. Марков А.В. Технология ориентированных многокомпонентных полимерных плёнок: дис. ... док. техн. наук: 05.17.06 /Марков Анатолий Викторович. – 2006.