

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА/GRADUATION THESIS

**Получение древеснополимерных композитов на основе поливинилхлорида и
полигидроксibuтирата с березовой мукой**

Автор/ Author

Шарова Екатерина Александровна

Направленность (профиль) образовательной программы/Major

Зеленые технологии и ресурсоэффективность 2017

Квалификация/ Degree level

Бакалавр

Руководитель ВКР/ Thesis supervisor

Успенская Майя Валерьевна, профессор, доктор технических наук, Университет ИТМО,
инженерно-исследовательский факультет, профессор (квалификационная категория
"ведущий профессор")

Группа/Group

В3464

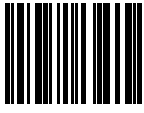
Факультет/институт/кластер/ Faculty/Institute/Cluster

инженерно-исследовательский факультет

Направление подготовки/ Subject area

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и
биотехнологии

Обучающийся/Student

Документ подписан	
Шарова Екатерина Александровна	
30.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Шарова
Екатерина
Александровна

(Фамилия И.О./ name
and surname)

Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Успенская Майя Валерьевна	
02.06.2021	

(эл. подпись/ signature)

Успенская Майя
Валерьевна

(Фамилия И.О./ name
and surname)

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University**

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ /
OBJECTIVES FOR A GRADUATION THESIS**

Обучающийся / Student Шарова Екатерина Александровна

Группа/Group В3464

Факультет/институт/кластер/ Faculty/Institute/Cluster инженерно-исследовательский факультет

Квалификация/ Degree level Бакалавр

Направление подготовки/ Subject area 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Направленность (профиль) образовательной программы/Major Зеленые технологии и ресурсоэффективность 2017

Специализация/ Specialization

Тема ВКР/ Thesis topic Получение древеснополимерных композитов на основе поливинилхлорида и полигидроксипутирата с березовой мукой

Руководитель ВКР/ Thesis supervisor Успенская Майя Валерьевна, профессор, доктор технических наук, Университет ИТМО, инженерно-исследовательский факультет, профессор (квалификационная категория "ведущий профессор")

Срок сдачи студентом законченной работы до / Deadline for submission of complete thesis 26.05.2021

Техническое задание и исходные данные к работе/ Requirements and premise for the thesis

-Анализ литературной базы по исследуемой теме. -Оценка материалов, входящих в полимерный композит, методов их смешения и изготовления полимерной пленки. - Проведение ряда экспериментальных исследований с оценкой изменения термомеханических и экологических характеристик полученных образцов.

Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов)/ Content of the thesis (list of key issues)

Литературный обзор свойств и методов исследования композитных материалов и их компонентов; выбор компонентов с требуемыми характеристиками; описание проведенных экспериментов; описание и анализ полученных результатов; выводы по работе

Перечень графического материала (с указанием обязательного материала) / List of graphic materials (with a list of required material)

Презентация по результатам проведенных исследований.

Таблицы и схемы, отражающие характеристики компонентов композита и его процентный состав. Схемы работы описанных приборов и методик.

Графики и таблицы по результатам проведенных исследований.

Исходные материалы и пособия / Source materials and publications

- Blaitin McAdam, Margaret Brennan Fournet, Paul McDonald and Marija Mojicevic. Production of Polyhydroxybutyrate (PHB) and Factors Impacting Its Chemical and Mechanical Characteristics, 2020 – с.20;
- Dr. Michael Schiller. PVC Additives; Performance, Chemistry, Developments, and Sustainability, 2015 – с.425;
- Johannes Karl Fink. Polymer Waste Management, 2018 – с.357;
- PVC formulary /George Wypych.--Second edition, 2015 – с.383.

Дата выдачи задания/ Objectives issued on 11.05.2021

СОГЛАСОВАНО / AGREED:

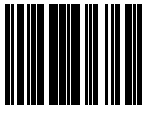
Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Успенская Майя Валерьевна	
11.05.2021	

(эл. подпись)

Успенская Майя
Валерьевна

Задание принял к
исполнению/ Objectives
assumed by

Документ подписан	
Шарова Екатерина Александровна	
11.05.2021	

(эл. подпись)

Шарова
Екатерина
Александровна

Руководитель ОП/ Head
of educational program

Документ подписан	
Успенская Майя Валерьевна	
11.05.2021	

(эл. подпись)

Успенская Майя
Валерьевна

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИТМО
ITMO University**

**АННОТАЦИЯ
ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ /
SUMMARY OF A GRADUATION THESIS**

Обучающийся/ Student

Шарова Екатерина Александровна

Наименование темы ВКР / Title of the thesis

Получение древеснополимерных композитов на основе поливинилхлорида и полигидроксипропаната с березовой мукой

Наименование организации, где выполнена ВКР/ Name of organization

Университет ИТМО

**ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ/
DESCRIPTION OF THE GRADUATION THESIS**

1. Цель исследования / Research objective

Определить зависимости свойств древесно-полимерных композитов на основе ПВХ с ПГБ и березовой мукой от процентного соотношения составных компонентов

2. Задачи, решаемые в ВКР / Research tasks

1. Провести аналитический обзор литературы о ПВХ, ПГБ и березовой муке и их совместимости 2. Изучить методики изготовления полимерных пленок и способы оценки их механических, термических и экологических характеристик 3. Изготовить полимерные композиционные материалы на основе ПВХ с природным полимером и древесным наполнителем 4. Провести экспериментальную оценку практически значимых характеристик исследуемых образцов

3. Краткая характеристика полученных результатов / Short summary of results/conclusions

В ходе работы была оценена зависимость термических показателей, способности к биодegradации, прочности при разрыве и оптических свойств от различного процентного соотношения компонентов композиционных материалов на основе ПВХ с ПГБ и березовой мукой.

4. Наличие публикаций по теме выпускной работы/ Have you produced any publications on the topic of the thesis

5. Наличие выступлений на конференциях по теме выпускной работы/ Have you produced any conference reports on the topic of the thesis

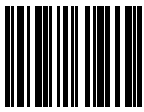
- 1 X КОНГРЕСС МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ (ОНЛАЙН ФОРМАТ) 14.04.2021 - 17.04.2021, 14.04.2021 - 17.04.2021 (Конгресс, статус - всероссийский)
- 2 2-ая научно-практической конференция с международным участием

"СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ
ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ", 18.03.2021 - 19.03.2021 (Конференция, статус
- международный)

6. Полученные гранты, при выполнении работы/ Grants received while working on the thesis

7. Дополнительные сведения/ Additional information

Обучающийся/Student

Документ подписан	
Шарова Екатерина Александровна	
30.05.2021	

(эл. подпись/ signature)

Шарова
Екатерина
Александровна

(Фамилия И.О./ name
and surname)

Руководитель ВКР/
Thesis supervisor

Документ подписан	
Успенская Майя Валерьевна	
02.06.2021	

(эл. подпись/ signature)

Успенская Майя
Валерьевна

(Фамилия И.О./ name
and surname)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1. Обзор научно-технической литературы	11
1.1 Поливинилхлорид	11
1.1.1 Получение	11
1.1.2 Свойства	12
1.1.3 Добавки	13
1.1.4 Переработка	15
1.1.5 Применение	15
1.1.6 Утилизация и вторичная переработка	16
1.2 Полигидроксиалкоанаты	19
1.2.1 Синтез	19
1.2.2 Свойства	20
1.2.3 Строение	21
1.2.4 Применение	22
1.3 Наполнитель	23
1.3.1 Древесные отходы	23
1.3.2 Получение древесной муки	24
1.3.3 Насыпная плотность	25
1.3.4 Распределение по фракциям	26
1.3.5 Применение древесной муки	28
1.3.6 Березовая мука	30
1.4 Изготовление пленок методом каландрования	33
2. Цели и задачи работы	35
3. Материалы и методики	36

3.1	Материалы, входящие в состав композита.....	36
3.2	Методика получения полимерных пленок	38
3.3	Методы исследования полимерных композитов	40
3.1.1	Исследование морфологии методом оптической фотографии 40	
3.3.2	ИК-спектроскопия	41
3.3.3	Исследование прочности на разрыв	42
3.3.4	Исследование термомеханических свойств	44
3.3.5	Исследование биодegradации методом компостирования ..	45
4.	Результаты и их обсуждение	48
4.1	Влияние состава древесно-полимерных композитов на их характеристики	48
4.1.1	Изучение морфологии поверхности древесно-полимерных композитов	48
4.1.2	Изучение физико-механических характеристик древесно- полимерных композитов	50
4.1.3	Изучение термомеханических характеристик древесно- полимерных композитов	51
4.2	Оценка способности к биодegradации древесно-полимерных композитов	55
4.2.1	Потеря массы	55
4.2.2	Сравнительный анализ ИК-спектров.....	57
4.2.3	Сравнительный анализ физико-механических характеристик 58	
4.2.4	Сравнительный анализ термомеханических характеристик	59
	Заключение	61

Список использованных источников	63
Приложение А	66
Приложение Б.....	68

ВВЕДЕНИЕ

Универсальность пластмасс сделала такие материалы незаменимыми в жизни человека. Одним из синтетических полимеров с широким спектром применения является поливинилхлорид (ПВХ), занимающий по объему мирового производства третье место после полиэтилена и полипропилена [1, 2]. Важнейшими областями применения ПВХ в качестве упаковки являются пищевая промышленность и медицина, чему способствует его химическая инертности и стабильность. Продукция на основе поливинилхлорида легка в производстве и переработке, а также может подвергаться стерилизации и сохраняет содержимое в изоляции, без проникновения посторонних загрязнителей. Однако ее широкое применение привело к загрязнению окружающей среды, в основном из-за большого количества производства одноразовых пластиковых изделий.

Как к достоинствам, так и к недостаткам данного полимерного материала относится его долгий «срок жизни»- пленки ПВХ не подвергаются биодegradации, данные вещества, попадая в окружающую среду, загрязняют воду и грунты. Развитие пищевой промышленности увеличило спрос на производство упаковочных материалов для увеличения срока хранения пищи из продуктов переработки нефти. Выявлено, что с 2010 года общий спрос на синтез основных полимеров вырос на 25 %, а их производство на 61,4 % [3]. Таким образом, увеличивается потребление невозобновляемых природных ресурсов, добыча и переработка которых является очень энергозатратным производством. Изделия из пластика перерабатываются, но большая часть полимеров подвергается утилизации методом сжигания. Необходимо отметить, что сжигание пластика приводит к выделению большого количества ядовитых газов, приводящих к образованию парникового эффекта.

Так как утилизация ПВХ довольно сложная задача, необходимо уменьшить использование этого соединения в больших количествах. Одним из решений такой проблемы может стать уменьшение доли ПВХ в

полимерных композициях, путем добавления в них натуральных полимеров и наполнителей. Введение в ПВХ-композиты биоразлагаемых полимеров может решить проблему с утилизацией отходов из ПВХ, методом их компостирования. Также предлагается вводить в полимерные композиции сельскохозяйственные отходы, такие как древесная мука, они удешевят производство и позволяют значительно уменьшить экологическую нагрузку, что особенно важно при изготовлении одноразовой продукции.

1 ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Поливинилхлорид

1.1.1 Получение

Поливинилхлоридные полимеры (ПВХ), обычно называемые виниловыми смолами, получают полимеризацией винилхлорида в реакции свободнорадикальной аддитивной полимеризации. Мономер винилхлорида получают взаимодействием этилена с хлором с образованием 1,2-дихлорэтана [4]. Схема данной реакции представлена на Рисунке 1.1.

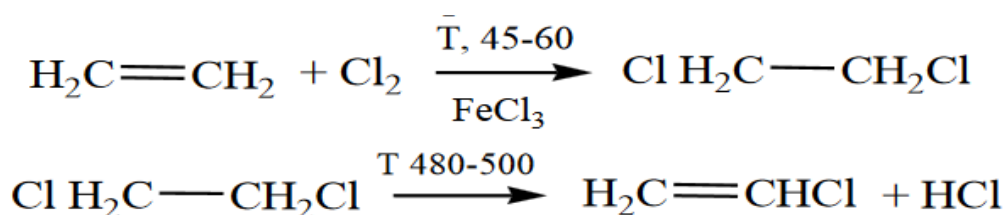


Рисунок 1.1 – Схема реакции получения ПВХ

Полимер может быть получен в суспензии, эмульсии, или полимеризацией в массе. Большую часть ПВХ получают суспензионной полимеризацией. Эмульсионно-полимеризованные виниловые смолы используют в пластизолях и органозолях. Только небольшое количество промышленного ПВХ получают полимеризацией в растворе. Микроструктура ПВХ является в основном атактической, но достаточное количество синдиотактических частей цепи позволяет получить низкую долю кристалличности (около 5%). Полимеры являются по существу линейными, но может существовать небольшое количество короткоцепных ветвей. Благодаря присутствию группы хлора полимеры ПВХ более полярные, чем полиэтилен [4]. Структурная формула ПВХ представлена на Рисунке 1.2.

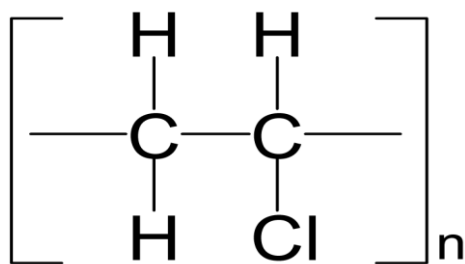


Рисунок 1.2 – Структурная формула ПВХ

Молекулярные массы коммерческих полимеров составляют от $M_w = 100000$ до 200000 ; $M_n = 45000-64000$, $391 \text{ МВт/Мн} = 2$ для этих полимеров. Полимерный ПВХ нерастворим в мономере; следовательно, полимеризация ПВХ в массе является гетерогенным процессом. Суспензионный ПВХ синтезируют суспензионной полимеризацией. Он представляет собой взвешенные капли мономера винилхлорида в воде диаметром приблизительно от 10 до 100 нм. Суспензионные полимеризации позволяют регулировать размер, форму и распределение частиц путем изменения диспергирующих агентов и скорости перемешивания. Эмульсионная полимеризация приводит к гораздо меньшим размерам частиц, но поверхностно-активные вещества, используемые в процессе эмульсионной полимеризации, могут влиять на электрические и оптические свойства.

1.1.2 Свойства

Температура стеклования ПВХ изменяется в зависимости от способа полимеризации, но находится в диапазоне от 60 до $80 \text{ }^\circ \text{C}$. ПВХ является огнеупорным и изоляционным полимером и поэтому применяется для изготовления проводов и кабеля. Хорошая огнестойкость ПВХ возникает в результате удаления HCl из цепи, высвобождением газообразного HCl . Доступ воздуха к пламени ограничен, потому что газ HCl более плотный, чем воздух [5]. Поскольку ПВХ является термочувствительным, необходимо тщательно контролировать термическую обработку полимера, чтобы избежать разложения. При температурах выше $70 \text{ }^\circ \text{C}$ может происходить деградация ПВХ вследствие потери HCl , что приводит к образованию

ненасыщенности в основной цепи. На это указывает изменение цвета полимера. По мере разложения полимер меняет цвет с желтого через коричневый на черный. Потеря HCl ускоряет дальнейшее разложение и называется автокаталитическим разложением. Если материал не стабилизирован при нагревании, разложение может быть значительным при температурах обработки, поэтому часто к ПВХ за дополнительную плату добавляют термостабилизаторы. УФ-стабилизаторы также добавляют для защиты материала от ультрафиолетового света, воздействие которого также может вызвать потерю HCl.

К основным формам ПВХ относятся жёсткая и пластифицированная. Жесткий ПВХ, как следует из его названия, является непластифицированным полимером и обладает высокой жесткостью. Пластифицированный ПВХ модифицируют добавлением низкомолекулярного вещества (пластификатора) для сгибания полимера [6].

1.1.3 Добавки

ПВХ часто смешивают с добавками для улучшения свойств. Существует большое разнообразие применений ПВХ, поскольку можно адаптировать его свойства путем правильного выбора добавок. Как упоминалось выше, одной из основных добавок являются стабилизаторы. Для этой цели часто добавляют соединения свинца, реагируя HCl, выделяющийся в процессе деструкции. Другие стабилизаторы включают стеараты металлов, рицинолеаты, пальмитаты и октоаты. Особое значение имеют системы кадмий-барий с синергетическим поведением. Оловоорганические соединения также используют в качестве стабилизаторов для получения прозрачных соединений. В дополнение к стабилизаторам используются другие добавки, такие как наполнители, смазки, пигменты и пластификаторы.

Наполнители часто добавляют для снижения стоимости, например, такие как тальк, карбонат кальция и глина. Добавление пластификаторов

снижает T_g жесткого ПВХ, делая его более гибким. Широкий спектр продуктов может быть изготовлен с использованием различного количества пластификатора. По мере увеличения содержания пластификатора обычно происходит увеличение ударной вязкости и уменьшение модуля и прочности на растяжение. Для пластификации ПВХ можно использовать множество различных соединений, но растворитель должен быть совместим с полимером. Абсорбция растворителя может происходить автоматически при комнатной температуре или может потребовать добавления небольшого количества тепла и перемешивания.

ПВХ пластификаторы делятся на три группы в зависимости от их совместимости с полимером: первичные пластификаторы, вторичные пластификаторы и удлинители. Первичные пластификаторы совместимы (имеют аналогичные параметры растворимости) с полимером и не должны отделяться. Если пластификатор и полимер имеют различия в своих параметрах растворимости, они имеют тенденцию быть несовместимыми или имеют ограниченную совместимость и называются вторичными пластификаторами. Вторичные пластификаторы добавляются вместе с первичным пластификатором для удовлетворения требований к вторичным исполнениям (стоимость, низкотемпературные свойства, постоянство). Такой пластификатор все еще может быть использован в смесях с первичным пластификатором при условии, что смесь имеет параметр растворимости в пределах желаемого диапазона. Ускорители используются для снижения стоимости и, как правило, не совместимы при использовании в одиночку. Обычные пластификаторы для ПВХ включают диоктилфталат, диизооктилфталат, дибутилфталат среди прочих.

Пластификатор обычно добавляют к ПВХ перед обработкой. Поскольку пластификаторы считаются растворителями для ПВХ, они обычно абсорбируются полимером с незначительным повышением температуры. Кроме того, пластификатор снижает T_g и T_m , тем самым снижая температуры обработки и термическое воздействие [4].

1.1.4 Переработка

Пластифицированный ПВХ может быть переработан с помощью таких методов, как экструзия и каландрирование, в различные продукты. Жесткий ПВХ может быть обработан большей частью обычного технологического оборудования. Поскольку HCl может выделяться в небольших количествах во время обработки, выявляется такая проблема, как коррозия металлических деталей. Из чего следует, что металлические формы, инструменты и винты должны регулярно проверяться. Коррозионностойкие металлы и покрытия доступны, но увеличивают стоимость изготовления. Соединения из ПВХ могут быть сварены растворителем, а не нагреты для сплавления двух деталей. Это может стать преимуществом в ситуации, когда нагрев детали невозможен [4].

1.1.5 Применение

Сфера применения ПВХ очень широка в связи с его возможностью к модуляции свойств.

ПВХ является одним из самых популярных полимеров в медицине благодаря химической стабильности и инертности, а также высокой совместимости со многими фармацевтическими препаратами. Медицинские продукты из данного полимера могут быть использованы внутри человеческого тела, легко стерилизуются, не подвержены сильным повреждениям, герметичны. Из ПВХ производят следующую медицинскую продукцию:

- емкости для сбора крови и транспортировки внутренних органов
- трубки для кормления;
- катетеры;
- хирургические перчатки, маски, шины;
- упаковки для фармацевтических препаратов;
- тонометры

Поливинилхлорид — самый востребованный полимер в строительной индустрии. Это обусловлено такими его преимуществами, как высокая прочность, огнеупорность, легкость, дешевизна, износостойкость. Жесткие ПВХ изделия включают в себя панели для обшивки домов, экструдированные трубы и термоформованные и литые детали. Пластифицированный ПВХ используется в качестве гибких труб, шлангов, термоусадочной обертки.

ПВХ также активно используется в качестве материала для изготовления продукции транспортной индустрии. В данной отрасли он уступает лишь полипропилену, попадая на второе место по востребованности. Применение данного полимера в производстве автомобильных конструкций позволяет удешевить производство, повысить безопасность и срок службы автомобиля, а также предоставляет большой выбор форм и визуальных характеристик изготавливаемых деталей. В связи с перечисленными достоинствами из ПВХ изготавливают покрытия, уплотняющие материалы, кабельную изоляцию, отделки салона, приборные и дверные панели, подлокотники, подушки безопасности, защитные элементы [7].

1.1.6 Утилизация и вторичная переработка

Имея немало достоинств, ПВХ приносит и вред. Опасность при потенциальном пожаре вырастает в разы, если в помещении находится много материалов на основе ПВХ. При сгорании он выделяет соляную кислоту, опасную для дыхания. Химические соединения, добавки и стабилизаторы, входящие в состав поливинилхлорида в зависимости от конкретного производителя и используемых технологий также являются большой проблемой. Здесь задействованы такие токсичные элементы как свинец и кадмий, которые постепенно вымываются из ПВХ в процессе взаимодействия человека с ним. Главным его недостатком является общее загрязнение окружающей среды, связанное с отсутствием биоразложения

данного материала. В связи с этим переработка ПВХ материала в новую форму кажется наиболее оптимальным и логичным решением из всех возможных.

Существуют предприятия, специализирующиеся на скупке и переработке этого материала. Помимо этого, приём ПВХ ведётся практически в любой компании, в которой есть литейное производство.

Стоит обсудить технологию переработки ПВХ. Она состоит из следующих стадий:

1. Сбор
2. Сортировка по цвету, жесткости и примесям
3. Дробление в шредере для пластмасс, в роторной дробилке (измельчение до любой фракции) или дисковой мельнице (для мягкого ПВХ)
4. Мойка и сушка - на выходе получается чистый дробленый ПВХ без посторонних включений и загрязнений. Сырье готово к грануляции. Кроме того, на него уже в таком виде найдутся покупатели, в случае если дальнейшая переработка не предусмотрена.
 - a. Сухая чистка сырья.
 - b. Промывка с использованием специальных растворов.
 - c. Прохождение через ванну-отстойник.
 - d. Отжим воды.
 - e. Сушка в сушилке.
5. Агломерация - уплотнение тонкостенных отходов, занимающих много места. В случае с ПВХ это пленки. Агломерат производится в агломераторе и имеет вид окатышей или шариков неправильной формы и различного размера. Диаметр одного шарика обычно от 3 мм до 1 см. Агломерат является полуфабрикатом для производства новых пленок, труб и других изделий.

6. Грануляция. Для повышения качества продукции их смешивают с первичным ПВХ, так удается достигнуть баланса себестоимость-качество.

- a. Расплавление сырья;
- b. Выдавливание через отверстия нитей;
- c. Охлаждение нитей (опционально);
- d. Дробление;

7. Дробленный ПВХ, гранулы и агломерат — готовое сырье для производства новых изделий.

ПВХ является термопластичным материалом и как таковой теоретически может быть переработан с помощью процесса дробления, измельчения и плавления. Однако фактическая переработка ПВХ сильно ограничена несколькими факторами:

Переработка полимерных изделий требует сортировки отходов на универсальные материалы. Качество вторичной переработки сильно зависит от уровня примесей, таких как другие полимеры или армирующие материалы. Также важен состав ПВХ, то есть какие добавки были использованы. Однако это невозможно установить ни визуально, ни механически. Таким образом, потоки отходов ПВХ представляют собой сложную смесь материалов из различных источников. Это делает переработку технически и экономически очень сложной.

Чтобы переработать ПВХ, его сначала нужно расплавить. Это высвобождает хлористый водород, который ускоряет другие процессы расщепления в ПВХ. Такой процесс называется "автокаталитическая коррозия", и конечным результатом является падение качества конечного продукта. Вот почему большая часть "переработки" ПВХ на самом деле является "нисходящим циклом" и большая часть переработанного ПВХ непригодна для своего первоначального назначения. Рынок вторичной переработки пластика очень мал.

Переработка ПВХ сама по себе приводит к выбросам. При дроблении и измельчении могут выделяться хлористый водород и бензол. Хлорорганические соединения выделяются при сжигании ПВХ-покрытия на медных кабелях. Загрязнение ПВХ приводит к увеличению выбросов диоксинов при переработке других материалов [8].

1.2 Полигидроксиалкоанаты

1.2.1 Синтез

Полигидроксиалкоанаты (ПГА) представляют собой семейство водонерастворимых, биоразлагаемых и биосовместимых полиэфиров, полученных в качестве резервных материалов большим количеством бактерий, которые в последнее время привлекли большое внимание в качестве альтернативы полимерным материалам на основе нефти. Сообщалось о более чем 150 различных типах ПГА, состоящих из различных мономеров, таким образом, свойства этого семейства очень широки. ПГА можно разделить на две основные группы: короткоцепочечные ПГА, содержащие мономерные звенья с 3-5 атомами углерода, и среднецепочечные ПГА, содержащие мономерные звенья с 6-18 атомами углерода. Для синтеза ПГА культуру микроорганизма помещают в подходящую среду и кормят подходящими питательными веществами, чтобы она быстро размножилась. Как только популяция достигает значительного уровня, питательная композиция модифицируется, заставляя микроорганизм продуцировать ПГА. Синтез обычно индуцируется, когда микроорганизмы испытывают метаболический стресс, подобный ограничению поступления питательных веществ (например, отсутствием микроэлементов или кислорода) и одновременной избыточной поставкой источников углерода. (Jacquel et al., 2008). Несколько компаний в настоящее время производят ПГА в больших масштабах: Metabolix (США), Biocycle (Великобритания), Biomer (Германия) и так далее. В промышленном производстве этот полиэфир получают из бактерий улучшением условий ферментации сахара

или глюкозы. Углеводы часто используют в качестве сырья для ферментации, хотя также можно использовать глицерин или растительное масло. В конце XX века цена килограмма ПГА примерно в 16 раз превышала килограмм полипропилена (ПП). Для снижения стоимости в целом необходимо производить ПГА с повышенной производительностью и высоким выходом, поэтому необходимо рассмотреть альтернативные пути производства. В настоящее время ученые отрасли промышленности во всем мире работают над методами разработки более эффективных и экономичных процессов производства ПГА. Например, разрабатываются методы с использованием трансгенных культур, а также способы получения ПГА из сточных вод [9].

1.2.2 Свойства

Полимеры ПГА - как правило, термопластические материалы с точками плавления в пределах от 40 до 180°C и могут быть обработаны обычными методами, используемыми для синтетических термопластов как литье под давлением, экструзия, выдувание пленки, полученной методом экструзии, и термоформирование, чтобы сформировать контейнеры, бутылки, бритвы и материалы для упаковки пищевых продуктов. Их свойства сильно зависят от их состава (гомо- или сополиэфир, длина гидроксизамещенных жирных кислот, боковые цепи). Контролируя структуру мономера, можно в значительной степени регулировать физические свойства полимера. Кроме того, скорость деградации ПГА в различных средах можно регулировать точным изменением его мономерных структур. ПГА обладают высокой ультрафиолетовой (УФ) стабильностью и демонстрируют низкую водопроницаемость. Их кристалличность находится в диапазоне 5-70%, и они могут быть хрупкими или более пластичными в зависимости от процента сомономеров. Кроме того, они имеют низкую термостабильность и растворимость в воде, хотя они растворимы в галогенированных растворителях, таких как хлороформ, дихлорметан или дихлорэтан [10].

1.2.3 Строение

Гомополимер представляет собой изотактический линейный термопластик, содержащий 3-гидроксibuтират (ГБ) структуры с химической формулой $[-O-CH-(CH_3)-CH_2-CO-]_n$, который был синтезирован впервые в 1920-х годах французским бактериологом Лемуаном в Лилльском филиале Института Пастера из *Bacillus megaterium*, и в настоящее время он производится в промышленных масштабах. ПГБ не содержит никаких остатков катализаторов, подобных другим синтетическим полимерам, является совершенно изотактическим и не включает никакого разветвления цепи, поэтому он легко поддается обработке. Этот полностью биоразлагаемый и биосовместимый полиэфир проявляет оптическую активность, пьезоэлектричность и очень хорошие барьерные свойства. Он обладает лучшими свойствами барьера для кислорода, запахов и водяного пара, чем ПП, и имеет низкую проницаемость для O_2 , H_2O и CO_2 , следовательно, уже используется в небольших одноразовых продуктах, таких как подгузники и упаковочные материалы. Тем не менее, он имеет определенные ограничения для практических применений, таких как повышенная стоимость, высокая кристалличность ($> 50\%$), низкая термостабильность, хрупкость и низкая ударопрочность, вместе с довольно высокой температурой плавления (около $175^\circ C$), которая приводит к небольшому окну обработки.

Сополимеры ПГА состоят главным образом из звеньев ГБ с фракцией мономеров с более длинными цепями, таких как 3-гидроксивалерат (ГВ), 3-гидроксигексаноат (ГГ) или 3-гидроксипропионат (ГП). Таким образом, когда единицы ГГ включаются в ПГБ с образованием ПГБГ, уровень кристалличности, стеклования и температуры плавления резко снижаются, в то время как окно обработки становится несколько шире, поскольку эти мономеры имеют превосходную устойчивость к расплавлению при низких температурах обработки. В зависимости от содержания ГГ сополимеры ПГБГ могут проявлять физические свойства и поведение при обработке,

напоминающие полиэтилен (ПЭ) или ПП, и могут варьироваться от хрупких пластиков до эластомеров [9].

1.2.4 Применение

Универсальность ПГА дает им широкий спектр применения в различных областях, начиная с биомедицинских/медицинских областей и заканчивая упаковкой пищевых продуктов, текстильными изделиями и бытовыми материалами. Перспективные области применения ПГА:

- в упаковке для изделий глубокой вытяжки в пищевой промышленности, таких как бутылки, ламинированная фольга, одноразовые упаковки, фастфуд;
- в сельском хозяйстве - системы длительного высвобождения удобрений и агрохимикатов;
- в области текстиля для одежды и обуви, спортивных сумок и оборудования;
- в медицине, для медицинских устройств, тканевой инженерии и систем устойчивой доставки лекарств.

ПГБ совместимы с кровью и тканями млекопитающих. Мономер ПГБ является нормальным компонентом метаболизма крови человека. В течение последних лет ПГА, в частности ПГБ, используются для изготовления таких устройств, как хирургические винты и пластины для фиксации костей, пластыри, штифты, каркасы, мембраны для лечения периодонта, хирургические сетки для герниопластической хирургии и перевязочные материалы для ран. Кроме того, способность ПГБ к инкапсуляции и контролируемому высвобождению различных лекарств позволяет применять его в качестве материала для упаковки клеток и таблеток и для разработки терапевтических систем устойчивой доставки лекарств [системы для доставки антипролиферативных препаратов, таких как дипиридабол, антибиотики (рифампицин, метронидазол, ципрофлоксацин, левофлоксацин), противовоспалительные препараты]. Терапевтические системы на основе

микросфер и микрокапсул из биоразлагаемых полимеров являются новой и перспективной тенденцией в современной фармакологии. Для применения в биомедицинской области требуются ПГА высокой чистоты, следовательно, содержание биологически активных загрязнителей, таких как белки и липополисахариды, должно быть значительно снижено. В частности, Управление по контролю за продуктами и лекарствами США устанавливает, что содержание эндотоксина в медицинских устройствах не должно превышать 20 единиц эндотоксина фармакопеи США. Следовательно, ПГА должны быть очищены с использованием стандартных методов, таких как повторное растворение и осаждение, промывание осадителем, очистка хроматографией, обработка химическими агентами и фильтрация, а также водное расщепление [11].

1.3 Наполнитель

1.3.1 Древесные отходы

Проблема утилизации древесных отходов является одной из важнейших экономических, экологических и ресурсных проблем различных регионов. Острота проблемы растет вместе с ростом мировых производственных мощностей и накоплением древесных отходов в обрабатывающей промышленности. К отходам в лесопильном и деревообрабатывающем производстве относят ту часть сырья, которая не попадает в основную продукцию предприятия. Древесные отходы в большом количестве образуются на всех стадиях технологического процесса: лесозаготовка, лесопиление, деревообработка.

Проблема утилизации древесных отходов в России относится к числу наиболее актуальных, так как при нынешних методах обработки теряется почти половина биомассы дерева, что естественно говорит о низком уровне технологических процессов деревообработки. Из примерно 60 млн. м³ ежегодно образующихся отходов почти три четверти приходится на долю лесопиления, из них 40 % составляют мелкие или

мягкие (опилки, стружка и др.), а 60 % - крупные или кусковые (горбыль, рейки, вырезки и др.).

Древесные отходы можно использовать как после механической, так и после химической обработки, а также непосредственно без обработки. По возможности вторичного использования, отходы лесопиления и деревообработки не являются равнозначными. Наиболее ценные из них кусковые отходы - горбыль, рейки и т.д. Спектр их использования очень широкий: от производства мелкой пилопродукции и клееных заготовок до лесохимической продукции, такой как кормовые дрожжи, целлюлоза, спирт. Менее ценные отходы, из которых можно изготовить только отдельные виды продукции. Это мягкие отходы – кора, опилки, стружка. Опилки и стружка применяются непосредственно для хозяйственных и промышленных целей, а также как технологическое сырьё для лесохимического производства. Менее трудоёмким является их использование в качестве удобрений и топлива [12].

1.3.2 Получение древесной муки

Опилки, щепу и ветки от хвойных и лиственных деревьев используют для производства древесной муки. Древесная мука – это размолотая до фракции не более полутора миллиметров и определенным способом высушенная древесина. Древесная мука должна изготавливаться в соответствии с требованиями ГОСТ 16361-87 «Мука древесная. Технические условия» по технической документации, утвержденной в установленном порядке. Процесс производства древесной муки состоит из нескольких последовательных этапов:

1) Подготовка сырья

На данном этапе происходит прием и сортировка сырья. Удаляются крупные древесные отходы и кора, происходит предварительное измельчение отдельных включений.

2) Сушка

Сушка сырья необходима для достижения влажности, соответствующей технологическим требованиям производства.

3) Измельчение

Измельчение древесных отходов происходит в 2 этапа. В первую очередь древесное сырье измельчается механическим способом до фракции не более 2 мм. Затем полученный материал направляется на тонкое измельчение, где достигается размер частиц от 0,05 до 1 мм.

4) Сортировка

На данном этапе готовая древесная мука сортируется по маркам. В зависимости от назначения и показателей качества древесная мука должна подразделяться на девять марок: 120, 140, 160, 180, 200, 250, Т, 560 и 1250. Древесная мука марок 120, 140, 160, 180 и Т изготавливается из древесины хвойных пород; марок 140 и 180 (для промышленных взрывчатых веществ, полимерных композиционных и строительных материалов), 200, 250, 560, 1250 - из древесины хвойных, лиственных пород или их смеси.

5) Фасовка и упаковка

Готовая древесная мука упаковывается в мешки, которые подвергаются зашивке, маркировке и направляются на склад.

1.3.3 Насыпная плотность

Базовой характеристикой всех твердых материалов является плотность. Существует два понятия: истинная и насыпная плотность, которые измеряются в г/см^3 или кг/м^3 . Истинная плотность – это отношение массы тела к объему этого же тела в сжатом состоянии, в котором не учитываются зазоры и поры между частицами. Истинная плотность – постоянная физическая величина, которая не может быть изменена. В своем естественном состоянии (неуплотненном) сыпучие материалы характеризуются насыпной плотностью. Под насыпной плотностью

различных сыпучих материалов понимают количество сыпучего продукта, которое находится в свободно засыпанном состоянии в определённой единице объема. Насыпная плотность заданного порошка или любой сыпучей смеси определяется по формуле (1.1).

$$D_{\text{нас}} = \frac{m_{\text{сып}}}{V_c} \quad (1.1)$$

где $D_{\text{нас}}$ – насыпная плотность, г/см³, $m_{\text{сып}}$ – масса свободно засыпанного порошка, г, V_c – объем этого порошка, см³.

Насыпная плотность учитывает не только объем частиц материала, но и пространство между ними, поэтому насыпная плотность гораздо меньше, чем истинная [13].

1.3.4 Распределение по фракциям

Раздробленные и испорошкованные материалы всегда неравномерны. По этой причине приходится отделять более крупные или более мелкие частицы от основной массы. Эта операция носит название просеивания, или грохочения, и осуществляется при помощи сит.

Размер частиц, проходящих через ячейки сита, характеризуется его номером. По ГОСТ для всех сит указываются размеры отверстий в свету, материал сита, форма отверстий, крупность порошка. Номер шелкового сита по ГОСТ 4403-67 указывает, какое количество отверстий приходится на 1 погонный см. Чтобы определить номер шелкового сита, следует с помощью лупы подсчитать количество отверстий в 1 погонном см по длине и ширине ткани. Номер металлического сита по ГОСТ 3924-47 соответствует размеру стороны отверстия в свету в миллиметрах. Номер пробивных сит (ГОСТ 214-57) с круглыми отверстиями соответствует диаметру отверстий в миллиметрах, умноженному на 10.

Различают сита плетеные, пробивные и щелевые. Плетеные сита ткются из шелковых и капроновых ниток, из стальной, медной и латунной проволоки. Шелковые и капроновые сита применяются для всех категорий

мелких порошков и среднекрупного порошка. Они прочны и гарантируют однородность просева. Пробивные сита (штампованные) делаются из листов оцинкованного железа путем пробивания в них круглых или прямоугольных отверстий. Применяются для получения крупноизмельченных материалов. Сита эти очень прочны и мало изнашиваются в результате механического воздействия. Щелевые сита, или колосниковые решетки, состоят из ряда параллельных стержней с прокладками между ними. Обладают исключительной прочностью. Устанавливаются в мельницах, работающих на принципе удара (молотковые мельницы).

Наиболее широкое применение находят просеивающие механизмы, называемые грохотами (трясунки), и вибрационные сита. Наиболее простая конструкция с одним ситом показана на Рисунке 1.3. Установленное в слегка наклонном положении ($2—4^\circ$) на роликах сито при помощи колесчатого вала совершает поступательно-возвратное движение вдоль двух направляющих. Число качаний колеблется от 50 до 200, амплитуда колебания — до 200 мм. Более совершенны качающиеся грохота, в которых короб с ситом совершает поступательно-возвратное движение, будучи подвешенным на шарнирных подвесах (а), либо с помощью шарнирных или кривошипных опор (б), либо в сочетании тех и других (в).

Вибрационные сита особенно эффективны при просеивании мелких порошков, поскольку вибрирующие движения предупреждают забивание отверстий ситовой ткани [14]. На Рисунке 1.4 представлено лабораторное вибрационное сито.

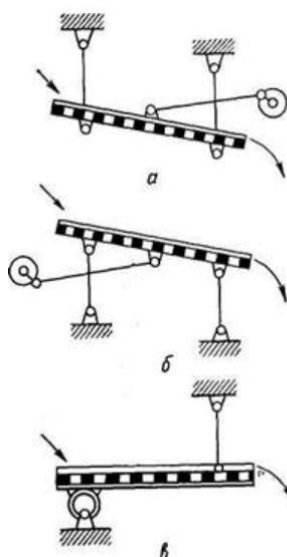


Рисунок 1.3 – Качающие грохота



Рисунок 1.4 – Лабораторная система вибрационных сит

1.3.5 Применение древесной муки

Натуральность, дешевизна и высокая дисперсность древесной муки обеспечивают ей большой выбор сфер применения.

Древесная мука выступает в качестве органического наполнителя при производстве фенопластов. Фенопласт – это один из наиболее распространенных и дешевых видов пластмассы. Благодаря своей

долговечности и износостойкости, фенопласты могут использоваться в условиях высокой температуры и влажности. Фенопласты используют в различных отраслях промышленности: в судостроении, строительстве, в производстве оборудования, мебели, деталей интерьера, в автомобилестроении, авиации.

В производстве пигментной двуокиси титана древесная мука задействована в процессе фильтрования. Пигментная двуокись титана – это основной белый пигмент в лакокрасочных материалах. Также древесная мука является основным компонентом алкидного линолеума, производимого в виде сплошных полотен или дорожек. Она применяется в качестве составной части сырья для получения разнообразных взрывчатых веществ. Древесная мука является поглотителем и предотвращает несвоевременное взрывание веществ при перевозках и толчках.

В литейном производстве данный отход деревообрабатывающей отрасли используют в качестве добавки при производстве сталей и железных сплавов. Древесная мука добавляется в штукатурные и отделочные строительные смеси, бетоны, гипсокартон, материалы для дорожных покрытий. Более того, древесная мука входит в состав клеевых смесей, улучшая их прочность и другие эксплуатационные характеристики, а также позволяет экономить на дорогих синтетических смолах.

В качестве чистящего средства древесная мука используется в производстве кожи и меха, а также для шлифовки, полировки и чистки разнообразных металлических изделий. Благодаря своим абсорбирующим свойствам она используется для очистки дорог и водоемов от нефтяных загрязнений.

В сельском хозяйстве данный продукт используют при дражировании семян, в качестве разрыхлителя бедной почвы, как субстрат для выращивания грибов. Из древесной муки изготавливают подстилы для разведения сельскохозяйственных животных. Кроме того, ее добавляют в некоторые комбикорма.

Новое и востребованное направление применения древесной муки – это производство термопластичного древесно-полимерного композиционного материала (ДПК). Процент содержания древесной муки в нем может достигать 80%. В древесно-полимерных композитах объединяется практичность полимерных материалов и экологические преимущества натурального дерева. ДПК активно используют в строительстве, оформлении интерьера, отделки зданий, автомобилей и во многих других сферах [12].

1.3.6 Березовая мука

Березовая мука - тонкоизмельченная молотая древесина березы, частицы представляют собой узкие волокна. Древесина является материалом биологического происхождения, и большая часть вещества древесины состоит из высокомолекулярных соединений. В абсолютно сухом состоянии древесина на 99 % состоит из органических соединений. На долю неорганической части древесины в среднем приходится 1 %.

Неорганическая часть может быть выделена в виде золы путем сжигания древесины. Количество золы в древесине около 0,2-1 %. В состав золы входят кальций, калий, натрий, магний, в меньших количествах фосфор, сера и другие элементы. Они образуют минеральные вещества, большая часть которых нерастворима в воде. Среди растворимых первое место занимают щелочные - поташ и сода, а из нерастворимых - соли кальция [15].

Химический состав образуется сложными органическими соединениями: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы и экстрактивные вещества (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Химический состав древесины березы

	Целлюлоза	Гемицеллюлоза с уроновыми кислотами	Лигнин	Экстрактивные вещества
Массовый % от сухого веса	48,5	24,0	23,9	2,5

Целлюлоза - главная составная часть клеточных стенок. Она обеспечивает механическую прочность и эластичность тканей. Представляет собой линейный полимер, полисахарид с формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$, где $n = (6000 - 14000)$ - степень полимеризации. Природная целлюлоза обладает высокой механической прочностью, устойчива к химическому и ферментативному гидролизу. Эти свойства связаны с конформацией молекул и особенностями надмолекулярной организации. Неразветвленные связи приводят к образованию линейных цепей, стабилизированных внутри- и межцепочечными водородными мостиками. Уже в процессе биосинтеза ассоциаты из (10 - 100) молекул объединяются в элементарные фибриллы диаметром около 4 нм. Примерно 20 таких элементарных фибрилл формируют микрофибриллу, которая видна под электронным микроскопом. Микрофибриллы - это лентоподобные образования толщиной 5 - 10 нм, шириной 10 – 30 нм и длиной в несколько микрометров, включающие в себя элементарные фибриллы. Они являются структурными элементами, различное расположение которых создает слоистое строение клеточной стенки. При нагревании до температуры разложения целлюлоза сохраняет свойства стеклообразного тела, то есть ей присущи в основном упругие деформации. Целлюлоза - химически стойкое вещество, она не растворяется в воде и большинстве органических растворителей (спирте, ацетоне и др.). При действии щелочей на целлюлозу протекают одновременно физико-

химические процессы набухания, перегруппировки и растворения низкомолекулярных фракций. Целлюлоза мало устойчива к действию кислот, что обусловлено гликозидными связями между элементарными звеньями. В присутствии кислот происходит гидролиз целлюлозы с разрушением цепей макромолекул.

Гемицеллюлозы - это связанные полисахариды, смесь преимущественно нейтральных гетерогликанов ксилана, ксилогликана, галактана и др., выполняющие в клеточной стенке функцию аморфного цементирующего состава. Гемицеллюлоза ассоциирует с целлюлозными фибриллами за счет нековалентных связей. Эти комплексы связываются с нейтральными и кислыми пектинами, построенными в основном из галактуроновой кислоты. Эта группа полисахаридов отличается от целлюлозы большей гидролизруемостью в кислотах и растворимостью в щелочах. Гемицеллюлозы делятся на две группы: гексозаны и пентозаны. Гексозаны $(C_6H_{10}O_5)_n$, как и целлюлоза, содержат 6 атомов углерода в составе элементарного звена. Пентозаны $(C_5H_8O_4)_n$ содержат 5 атомов углерода в звене. Молекулярная масса гемицеллюлоз значительно меньше, чем у целлюлозы. Степень полимеризации обычно равна 60 - 200.

Лигнин - аморфный полимер сложного строения. Образуется в результате полимеризации ароматических спиртов (кониферилового и др.). Строение лигнина клеточных стенок не установлено, так как при выделении из древесины природный лигнин претерпевает необратимые изменения. Лигнин нерастворим в воде и органических растворителях, устойчив к действию ферментов, не участвует в обмене веществ. Придает клеточным стенкам прочность и жесткость, инкрустируя целлюлозные волокна. Лигнин менее химически стоек, чем целлюлоза. Это используется при выделении целлюлозы из древесины. Лигнин легко окисляется, взаимодействует с хлором, растворяется при нагревании в щелочах, водных растворах сернистой кислоты и ее кислых солей. Цвет лигнина изменяется от светло-

желтого до темно-коричневого в зависимости от способа его выделения из древесины.

Экстрактивные вещества могут быть извлечены из древесины и коры водой или органическими растворителями. Водой экстрагируются дубильные и красящие вещества и камеди. Дубильные вещества используются для выделки (дубления) сырых кож, что придает ей стойкость против гниения, эластичность, способность не разбухать. Основную их часть составляют таннины - производные многоатомных спиртов, а так же органические кислоты, минеральные и азотсодержащие вещества, полифенолы. Дубильные вещества растворяются в воде и спирте, легко окисляются, при соединении с солями железа дают темно-синюю окраску. Водный экстракт дубителей имеет кислую реакцию, обладает вяжущим действием. Фенольные группы таннинов взаимодействуют с аминокруппами белковых молекул кожи, образуя нерастворимые соединения [16].

1.4 Изготовление пленок методом каландрования

Переработка на каландре является важным этапом в процессе изготовления пленочной (листовой) продукции. В процессе изготовления чаще всего используются четырех- или пятивалковые каландры. Также каландры делятся на 4 типа по способу распределения валков : I, L, F, S (рис 1.5). Для переработки непластифицированного ПВХ используется каландр типа L. К его достоинствам можно отнести расположение его первого зазора в нижней части, в связи с чем обеспечивается наиболее быстрая и простая загрузка обрабатываемого материала. К недостаткам же относится тот факт, что при переработке пластифицированного ПВХ пары пластификаторов поднимаются вверх, снижая тем самым качество пленки. Для переработки пластифицированного ПВХ используется каландр типа F. Если требуется совместить с полимерным потоком полотно ткани или корда, то используется S-каландр. Устройство типа I используется крайне редко. К общепринятому диапазону каландрованных листов относятся пленки с шириной 30 -800 мкм [13].

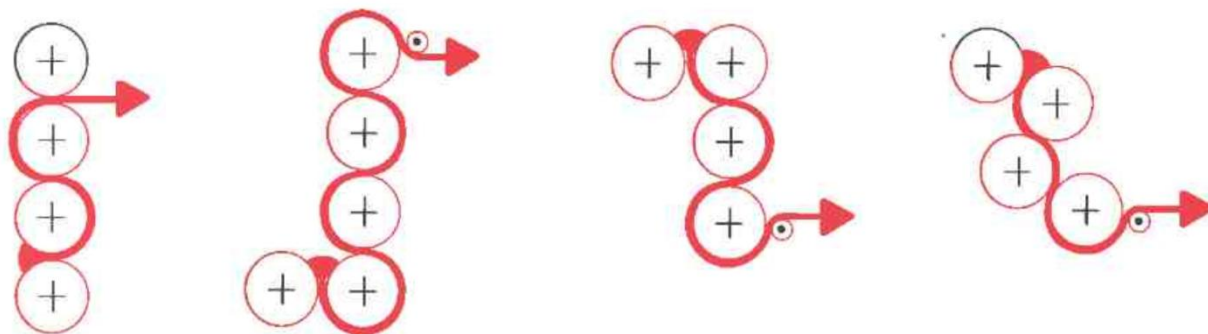


Рисунок 1.5 – Каландры типа I, L, F, S соответственно

2 ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью данной работы является определение зависимости свойств древесно-полимерных композитов на основе ПВХ с ПГБ и березовой мукой от процентного соотношения составных компонентов.

К основным задачам данной работы относятся:

1. Провести аналитический обзор литературы о ПВХ, ПГБ и березовой муке и их совместимости
2. Изучить методики изготовления полимерных пленок и способы оценки их механических, термических и экологических характеристик
3. Изготовить полимерные композиционные материалы на основе ПВХ с природным полимером и древесным наполнителем
4. Провести экспериментальную оценку практически значимых характеристик исследуемых образцов

3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

3.1 Материалы, входящие в состав композита

Объектами исследования в данной работе были выбраны полимерные пленки на основе смеси ПВХ и полигидроксибутирата, содержащие березовую муку.

Для получения древесно-полимерных композитов были использованы следующие материалы:

- Поливинилхлорид суспензионный, ООО «РусВинил», (Санкт-Петербург, Россия) с коэффициентом Фикентчера (K_f) равным 57.
- Биополимер «Aonilex», представляющий собой сополимер поли(3-гидроксибутирата с 3-гидроксигексаноатом), фирмы KANEKA, с молекулярной массой 500 – 600 кДа.
- Древесный наполнитель: березовая шлифовочная мука.

В промышленной ПВХ композиции (ООО "Клэкнер Пентапласт Рус") в качестве термостабилизатора использован диоктилолова бис(2-этилгексил тиогликолят) концентрацией 1 мас.%; в качестве внутренней смазки эфир глицерина – 0,5 мас.% и в качестве внешней смазки окисленный полиэтиленовый воск– 0,1 мас.%. Основные параметры используемого ПВХ представлены в таблице 2.1.

В работе был использован сополимер 3-гидроксибутирата (ЗГБ) с 3-гидроксигексаноатом (ЗГГ), с соотношением ЗГБ/ЗГГ = 89/11 (далее - ПГБ). Структурная формула данного сополимера представлена на Рисунке 3.1, а основные характеристики в Таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Основные характеристики используемого ПВХ [17-18]

Показатель	ПВХ
Плотность, г/см ³	1,37 – 1,43 1,53 (кристаллическая фаза) 1,373 (аморфная фаза)
Степень кристалличности, %	4 – 10
Тип ячейки (решетка)	орторомбическая
Температура кристаллизации, °С	82 – 87
Температура плавления, °С	103 – 230

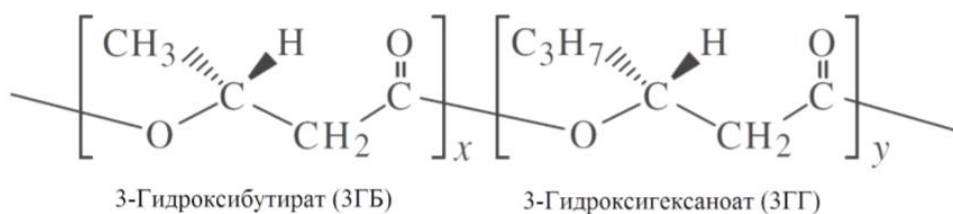


Рисунок 3.1 – Структурная формула ПГБГ

Таблица 3.2 – Основные характеристики используемого сополимера [19]

Показатель	ПГБ
Молекулярная масса, Да	500 000-600 000
Соотношение ПГБ/ПГГ	89/11
Плотность, г/м ³	1,19
Температура плавления, °С	136
Температура стеклования, °С	0
Индекс текучести расплава, г / 10 мин	2
Температура текучести расплава, °С	160
Деформационная теплостойкость (теплостойкость при изгибе), °С	92
Теплостойкость по Вика, °С	103
Модуль упругости при изгибе, МПа	814
Ударная вязкость, Дж/м	48

В качестве наполнителя использовали березовую шлифовочную муку (далее – БМ). Материал был высушен до влажности 2,5%, не превышая показателей по ГОСТ 16361-87 «Мука древесная. Технические условия», измельчен в экструдере и просеян. Для наполнения полимерной композиции была отобрана фракция волокна менее 200 мкм в связи с тем, что мелкие частицы способны более равномерно распределиться в смеси при её вальцевании. Оценочные характеристики данного наполнителя представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Основные характеристики наполнителя БМ

Показатель	БМ
Размер частиц, мкм	Менее 200
Влажность, %	2,5
Коэффициент формы	1:10
Содержание лигнина, %	25
Насыпная плотность, кг/м ³	155
Разброс по фракциям	
Сито, μм	Остаток на сите, г
100	11,4
63	6,7
1—1	9,5

3.2 Методика получения полимерных пленок

Плѐнки изготавливались из композиции на основе непластифицированного ПВХ, гранулированного ПГБ и древесного наполнителя БМ с различным соотношением исходных компонентов, предварительно смешанных на высокоскоростном смесителе HENSCHEL.

Из полученной смеси вальцевым методом, были изготовлены пленки толщиной 800мкм (\pm 50мкм) при температуре 170 ÷ 180 °С и

времени вальцевания 2 – 10 мин. Для изготовления пленок использовали вальцы производства Schwabenthan Maschinenfabrik Berlin (Германия) типа Polymix 150 U:

- Установка оснащена двумя валками диаметром 150 мм каждый.
- Общая ширина валка 450 мм, рабочая ширина 350 мм.
- Мощность установлена 20,5 кВт.
- Главный привод 11,5 кВт, вспомогательный 1,6 кВт.
- Электронагрев до 220 °С температура поверхности, мощность 5,9 кВт.
- Оптимальная температура рабочей поверхности 180 °С.
- Машина оснащена двумя ограничителями материала.
- Габаритные размеры: длина 1600 мм, ширина 750 мм, высота 1600 мм, вес 950 кг.

Получение полимерных растительно-наполненных пленок на основе ПВХ и ПГБ с БМ состоит из 4 стадий:

- Стадия 1 - измельчение растительного наполнителя (БМ) с помощью вальцовой мельницы Brabender;
- Стадия 2 – сушка измельченного растительного наполнителя (БМ) до требуемой влажности;
- Стадия 3 - Смешение компонентов смеси в высокоскоростном смесителе HENSCHTEL;
- Стадия 4 - вальцевание смеси на лабораторных вальцах Schwabenthan Polymix 150 U.

В Таблице 3.4 представлены данные по составам полученных образцов. Соотношение полимеров рассчитывается относительно общей полимерной массы внутри изготавливаемой продукции, а наполнитель указан в процентах от общей массы всего продукта.

Таблица 3.4 – Рецептуры исследуемых древесно-наполненных пленок

Название образцов	ПВХ, % от полимер. массы	ПГБ, % от полимер. массы	БМ, % масс
Form 1	60	40	10
Form 2			20
Form 3			30
Form 4	50	50	10
Form 5			20
Form 6			30
Form 7	40	60	10
Form 8			20
Form 9			30

3.3 Методы исследования полимерных композитов

3.1.1 Исследование морфологии методом оптической фотографии

К основным задачам получения упаковочных материалов на основе термопластичных полимеров с добавлением древесных наполнителей относится контроль равномерного распределения компонентов в объеме матрицы. По данной причине с помощью метода оптической микроскопии на стереоскопическом панкратическом микроскопе МСП-1 (Рис 3.2) проводилось изучение морфологии композитов и распределения частиц наполнителя в их структуре. Данный микроскоп позволяет наблюдать прямое объемное изображение объектов при освещении их падающим светом. Программное обеспечение «МСview» позволяет получать микрофотографии образцов и оценивать размер распределенных частиц наполнителя [20].



Рисунок 3.2 - Стереоскопический панкратический микроскоп МСП-1

3.3.2 ИК-спектроскопия

Состав образцов исследован методом ИК-Фурье спектроскопии. Основой ИК-Фурье спектрометров является двулучевой интерферометр, в котором при смещении одного из интерферометрических зеркал происходит изменение разности хода между интерферирующими лучами. Регистрируемый световой поток на выходе в зависимости от разности хода представляет Фурье-образ регистрируемого оптического спектра. Сам спектр в шкале волновых чисел получается после выполнения обратного преобразования Фурье для интерферограммы [21]. Принципиальная схема Фурье-спектрометра изображена на Рисунке 3.3.

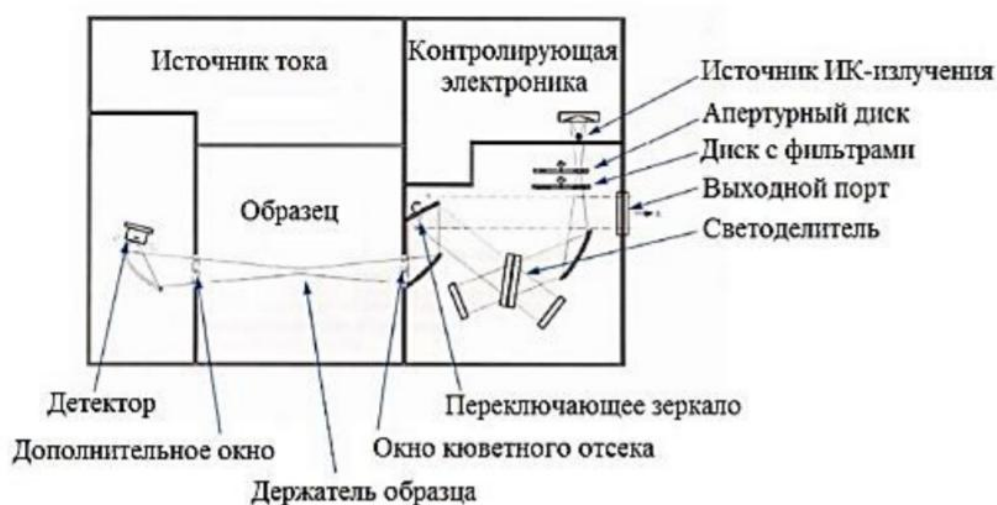


Рисунок 3.3 - Схема ИК-Фурье спектрометра

Спектры полимерных образцов были записаны на Фурье-ИК спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker, Германия (Рис. 3.4) с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle фирмы Pike с кристаллом ZnSe с алмазным напылением. Спектры регистрировались в диапазоне 4000-600 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹, усреднением по 32 спектрам.



Рисунок 3.4 - Инфракрасный Фурье спектрометр фирмы Bruker с приставкой НПВО от фирмы PIKE

3.3.3 Исследование прочности на разрыв

Выявлено, что внедрение древесного наполнителя в структуру полимерных пленок часто приводит к снижению прочностных свойств, являющихся важными для жестких упаковочных материалов и изделий из них [22]. Для определения порога прочности полученных композиционных пленок использовалось по 5 контрольных образцов каждого состава длиной 100 мм и шириной 10 мм. Механические испытания проводили при скорости деформации растяжения 50 мм / мин с использованием одноколонной универсальной испытательной машины

RTF 1310 (Япония). Обработка сигнала была выполнена с использованием программного обеспечения ТАСТ (Tensilon Advanced Controller for Test).



Рисунок 3.5 - Универсальная испытательная машина RTF 1310

Для определения площади поперечного сечения образцов пленки перед испытанием измеряли, определяя толщину и ширину рабочей части с погрешностью 0,0001 мм. В момент разрыва фиксировали наибольшую приложенную силу и рассчитывали предел прочности по формуле (3.1).

$$\sigma_p = \frac{F_p}{S_0} \quad (3.1)$$

где F_p – нагрузка, при которой образец разрушился, Н; $S_0 = b \times h$ – начальная площадь поперечного сечения образца, мм^2 ; b , h – ширина и толщина образца соответственно, мм.

По удлинению в момент разрушения Δl определяли относительное удлинение при разрыве ε по формуле (3.2).

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \times 100\% \quad (3.2)$$

где Δl – изменение расчетной длины образца в момент разрыва, мм; l_0 – расчетная длина, мм.

За итоговый результат измерения предела прочности и относительного удлинения приняли среднее арифметическое значение всех 5 контрольных образцов для каждого состава отдельно.

3.3.4 Исследование термомеханических свойств

Анализ термомеханических свойств является важной частью исследования полученных композитов, так как он позволяет определить оптимальные условия термоформования упаковочных изделий. При помощи термомеханического анализатора (ТМА) регистрировали изменения линейных размеров образца при нагревании при регулируемой нагрузке. Полученные полимерные композиционные пленки изучали в режиме пенетрации с использованием ТМА 402 F1 Hyperion Netzsch, Германия (Рис. 3.6). Контрольный образец нагревали от 30 °С до 175 °С при скорости нагрева 5 К/мин. Промывочным же газом служил азот со скоростью подачи 40 мл/мин.

В эксперименте образец помещают в держатель прибора, после чего к нему через измерительный датчик прикладывается постоянная нагрузка. При соприкосновении с образцом, датчик перемещается вверх или вниз, по мере того как длина или толщина образца изменяется в зависимости от температуры. Смещение датчика измеряется с помощью линейного дифференциального трансформатора (датчик LVDT), подключенного к другому концу датчика. Описанный принцип действия анализатора отображен на Рисунке 3.7.



Рисунок 3.6 – Термомеханический Анализатор 402 F1 Hyperion

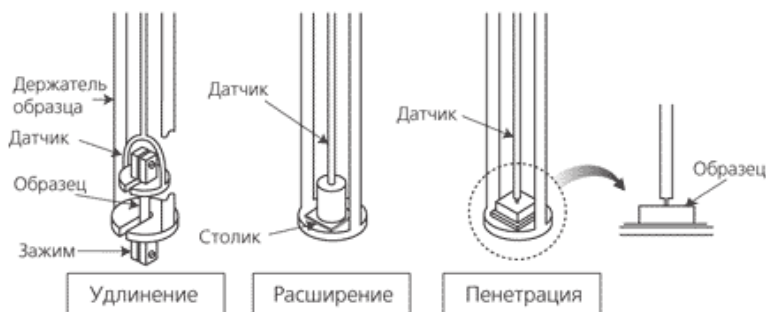


Рисунок 3.7 – Принцип действия ТМА

3.3.5 Исследование биodeградации методом компостирования

Компостирование - биотермический процесс минерализации и гумификации органических отходов, происходящий в аэробных условиях под воздействием микроорганизмов [23]. Исследование способности к биodeградации полимерных пленок проводилось методом компостирования, описанным в ГОСТ 9.060 – Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению.

Модельный компост состоял из смеси универсальной земли и речного песка в соотношении 1:1, в компост также была добавлена суспензия природных почвенных микроорганизмов марки «Экосистема». Образцы древесно-полимерных композитов размером 100x70 мм помещались в герметичные контейнеры с компостом и выдерживались при температуре $26\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $60\pm 5\%$ в течении 150 дней. В рамках

эксперимента проводились измерения массы пленок также через 10, 30, 45 и 90 дней. По истечению требуемого времени, пленки отмывались от компоста дистиллированной водой и высушивались в сушильном шкафу при температуре 70°C в течении 18 часов до постоянной массы. Для определения эффективности компостирования пленок оценивался процент потери массы образцов каждого состава по формуле (3.3):

$$\omega = \frac{m_{\text{кон}} - m_{\text{нач}}}{m_{\text{нач}}} \times 100\% \quad (3.3)$$

где ω – эффективность компостирования, $m_{\text{нач}}$ - масса пленки до деградации, г; $m_{\text{кон}}$ - масса пленки после деградации, г.

Схема размещения пленок в контейнере с компостом продемонстрирована на Рисунке 3.8. Также все образцы были обозначены отверстиями (рис. 3.9), количество отверстий обозначало время нахождения в компосте: без отверстия – 10 дней, 1 отверстие – 30 дней, 2 отверстия – 45 дней, 3 отверстия – 90 дней, 4 отверстия – 150 дней, 5 отверстий – 1,5 года.



Рисунок 3.8 – Схема размещения компостируемых образцов



Рисунок 3.9 – Принцип обозначения времени компостирования пленок

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке новых рецептов полимерных пленок для использования в упаковочной промышленности стоит учитывать, что полученный материал должен удовлетворять ряду требований. Усовершенствовать характеристики ПВХ пленок можно при внедрении дополнительных полимеров или при создании композиционных материалов с натуральными наполнителями. Но встает вопрос влияния данных модификаций на саму полимерную матрицу и характеристик наполнителя на условия переработки ПВХ и степень совместимости композиции.

Данное исследование нацелено на разработку древесно-полимерного композита на основе ПВХ с биополимером ПГБ в процентном соотношении 40-60% массы полимера и также внедрении мелкодисперсного древесного наполнителя: березовая мука в соотношении 10-30% от общей массы композита. Для контроля полученных рецептов были оценены физико-механические и термомеханические характеристики полученных древесно-полимерных композитов.

Также одной из задач данной работы было снижение содержания искусственного полимера ПВХ в композитных пленках для сокращения экологического следа при утилизации упаковочной продукции. По этой причине был проведен сравнительный анализ ИК-спектров, прочностных и термомеханических характеристик образцов до и после биodeградации. А также приведена информация по потере массы в результате разложения.

4.1 Влияние состава древесно-полимерных композитов на их характеристики

4.1.1 Изучение морфологии поверхности древесно-полимерных композитов

Использование древесных наполнителей в полимерных композитах влечет за собой снижение физико-механических характеристик и может значительно сказываться на сроке службы производственной полимерной

продукции. Важным визуально наблюдаемым параметром наполненных пленок является равномерное распределение частиц наполнителя в объеме матрицы. Незначительные скопления древесного волокна могут привести к ощутимому снижению износостойкости и пластичности получаемого материала.

На Рисунке 4.1 представлены микрофотографии композитов всех рецептур. Можно заметить равномерное распределение волокон по структуре образца и визуально заметное повышение их содержания.

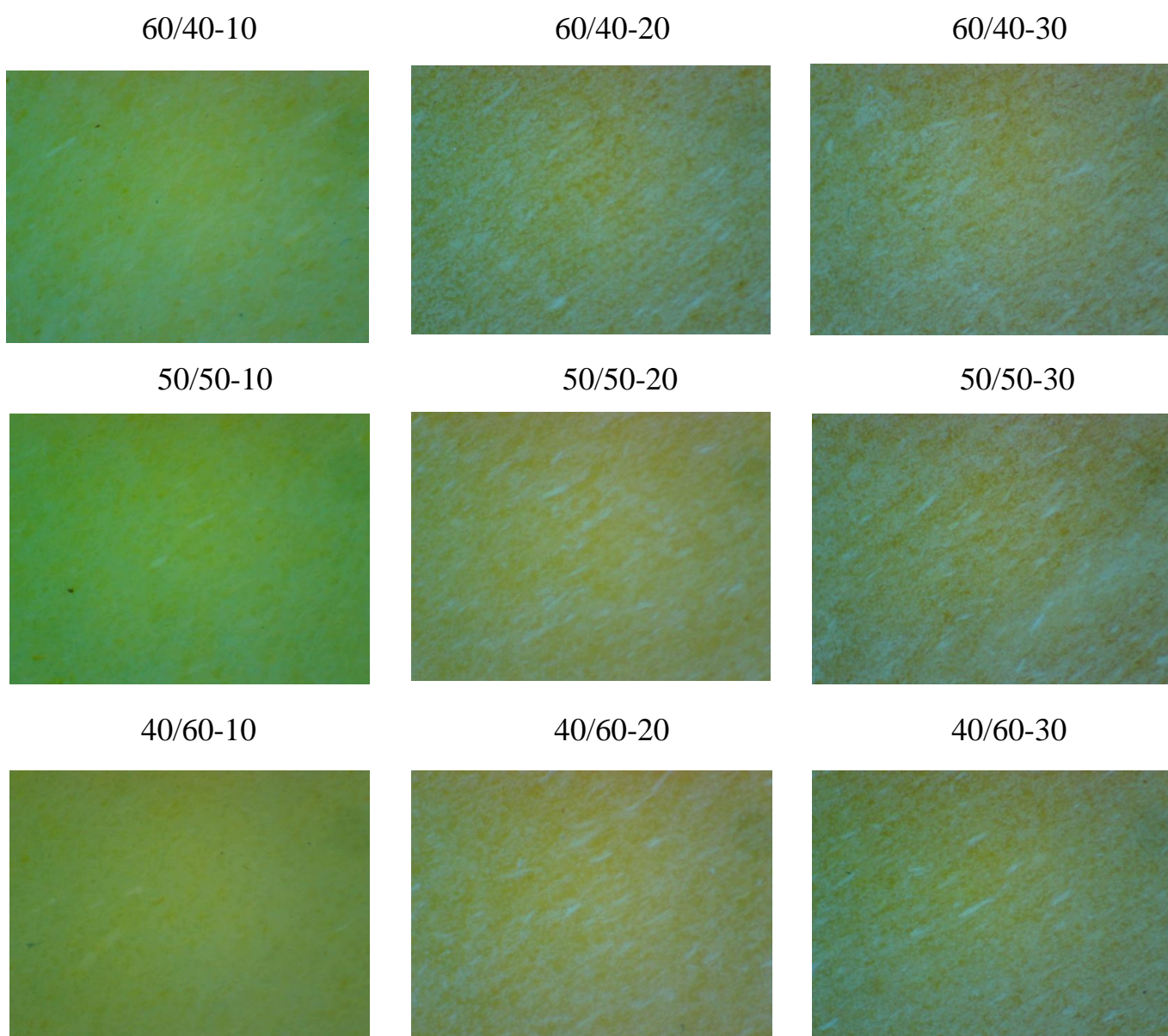


Рисунок 4.1 - Микрофотографии древесно-полимерных ПВХ/ПГБ-БМ
КОМПОЗИТОВ

4.1.2 Изучение физико-механических характеристик древесно-полимерных композитов

При наполнении композитов растительными добавками, в том числе и древесными наполнителями, важно оценивать все начальные характеристики используемого материала такие, как дисперсность, влажность, вид частиц. В ряд важных показателей упаковочных пленок входит прочность и относительное удлинение. В таблице 4.1 представлены данные показатели для пленок всех исследуемых составов.

Таблица 4.1 – Физико-механические характеристики полученных композитов

Состав образца ПВХ/ПГБ-БМ	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
60/40-10	28,562	53,6
60/40-20	25,45	26,2
60/40-30	25,202	6,2
50/50-10	20,354	76,4
50/50-20	32,098	6,4
50/50-30	26,7	3,6
40/60-10	29,394	6,24
40/60-20	31,501	4,8
40/60-30	31,277	2,88

Как видно из Рисунка 4.2, с увеличением содержания ПГБ в образце его прочностные характеристики улучшаются, вероятно за счет взаимной совместимости ПГБ-целлюлоза и ПГБ-ПВХ. Стоит отметить, что наибольшую прочность демонстрирует образец с отношением ПВХ к ПГБ 1:1 и 20% наполнителя БМ. Но относительное удлинение резко уменьшается с

увеличением количества наполнителя, а также ПГБ. Данный результат вполне объясним, так как ПГБ хрупок, что снижает показатели удлинения, а древесный наполнитель создает дополнительные границы раздела фаз, что также снижает прочность и связанность материала.

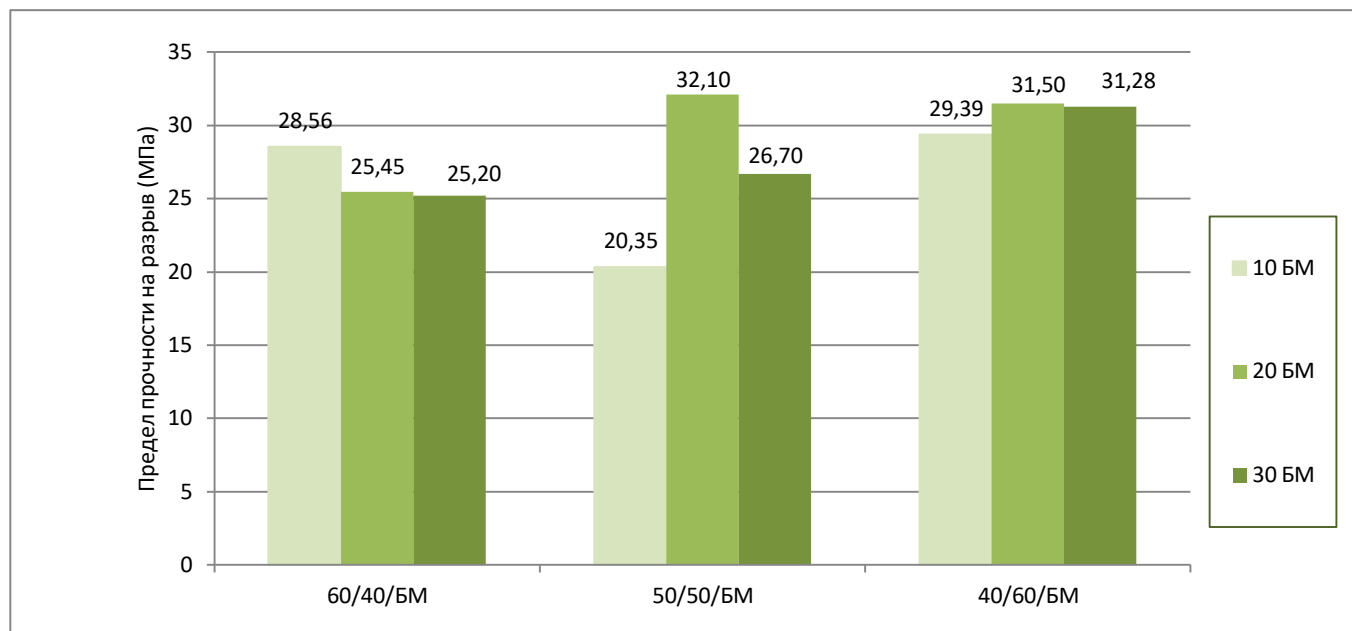


Рисунок 4.2 – Диаграмма предела прочности исследуемых пленок в зависимости от состава

4.1.3 Изучение термомеханических характеристик древесно-полимерных композитов

Термомеханический анализ полученных композитов позволяет определить оптимальные условия термоформования упаковочных изделий. На Рисунках 4.3 – 4.5 приведены ТМА кривые для троек образцов с различным процентным содержанием наполнителя. По ним определяются температурные режимы обработки исследуемых древесно-полимерных пленок, которые отображены в Таблице 4.2. Там представлены температуры размягчения и текучести.

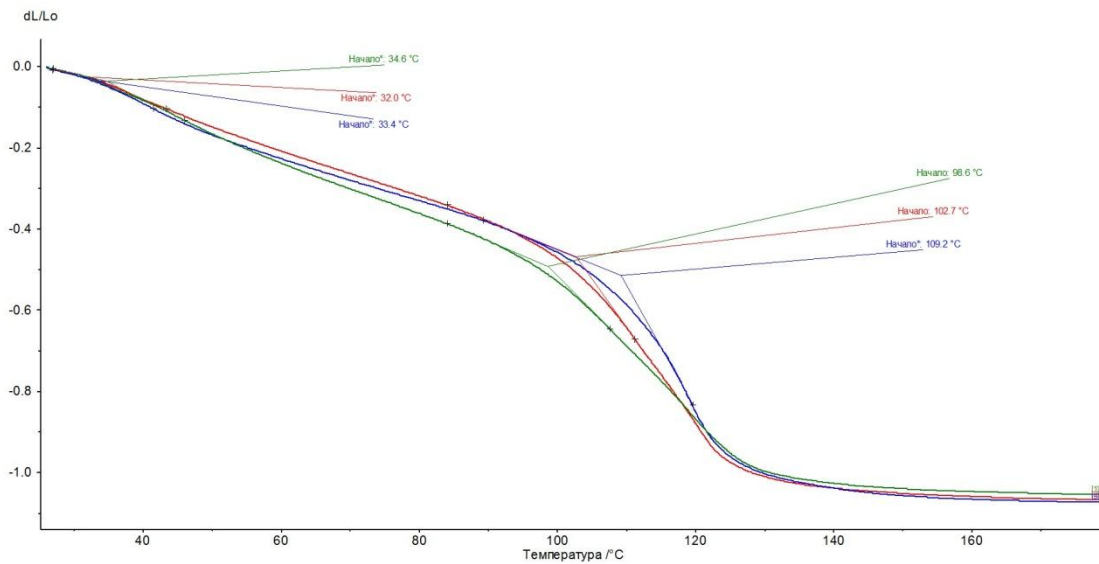


Рисунок 4.3 – ТМА кривые образцов соотношением ПВХ/ПГБ 60/40

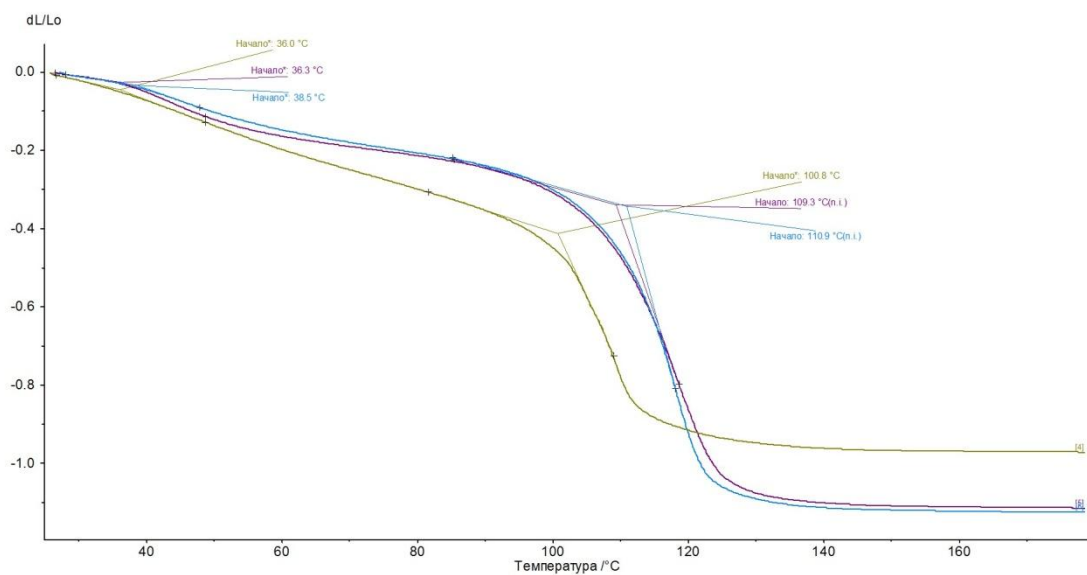


Рисунок 4.4 – ТМА кривые образцов соотношением ПВХ/ПГБ 50/50

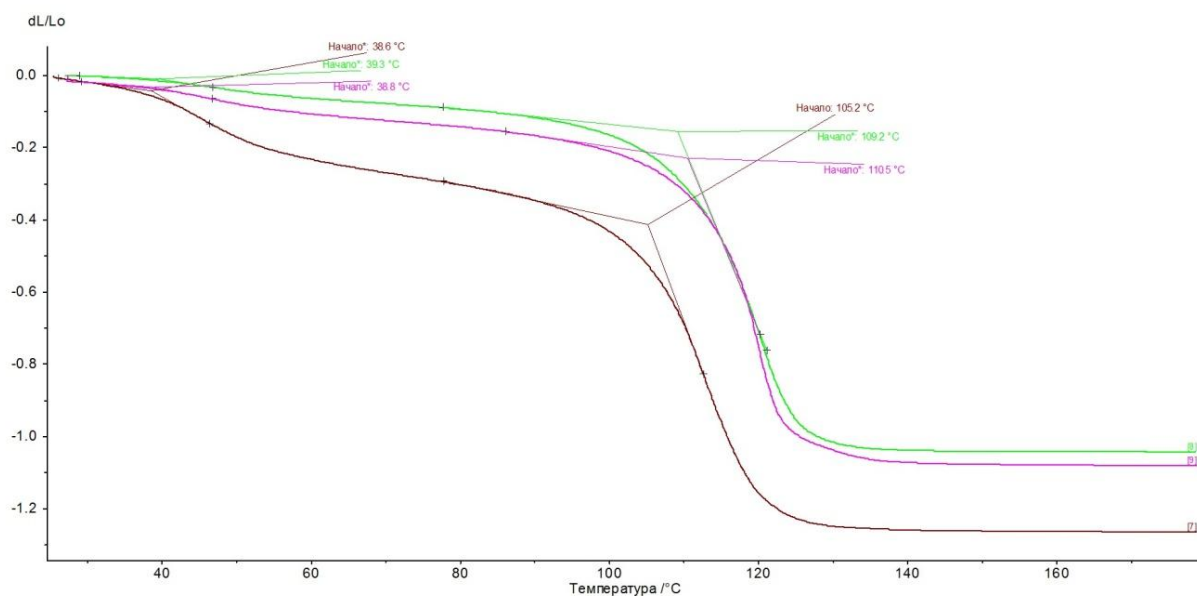


Рисунок 4.5 – ТМА кривые образцов соотношением ПВХ/ПГБ 40/60

Таблица 4.2 – Термомеханические характеристики полученных композитов

Состав образца ПВХ/ПГБ-БМ	Температура размягчения, °С	Температура текучести, °С
60/40-10	34,6	98,6
60/40-20	32	102,7
60/40-30	33,4	109,2
50/50-10	36	100,8
50/50-20	36,3	109,3
50/50-30	38,5	110,9
40/60-10	38,6	105,2
40/60-20	39,3	109,2
40/60-30	38,8	110,5

На Рисунке 4.6 представлены графики зависимости температуры текучести образцов от процента массы ПГБ в них для различного содержания БМ. Повышение процентного содержания древесного наполнителя с 10% до 30% приводит к росту температуры текучести полимерного композита примерно на 7°C, что в свою очередь приносит дополнительные производственные затраты электроэнергии. Но стоит отметить, что увеличение доли биополимера до 60% препятствует дальнейшему возрастанию температуры текучести, сохраняя ее на ранее установленном уровне.

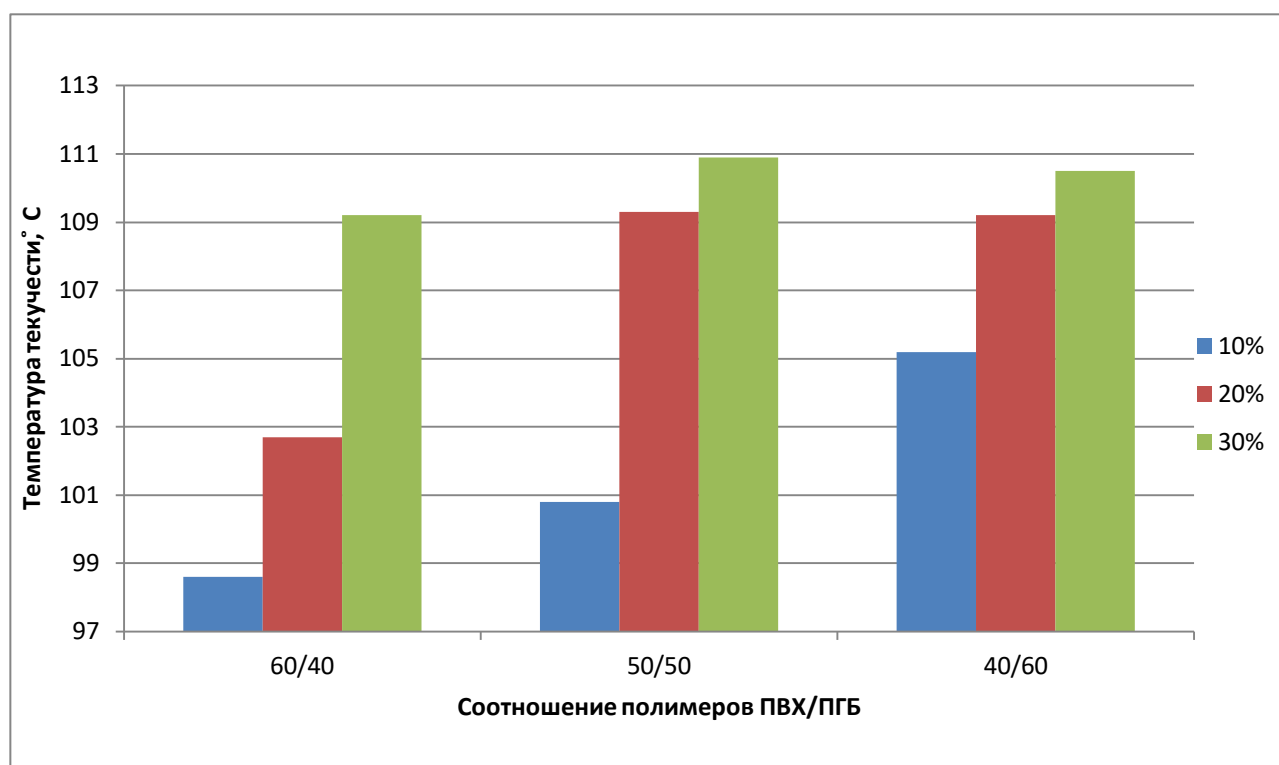


Рисунок 4.6 – График зависимости температуры текучести от соотношения полимеров в образце

4.2 Оценка способности к биодegradации древесно-полимерных композитов

4.2.1 Потеря массы

Важным экологическим показателем упаковочной продукции является способность к биодegradации. Существуют различные методы оценки степени биодegradации, а также анализа разложившейся части. В данной работе оценивалась массовая потеря образцов после 150 дней биодegradации. В таблице 4.3 представлены данные по результатам компостирования изготовленных образцов за 150 дней. На рисунке 4.7 изображена зависимость степени биодegradации от состава образцов.

Таблица 4.3 - Степень биодegradации через 150 дней компостирования

Состав	Масс потеря, %
60/40/10	0,3423
60/40/20	1,8947
60/40/30	3,5861
50/50/10	0,2943
50/50/20	1,4927
50/50/30	6,4004
40/60/10	0,8457
40/60/20	4,1218
40/60/30	5,8248

Можно отметить явный рост степени биодegradации с увеличением процентного содержания натуральных компонентов. Пленки с малым содержанием БМ имеют незначительную потерю массы, когда при 30% наполненности показатель биодegradации около 4% и выше, что является значительным показателем для пленок на основе долговечного ПВХ.

Показания диаграммы на Рисунке 4.7 также подтверждаются оценкой внешнего вида самих образцов после биodeградации по Рисунку. 4.8, на котором представлена сравнительная характеристика образцов всех рецептур до и после 150 дней компостирования. Можно отметить, что на образцах с большим содержанием березовой муки наблюдается образование плесневого налета, что, возможно, может отразиться на степени разложения изучаемых образцов.

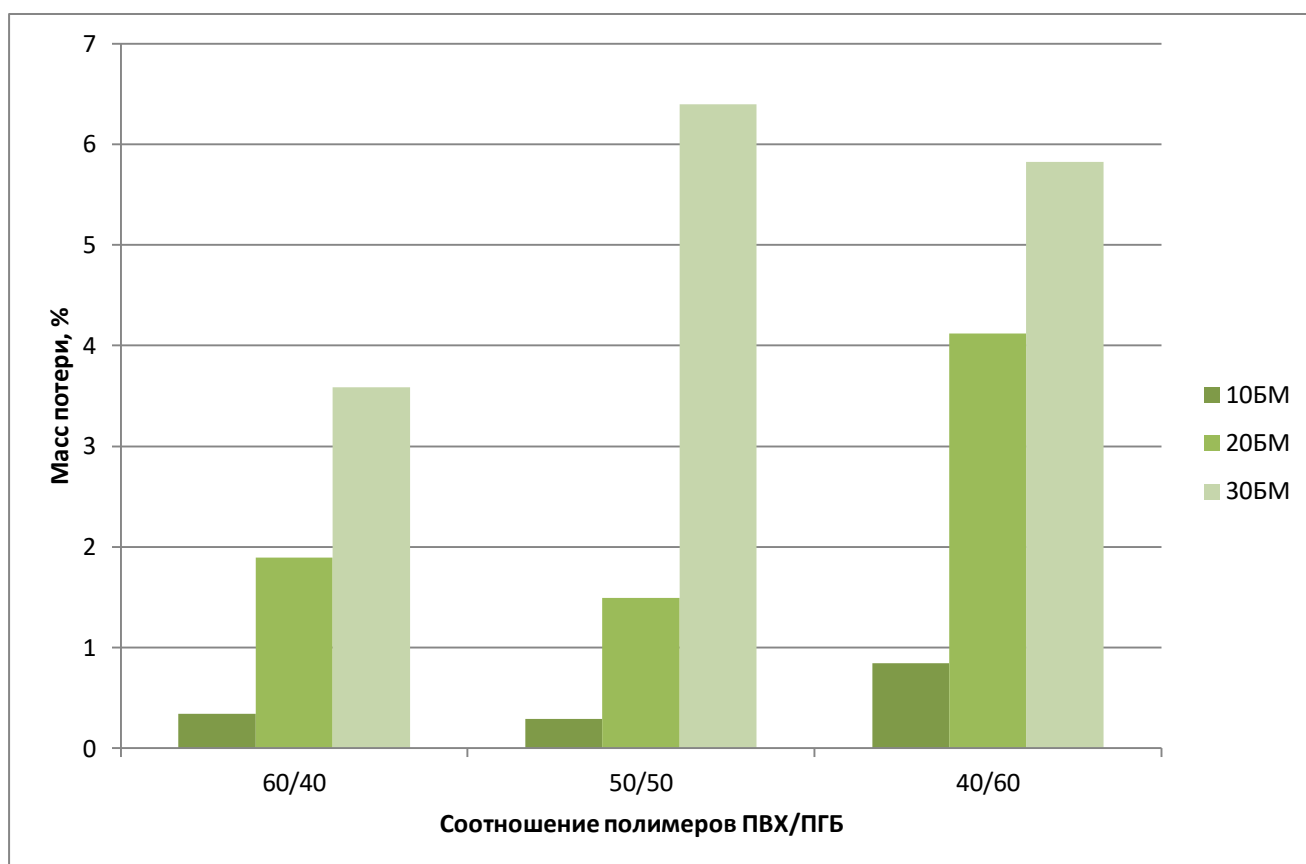


Рисунок 4.7 – Зависимость потери массы от состава образца

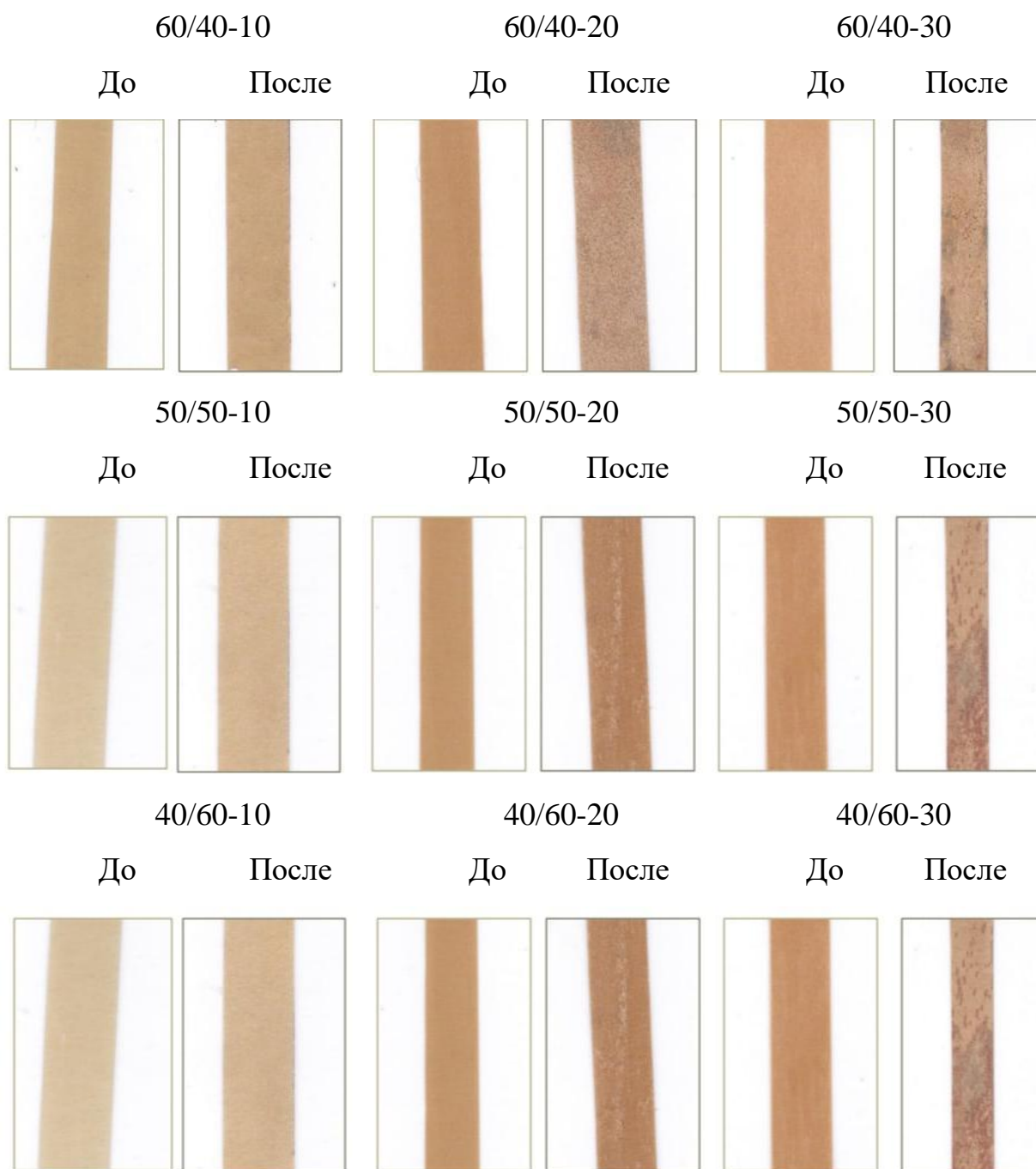


Рисунок 4.8 – Внешний вид пленок (ПВХ/ПГБ – БМ) до и после 150 дней компостирования

4.2.2 Сравнительный анализ ИК-спектров

Метод Фурье-ИК спектроскопии позволяет обнаружить и исследовать структурные изменения полученных композитов. Будучи простым и быстрым по времени анализом, ИК-спектроскопия позволяет получить большой массив данных.

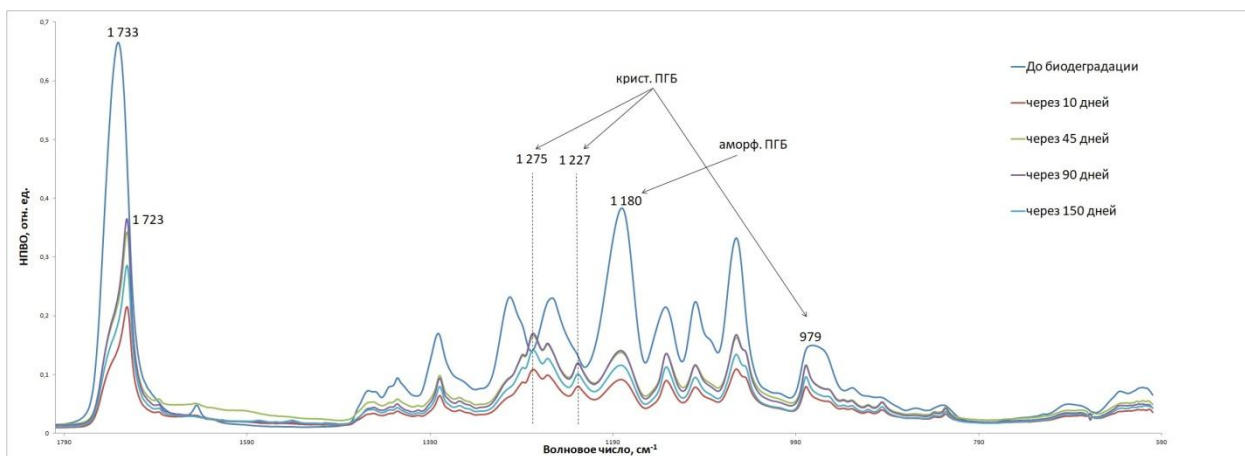


Рисунок 4.9 – ИК-спектр образца Form 6 в разные сроки компостирования

Из Рисунка 4.9 видно, что в результате биодеградации на ИК-спектре возникли пики, характерные для кристаллического ПГБ (1275, 1227 и 979 см^{-1}), которых не наблюдалось для начального образца. При этом видно сильное снижение пика, характерного для аморфной фазы ПГБ (1180 см^{-1}). Также можно отметить смещение характеристического для ПВХ/ПГБ пленок пика из области 1733 см^{-1} в область 1723 см^{-1} , характерную для колебания карбоксильной группы в кристаллической фазе ПГБ.

4.2.3 Сравнительный анализ физико-механических характеристик

При разложении материал теряет свои изначальные характеристики и со временем становится все менее и менее пригодным к использованию. Как описывалось ранее, прочность пленки является важной характеристикой для упаковочной продукции, но также по изменению прочности во времени можно оценить степень биодеградации исследуемого образца.

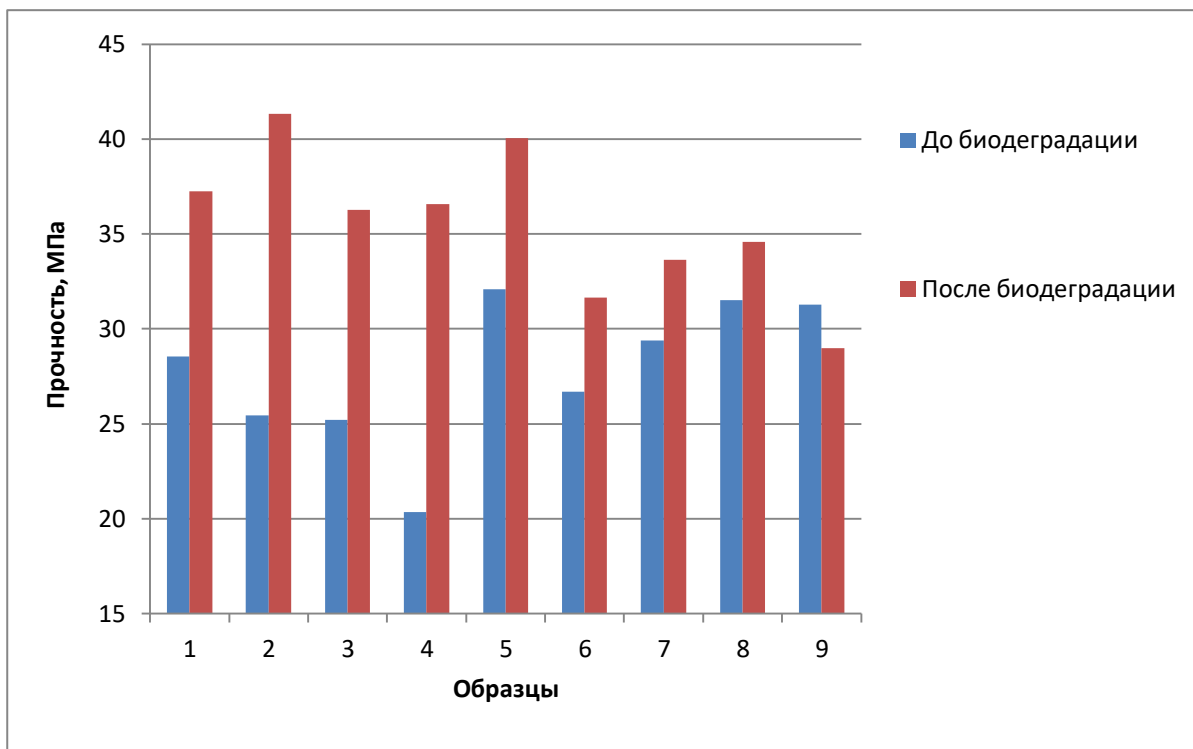


Рисунок 4.10 – Диаграмма прочности образцов до и после биодеградации

В процессе биодеградации из композита в землю уходит древесный наполнитель, что приводит к возрастанию предела прочности (рис. 4.10), повышая долю пластичного полимера в смеси. Но также можно отметить, что образцы с большим содержанием ПГБ после биоразложения имеют наименьший предел прочности, что может быть связано с переходом ПГБ в более хрупкую кристаллическую фазу, как было отмечено в ИК-спектроскопии.

4.2.4 Сравнительный анализ термомеханических характеристик

Оценить структурные изменения материала можно также по его термомеханическим характеристикам, проанализировав изменения температуры текучести.

По Рисунку 4.11 можно судить о росте температуры текучести образцов после биодеградации, что также свидетельствует об увеличении кристаллической фазы ПГБ в исследуемых образцах.

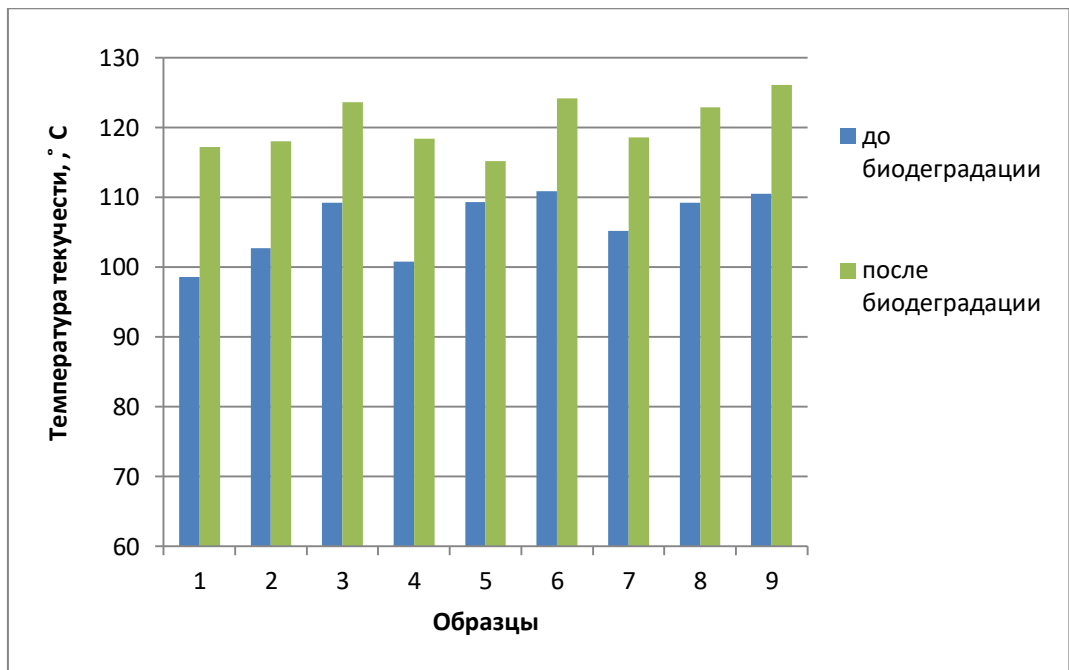


Рисунок 4.11 - Диаграмма температуры текучести образцов до и после биодegradации

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате данной работы были получены древесно-полимерные композиты на основе поливинилхлорида с сополимером поли (3-гидрокибутирата с 3-гидроксигексаноатом) и с наполнением из березовой муки с 9 новыми экспериментальными рецептурами. Данные пленки были изготовлены методом вальцевания с шириной листа 800мкм. Волокна березовой муки равномерно распределены вдоль линии вальцевания.

Изучено влияние процентного содержания отдельных компонентов смеси на физико-механические свойства полученных образцов. С увеличением содержания ПВХ в матрице полимерного композита его прочностные характеристики возрастают. Данный факт свидетельствует о высокой совместимости системы ПВХ-ПГБ и ПГБ - целлюлоза.

Проанализирована зависимость термомеханических характеристик исследуемых образцов от состава композита. Получены значения температур размягчения и текучести для пленок всех 9 рецептур. Температура переработки древесно-полимерного композита возрастает с увеличением процента березовой муки в смеси, что снижает экономическую эффективность производства. С целью замедления роста температуры текучести стоит использовать образцы с содержанием ПГБ больше 50% от полимерной массы.

Проведено исследование способности биodeградации древесно-полимерных композитов, используемых рецептур, в течение 150 дней методом компостирования. Увеличение доли природных компонентов в составе пленок приводит к значительному росту скорости их разложения. А также отмечены визуальные показатели биodeградации .

Повышение термомеханических показателей и отображение новых пиков на ИК-спектрах для образцов после 150 дней компостирования указывает на переход ПГБ в кристаллическую фазу и значительное сокращение аморфной фазы. Данное утверждение также подтверждается показателями прочности образцов. Пленки с большим содержанием ПГБ

повышают свою прочность после компостирования незначительно, в то время, как другие рецептуры показывают уверенный рост.

Проанализировав вышеописанные результаты, можно заключить, что древесно-полимерные композиты на основе ПВХ с ПГБ и березовой мукой, исследованных рецептур, имеют высокие показатели, подходящие для целей упаковочной промышленности. Но для оценки экологической эффективности следует продолжить исследование данных рецептур. Рекомендуется изучить состав почвы, в которой проводилось компостирование; при помощи растворителя оценить состав образцов с целью выявления компонентов, выходящих из матрицы композита; а также для повышения эффективности проведения компостирования стоит измельчать пленки до размеров частиц около 2-3мм, чтобы увеличить площадь взаимодействия воды с микроорганизмами и композита.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ахмадеева, О.А. Проблемы обращения полимерных отходов в Российской Федерации / О.а. Ахмадеева, А.С. Урусова // Молодой ученый. – 2016. - № 8, - С. 486-488.
2. ЕЭК Департамент промышленной политики. Информация о результатах анализа состояния и развития отрасли производства полимерной продукции государств-членов Евразийского экономического союза. — М. : - 2015
3. Огрель, Л.Д. Российский рынок полимеров и изделий из них / Л.Д. Огрель // Полимерные материалы. – 2020. - №3. - С. 4-12
4. Handbook of Plastics, Elastomers and Composites by Charles Harper-Forth Editon- 2004 – p.63-69
5. PVC AND FIRE // Envorinex. Innovative Sustainable Solution. – 1992. – P. 7.
6. История создания и применения поливинилхлорида / И.Р. Хамзин [и др.] //Электронный научно-практический журнал «Молодежный научный вестник». – 2017. – С. 195-198
7. Применение вторичных полимеров для производства древесно-полимерных композитов / П.А. Мороз [и др.] // Пластические массы. – 2017. - № 9-10. –С. 56-62.
8. Mehdi Sadat-Shojai, Gholam-Reza Bakhshandeh. Recycling of PVC wastes// Polymer Degradation and Stability. — 2011. — p. 404—415.
9. 6-Biodegradable food packaging nanocomposites based on ZnO-reinforced polyhydroxyalkanoates - Ana M. Díez-Pascual Alcalá University, Analytical Chemistry, Physical Chemistry and Chemical Engineering Department, Faculty of Biology, Environmental Sciences and Chemistry, Madrid, Spain — 2017 — С. 37
10. Polyhydroxyalkanoates and their nanobiocomposites with cellulose nanocrystals /Kelly C. Coelho de Carvalho [et al.] // Design and

- Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems. – 2016. – P. 261-285.
11. Polyhydroxyalkanoates (PHAs) in Industrial Applications / P. Poltronieri, P. Kumar // Handbook of Ecomaterials / L.M.T. Martínez [et al.]. – Springer International Publishing AG, 2018. – P. 1-30.
 12. Журавлева Л.Н., Девятловская А.Н. Основные направления использования древесных отходов // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2007. №18
 13. Шварц О. Переработка пластмасс / О. Шварц, Ф.-В. Эбелинг, Б. Фурт ; под общей Редакцией А.Д. Паниматченко. – Санкт-Петербург : Профессия, 2005. – 320 с.
 14. Просеивание. Студопедия – 2017 - [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://studopedia.ru/5_135838_proseivanie.html (дата обращения 22.04.2021)
 15. Клёсов, А.А. Древесно-полимерные композиты / А.А. Клёсов. - СанктПетербург : Научные основы и технологии. - 2010. - 736 с.
 16. Kim, J.K. Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites / J.K. Kim, K. Pal. – Springer New York Heidelberg Dordrecht London. - 2010. – 176 p.
 17. Wyruch G. Handbook of polymers. – New York: ChemTech Publishing Toronto, 2012. – 684 p
 18. Sudesh, K. Practical Guide to Microbial Polyhydroxyalkanoates / K. Sudesh, H. Abe. – Acron: Smithers Rapra Publishing, 2010. – p. 150
 19. AONILEX®. Bio-based biodegradable polymer. Режим доступа: <http://www.kaneka.be/documents/Aonilex-Brochure-2016.pdf> (дата обращения: 25.03.2021).
 20. Инструкция по эксплуатации микроскопа стереоскопического панкратического МСП -
 21. Патент № 2100356. Российская Федерация МПК C07D 319/04. Состав пластификатора для поливинилхлоридных композиций и способ его

получения / Е.М. Готлиб, Л.В. Вережников, А.Г. Лиакумович, Л.П. Гринберг, Ю.В. Чугунов, Э.А. Тульчинский, Г.Ю., Милославский; заявитель, правообладатель Опытное-промышленное предприятие Центра по разработке эластомеров. – № 96100689/04; заявл. 10.01.1996; опубл. 27.12.1997.

22. Characterization of biopolymer membranes and films: Physicochemical, mechanical, barrier, and biological properties / В.Т. Tomoda, Р.Н. YassueCordeiro, J.V. Ernesto et al. // Biopolymer Membranes and Films. Health, Food, Environment, and Energy Applications. – Elsevier, 2020. – P. 67–95.
23. Alexander Vetoshkin. Chapter 7. Biochemical processes of the environment // Fundamentals of engineering environmental protection. Textbook. - 2. - Moscow-Vologda: Infra-engineering, 2016. - p. 348. - 456 p.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

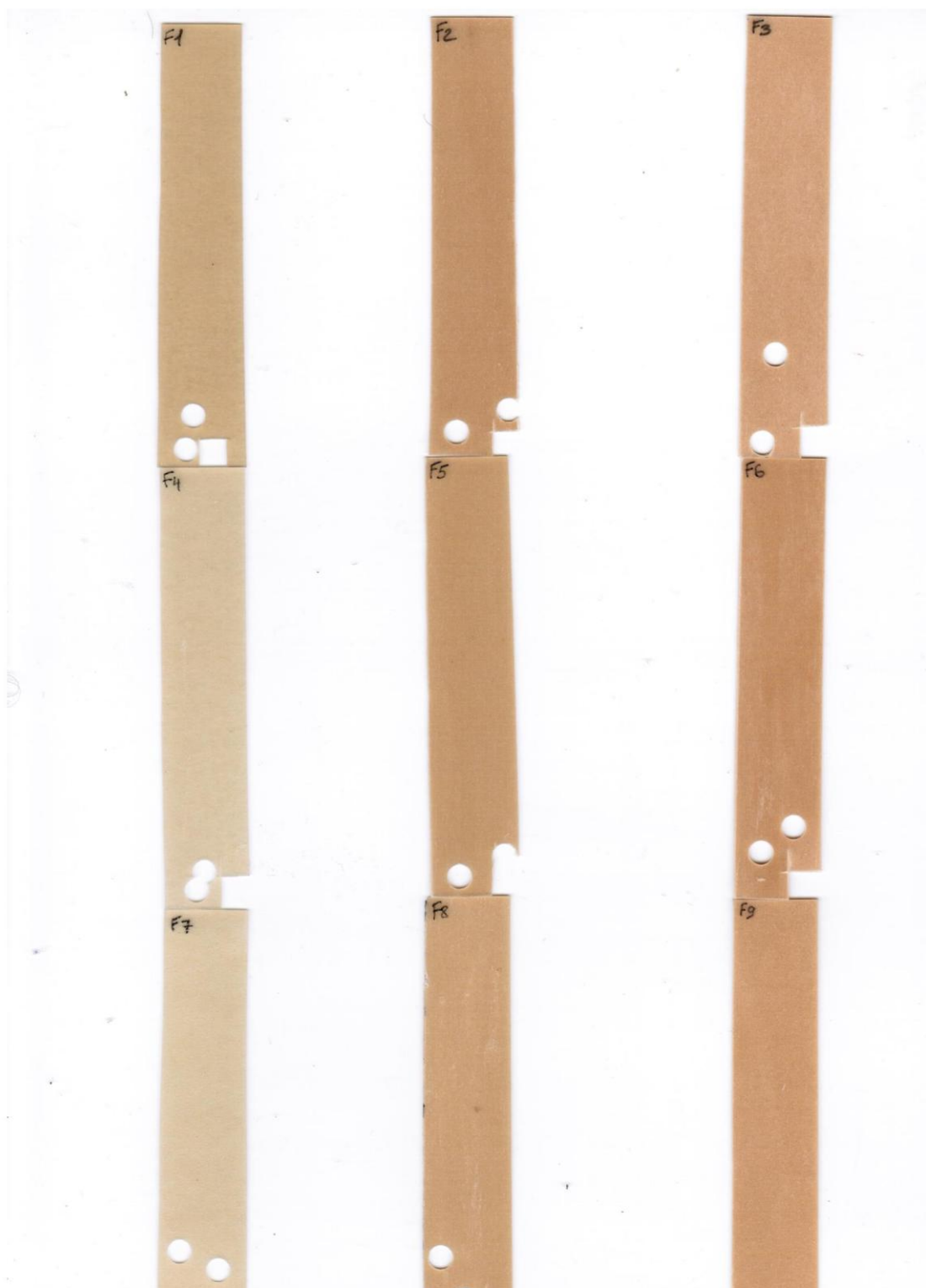


Рисунок А.1 – Внешний вид пленок до биодegradации

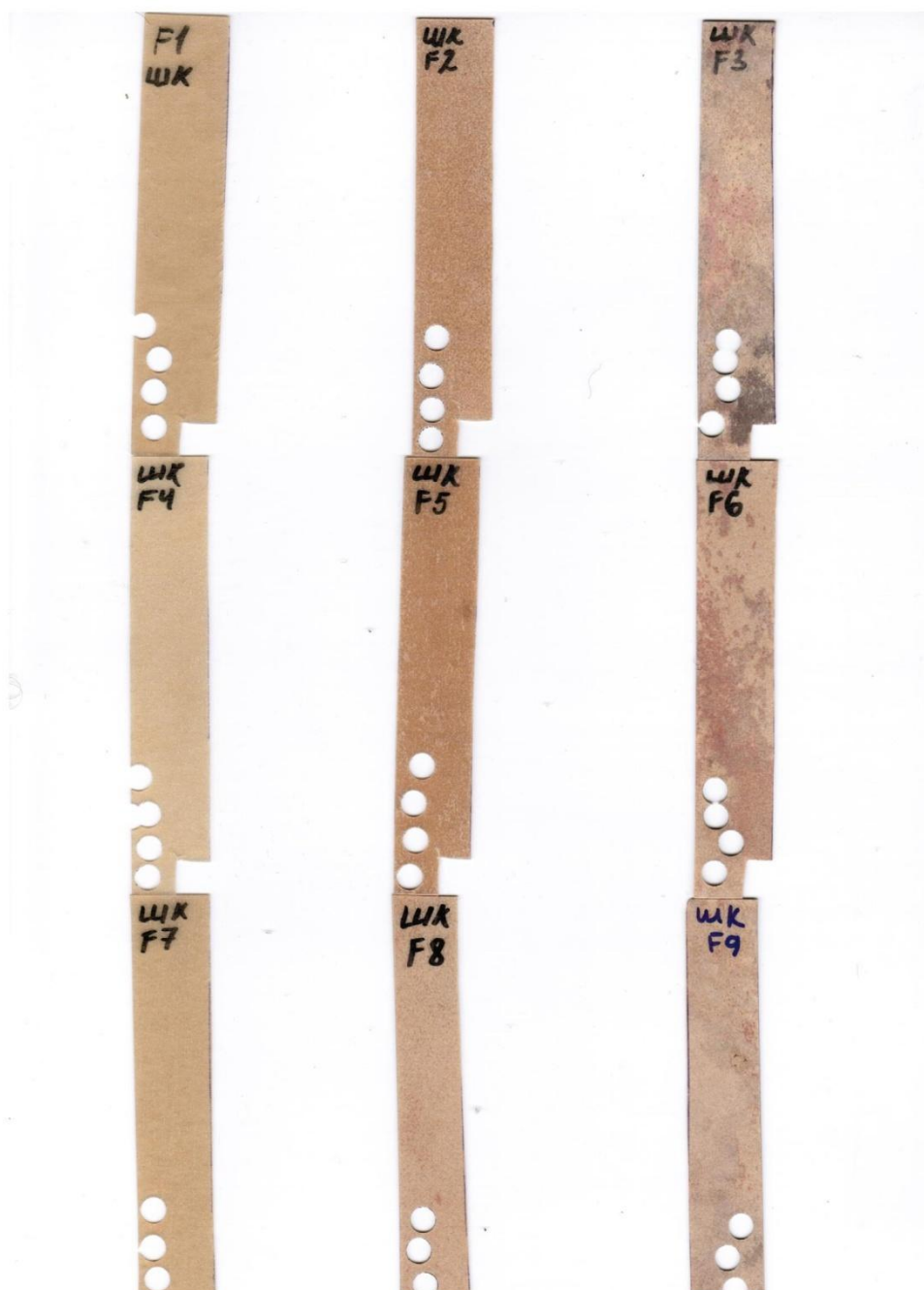


Рисунок А.2 – Внешний вид пленок после биодegradации

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

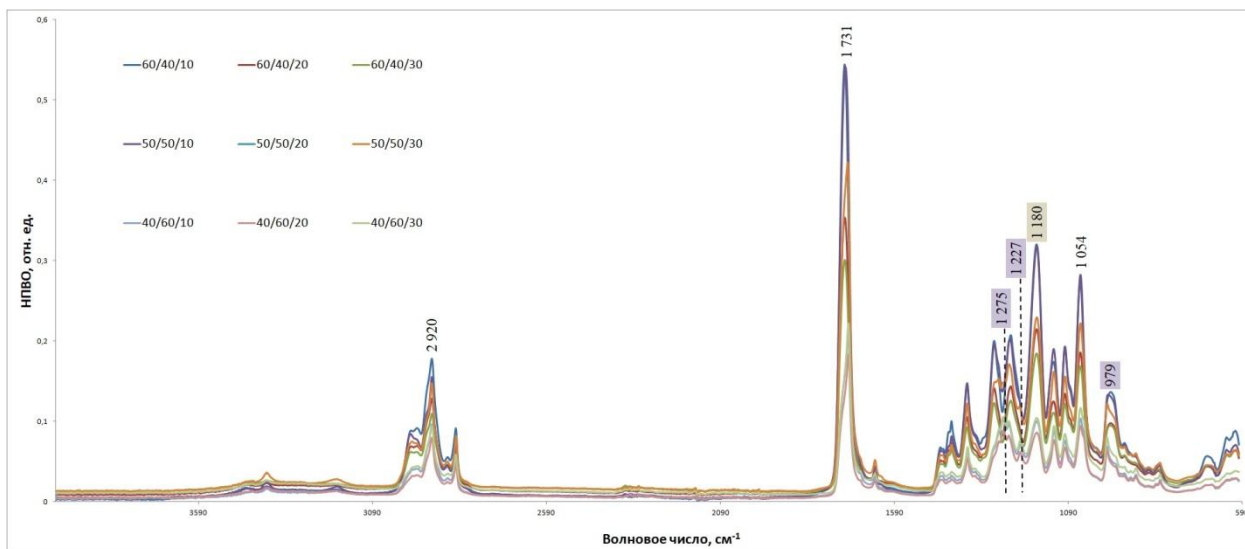


Рисунок Б.1 – ИК-спектр пленок всех 9 рецептов (ПВХ/ПГБ/БМ)

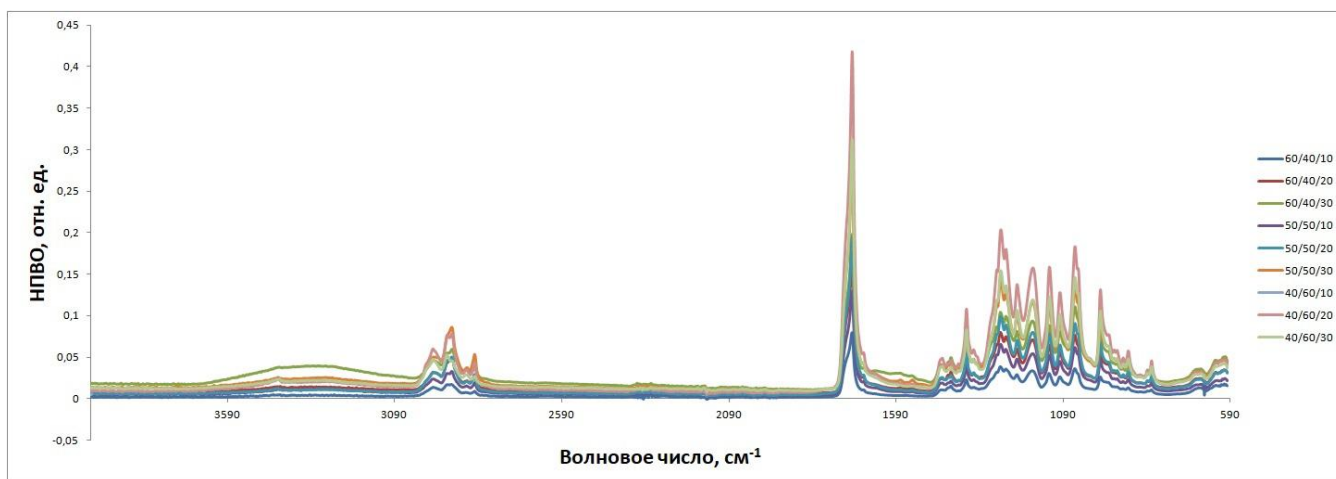


Рисунок Б.2 – ИК-спектр пленок 9 рецептов (ПВХ/ПГБ/БМ) через 150 дней компостирования