

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ В.Л. Чумак

«_____» _____ 2020 р.

ДИПЛОМНА РОБОТА

(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

За спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології високомолекулярних
сполук»

**Тема: «Сумісність біодеградабельних композиційних матеріалів на основі
поліетилену»**

Виконавець: студент групи ХС-206М групи **Дяченко М.А.**

Керівник: доктор технічних наук, професор **Руденко В.М.**

Консультант розділу «Охорона праці»: _____

к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього середовища»:

_____ **доц. Дмитруха Т.І**

Нормоконтролер: _____ **доц. Столярова Н.В.**

(підпис) (П.І.Б)

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ В.Л. Чумак
“ ___ ” _____ 2019 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання дипломної роботи

Нещадим Вадима Станіславовича

1. Тема дипломної роботи: «Сумісність біодеградабельних композиційних матеріалів на основі поліетилену» затверджена Наказом ректора від 19.11.2019 року № 2687/шт.
2. Термін виконання роботи: з 14.10.2019 по 09.02.2020 р.
3. Вихідні дані до роботи: поліетилен низької густини, полілактид, дивенілстирольний термоеластопласт.
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Основна частина. Розділ 1. Літературних огляд. Розділ 2. Методика експерименту. Розділ 3. Експериментальна частина. Розділ 4. Охорона навколишнього середовища. Розділ 5. Охорона праці. Висновки. Список використаних джерел.

5. Календарний план – графік

№ п/п.	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	15.10.19 – 28.10.19	
2.	Опрацювання літературних джерел.	28.10.19 – 17.11.19	
3.	Проведення експериментального визначення фізичних та фізико–хімічних характеристик плівкових зразків.	17.11.19 – 02.12.19	
4.	Опрацювання одержаних експериментальних результатів.	02.12.19 – 14.12.19	
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	14.12.19 – 09.01.20	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	09.01.20 – 14.01.20	

6. Консультанти з окремих розділів

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б.)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	доц. Дмитруха Т.І		
Охорона праці	к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.		

Дата видачі завдання: « 15 » жовтня 2019 р.

Керівник дипломної роботи: _____ проф. Руденко В.М.

Завдання прийняв до виконання: _____ Дяченко М.А.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи «Сумісність біодеградабельних композиційних матеріалів на основі поліетилену»: 90 с., 18 рис.,

3 табл., 33 використаних джерел.

Ключеві слова: ПОЛІЕТИЛЕН, ПОЛІЛАКТИД, КОМПОЗИТ, БІОРОЗКЛАД, ЕКСТРУЗИЯ, КОМПОЗИТ, ДЕФОРМАЦІЙНО-МІЦНІСНІ ВЛАСТИВОСТІ, МОДИФІКАЦІЯ, ТЕРМОЕЛАСТОПЛАСТ

Мета дипломної роботи – Розробка біодеградуєчих композиційних матеріалів на основі поліетилену шляхом спільного використання полілактиду (полімолочної кислоти) і в якості наповнювачів дивенілстирльний термоеластопласт, які забезпечують підвищення сплавлення двох малосумісних полімерів технологічних властивостей, поліпшення здатності до переробки і біодеструкції. Отримати полімери, які зберігають експлуатаційні характеристики тільки протягом періоду споживання, а потім зазнають фізико-хімічні та біологічні перетворення під дією факторів навколишнього середовища і легко включаються в процеси метаболізму природних біосистем.

Об'єкт дослідження – Композиційні матеріали та вироби на основі поліетилену та полілактиду.

Предмет дослідження – Фізико-механічні властивості та експлуатаційні характеристики полімерних композицій на основі дивенілстирльного термоеластопласту, поліетилену і полілактиду з метою одержання нових композитів з біодеградуєчими властивостями.

Метод дослідження – Літературний пошук та аналіз лабораторних результатів.

Мета і задачі дослідження. Метою даної роботи є розроблення полімерних композицій на основі поліетилену високого тиску, які придатні

до переробки методом лиття під тиском та екструзією і можуть бути використані в різних галузях промисловості. Розробка модифікованих композицій на основі ВПРЕ – ПЛА з дивенілстирльним термоеластопластом, дослідження впливу ПЛА на деформаційно-міцнісні властивості композитного матеріалу. Вивчення впливу вмісту ПЛА і дивенілстирльного термоеластопласту на параметри композиту. Дослідження сумісності ПЛА і ПЕ і впливу дивенілстирльного термоеластопласту на композит. Розробка оптимального складу на основі ПЛА і ПЕ для створення біодеградуючих композиційних матеріалів.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання: встановити закономірності зміни реологічних властивостей розплаву суміші ПЕ з ПЛА від складу та умов змішування ; визначити структурно – морфологічні зміни та деформаційно-міцнісні властивості; вивчити фізико – механічні властивості створених сумішей та встановити їх залежності від складу та природи компонентів суміші;

Отримані результати та їх новизна – Вперше для суміші ПЕ / ПЛА як компатібілізатор запропоновано дивенілстирльний тереластопласт. Показано, що його компатібілізуюча дія проявляється в поліпшенні процесу волокнуутворення: зменшується середній діаметр ПЕ мікрОВОЛОКОН і збільшується їх масова частка в модифікованій суміші. Встановлена залежність технологічних і експлуатаційних властивостей сумішей ПЕ від кількості ПЛА та компатібілізатора, розроблені оптимальні склади і встановлені умови одержання методом змішування у в'язкотекучому стані. Встановлений вплив природи та складу досліджуваних сумішей на реологічні та фізико – механічні властивості, що може бути використано для прогнозування необхідного складу найбільш технологічно однорідної суміші з фізико – механічними властивостями на рівні властивостей ПЕНТ із задовільною текучістю та здатністю до переробки. Показано, що полілактид сприяє біорозкладу поліетиленових композицій. Використання літературного аналізу в роботі , і використання дивенілстирльного термоеластопласту як

модифікатора поліетилену і полілактиду дозволили частково сумістити полімери , і на їх основі створювати матеріал з біодеградуючими властивостями.

Практичне значення одержаних результатів полягає в розроблені композицій на основі ПЕНТ і ПЛА з компатібілізатором, які переробляються традиційними промисловими методами такими, як лиття під тиском та екструзія. Розроблено технологічні параметри одержання композиційних матеріалів на основі високомолекулярного поліетилену. Визначені оптимальні умови переробки композиту та вплив дивенілстирльного термоеластопласту на розплав композиту. Прогнозована поведінка композиту в природніх умовах. З прогнозування зростання кількості відходів пластмас спрямованих на зниження відходів, то найбільш ефективним способом зниження полімерних відходів є розробка біодеградуючих полімерів.

ЗМІСТ

ВСТУП	10
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	10
1.1. Біодеградуючі полімери, як сучасні пакувальні матеріали.....	14
1.2. Особливості створення полімерних біорозкладних композитів...16	
1.2.1. Переваги біорозкладаних полімерів.....	23
1.2.2. Недоліки біорозкладаних полімерів.....	24
1.3. Основні напрямки створення біорозкладних полімерів.....	26
1.4. Модифікація полімерів для створення біорозкладних композитів	33
1.5. Основи сумісності та взаємодії полімерів в матриці міжмолекулярного простору.....	41
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	44
2.1. Біодеградація синтетичних полімерних матеріалів і використання біодеградуючих пластиків.....	44
2.1.1. Механізм деградації полімерних композитів.....	49
2.2. Властивості та застосування полілактиду.....	52
2.3. Синтез полілактиду і теоретичні основи процесу.....	54
2.4. Властивості та застосування термоеластопластів в полімерній промисловості.....	60
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	63
3.1. Вивчення властивостей і сумісності полімерних матеріалів на основі полімолочної кислоти і поліетилену.....	63
3.2. Вивчення властивостей і сумісності полімерних матеріалів на основі полімолочної кислоти і поліетилену з дивенілстирольним копабілізатором	68
3.3. Біорозклад в ґрунті досліджувальних композитів	71

РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА....	72
4.1 Вплив поліетилену на навколишнє середовище.....	73
4.2 Економічні інструменти регулювання утворення поліетилену....	74
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	82
5.1. Вступ.....	82
5.2. Аналіз умов праці на робочому місці	82
5.2.1. Організація робочого місця.....	82
5.2.2. Мікроклімат виробничих приміщень.....	83
5.3. Пожежна безпека.....	86
5.4. Розробка заходів з охорони праці.....	88
5.5. Вибір засобів пожежної сигналізації	88
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	90
ВИСНОВКИ.....	91
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ	

ДЖЕРЕЛ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ПЕ – поліетилен

ПЕВТ – високомолекулярний поліетилен

ПЛА – полімолочна кислота

ПЛА – полілактид

ПЕВТ – поліетилен високої щільності

ПКМ – полімерні композиційні матеріали

АПК – аграрно-промисловий комплекс

УФ – ультрафіолет

УЗ – ультразвук

КоА – коензим А

ДСК – диференціальна скануюча калориметрія

ТМА – термомеханічний аналіз

ДМА – динамічно-механічний аналіз

ε – відносне подовження

$\sigma_{\text{розт}}$ – міцність при розтягуванні

ВСТУП

У 1997 році компанія Nature Works, LCC вивела на ринок новий матеріал ПЛА

і дала йому наступне визначення: «синтетичний матеріал з кукурудзи, який піддається біологічному розпаду». Так було документально визнано, що виробництво може бути екологічно чистим. Але чи можна замінити нафтохімічні продукти на аналогічні рослинні, чи немає тут помилки і чи можна таким чином наблизитися до створення гармонійного суспільства?

Полімери зарекомендували себе як зручний конструкційний матеріал - легкий, міцний і довговічний. Зараз вони використовуються практично скрізь - від харчової упаковки до корпусів автомобілів. Однак з запуском в 1909 році промислового виробництва першого синтетичного полімеру - бакеліту почалося і забруднення навколишнього середовища.

Адже в живій природі майже немає механізмів, здатних руйнувати відходи синтетичних полімерів. Наприклад, для повного руйнування полімерів, найбільш часто засмічують екологічні системи, - поліетилену, - може знадобитися до чотирьох сотень років.

Тому останнім часом все більше уваги приділяється розробці методів синтезу біорозкладних полімерних матеріалів, бажано з поновлюваних джерел. Найбільш відомий з таких матеріалів - полімолочна кислота (полілактид), її можна використовувати замість поліетилену для виготовлення харчової плівки або пакетів.

Розробка методу виробництва полімолочної кислоти стала важливим кроком на шляху до "зелених полімерів" - макромолекул, які будуть надавати більш щадний вплив на навколишнє середовище, ніж синтетичні полімери.

Відкриття хіміків робить нас на крок ближче до світу без сміттєвих полігонів для поховання пластикових відходів і природних ландшафтів, забруднених пластиковими пакетами і пляшками. Отримані вченими біодеградуєчі полімери, сировиною для яких є поновлювані

джерела, розкладаються на порядки швидше, ніж синтетичні полімери з нафтової сировини.

Традиційно доступними є більше 30 різних біополімерів, які знаходять широке застосування не тільки на ринку упаковки, але і в таких напрямках, як текстиль, сільське господарство, медицина, будівництво та оздоблення. Плівки (близько 50%), пінки (близько 20%), волокна та інше (близько 20%) - ось що в цілому складають перероблені біополімери.

Ми знаходимося напередодні революції і не бачимо її загрози? а широко поширена думка на тему нових біополімерів – чи не вводить воно нас в оману, і ми, замість того, щоб дотримуватися існуючих продуктів, які були піддані детальному аналізу, заміняємо їх тими, які сконцентровані на досягненні єдиної мети? Скорочення видобутку вугілля і заміщення мазуту іншими джерелами енергії - безсумнівно, суттєві переваги. Але чи зможуть вони змусити систему прийняти багато з цих ініціатив, віриться насилу. Хіба не варто вивчити, як проведення цієї стратегії відгукується на інші події, які наближують нас до гармонійного суспільства?

Виробництво сучасних біополімерів з поновлюваних джерел енергії, тобто заміщення продуктів нафтохімічного виробництва на продукти агрохімії, призводить до певних змін в глобальному розподілі. Виробництво біополімерів з поновлюваних сільськогосподарських культур в рамках однієї монокультури (наприклад, крохмаль з кукурудзи) викликає посилення її позицій, що призводить до величезного тиску на природу, що виявляється в ерозії ґрунтів і зниженні рівня води.

На мою думку, не можна оцінити весь розвиток біополімерів тільки на основі одного або двох параметрів. Необхідно провести диференційований і всеосяжний аналіз, щоб якомога раніше довести, що розвиток йде в напрямку рівноваги. І тут важливо, крім зміни «на краще», заподіювати як найменше шкоди існуючому.

Актуальність теми. Проблема захисту навколишнього середовища в даний час набуває глобального характеру, зокрема серйозну стурбованість викликає швидке і практично некероване зростання споживання синтетичних пластмас у багатьох галузях економіки, що призводить до різкого збільшення відходів. Як наслідок, великого значення набувають питання як підвищення якості, надійності і довговічності, одержуваних з них виробів, так і питання їх утилізації після закінчення терміну експлуатації. Одним з найбільш прийнятних способів вирішення цих важливих питань є створення біодеградуючих матеріалів і композитів. Тому розробка і дослідження нових біодеградуючих полімерних матеріалів - важливе і актуальне завдання, яке можливо вирішити хімією і технологією макромолекулярних систем.

В останні роки інтенсивно, ведуться роботи зі створення нового класу біодеградуючих, компостних пластиків на основі природних матеріалів, що не приносять шкоди навколишньому середовищу і здоров'ю людини.

Вельми ефективний і поширений спосіб придання біологічного руйнування синтетичних полімерів є введення в полімерну композицію різних наповнювачів, зокрема крохмалю, хітозану, полімолочної кислоти і інших інгредієнтів.

Зокрема, для України досить гостро стоїть проблема утилізації поліетилену. Вибір в якості полімеру саме поліетилену обумовлений його широким використанням в якості пакувального матеріалу, що є важливим економічним аспектом.

Актуальними є дослідження отримання та технології переробки композитів на основі поліетилену, кукурудзяного крохмалю, полімолочної кислоти, що містять також додаткові технологічні компоненти, які забезпечують підвищення технологічних властивостей і здатність до біодеградації.

Біополімери відрізняються від інших пластиків тим, що розкладаються в навколишньому середовищі під дією фізичних факторів і мікроорганізмів - бактерій або грибків. Полімер, як правило, вважається біорозкладаним, якщо вся його маса розкладається в ґрунті або воді за період в шість місяців, що дозволяє вирішувати проблему відходів.

У розвитку хімічної технології полімерів останнім часом позначилися чинники, які в майбутньому можуть привести до зниження темпів їх виробництва. Основними з цих факторів є обмеженість запасів природного вуглеводневої сировини, використовуваного для отримання полімерних матеріалів, і загострення екологічних проблем на планеті, що виникають через накопичення не утилізованих полімерів. Тому в даний час спостерігається тенденція до збільшення екологічності виробництва і зменшення впливу на навколишнє середовище, внаслідок чого все більша увага приділяється полімерним продуктам на основі матеріалів піддаються біохімічному і біологічному розкладанню.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1.1. Біодеградуєчі полімери, як сучасні пакувальні матеріали

Збереження екології виходить на перший плану виробників пакувальних матеріалів. Одже завдання виробників на сьогодні - знайти полімер, який може себе утилізувати. Термін "біодеградуєчий полімер" стає невід'ємною частиною в книзі "Зеленого словника". Раніше усилля дослідників були спрямовані на створення матеріалів і об'єктів, стійких до впливу чинників довкілля, то на сьогоднішній день виникають нові підходи до розробки та створення полімерних матеріалів.

У світі де зростають вимоги, що ставлять до охорони навколишнього середовища та екології, найбільш раціональними методами утилізації що набирають популярності та знищення відходів, пластмас визнані методи, які засновуються на розкладі пластичних мас після деякого терміну їх служби під впливом сонячного та ультрафіолетового випромінення і асиміляції продуктів розкладу мікроорганізмами (бактеріями, грибками) в водах, ґрунтах та атмосфері. Здатність пластмас розкладатися під дією світла, тепла і вологи досягається введенням на стадіях синтезу або переробки відповідних домішок. Вироби, виготовлені з таких пластмас, наприклад пакувальні матеріали, які після кінця заданого терміну експлуатації на світлі, також можуть розкладатися навіть в темряві, при зануренні в ґрунт, де будуть знищуватися остаточно мікроорганізмами.

Здатність полімерів розкластися і засвоюватися мікроорганізмами може залежати від деякого ряду їх структурних характеристик. Найбільш важливими є хімічна а не фізична природа полімеру, молекулярна маса, розгалуженість макроланцюга (наявність і природа бічних груп), надмолекулярна структура. Синтетичні і Природні і полімери, що містять деякі зв'язки, які легко піддаються гідролізу, мають високу здатність до біодеструкції. Присутність заступників в полімерного ланцюга часто сприяє підвищенню біодеструкції. Біодеструкція залежить також від ступеня

заміщення ланцюга і довжини її ділянок між функціональними групами, гнучкості макромолекул. Важливим фактором, який визначає стійкість полімеру до біорозкладу, є величина його молекул. У той час як мономери або олігомери можуть бути вражені мікроорганізмами і служать для них джерелом вуглецю, полімери з великою молекулярною масою стійкі до дії мікроорганізмів. Біодеструкцію більшості технічних полімерів, як правило, ініціюють процесами небіологічного характеру (термічне і фотоокислення, термолиз, механічна деградація і т.п.). Згадані деградаційні процеси призводять до зниження молекулярної маси полімеру. При цьому виникають низькомолекулярні біоасимілюючі фрагменти, що мають на кінцях ланцюга гідроксильні, карбонільні або карбоксильні групи. Не менш значущим фактором, який впливає на біодеградацію, є надмолекулярна структура синтетичних полімерів. Компактне розташування структурних фрагментів напівкристалічних і кристалічних полімерів обмежує їх набухання у воді і перешкоджає проникненню ферментів в полімерну матрицю. Це ускладнює вплив ферментів не тільки на головний вуглецевий ланцюг полімеру, але і на біодеградуючих частин ланцюга.

У виробництві біорозкладаної упаковки найбільшого поширення набули полісахариди. Перш за все крохмаль, декстрини, хітозан, целюлоза, полімолочної кислоти відходи деревопереробки. Відомі пакувальні матеріали на основі крохмалю кукурудзи, гороху, пшениці та інших рослин. У чистому вигляді, як правило, крохмаль насилу переробляється у виробі на технологічному обладнанні для термопластів. Властивість крохмалю містити до 30-40% зв'язаної вологи дозволяє розглядати воду як найбільш доступний пластифікатор. В результаті відбувається значна зміна його фізичних і механічних властивостей. Пластифікуючі дію на крохмаль надає також сечовина, моно-, ди-і поліетиленгліколі. За екструзійною технологією виготовляють спінені матеріали, що застосовуються в якості звукоізолюючої упаковки. Екструзією сумішей кукурудзяного крохмалю і мікрочастин целюлози і метилцелюлози з добавками пластифікаторів або

без них отримують БПМ, призначені для захисту харчових продуктів від втрати маси і псування. Дедалі більше значення в якості основи для бідеградуючих матеріалів набуває хітин і хітозан. Суміші хітину і хітозану вважаються перспективними полімерними матеріалами для виробництва пакувальних плівок, текстильних волокон. Плівки на основі хітозану формують з оцтовокислих розчинів, регулюючи розчинність і набухаємість плівок зшивкою хітозану глутаровий альдегідом або олігомерного дієпоксидом.

1.2. Особливості створення полімерних біорозкладних композитів

Створення композицій, що містять крім високомолекулярної основи органічні наповнювачі (крохмаль, целюлозу, амілозу, амілопектин, поліолочну кислоту, декстрин та ін.), що є живильним середовищем для мікроорганізмів. Найбільш дешевим методом отримання композицій "полімер-наповнювач" є пряме змішування компонентів. В такому випадку наповнювач присутній в пластиці у вигляді конгломератів розміром 10-100 мкм. Величина макрочасток визначається енергією міжфазної взаємодії та зсувними напруженнями в процесі екструзії. Отриманий з такої суміші матеріал є частково біорозкладним, так як матриця синтетичного полімеру в кращому випадку розпадається на шматочки.

При змішуванні наповнювача з синтетичним полімером на мікрорівні (розмір частинок менше 10-100 мкм) компоненти суміші утворюється взаємопроникна сітчаста структура, яка забезпечує наповненого полімеру ефект додаткової деструкції. Як відомо, наповнювач може накопичуватися в менш упорядкованих областях полімеру. Крім того, щільність упаковки макромолекул в граничних шарах системи "полімер-наповнювач" приблизно вдвічі менше, ніж в іншому обсязі неупорядкованої фази полімеру. Тому при знищенні наповнювача бактеріями полегшується доступ мікроорганізмів до менш стійкою по відношенню до біодеструкції частини полімеру. Біорозкладні матеріали з активним рослинним наповнювачем вперше з'явилися на пакувальному ринку США, Італії та

Німеччини в 70 - 80-ті рр. ХХ ст. Це були композиції крохмалю з різними синтетичними полімерами. У порівнянні з термопластами на основі пластифікованого крохмалю вони вдало поєднували технологічність і високі експлуатаційні характеристики, властиві синтетичному компоненту, ось щодо здатності до біодеструкції, зумовленої наявністю в їх складі природного полімеру.

Найчастіше крохмалем модифікували поліетилен - пластик, найбільш затребуваний не тільки в індустрії упаковки, але має широкий діапазон застосування в харчовій і легкій промисловості, медицині, сільському господарстві, будівництві та інших галузях. Для отримання термопластичних сумішей "полімер-крохмаль" полісахарид зазвичай пластифікований гліцерином і водою. Змішування компонентів здійснювалося в екструдері при температурі 150 ° С, що забезпечує хорошу желатинізацію полісахариду і утворення двухфазної суміші.

Біорозпад композиційного матеріалу, отриманого за такою технологією, починалося з поверхні плівки, збагаченої крохмалем. Для інтенсифікації біодеструкції до складу композицій вводять фотосенсибілізатори або самоокиснючі добавки, що викликають деструкцію полімерного ланцюга з утворенням ділянок, досить малих для того, щоб бути засвоєними мікроорганізмами.

Крім природного біорозкладного матеріалу в його склад входить окислююча добавка, яка діє як каталізатор біодеструкції не тільки на світлі, але і в темряві. Деструкція природного біорозкладного матеріалу полегшує доступ мікроорганізмів і кисню до поверхні полімеру, тобто спостерігається синергічний ефект.

Найбільш часто в сумішах з крохмалем використовують сополімери етилену з вінілацетату або продукти омилення ацетатних груп в таких сополімеру. Вивчено також композиції крохмалю з сополімером етилену і пропілену – полістиролом. Відносно поліпшення спорідненості з неполярними полімерами типу поліетилену і поліпропілену перспективними

є ефіри крохмалю та вищих жирних кислот. Причому ефірні групи з довгими алкільними радикалами не тільки збільшують сумісність крохмалю з неполярних синтетичним компонентом, але і діють як внутрішні пластифікатори. Однак швидкість біодеградації таких композитів в порівнянні із сумішами "поліетилен-немодифікований крохмаль" менше.

Таким чином, здатність полімерних матеріалів до біодеструкції обумовлена головним чином їх хімічним складом, структурою і властивостями макромолекул. Разом з тим на стійкість полімерів пакувального призначення до біологічному розкладанню великий вплив мають деякі макроструктурні характеристики (величина пористості, рівномірність розподілу добавок в полімерній масі, особливості обробки поверхні виробів та ін.), а також технологічні параметри виготовлення матеріалу і його переробки в упаковку.

Найбільш доступні і знаходять все більшого практичного застосування в індустрії упаковки матеріали на основі природного біорозкладного матеріалу і його сумішей з синтетичними полімерами, властивості яких, в тому числі і здатність до біодеструкції, залежать від сумісності компонентів і структури одержуваних систем. Мета новітніх розробок в області створення біорозкладних пластмас пакувального призначення полягає в тому, щоб встановити загальні закономірності в підборі компонентів і технологічних параметрів при виготовленні матеріалів, що поєднують високий рівень експлуатаційних характеристик (міцність, низьку газопроникність, екологічну безпеку, хорошу формовку і ін.) Зі здатністю до біорозкладу, і навчитися регулювати процеси їх деструкції для забезпечення швидкої та безпечної деградації упаковки після закінчення терміну служби.

Однак, все не так просто і не настільки оптимістично, як здається на перший погляд. Перехід до виробництва і споживання біорозкладних полімерних матеріалів зовсім не означає остаточне вирішення питання

охорони навколишнього середовища від використаної полімерної упаковки, тари та інших вийшли з ужитку виробів з полімерів.

Існує цілий ряд причин, які явно не залишають місце оптимізму при більш критичному розгляді питання:

- Проблема регулювання швидкості розпаду на звалищах під впливом чинників навколишнього середовища.
- Досить висока вартість полімерів, здатних розкладатися під впливом чинників навколишнього середовища, в тому числі під дією мікроорганізмів.
- Технологічні труднощі виробництва біорозкладних полімерів.
- Безповоротна втрата цінних сировинних ресурсів, в тому числі харчових, особливо з урахуванням наявності голоду в окремих регіонах світу, не доведено зниження небезпеки негативного впливу матеріалів і продуктів їх розпаду на природу і тваринний світ.

Тому, на думку ряду фахівців, позбавлення від відходів полімерів шляхом створення і застосування біорозкладних матеріалів повинно мати контрольоване застосування, а можливо, і обмежене. Крім того в самій індустрії пластмас, та й за її межами, все частіше обговорюється питання: "Чи виправдане морально використання сільськогосподарської сировини для виробництва й обробки пластиків, якщо в світі існує голод?"

Незалежно від того, чи будуть найближчим часом виснажені світові запаси нафти, біодеградуючі матеріали привернуть до себе ще більше уваги. Уже зараз ціни на нафту і природний газ і їх поставки вкрай нестабільні. Один цей фактор спонукає виробників шукати альтернативне сировину для виробництва полімерів. Сировина ж рослинне, природне, легко піддається розкладанню, - кращий вихід. А технічні характеристики біодеградантів на даний момент не поступаються їх "нафтовим" аналогам. Аналіз літературних даних показує, що інтенсифікація досліджень в області створення біорозкладних полімерів важлива не тільки для подальшого успішного розвитку ринку біорозкладаної полімерної упаковки. Це один з

перспективних напрямків вирішення глобальної екологічної проблеми, пов'язаної із забрудненням навколишнього середовища відходами полімерних матеріалів [1].

Завдання зниження полімерних відходів в даний час стоїть особливо гостро. Однією з істотних проблем є висока стійкість синтетичних полімерних матеріалів до фізично-хімічного і біологічного розкладання. Найбільш поширені види полімерних відходів - плівка, поліетилентерафталат-пляшки, ящики, інші пакувальні матеріали, корпуси радіотехнічної апаратури, корпусу вийшли з ладу акумуляторів. Людина в середньому «виробляє» близько 20-25 кг полімерних відходів в рік. Додання синтетичним полімерам схильність до біорозкладу під дією мікроорганізмів і природно-кліматичних факторів, таких, як дія світла, кисню повітря, вологи, агресивних середовищ та ін. Дозволяє значно скоротити кількість полімерного сміття і поліпшити екологічну обстановку.

Оптимальним вирішенням проблеми є створення саморуйнуючих матеріалів для виробів з коротким життєвим циклом (пакувальні матеріали, одноразовий посуд, одноразові авторучки, бритви, транспортні палети і т.д.). Такі вироби існували б в незмінному вигляді під час зберігання і експлуатації, а будучи викинутими на смітник, під впливом певних факторів (грунтові мікроорганізми, світло, кисень повітря, вода і т.д.) розкладалися б протягом нетривалого часу.

Існуючі в даний час біорозкладні полімери, наприклад полілактид або полігідроксиалканоати, дорожчі за традиційні полімерів. Але навіть якщо вартість буде порівнянна, синтетичні полімери, особливо поліолефіни, ще довго будуть займати провідні позиції у виробництві пластиків. Можливість отримання більш дешевих біорозкладних матеріалів пов'язана з використанням полімерних композицій, що включають, поряд з традиційними термопластичними синтетичними полімерами, біорозкладні наповнювачі природного походження.

Відомі біорозкладні полімерні композиції, що містять в якості наповнювача крохмаль. Однак, крохмаль є цінним харчовим продуктом, тому виробництво на його основі великотоннажного матеріалу, призначеного для виготовлення виробів короткочасного використання, економічно невиправдано. Найбільш бажаними наповнювачами бачаться целюлозовмісні відходи. З іншого боку, найпоширенішим синтетичним полімером є поліетилен, який застосовується в основному для виготовлення упаковки. Разом з тим, поліетилен є біологічно стійким синтетичним полімером, тому актуальною є задача надання поліетилену властивостей до біорозкладання.

Дослідження, що проводяться в рамках даної роботи, спрямовані на вивчення структури і властивостей сумішевих композицій на основі поліетилену з рослинними наповнювачами. Отримані результати дозволять оцінити можливість створення виробів з поліетилену та рослинних наповнювачів і встановити властивості в залежності від природи наповнювача, складу, та ін.

Актуальність даного дослідження очевидна ще й тому, що в якості лігнецелюлозних наповнювачів можуть використовуватися відходи багатьох виробництв. Крім утилізації відходів, що само по собі злободенно, відбувається заміна не відновлюваної сировини - нафти і газу, джерела отримання синтетичних полімерів, на поновлюване, крім того, така заміна економічно доцільна.

Метою роботи було створення, вивчення структури і властивостей нових композиційних матеріалів на основі поліетилену, лігнецелюлозних наповнювачів і компатибілізатора[2].

Застосування синтетичних біорозкладних полімерів найбільш актуально для двох сфер життєдіяльності людини - медицини і захисту навколишнього середовища. Більшість полімерів, використовуваних для виробництва полімерної упаковки, є біоінертними (поліетилен, поліпропілен, поліетилентерефталат, полістирол і ін.) І не розкладаються в природних умовах протягом тривалого часу. Це вимагає певних заходів по

налагодженню їх утилізації, або, коли це можливо, вторинної переробки. Обидва процеси досить енерго і трудомісткі і не виключають забруднення навколишнього середовища.

В останні роки інтенсивно проводяться роботи по дослідженню та створенню біорозкладних полімерів (що швидко деструкції під впливом чинників навколишнього середовища, в тому числі, які руйнуються під впливом мікроорганізмів), що наближаються за експлуатаційними характеристиками до традиційних полімерних матеріалів для упаковки. У ряді зарубіжних країн (Японія, США, деякі країни Євросоюзу і т. Д.) Вже зараз істотна частина пакувальних матеріалів проводиться з біорозкладних матеріалів. З них слід відзначити: біорозкладні матеріали на основі сополімерів полігідроксібутірата і полігідроксівалерата - матеріал Biopol (фірма ICI, Великобританія); на основі гідроксікарбоненової кислоти і її лактиду - Novon (фірма Wamer-Lampert & Co, США); на основі ацетату целюлози з різними добавками і пластифікаторами - Biocell (Франція); на основі поліаміду-6 (6,6) з добавками природного походження і синтетичних біорозкладних олігомерів - Mater-Bi (фірма Novomot, Італія). У США широко поширені біорозкладні на відкритому повітрі упаковки TONE на основі капролактаму. В процесі біодеградації макромолекули спочатку розпадаються на фрагменти з меншою молекулярною масою - олігомери, які потім переробляються бактеріями. Зрештою продуктами розпаду є вуглекислий газ і вода.

1.2.1. Переваги біорозкладаних полімерів

Перевагами біорозкладаних полімерних матеріалів є:

- Можливість переробки, як і звичайних полімерів, на стандартному обладнанні;
- Наближені за експлуатаційними характеристиками до традиційних полімерних матеріалів.
- Низький бар'єр пропускання кисню, водяної пари (оптимально для використання в області харчової упаковки);
- Стійкість до розкладання в звичайних умовах;
- Швидка і повна розчинність, здатність повністю деструктувати під дією мікроорганізмів в аеробних або анаеробних умовах на діоксид вуглецю, метан, воду, біомасу і неорганічні сполуки, при спеціально створених або природних умовах.
- Відсутність проблем з утилізацією відходів і незалежність від нафтохімічної сировини.
- Вплив продуктів розкладання на навколишнє середовище в зрівнянні з синтетичними в рази менше.
- Не токсичні продукти розкладеному таких як (діоксид вуглецю, метан, воду, біомасу і неорганічні сполуки) [3].

Зростаюча екологічна заклопотаність споживачів, і урядова політика, яка заохочує збереження природних ресурсів, стимулюють зростання продажів біодеградуючих полімерів. Прогнози розвитку ринку біопластика більш ніж оптимістичні. Його обсяг в 2015 році оцінювався в \$ 640 млн, а до 2019 року зростання до \$ 1,3 млрд.

У більш віддаленій перспективі 2020-2022 років прогнозується зростання на 43% щорічно. Очікується, що найдешевші з сьогоднішніх біопластика зможуть конкурувати з традиційними за ціною до 2022 року. Разом з тим, усвідомлення тієї реальної ціни, яку людство повинно платити за збереження середовища свого проживання, так чи інакше призведе до

введення серйозних обмежень на використання не руйнуючих виробів масового попиту і переходу до хай більш дорогим, але більш екологічних матеріалів. Тому найбільші приватні компанії та наукові центри багатьох країн займаються пошуками нових, більш дешевих технологій отримання біопластика.

1.2.2. Недоліки біорозкладаних полімерів

Недоліками біорозкладаних полімерних матеріалів є:

- Висока вартість. Однак слід врахувати, що економічна вартість крім ціни продукту містить також і витрати по утилізації і використанню. В цьому сенсі біорозкладні полімери краще: поновлювані ресурси для їх виробництва, більш вигідні.
- Обмежені можливості для великотоннажного виробництва; труднощі регулювання швидкості розпаду на звалищах під впливом факторів навколишнього середовища;
- Технологічні труднощі виробництва.

Незважаючи на те, що біорозкладні полімери наступають на багатьох фронтах, є підстави вважати, що в найближчому майбутньому вони зможуть стати чимось більшим, ніж матеріали, що займають лише невеликий сегмент загального ринку пластмасових матеріалів. Поки біорозкладні пластики з природної сировини не можуть скласти конкуренцію традиційним по самій простій причині - ціновий. Точно так же використання дорогих здатні біологічно руйнуватися добавок призводить до подорожчання виробів і з традиційних полімерів [3].

Важливо також відзначити, що висока ціна матеріалу - явище тимчасове, поки виробництво біополімерів не став масовим і процес їх випуску до кінця не налагоджений. Згодом вартість біопластика знизиться, і вони стануть доступними для широкого ряду підприємств.

Якщо заходи з охорони навколишнього середовища будуть посилюватися, а ціни на нафту і газ продовжать рости, то можлива зміна парадигми в області виробництва і використання полімерів, тобто перехід до

виробництва біорозкладних пластиків з відновлюваної сировини настане набагато швидше, ніж ми цього чекаємо [4].

1.3. Основні напрямки створення біорозкладних полімерів

В даний час полімери широко використовуються в якості конструкційних матеріалів, при виробництві предметів побуту або упаковки. Полімерні матеріали мають високу стійкість до різних фізичних і хімічних впливів, відносно безпечні і недорогі. З іншого боку, великою проблемою є їх вторинне використання - частина полімерів взагалі не може бути піддана переробці, частина полімерів, при повторному використанні втрачають деякі свої позитивні якості.

Рішенням задачі з утилізацією полімерних відходів є створення так званих біорозкладних або біодеградуючих полімерів. Подібні полімери повинні в природі,

в природних умовах розкладатися на нешкідливі компоненти, які в свою чергу будуть поглинати мікроорганізми, з виділенням води і вуглекислого газу.

Одним з напрямів досліджень є модифікація, випускаються зараз високотоннажних полімерів для додання їм здатності до біодеградації. Досягається це введенням в структуру макромолекули хромофорних груп, які прискорюють розкладання полімеру під дією ультрафіолету.

Ще одним способом є створення композиційних матеріалів, поєднуючи синтетичні полімери з природними. Наприклад, при виробництві плівки в поліетилен вводять модифікований крохмаль, який є живильним середовищем для мікроорганізмів. В процесі експлуатації плівки відбувається її часткове руйнування, а залишки утилізуються при боронуванні і оранці.

Іншим підходом є створення композиційних матеріалів на основі природних полімерів. В якості вихідної сировини використовуються як правило полісахариди - крохмаль, дестрин, целюлоза. Недоліком таких компаундів є їх висока вартість.

Біорозкладані полімери, що використовуються в медицині, при контакті з біологічними середовищами живого організму можуть

розчинятися в цих середовищах без зміни молекулярної маси або піддаватися біодеструкції за такими основними механізмами: гідроліз з утворенням олігомерних і мономерних продуктів, ферментативний гідроліз і фагоцитарне руйнування (захисна клітинна реакція організму) . В реальних умовах швидкість біодеструкції обумовлена сумарною дією зазначених факторів. Біорозкладний полімер, який широко використовуються в медицині є, наприклад, шовний матеріал для хірургії на основі водорозчинних полімерів.

Перспективно використання біорозкладаних полімерів як імплантатів, які можуть поступово замінюватися в організмі кісткової, хрящової або іншої живою тканиною. Одними з перших в тканинній інженерії стали застосовуватися біодеградуючі синтетичні біоматеріали на основі полімерів органічних кислот, наприклад, молочної (ПЛА, полілактат) і гліколевої (полігліколід). Матриці на основі органічних кислот лягли в основу створення таких органів і тканин, як шкіра, кістка, хрящ, сухожилля, м'язи (поперечно-смугаста, гладенька і серцева), та ін [5].

Особливе місце серед матеріалів для біоматриць носіїв займають колаген, хітозан і альгінат. Колаген (білкова фракція тваринних тканин) практично не має антигенних властивостей. Альгінат - полісахарид з морських водоростей. Азотвмісний полісахарид, який отримують з хітинових панцирів ракоподібних і моллюсків. Комбінований за складом препарат - колагеново-хітозановий комплекс дозволений МОЗ України в якості перев'язувального, ранозагоювального засобу і вже використовується в клінічній практиці в хірургії та стоматології. Біодеградуючі полімери можуть застосовуватися в якості носіїв лікарських препаратів в системах з їх контрольованим вивільненням.

Перспективним напрямком також може служити синтез полієфірів з гідроксікарбонових кислот або лактонов. На основі молочної кислоти був отриманий пластик для упаковки - полілактид. На основі капронової, гліколевої, валеріанової кислот отримують пластмаси, використовувані в медицині для отримання оболонок для лікарських

препаратів. Подібні полімери в організмі гідролізуються до відповідних кислот, після чого відбувається їх засвоєння.

Прогресивним напрямом отримання біодеградуючих полімерних матеріалів є створення таких матеріалів на основі сумішей полімерів з необхідним комплексом властивостей. При створенні біорозкладних полімерних сумішей, як правило, застосовують наступний принцип: до синтетичного полімерного сполучній додають біорозкладні природні полімерні суміші (крохмаль, целюлозу, хітин, полімолочну кислоту) або синтетичні. Біорозпад поліолефінів в присутності крохмалю є дуже складним процесом, велику роль в якому грають різні чинники, в тому числі реакції окислення карбоцепні макромолекул. Наприклад, комплекс цінних характеристик, притаманних полісахариду хітину: низька щільність, шарувата структура, здатність до плівкоутворення, схильність до виборчого взаємодії з мікроорганізмами, радіо поглинання і радіопротекторних властивостей, передбачає можливість розробки біорозкладних електромагнітних екранів на основі його сумішей з поліетиленом.

Наприклад, методами прищепленої кополімеризації виготовлені біорозкладного сополімеру продукту спільної полімеризації етилену з капролактану. Екструзією отримують суміші крохмалів воскової кукурудзи з сополімером етилену і капролактаму. В даний час вже створені і впроваджені в промисловість розвинених країн світу біорозкладних полімерних композитів на основі крохмалю і ПЕ, його сополімерів.

Аморфна частина полімеру завжди менш стійка до біодеструкції, ніж кристалічна. Відомі різні технологічні підходи до створення біодеградуючих полімерів. Серед них слід виділити наступні напрямки.

1. Селекція спеціальних штамів мікроорганізмів, здатних здійснювати деструкцію полімерів. Даний напрямок увінчався успіхом тільки в відношенні полівінілового спирту. Японські вчені виділили з ґрунту бактерії *Pseudomonas SP*, які виробляють фермент, який розщеплює полівініловий спирт. Після розкладання макроланцюга її фрагменти повністю

засвоюються бактеріями. Бактерії *Pseudomonas* додають до активного мулу на водоочисних спорудах для більш повного очищення стічних вод від цього полімеру.

2. Синтез біорозкладних полімерів методами біотехнології. Отримано мікробний поліоксибутират, який за своїми пластичними властивостями близький до класичних полімерів - поліетилену і поліпропілену. Поліоксибутират і вироби з нього легко піддаються розкладанню під дією мікроорганізмів, а також ферментів плазми тваринних тканин. Цей полімер застосовують не тільки в якості пакувального матеріалу, відходи якого руйнуються природною ґрунтовою мікрофлорою до мономерів, а й використовують у хірургії і фармакології. Синтезується бактеріями полімер - полі-3-гідроксибутират - відноситься до термопластів і за своїми фізичними властивостями аналогічний поліпропілену. Однак він не стійкий до дії розчинників і має низьку теплостійкість.

В полі-3-гідроксибутират вводять інший продукт бактеріального синтезу - полі-3-гідроксівалеріанову кислоту і отримують полімерну композицію Віорол, яка повністю руйнується мікроорганізмами протягом декількох тижнів.

3. Синтез біорозкладних полімерних матеріалів, що мають хімічну структуру, подібну до структури природних полімерів. Прикладом такого синтезу є піддається біодеструкції складний полієфір аліфатичного ряду, що має хімічну структуру, аналогічну структурі поліоксил-ацетобутирату целюлози. Синтетично отримані полімери - аналог лігніну (метоксиоксистирол), біодеградуєчий поліамід, руйнується мікроорганізмами складний полієфір, до складу якого входять молочна і фенілмолочна кислоти.

4. Розробка матеріалів, вироблених з використанням поновлюються біологічних ресурсів. У зв'язку з тим, що традиційні джерела сировини для синтезу полімерів обмежені, даний напрямок, за оцінками фахівців, є найбільш перспективним і економічно вигідним. Крім того, існує

думка, що застосування таких матеріалів зменшить "парниковий ефект", так як вирощується для їх виробництва рослинна сировина поглинає вуглекислий газ. За останні роки широкого поширення набули дослідження в області виробництва біорозкладаної упаковки на основі природних полімерів. У пакувальній галузі широко поширені плівки на основі целюлози, хітину і хітозану, желатину, поліпептидів, полімолочної кислоти та інших. В даний час підвищився інтерес до крохмалю як до одного з найбільш дешевих видів сировини для організації промислового виробництва біопластика. Крохмаль - полісахарид, що накопичується в процесі життєдіяльності рослин в їх бульбах, насінні, стеблах і листках. Основними джерелами для його промислового виробництва є картопля, пшениця, кукурудза [6].

Існує три основних напрямки отримання полімерів з регульованим терміном служби - синтез фоторозкладних, біорозкладних і хімічно деградуючих полімерів.

1.Фотодеградація. Під дією УФ-опромінь фоторозкладні полімери спочатку розтріскуються, потім покриваються безперервної мережею тріщин і, нарешті, розсипаються на шматочки різних розмірів, які в подальшому перетворюються в порошок. Цей порошкоподібний продукт, у якого молекулярна маса 500 і нижче, руйнується під дією мікроорганізмів. Найбільш чутливими до даного виду деградації є поліолефіни. Для посилення ефективності фоторозкладу використовують такі прийоми:

- додавання в рецептуру біополімерів спеціальних добавок - ініціаторів фотохімічних реакцій (бензофенон, діфенілдісульфід). Ці речовини називають сенсibiliзаторами;
- введення в полімер в результаті сополімеризації складових ланок, що включають альдегідні і кетони угруповання. Вводять слабку ланку (використовують в якості комономеру вінілкетони);
- зміна складу полімерів включенням великої кількості карбонільних груп, що поглинають ультрафіолетове випромінювання;

2. Бактеріальна деградація. Бактеріальне розкладання пластмас здійснюється під дією бактерій і води. Даному виду біодеградації схильні природні полімери та полімери, що містять у складі природні компоненти. Крім того, слід виділити ще один підхід до бактеріального розкладання біополімерів, пов'язаний з вирощуванням мікроорганізмів для конкретної мети розкладання полімерних пластиків. Це більш інтенсивний і дорогий процес, що дозволяє разом з тим руйнувати пластмаси, синтезовані на основі нафтопродуктів.

3. Хімічна деградація. Деякі біорозкладні полімерні матеріали піддаються швидкому розчиненню, коли виявляються під впливом певних водних розчинів на хімічній основі. Спочатку відбувається розчинення полімерного продукту в водному розчині. Далі, подібно до фотодegradуючих полімерів, відбувається повна біодеградація водного розчину за рахунок мікробного переварювання. Відповідні мікроорганізми зазвичай знаходяться на установках для очищення стічних вод. Найбільш швидке структурне руйнування матеріалу відбувається в лужному середовищі.

Здатність полімерів розкладатися і засвоюватися мікроорганізмами залежить від ряду їх структурних характеристик. Найбільш важливими є хімічна природа полімеру, молекулярна маса, розгалуженість макроланцюга (наявність і природа бічних груп), надмолекулярна структура. Природні і синтетичні полімери, що містять зв'язку, які легко піддаються гідролізу, мають високу здатність до біодеструкції. Присутність заступників в полімерного ланцюга часто сприяє підвищенню біодеструкції. Остання залежить також від ступеня заміщення ланцюга і довжини її ділянок між функціональними групами, гнучкості макромолекул.

Існують різні технологічні підходи до створення біорозкладних полімерів. Серед них слід виділити наступні напрямки:

Селекція спеціальних штамів мікроорганізмів, здатних здійснювати деструкцію полімерів. Даний напрямок увінчался успіхом тільки в відношенні полівінілового спирту. Японські вчені виділили з ґрунту

бактерії *Pseudomonas* sp., Які виробляють фермент, який розщеплює полівініловий спирт. Після розкладання макроланцюга полівінілового спирту її фрагменти повністю засвоюються бактеріями. В останні роки бактерії *Pseudomonas* додають до активного мулу на водоочисних спорудах для більш повного очищення стічних вод від цього полімеру;

Синтез біорозкладних полімерних матеріалів, що мають хімічну структуру, подібну до структури природних полімерів. Прикладом такого синтезу є піддається біодеструкції складний полієфір аліфатичного ряду, що має хімічну структуру, аналогічну структурі поліоксиацетобутирату целюлози;

Створення композицій, що містять крім високомолекулярної основи органічні наповнювачі (крохмаль, целюлозу, амілозу, амілопектин, декстрин і ін.), Що є живильним середовищем для мікроорганізмів. Отриманий з такої суміші матеріал є частково біорозкладаним, так як матриця синтетичного полімеру розпадається на шматочки. При змішуванні наповнювача з синтетичним полімером на мікрорівні (розмір частинок менше 10 мкм) компоненти суміші утворюють взаємопроникну сітчасту структуру, яка забезпечує наповненого полімеру ефект додаткової деструкції. Як відомо, наповнювач може накопичуватися в менш упорядкованих областях полімеру. Крім того, щільність упаковки макромолекул в граничних шарах системи полімер - наповнювач приблизно вдвічі менше, ніж в іншому обсязі неупорядкованою фази полімеру. Тому при знищенні наповнювача бактеріями полегшується доступ мікроорганізмів до менш стійкою по відношенню до біодеструкції частини полімеру. Таким чином, здатність полімерних матеріалів до біодеструкції обумовлена в першу чергу їх хімічним складом, структурою і властивостями макромолекул. Разом з тим на стійкість полімерів до біологічному розкладанню великий вплив мають деякі макроструктурні характеристики (величина пористості, рівномірність розподілу добавок в полімерній масі, особливості обробки поверхні виробів та ін.), А також технологічні параметри виготовлення матеріалу і його

переробки в упаковку. Метою новітніх розробок в області створення біорозкладних пластмас є встановлення загальних закономірностей в підборі компонентів і технологічних параметрів при виготовленні матеріалів, що поєднують високий рівень експлуатаційних характеристик (міцність, низьку газопроникність, екологічну безпеку, хорошу формовку і ін.) Зі здатністю до біорозкладу, і основоположних принципів регулювання процесів їх деструкції для забезпечення швидкої та безпечної деградації упаковки після закінчення терміну її служби.

1.4 . Модифікація полімерів для створення біорозкладних композитів

Щорічний приріст рівня споживання полімерів в світі за останні 60 років становить в середньому 10%. В результаті величезна кількість пластикових пляшок, поліетиленових пакетів та іншого пластмасового сміття виявляється на звалищах, причому частка його неухильно зростає [7].

Одним з основних областей застосування синтетичних полімерних матеріалів на основі поліетилену є виробництво упаковки, після використання якої потрібно її утилізація. Найбільш поширеним способом утилізації короткоживущей упаковки є її поховання на полігонах із загальною масою побутових відходів. Полімери проявляють високу стійкість до біодеградації, що обумовлює проведення наукових досліджень по створенню спеціальних полімерних матеріалів, що володіють більшою доступністю для біодеградації. Найбільш простим і дешевим способом отримання біорозрушаємих полімерних композицій є створення сумішей пластмас з різними добавками, що ініціюють їх біодеградацію [8]. Одним із способів інтенсифікації процесу розкладання полімерних матеріалів на полігонах їх депонування є проведення попередньої обробки полімерів необхідні, в тому числі для забезпечення необхідних функціональних якостей полімерних матеріалів.

Сьогодні біорозкладні полімерні матеріали - один з перспективних напрямків в області утилізації полімерних відходів. Переваги таких композицій полягає в тому, що, потрапляючи в навколишнє середовище, такі матеріали асимілюються мікроорганізмами. Процес асиміляції полімерних композицій протікає в кілька стадій, які умовно поділяють на процеси гідролізу, ацетогенеза і метаноліза. При утилізації полімерних матеріалів в природних умовах навколишнього середовища визначальним є схильність полімерних матеріалів біообростанню і біодеструкції. Проведені дослідження показали, що найбільш схильні до біодеструкції полімерні матеріали, які мають структуру близьку або відповідну структурі. До їх числа, насамперед, відносяться поліаміди, природних полімерів ефіри поліамідів, поліуретани. Здатність полімерів розкладатися і засвоюватися мікроорганізмами залежить від ряду характеристик, найважливішими є хімічна природа. Поліетилен, поліпропілен, полімеру і його молекулярна маса полівінілхлорид на відміну від поліамідів і полікарбонатів, практично не високомолекулярний, піддаються біообростанню і біодеструкції поліетилен не підлягає біодеструкції, а низькомолекулярний піддається руйнуванню під дією грибів. Полістирол навіть низької молекулярної маси (близько 5000) стійкий до дії факторів зовнішнього середовища і мікроорганізмів. Для асимілювання полімерів мікроорганізмами ґрунту існує необхідність попереднього розщеплення довгих макромолекул полімеру на більш короткі фрагменти, молекулярна маса яких повинна бути не більше. У цьому випадку вважається, що полімерна композиція схильна процесам біоерозії з подальшим розкладанням на низькомолекулярні компоненти. Ці деструкційні процеси можуть протікати під дією факторів фізичної, хімічної або біологічної природи. Для утилізації синтетичних полімерів в природних умовах в них вводять функціональні добавки, які прискорюють деструкційні процеси в полімерах. Полімери, які містять зв'язку, легко піддаються гідролізу, мають високу здатність до біодеструкції. У зв'язку з цим,

синтетичні водорозчинні або гідрофільні полімери являють інтерес при створенні полімерних матеріалів з регульованим терміном служби. У літературі є ряд повідомлень про створення біорозкладних полімерних матеріалів на. Автори стверджують, що, регулюючи основі полівінілового спирту зміст ацетильних груп в ПВС (тобто його розчинність), можна створити цілий спектр полімерних матеріалів різного призначення і з різним терміном їх розкладання і асиміляції в навколишньому середовищі. Наявність заступників в полімерного ланцюга, довжини сегмента макромолекули і гнучкості полімерного ланцюга часто сприяє прискоренню процесу. Особливості розташування та взаємовпливу біодеструкції функціональних груп на їх реакційну здатність в полімері, конформації макромолекул і надмолекулярних структура полімеру також є визначальними факторами в процесі біорозкладу полімеру. Компактне розташування фрагментів структури напівкристалічних і кристалічних полімерів обмежує їх здатність набухати в воді і одночасно перешкоджає проникненню мікроорганізмів в їх структуру. Прискоренню дифузійних процесів сприяє підвищення температури, введення водорозчинних добавок і т.д. У зв'язку з цим на сьогоднішній день сформувалося відразу кілька напрямків в області створення полімерних композицій з регульованим терміном служби.

Композиції, що розкладаються під дією світла (полімери, що містять добавки, що прискорюють процеси фотоокислювальної деструкції); Композиції, що розкладаються під дією кисню повітря (полімери, що містять добавки, що прискорюють процеси окислювальної деструкції); Композиції, що розкладаються під дією мікроорганізмів.

До першої групи композицій з регульованим терміном служби відносяться фоторозкладні полімери, які містять спеціальні добавки, здатні до деструкції в природних умовах до низькомолекулярних фрагментів, що поглинаються в подальшому мікроорганізмами.

Як фотосенсибілізуючі добавок використовують солі металів змінної валентності, органічні сполуки: аліфатичні кетони, поліциклічні

сполуки - метилпентадецілкетон, дінонілкетон, ацетофенон, ароматичні сполуки типу нафталіну, антрацену, пірену. Такі сполуки, поглинаючи квант світла, переходять в збуджений тріплетий стан, ініціюючи подальший розвиток процесу деструкції полімеру.

До другої групи матеріалів відносяться оксорозкладні полімерні матеріали, які створюються на основі багатотоннажних полімерів шляхом введення добавок, які каталізують процес деструкції полімеру. В якості таких добавок зазвичай використовують солі і оксиди металів змінної валентності. За каталітичної активності в поліетилені оксиди металів розташовуються: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{FeO} > \text{CdO} > \text{CuO} > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$.

До останньої групи належать композиції на основі полімерів, які схильні до біодеструкції за рахунок введення природних компонентів, як низькомолекулярних так і високомолекулярних. До цієї групи також належать полімери, які володіють власною здатністю до біодеструкції: полібутиролактон, полімолочна кислота, полікапролактан. Сьогодні цей напрямок має велике розвиток, що пов'язано з дослідженнями в області синтезу похідних карбонових кислот (гліколевої, молочної, масляної та ін), полігідроксиалканоатів. Прикладом синтезу біорозкладних полімерних матеріалів, що мають хімічну структуру, подібну до структури природних полімерів і піддається біодеструкції складний полієфір аліфатичного ряду, що має хімічну структуру, аналогічну структурі поліацетобутирату целюлози.

Синтетично отримані полімери: аналог лігніну біодеградуєчий поліамід, руйнується мікроорганізмами складний полієфір, до складу якого входять молочна і фенілмолочна кислоти. Поряд з синтезом біополімерів розвивається напрямок в області модифікації синтетичних полімерів, що містять природний наповнювач. Пріоритетним напрямком в області створення полімерних матеріалів «нового покоління» є використання альтернативних джерел сировини. У зв'язку з цим представляють інтерес полімери та наповнювачі природного походження - крохмаль, целюлоза,

декстрини, амілоза, амілопектин і т.п., що володіють комплексом властивостей, які не притаманні традиційним синтетичних полімерів. Можливість використання природних полісахаридів для створення полімерних матеріалів, в тому числі з регульованим терміном служби, відображено в багатьох наукових публікаціях, наприклад Для наповнених полімерних композицій існує так званий «критичний» межа наповнення, вище якого відбувається різке зниження ряду властивостей композицій.

Межа наповнення полімерів залежить від природи і види наповнювача, визначається його когезионної міцністю і механізмом. Введення наповнювача (неактивного) в руйнування полімерну матрицю часто супроводжується збільшенням її жорсткості, при цьому міцність падає. Значний вплив на характеристики міцності системи надає розмір і форма частинок наповнювача, а також його дисперсність і здатність до злипання або вибудовування власних структур проводилися дослідження деформаційно-міцнісних. Авторами властивостей крахмалонаповнених поліуретанів. Вони показали, що при розтягуванні полімерна матриця деформується з руйнуванням адгезивних зв'язків з молекулами крохмалю, зменшуючи міцність і відносне подовження при розтягуванні. При певній напрузі полімерна матриця відділяється від поверхні наповнювача з утворенням дрібних пір. При критичній деформації і однаковою адгезивної міцності менша рухливість і велика поверхню частинок наповнювача призводить до утворення в матриці великих пір. На механічні властивості наповнених полімерів впливає також характер упаковки і взаємодія на межі розділу фаз. Наповнення полімеру супроводжується зменшенням щільності упаковки макромолекул і зростанням. Внаслідок цього відбувається обмеження рухливості вільного об'єму ланцюгів і елементів надмолекулярних структур через перехід деякої частини макромолекул в граничні шари. Цей процес супроводжується зміною термодинамічних параметрів полімеру і підвищенням температури склування. Однак, при наповненні жорстколанцюгових полімерів (наприклад, диацетат целюлози) наповнювач

знижує щільність упаковки в граничних шарах, щоб розм'якшити її, що значно знижує кількість контактів між ланками макромолекул. Реологічні характеристики наповнених полімерів багато в чому.

Наповнені системи при визначають вибір методу переробки цьому розглядаються як концентровані суспензії. Для таких систем характерно взаємодія між частинками, що багато в чому впливає проводилися дослідження реологічних на характер потоку. Авторами властивостей крахмалонаповнених поліамідів. У роботі відзначається, що збільшення в'язкості наповненою системи пропорційно вмісту наповнювача. Автори цей факт пояснюють зростанням жорсткості в полімері, яка в свою чергу призводить до зменшення рухливості макромолекулярних ланцюгів при впливі напруги зсуву. Для наповнених полімерів характерний також аномальний характер перебігу, коли зі збільшенням напруги зсуву зменшується ефективна в'язкість розплаву. Аналогічний характер перебігу властивий і для крахмалонаповнених полімерів. У цьому випадку, як відзначають автори можливий режим течії, характерний для дисперсних систем і пов'язаний зі зміною характеру структуроутворення в багатокомпонентної системі (руйнування агломератів частинок в дисперсії і зв'язків між ними). Це явище зв'язується з існуванням спектра молекулярно-кінетичних одиниць з різними часом релаксації. Досить велика кількість робіт присвячено розробці біорозкладних полімерних композицій на основі крохмалю з синтетичними полімерами. Найбільш часто модифікують поліетилен крохмалем. Це пов'язано, перш за все, з тим, що композиція на основі поліетилену і крохмалю використовується для короткочасного застосування (упаковка харчових продуктів, плівок для сільського господарства і т.п.). Крім цього, поліетилен має досить низьку температурну область переробки, що для крохмалю є позитивним. У ряді робіт вивчено вплив різних типів пластифікаторів для отримання крохмаловмісних композицій. Серед найпоширеніших пластифікаторів можна відзначити рослинне масло, гліцерин і воду. Використовуючи пластифікатори, можна

досягти наповнення крохмалю в поліетилені до 30%. При заміні поліетиленовою матриці на сополімери етилену, наприклад, або етилену з вініловим спиртом, можна збільшити концентрацію крохмалю в полімері до 60-70%. Це пов'язано з тим, що крохмаль краще сумісний з даними полімерами, що підтверджується зниженням температури плавлення композиції, що свідчить про часткову сумісність компонентів на міжфазних межах. При дослідженні сумішей сополімерів етилену з крохмалем методом електронної мікроскопії спостерігався ефект розмиття кордонів фаз, що також є підтвердженням кращої сумісності компонентів композицій. У ряді робіт, описаних в, проведена модифікація сумішей на основі крохмалю і сополімерів етилену з вініловим спиртом малеїновим ангідридом. При введенні в макромолекули сополімера ангідридних фрагментів спостерігається зміщення температурних переходів, яке свідчить про поліпшення сумісності компонентів. Велика кількість досліджень присвячено сумішей крохмалю з іншими природними полімерами, такими як пектини, целюлоза, похідні целюлози та інші. При отриманні матеріалів, наприклад, плівок, велике значення має концентрація пластифікатора (найчастіше гліцерину). При малому вмісті пластифікатора, що вводиться в крохмаловмісну композицію, її властивості відрізняються підвищеною крихкістю. Підвищення змісту пластифікатора викликає процес зміни деформаційно-міцності, який відзначають екстремумів на кривих «властивість-склад».

В даний час накопичилося досить багато відходів АПК. Приблизно 70% відходів АПК переробляються в корми і добрива, а 30% утилізуються способом поховання на звалищах і термічними методами. більшість відходів АПК містять в собі клітковину, білки і вуглеводи, які, будучи природними компонентами, служать живильним сивий для мікроорганізмів. Тому для створення біорозкладних полімерних композицій доцільно використовувати відходи АПК в якості наповнювача з метою заміни крохмалю, як цінного продукту в харчовій промисловості. З іншого

боку, при створенні біоразлагаючої композиції доцільно в якості полімерної матриці використовувати не первинні полімери, а відходи поліетиленової упаковки або плівки, що виявиться позитивним, оскільки в цьому випадку відкриваються нові галузі утилізації полімерних відходів і використання вторинної полімерної сировини вторинної полімерної сировини. Фізична модифікація полімерів і сумішей Фізична модифікація спрямована на зміну властивостей полімерів шляхом перетворення їх надмолекулярної структури під впливом зовнішніх факторів. У роботах зазначено, що методи фізичної модифікації полімерних матеріалів діляться на: термічні, променеві, вакуумно компресійної обробки, періодичним деформацією, ультразвукової обробки, обробки в електричних і магнітних полях.

Одним з напрямків модифікації є використання механо-ініційованих реакцій, що відбуваються при переробці полімерів. Відомо, що механічні напруги в потоці розплаву полімеру сприяють розриву макромолекул і утворення радикалів. Їх перехресна рекомбінація буде супроводжуватися утворенням блок-сополімерів. Останні сприяють зростанню взаємної розчинності. Таким чином, в результаті переробки бінарних сумішей полімерів відбувається виникнення потрібної суміші з відповідною зміною властивостей по відношенню як до вихідних полімерів, так і до їх суміші. Це гіпотеза була перевірена шляхом дослідження зміни властивостей полімерних сумішей до і після впливу зсувної деформації на їх розплави[10].

Висновок: В даному розділі були розглянуті особливості створення полімерних біорозкладних композитів, їх переваги та недоліки. Актуальність створення біодеградуючих полімерів, як сучасного пакувального матеріалу.

1.5. Основи сумісності та взаємодії полімерів в матриці міжмолекулярного простору

Завдяки широкому використанню термопластиків (пластику) в різних областях хімічної промисловості великий акцент робиться на розробці матеріалів і виробів на основі контрольованих гумопластикових властивостей. Великий інтерес представляє термопластичний полімер стиролу, модифікований іншими термопластами. Серед методів суміщення дивенілстирольного термоеластопласта з іншими полімерами є ефективним методом розміщення термопластичного шару на звичайний полімер або звичайний полімер і після введення термоелектростатичного дивенілстиролу в композитний матрицю. Цей спосіб модифікації дозволяє досягти необхідних властивостей шляхом рівномірного розподілу полімеру в матриці зразка на склад матеріалу та його впливу на міжмолекулярні властивості компонентів. Такі модифікації висвітлюють міжмолекулярні взаємодії між гетерогенними макромолекулами, їх термодинамічну та технологічну сумісність, зміни полімерних конфігурацій плазмонової кислоти та вплив природи пластифікатора на інші їх фізико-хімічні властивості та макромолекулярні властивості. в різних галузях промисловості це впливає не тільки на хімічну промисловість, але і на легку та важку промисловість.

Поєднання полімерних сумішей залежить від близькості окремих агентів та умов перемішування та кристалізації. Одне з головних завдань суміші - отримання цінних властивостей змішаних інгредієнтів. З іншого боку, однорідність впливає на фізичні та механічні властивості, які можна визначити за однорідністю фізичних та механічних властивостей. Однак більшість пар полімерів, які були вивчені дотепер, є термодинамічно "несумісними". Однак було показано, що полімерів взагалі не існує. Ступінь подвійної розчинності полімерів багато в чому залежить від їх молекулярної маси та температури. Якщо молекулярна маса зменшується і здатність

полімерів збільшуватися, то збільшення виходу полімерів характерне для більшості тих же полімерів.

Для пом'якшення несправних компонентів цей процес проводять при високих температурах, де полімери в'язкі, у разі сильно в'язких рідин. Суміш нерозчинних рідин один в одному призводить до емульсії. Емульсія з низькою молекулярною масою не є стабільною без емульгатора і негайно стратифікується, а полімерна суміш з часом дуже стабільна через велику висоту. Таким чином, незалежно від сумісності полімерів, ми можемо отримати ту саму зовнішню суміш, де навіть з часом не спостерігається стратифікація. Також існує твердження, що не існує «невідповідних» термодинамічних полімерів. Поставлено питання щодо покращення сумісності "невідповідних" полімерних сумішей. Недавній аналіз досліджень.

Найбільшою групою промислового термопластику є поліолефіни, які є основою багатьох складів і зазвичай використовуються в композиціях з поліетилену та поліпропілену. Використання поліетилену в композиціях пов'язане з цінним набором властивостей: високою ударною міцністю, токсичністю, стійкістю до корозійних засобів та здатністю зберігати широкий спектр властивостей.

Разом з молекулярною масою поліетилену (НВМПЕ) в'язкість дуже висока, що перешкоджає його переробці.

Встановлено позитивний ефект поліпропілену як третьої добавки до вмісту вологи поліетиленових сумішей. Тому, враховуючи підвищену ємність сумішей НВМПЕ з ПП, існує все більший інтерес до змішування трьох компонентів, як технологічно, так і фізично, як визначального фактора в отриманні бажаних властивостей та оцінці експлуатаційних характеристик.

Поєднання поліетилену з молекулярною масою з поліолефінами за іншим механізмом призводить до утворення сполук з різними структурними змінами внаслідок різної близькості компонентів. Однак слід зазначити, що

обробка НВМПЕ та композицій на їх основі є важкою, як ми бачимо з даних вище. Отже, дослідження композиції технологій на основі НВМПЕ повністю обґрунтовані тим, що вони мають високу міцність полімеру та довговічність, і в той же час здатні обробляти традиційні та високоякісні методи, такі як ін'єкційне введення чи екструзія.

Створення полімерних матеріалів вирішується за допомогою набору нових заздалегідь визначених особливостей шляхом регулювання транскордонної та фазової структури за допомогою включення модифікаторів (пластифікаторів, компіляторів, наповнювачів тощо). Властивості таких систем визначаються їх структурою, формування якої визначається термодинамічною або невідповідністю компонентів та процесам деформації, розкладання та комбінації крапель параметрів у складі та умовах обробки. Продукти морфології несумісних сумішей багатьох факторів, відносні прояви складових частинок, вимірювання поверхневого натягу, термодинаміка змішаного часу, швидкості та швидкості, геометрії та розмірів екструдера. Визначальним фактором формування неоднорідної морфології в полімерних сумішах є оптимальний ступінь сумісності компонентів. Посилення взаємодії між фазами та формування хорошої стійкої дисперсії полегшує введення третього компонента - компілятора. Найбільш ефективними сполуками для полімеризації полімерів є амфіпатичні пластичні сополімери та зв'язані полімери. Ці речовини містять макромолекулярні ділянки з різним ступенем залежності від компонентів цієї суміші. Один з цих ланцюгів холополімерів частково або повністю сумісний з одним зі змішаних полімерів, а інший - з іншим. При цьому важливими є питання впливу фактора сумісності на реологічні властивості компонентів та їх сумішей, а також здатність полімерної системи обробляти матеріал.

РОЗДІЛ 2. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО МОДИФІКАЦІЮ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

2.1. Біодеградація синтетичних полімерних матеріалів і використання біодеградуючих пластиків

Пластики відносяться до матеріалів, які в складі різних твердих відходів у великій кількості потрапляють в навколишнє середовище. Частка синтетичних полімерних матеріалів в загальній масі відходів в даний час складає близько 5-6%. Легкість і міцність, висока здатність протистояти впливу зовнішніх факторів, довготривалість використання, нерозчинність у воді, нетоксичність - все це зумовило їх широке поширення. У той же час стійкість пластиків, які потрапили в відходи, вміст в них добавок, багато з яких дуже токсичні, обертаються серйозною екологічною проблемою.

У природному середовищі біодеструкції піддаються практично всі полімерні матеріали, проте для більшості з них швидкість руйнування надзвичайно низька. Вона залежить від природи полімеру, а також виду пластифікатора і наповнювача, використовуваних при виготовленні виробів. У природних умовах полімери, за структурою подібні природним (похідні целюлози, хітину, модифікований крохмаль, полісахариди пуллулан і курдлан, полілактид, полігідроксібутірат, полігліколактід і ін.), відносно легко розкладаються і мінералізуються мікроорганізмами. Частина продуктів розкладання таких полімерів вступає в реакції, утворення залишків з ґрунтовим і іншим природним речовиною [14].

Безпосередньо полімерні смоли, що становлять основу пластика, мають різну біостойкість в залежності від хімічної структури макромолекули, довжини полімерного ланцюга, наявності та природи бічних розгалужень і груп, ступеня кристалічності полімеру. Їх біоустойчивість підвищується в міру зростання довжини ланцюга і розгалуженості макромолекул. Так, високомолекулярний поліетилен не піддається біодеструкції, а низькомолекулярний з $M < 25000$ руйнується під впливом грибів. Ступінь розгалуженості впливає на стійкість більше, ніж молекулярна

маса полімеру. За інших рівних умов карбоцепні полімери є менш біостійкими, ніж гетероцепні, аліфатичні швидше розкладаються, ніж ароматичні, насичені - чим ненасичені, аморфні - чим кристалічні, гідрофільні - чим гідрофобні, низкоплавкі - чим високоплавкі, нерегулярні - чим регулярні.

Другий важливий компонент пластиків після полімерних смол – пластифікатори, це менш стійкі компоненти. Як правило, пластифікаторами служать складні ефіри адипінової, аконітової, лауринової, олеїнової, себацінової, фталевої та інших органічних кислот, а також фосфорної кислоти, гліцерин, сорбіт. Зміст пластифікатора може становити 30-50% від маси пластика, тому від біостійкості пластифікатора в великій мірі залежить і біостійкість всього матеріалу. Пластифікатори, до складу яких входить фосфорна або фталева кислота, мають найбільшу стійкість до впливу мікроорганізмів. Найменша стійкість у ефірів себацінової та інших аліфатичних кислот.

Крім полімерних смол і пластифікаторів до складу пластиків входять наповнювачі, стабілізатори, барвники. Наповнювачі з природних матеріалів - папір, волокна, тканини, деревне борошно мікробіологічно нестійкі [15].

Швидкість біодеструкції полімерних матеріалів в значній мірі залежить також від просторової доступності макромолекул біологічних агентів, що визначається гідрофільно-гідрофобними властивостями поверхні матеріалів, їх надмолекулярної організацією і макроструктурою, а також природою реагенту. Поперечні зв'язки між макромолекулами і короткі бічні ланцюжки можуть бути стерічеським перешкодою для атакуючих їх молекул. Полімерні матеріали з просторово зшитої матрицею найбільш стійкі. Набухання матеріалу, попередня обробка його з метою збільшення вільної поверхні, набухання і зменшення стерічеських перешкод для дифузії ферментів і низькомолекулярних активних частинок в обсяг матриці полімеру підвищують його біодоступність.

Здатність полімерів до біодеструкції зазвичай визначають за стандартною методикою, в якій деструкція оцінюється зростанням мікроорганізмів за п'ятибальною шкалою (найбільш стійкі пластики - оцінка 0 балів, найменш стійкі - 4 бали).

Із загальної кількості 30-40% всіх пластиків використовується для виготовлення пакувальних матеріалів, пляшок і інших жорстких контейнерів, а також в якості покриття та ізоляції. До пластиків, що випускається в найбільшому обсязі, відносяться поліетилен, полістирол, полівінілхлорид і поліпропілен. Вони складають приблизно 2/3 в загальній масі всіх пластиків і відносяться до найбільш біостійким.

До щодо біодоступним відносяться поліефіри (поліетиленгліколь, поліпропіленгліколь, політетраметіленгліколь), поліуретани і пластифікований полівінілхлорид (ПВХ), силікон, модифікований поліетилентерефталат (ПЕТФ), полібутіленсукцинат, полікапролактон. Легко деградує під дією ферментів полігідроксіалканоати, полімери молочної та гліколевої кислот (Полілактид і полігліколактіди), полімери, що містять аміногрупи, -поліглутаматі інші поліамінокислоти, ацетат целюлози, карбоксиметилцелюлоза, полівініловий спирт.

Біодеструкція виробів з синтетичних полімерів може бути викликана мікроорганізмами різних систематичних груп, що відносяться до грибів і бактерій. Однак найчастіше в руйнуванні пластиків беруть участь змішані асоціації мікроорганізмів, що характеризуються широким розмаїттям.

Важливу роль в руйнуванні пластиків грає їх здатність адсорбувати мікробні клітини. Мікроорганізми прикріплюються до поверхні твердих субстратів в результаті дії фізико-хімічних сил (неспецифічна адгезія) і біологічних процесів (специфічна, «активна» адгезія). Як правило, чим вище здатність мікроорганізмів до адгезії, тим вище їх деструктивний вплив. Прикріпилися клітини виділяють ферменти, які діють лише в безпосередній

близькості від клітинної оболонки, тому пошкодження пластиків в даному випадку відбувається при безпосередньому контакті мікроорганізмів з ними.

Руйнування матеріалів під дією ферментів настає внаслідок різних реакцій - окислення, відновлення, декарбоксилювання, етерифікації, гідролізу та ін. Активне руйнівну дію надають ферменти - гідролази (естерази, протеїнази), ліази і особливо оксидоредуктази.

Утвоєння естераз властиво багатьом мікроорганізмам. Естерази каталізують гідролітичні розрив ефірних, складноефірних, кислотаногідридних зв'язків. З розриву ефірного зв'язку починається руйнування пластифікаторів. Утвориться вільна кислота добре використовується багатьма мікроорганізмами як джерело вуглецю.

З оксидоредуктазу особливу роль в руйнуванні пластиків грають оксигенази, оксидази і пероксидази. Вони діють на функціональні групи: $-C-C-$, $=CH-OH$, $=C=O$, $CH=CH-$, $=CH-NH_2$, $-CH=N-$. Міцеліальні гриби, руйнують пластики, виділяють в середу лакказу, тирозиназу, каталазу, пероксиди, активні кисневі радикали, т. е. їх дію на пластики багато в чому подібна до дії окислювальних ферментативних систем у целлюлолітичних і лігнолітичних організмів.

Використання пластмас, здатних швидко розкладатися в природних умовах після певного терміну служби, - один із шляхів зменшення антропогенного впливу на навколишнє середовище. Полімери з регульованим терміном служби, як правило, відносяться до фото- та (або) біорозкладних, які розкладаються в природних умовах під дією світла, тепла, повітря і мікроорганізмів, включаючись таким чином в біологічний цикл. Неферментативне гідроліз, окислювальна каталітична деструкція, фотохімічна деструкція, механодеструкція і механоактивація - всі ці процеси, відповідальні за не біологічного шляху руйнування пластиків в природі, покращують біодоступність і біоразруйнуванню полімерного матеріалу. Швидкості абіотичних процесів, наприклад, фотохімічної деструкції, що

протікає в природних умовах, часто лімітують сумарну швидкість розкладання пластику.

Широке практичне застосування біодеградуючих полімерів можливо, якщо вони будуть задовольняти ряд вимог:

- в результаті модифікації полімеру не повинні істотно змінюватися його експлуатаційні характеристики.
- добавки, що вводяться в полімер, не повинні бути токсичними, оскільки полімери призначені, в першу чергу, для виготовлення тари і упаковки.
- полімери повинні оброблятися звичайними методами, не наражаючись при цьому розкладанню.
- необхідно, щоб вироби, отримані з таких полімерів, могли зберігатися і експлуатуватися тривалий час в умовах відсутності прямого проникнення УФ-променів.
- час до руйнування полімеру має бути відомо і варіюватися в широких межах.
- продукти розкладання полімерів не повинні бути токсичними.

Принципово можливі три шляхи створення біорозкладаючої полімерних матеріалів:

- створення біорозрушаємих пластиків на основі полімерів, синтезованих і асимільованих мікроорганізмами.
- введення в полімер добавок, асимільованих мікроорганізмами.
- введення в полімер добавок, що ініціюють абіотичні, перш за все фотохімічні процеси деструкції.
- продукти яких стають легкодоступними для подальшого біологічного розкладання [16].

2.1.1 Механізм деградації полімерних композитів

Здатність матеріалу розкладатися залежить від ряду характеристик: молекулярна маса, розгалужене або лінійну будову, ступінь кристалічності та ін. Наприклад, полімери з маленькою молекулярною масою, розгалуженою структурою, і низьким ступенем кристалічності володіє більш високим ступенем біодеструкції. Біорозкладаний полімер, потрапивши в навколишнє середовище, піддається впливу хімічних і біологічних факторів. Існують роботи, які порівнювали ці дії і в результаті прийшли до висновку, що швидкість хімічної деградації вище, ніж біологічної (розкладання за допомогою бактерій). Це пояснює те, що першим етапом розкладання полімеру є хімічна деструкція (під дією повітря, сонячного світла та ін.), а потім біологическая. В результаті деструкції відбуваються незворотні зміни полімеру, визвані старінням полімеру. При старінні полімеру необоротно змінюється форма, колір і міцності матеріалу. Повне руйнування матеріалу відбувається в результаті впливу мікроорганізмів, які використовують наповнювач як джерело живлення [17].

Біологічна деградація мікроорганізмами включає в себе три стадії:

1. Прикріплення до матеріалу;
2. Наростання на всій його поверхні;
3. Використання його в якості джерела живлення.

Перша стадія починається з адсорбції мікроорганізмів на поверхні матеріалу, в дослідженнях було виявлено, що найвищим показником здатності до розпаду володіє целюлоза, нижче - у полімерів, в будові яких є кисень. Це пов'язано з адгезією мікроорганізмів з поверхнею полімерів, яка визначає кінетичні параметри подальших процесів деструкції. Величина адгезії залежить від ставлення матеріалу до води, ніж більш гідрофільний матеріал, тим більша адгезія бактерій до нього. Після закріплення біоорганізмів на поверхні матеріалу відбувається обростання і деградація полімеру під дією внутрішньоклітинних ферментів, це призводить

до деполімеризації полімеру. Подальший метаболізм призводить до дисиміляції молекули на її кінцях і триває поки молекула не стане занадто короткою. Ця втрата може тривати кілька сотень років, тому основною метою введення біодобавок і модифікації полімерів для створення біорозкладних матеріалів є прискорення розкладання полімеру бактеріями. Так само варто зауважити, що природні добавки легше розкладаються, ніж самі полімери, а значить не будуть «загальмовувати» дію хімічних чинників розкладання [18]. Для кращого розуміння процесу на рис.2.2.1. зображена схема біорозкладу полімерів на основі поліолефінів.

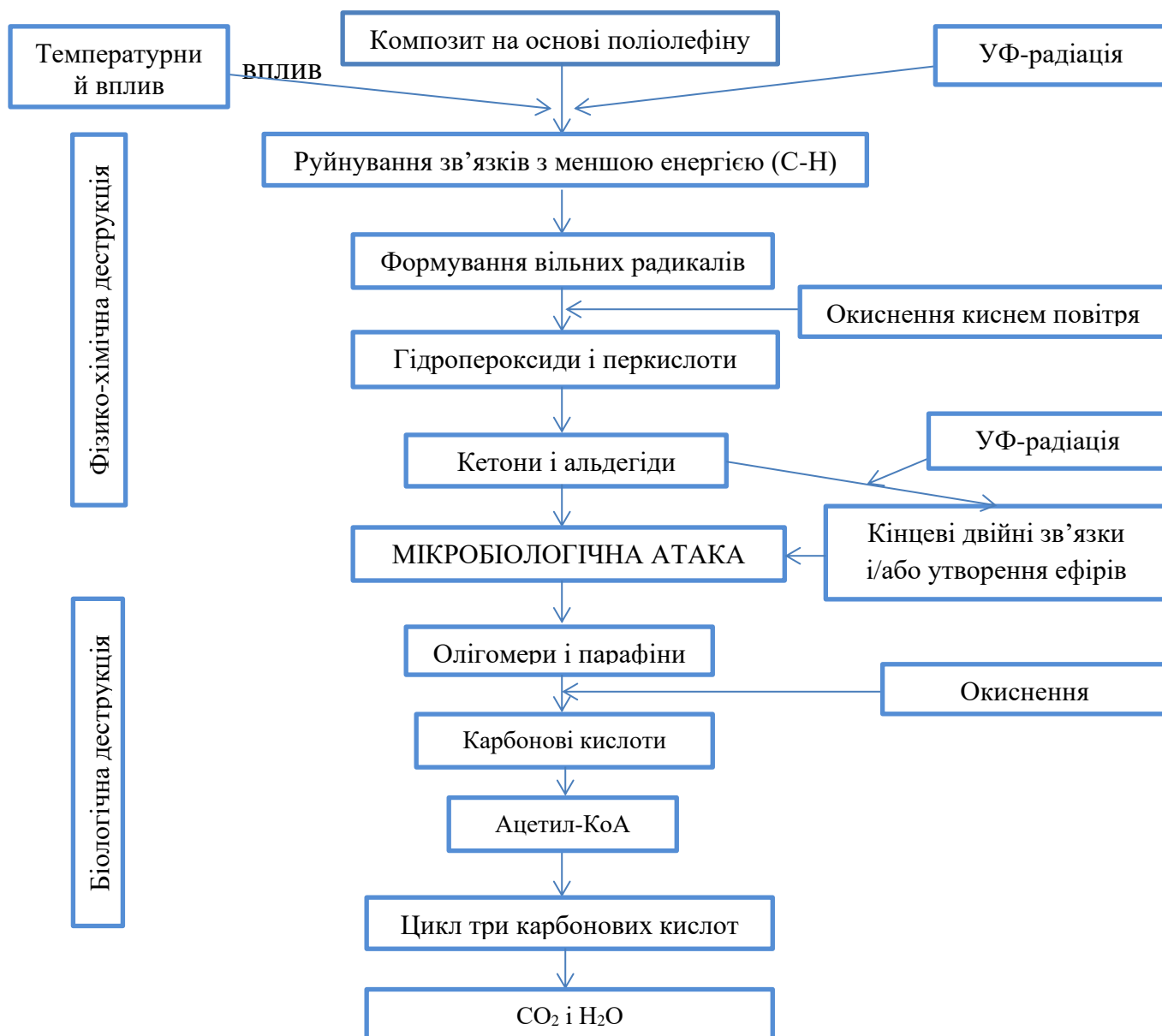


Рис.2.2.1. Схема біорозкладу полімерів на основі поліолефінів

Відходи синтетичних полімерів мають стійку хімічну структуру, внаслідок чого вкрай повільно розкладаються в природних умовах. Утилізація полімерних відходів після закінчення терміну їх експлуатації є актуальною екологічною проблемою, і вибір способу утилізації - важливе екологічно-технологічне питання. З метою подолання даної проблеми увагу приділено деградації полімерних відходів шляхом використання мікроорганізмів. Ступінь біодеструкції полімерів служить потенціалом для застосування в області скорочення відходів. Біодеградація є найбезпечнішим і найменш токсичним способом для навколишнього середовища.

Деградація може бути визначена як зміна хімічної структури полімеру, що включає трансформацію і погіршення його властивостей під впливом навколишнього середовища (світла, води, температури, мікроорганізмів). Вона супроводжується постійним погіршенням фізичних властивостей полімеру, зміною його маси, цілісності полімерного матеріалу.

Полімерні матеріали є потенційним джерелом вуглецю та енергії для гетеротрофних мікроорганізмів, насамперед це бактерії і мікроскопічні гриби. Гриби розвиваються на поверхні полімерів в процесі своєї життєдіяльності і синтезують різні метаболіти, які також беруть участь в біодеградації. Біодеструкція синтетичних полімерів може бути викликана мікроорганізмами різних систематичних груп. Як правило, найчастіше в руйнуванні пластиків беруть участь змішані асоціації мікроорганізмів, які характеризуються широким розмаїттям [20].

Інтенсивність мікробіологічного розкладання полімерних матеріалів безпосередньо залежить від складу і структури полімеру. На процес розкладання впливають будова полімерної ланцюжка матеріалу, популяція мікроорганізмів, що бере участь в процесі, умови реакцій окиснення і гідролізу. Присутність в полімерній молекулі простої ефірної зв'язку полегшує розщеплення і подальше використання полімеру пліснявими грибами [21]. Первинна деструкція пластиків відбувається в результаті розростання колоній грибів на поверхні, проникнення міцелію в

товщу матеріалу через мікротріщини, а потім починається агресивна дія ферментів і виділяються кислоти на окремі компоненти пластиків.

2.2. Властивості та застосування полілактиду

Полілактид відноситься до категорії біорозкладних полімерів, для нього характерні високі швидкості руйнування в умовах навколишнього середовища. Встановлено що полілактид руйнується як в аеробних, так і в анаеробних умовах і швидкість його руйнування прямопропорційна температурі. Розкладання полілактиду йде в два етапи. Спочатку ефірні групи поступово піддають гідролізу водою для формування молочної кислоти та інших невеликих молекул, потім їх розкладають за допомогою мікробів в певному середовищі. Вироби з ПЛА при компостуванні повністю розкладаються на воду і вуглекислий газ за період 20-90 днів [22]. Важливо відзначити, що для отримання полілактиду можна використовувати полісахариди, які отримують і дуже швидко відтворювальних ресурсів і навіть побутових відходів. Температурні характеристики полілактиду близькі до таких полімерів як поліпропілен або капрон, отже, технології їх отримання дуже близькі. Мономером полілактиду є молочна кислота, яка виходить шляхом ферментації цукрів, які в свою чергу отримують гідролізом і екстракцією з рослинних продуктів.

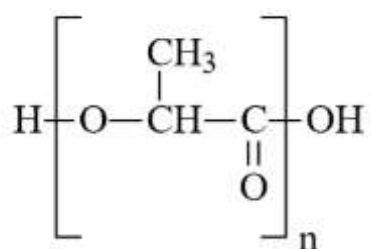


Рис.2.3.1. Мономер ПЛА

ПЛА серед численних видів деградуєчих полімерів найбільш перспективним в даний час є полілактид - біосумісний аліфатичний поліефір. В останні роки виробництво таких полімерів безперервно зростає і прагне в міру можливості замінити полімерні матеріали, стійкі до впливу

навколишнього середовища. Ще одна перевага полілактиду полягає в тому, що його можна отримати з повністю поновлюваних природних матеріалів. Так як в складі полілактиду є складноєфірний група, він може поступово гідролізуватися у відносно м'яких умовах. В процесі гідролізу полілактиду утворюється молочна кислота, тому вважається, що використання матеріалів на основі даного полімеру не зашкоджує біосфері. Важливе застосування полілактид знаходить, до складу яких включені інші сомономером: карбонати, лактони, гліколід, так як введення цих сомономером в полілактид дозволяє варіювати в широких межах механічні властивості полімеру і його здатність до біорозкладу, що дозволяє використовувати його в медичних цілях. Властивості полілактиду залежать від ізомерного складу температури і часу отримання, молекулярної маси. Полі-L-лактид є продуктом полімеризації L-лактид. ПЛА має ступінь кристалічності близько 37%, температуру склування між 50-80 °С, інтервал температури плавлення 173-178 °С. Через стереорегулярність ланцюга оптично чистий полілактид є полукристалічним. Як і більшість термопластичних полімерів полілактид може бути перероблений в волокно або плівку.

Через свою здатність до біодеградації цей полімер може бути використаний для виготовлення розкладаються упаковок, мішків, харчових плівок і одноразового посуду. Полієфіри на основі полілактиду, полігліколід і їх сомономером являються найбільш підходящими матеріалами для виробництва лікарських засобів з контрольованим вивільненням. Останнім часом існують нові технології, що дозволяють економічне виробництво високомолекулярного полілактиду, розширили межі його використання. Так як ПЛА біорозлагамий і отриманий з екологічно чистих матеріалів він розглядається як перспективний матеріал, здатний вирішити суспільно гостру проблему утилізації відходів. Його низька токсичність, поряд з хорошими екологічними характеристиками, зробило ПЛА ідеальним матеріалом для упаковки продуктів та інших споживчих товарів.

2.4. Синтез полілактиду. Теоретичні основи процесу

Полілактид може бути отриманий різними способами. У загальному випадку існує три методи, які можуть бути використані для повчання високомолекулярного полімеру (близько 100 000 а.о.м.).

- 1) Пряма поліконденсація
- 2) Поліконденсація з азеотропної відгонкою води
- 3) Полімеризація лактиду з розкриттям кільця.

Найпоширеніший спосіб полімеризації з розкриттям циклу так як він вимагає менше енерговитрат і трудовитрат. Варто зазначити що цим же способом можливо отримувати сополімери полілактиду, які за своїми властивостями краще чистого полілактиду [23]. Синтез полімолочної кислоти можна проводити трьома основними способами (рис.2.4.1.):

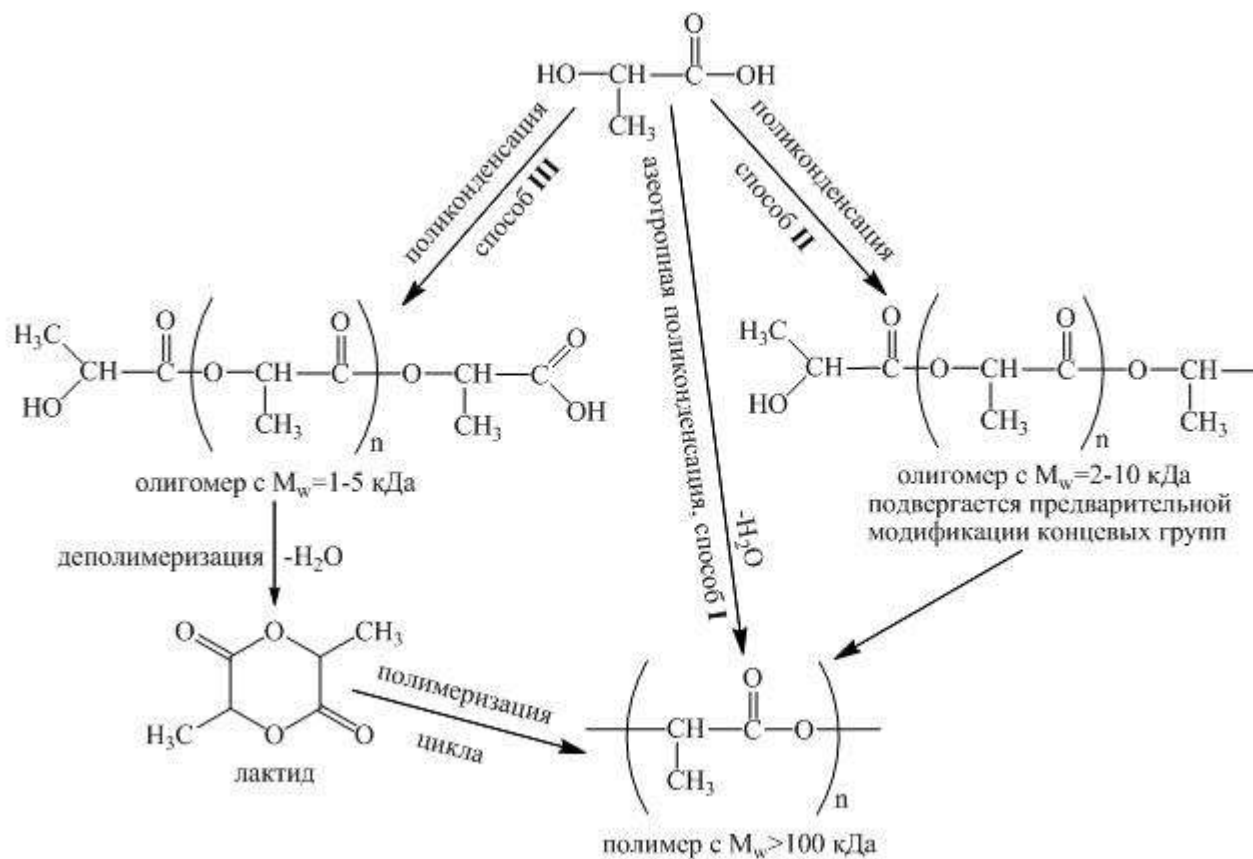


Рис.2.4.1. Синтез полімолочної кислоти з рослинної сировини

В основі їх, принаймні, на початковій стадії лежить поліконденсація молочної кислоти. Цей процес - рівноважний, і без спеціальних умов (зокрема, видалення реакційної води) можна отримати

тільки тендітний склообразний олигомер з неважливими фізико-механічними характеристиками. У той же час видалення реакційної води азеотропна способом (азеотропной поліконденсації) дозволяє синтезувати полімолочної кислоти з досить високою молекулярною масою з молочної кислоти безпосередньо (спосіб I). Цей метод порівняно недорогий, не вимагає будь-яких спеціальних добавок, однак в одержуваному полімері можуть утримуватися домішки токсичного каталізатора. Від слідів цього каталізатора позбавляються осадженням або фільтруванням після додавання сильних кислот (наприклад, сірчаної).

В основі інших способів (II і III) отримання полімолочної кислоти з високою молекулярною масою лежить попередній синтез олигомера з способу II полімолочну кислоту синтезують з олигомера і модифікованими кінцевими групами.

Для цього з продукту поліконденсації молочної кислоти окремо отримують олигомерс кінцевими гідроксильними групами і окремо - з кінцевими карбоксильними. Олігомер з кінцевими гідроксильними групами синтезують з використанням малих кількостей поліфункціональних ОН-містять речовин (2-бутен, діоли, гліцерин або 1,4-бутандіол), а олигомер з кінцевими карбоксильними-прідобавенні малих кількостей карбонових кислот (малеїнової, бурштинова, адитинова) або їх ангідридів (малеїновий або бурштиновий). Отримані олигомери піддають поліконденсації між собою з отриманням полімолочної кислоти, причому молекулярна маса продукту складається з молекулярних мас прореагировавших олигомерів і залежить від їх мольного співвідношення. Спосіб III більш дорогий, ніж спосіб I, але в разі застосування специфічних добавок, що нейтралізують або видаляють небажані домішки і побічні продукти синтезу, можна отримати високочистий полімер без залишкових металів, каталізаторів і низькомолекулярних фракцій.

Згідно способу III з попередньо синтезованого і очищеного олигомера з шляхом деполімеризації при зниженому тиску отримують

циклічний лактид. Потім цей лактид піддають полімеризації, в результаті якої цикл лактид розкривається і виходить високомолекулярна полімолочна кислота. Полімеризація лактидного циклу може протікати як по катионному, так і по аніонному механізму. Ційний циклополімеризацію зазвичай проводять при каталізі сульфокислота або хешрафенілааломом, а аніонну - при каталізі алкоксидами. В якості агента, контролюючого молекулярну масу полімеру, можна використовувати лауриловий спирт.

В даний час лактидний спосіб синтезу є єдиним промисловим способом, що дозволяє отримувати чисту високомолекулярну полімолочну кислоту, тоді як молекулярна маса продукту прямий поліконденсації молочної кислоти набагато менше.

Високомолекулярна полімолочна кислота являє собою безбарвний склоподібний полімер з властивостями, що нагадують полістирол. ПЛА нерозчинима в воді, етанолі і метанолі, але розчиняється в деяких органічних розчинниках (метиленхлорид, чотирихлористий вуглець, хлороформ, ацетон, діоксан, етилацетат, бензол, тетрагідрофуран). Температура термодеструкції ПЛА перевищує $200\text{ }^{\circ}\text{C}$: так, термічний розклад L-ПЛА починається при $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ і закінчується до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ступінь кристалічності L-ПЛА висока і становить понад 80%, а рівноважна температура плавлення чистого кристалічного L-ПЛА $T_m = 207\text{ }^{\circ}\text{C}$. Однак внаслідок наявності домішок, дефектних кристалів і можливої рацемізації на практиці зазвичай визначають занижену величину $170\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ступінь кристалічності L-ПЛА залежить від співвідношення оптично активних мономерів в суміші для синтезу. Цікаво, що в суміші чистих L-ПЛА і D-ПЛА відбувається стереокомплексоутворення з утворенням рецемічних кристалів ($T_m = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$), механічні властивості яких перевершують властивості чистих енантіомерів.

В даний час в промисловості для виробництва полілактиду зазвичай використовують комбінацію поліконденсації молочної кислоти і полімеризації отриманого лактиду (рис 2.2.1).

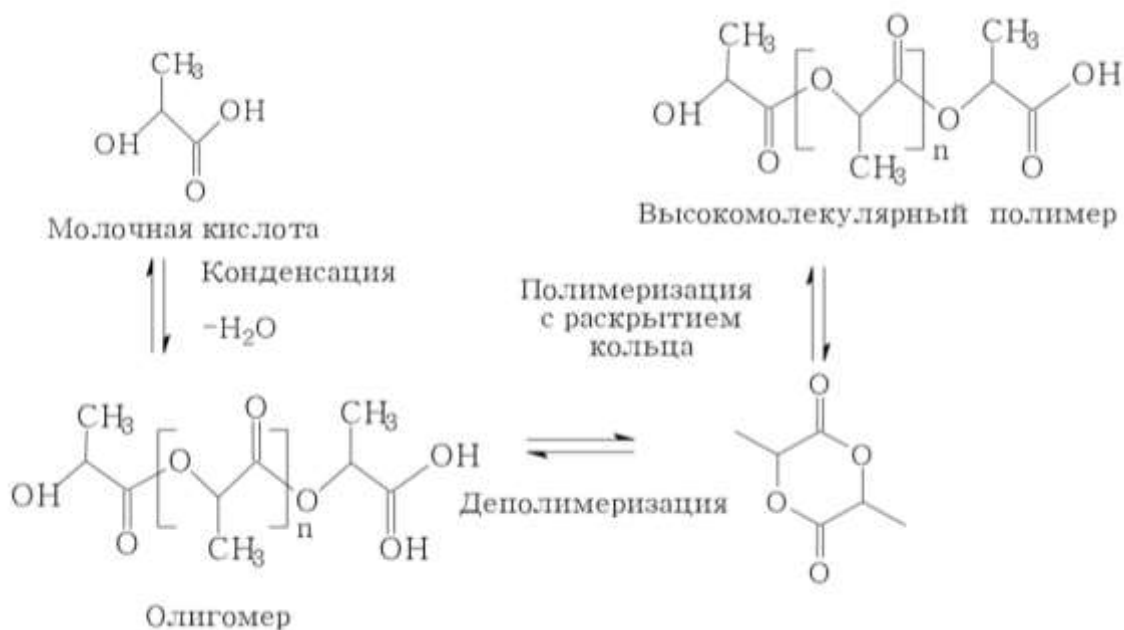


Рис.2.4.2. Схема процесу конденсації

Процес полімеризації молочної кислоти починається з поліконденсації мономера, в результаті чого утворюються полімерні ланцюжки, що складаються з олігомерів і низькомолекулярного полілактиду. Цей процес починається з молочної кислоти і включає в себе три етапи: поліконденсация, отримання лактид і полімеризація з розкриттям кільця лактид.

1. На першій стадії виробляють концентрацію молочної кислоти при температурі до 160 °С протягом 2-х годин для отримання олігомерів лактид. Видалення води проходить при атмосферному тиску в атмосфері інертного азоту.

2. На другому етапі систему нагрівають до температури 220 °С і зниженому тиску рівному 0,02 Мпа, лактид збирають за допомогою перегонки в конденсаційну колбу. Температуру конденсатора підтримували на рівні 90 °С, щоб запобігти затвердіння продукту протягом 4 годин. Потім твердий лактид, отриманий за допомогою перегонки, витягають з колби. Сирий продукт промивають холодною водою, відокремлюють фільтруванням і сушать протягом ночі при температурі 40°С.

3. На третій і останній стадії отриманий лактид змішують з каталізатором і при температурі 140 °С протягом двох годин отримують полілактид. Ще один спосіб отримання полілактиду, блокова полімеризація лактид. На світовому ринку подібний процес розробила і запатентувала фірма CargillDow LLC. Це недорогий безперервний процес для виробництва полілактиду на основі молочної кислоти. Цей процес має суттєві екологічні та економічні вигоди. Процес починається з отримання молочної кислоти шляхом ферментації глюкози, з подальшою безперервною реакцією конденсації молочної кислоти, для отримання низькомолекулярного низькомолекулярного форполімера ПЛА. Потім, низькомолекулярні олігомери перетворюються в суміш стереоізомерів лактид, для збільшення швидкості і селективності реакції внутрімолекулярної циклізації використовують каталізатор.

Умови проведення процесу наступні: Температура 180-210 °С, як каталізатор використовується октоат олова з концентрацією 100-1000 ppm, час реакції від 2 до 5 годин. При таких умовах ступінь перетворення лактид дорівнює 95%. Реакція має перший порядок як по каталізатору, так і по лактид. Процес починається з отримання молочної кислоти шляхом ферментації глюкози. Далі отриману молочну кислоту піддають конденсації в результаті чого утворюється низькомолекулярний полілактид.

Далі розплавлений лактид очищають за допомогою вакуумної перегонки. Нарешті високомолекулярний полілактид отримують з використанням каталізатора - олова, який сприяє розкриттю кільця лактид і подальшої його полімеризації в масі, а так само дозволяє позбутися від дорогих і екологічно небезпечних розчинників. Після завершення полімеризації залишковий мономер видаляється під вакуумом і повертається в початок процесу [24]. Блок-схема процесу представлена на рис.2.4.3.



Рис.2.4.3. Схема одержання полілактиду

Інший спосіб отримання полілактиду - сольвотермальний. Синтез полілактиду здійснюється за допомогою прямої полімеризації або конденсації з відкриттям кільця лактид. Перевага конденсаційного методу в простоті виконання, але виходить за допомогою даного методу полілактид є низькомолекулярним.

Суть методу полягає в наступному. У герметичній посудині змішують попередньо отриманий з молочної кислоти лактид і відповідну кількість каталізатора - хлориду олова, як розчинник використовується толуол. Потім суміш продувають азотом, щоб видалити кисень. Отриману суміш нагрівають до 170 °С в автоклаві, під тиском протягом декількох годин. Після завершення процесу продукт розчиняють в хлороформі і осаджують в етанолі. Осад промивають етанолом для видалення непрореагировавшего мономера. Очищений полімер висушують до постійної маси.

Для збільшення молекулярної маси необхідно виконувати наступні умови:

1. Стежити за динамікою процесу
2. Безперервний відведення води із зони реакції
3. Контроль деградації полімеру.

Даний метод знаходиться в розробці і ще не знайшов промислового застосування.

Висновок: Досліджено процес спільної переробки несумісних полімерів під дією ультразвуку, що дає можливість створення композитів. Розглянуто механізми створення, і деструкції полімерних матеріалів.

2.4. Властивості та застосування термоеластопластів в полімерній промисловості

Термопластичні еластомери (thermoplastic elastomers) - полімерні матеріали, які в умовах експлуатації здатні, подібно еластомерам, до великих оборотних деформацій, а при підвищених температурах, зокрема при переробці в виробі, течуть подібно термопласту. Термоеластоласти є блоксополімери типів АВА і (АВ)_n, де А - жорсткі блоки термопластів (полістирольні, поліетиленові, поліакрилатні), В - гнучкі еластомерні блоки (полібутадієновими, поліізопреновий, сополімерні - бутадієн-стирольні, ізопрен-стирольні, етилен-пропіленові) . Близькі за властивостями до термоеластопластів іономери, в тому числі сольові вулканізатори карбоксилатних каучуків.

Отримання термоеластопластів:

Дієнароматичні термоеластоласти отримують полімеризацією мономерів в вуглеводневих розчинниках, наприклад циклогексані, при температурах від 0 до 80°C для запобігання утворення побічних продуктів (блоккополімерів типу АВ або гомополімерів); каталізатор- літійорганічні з'єднання. Мономери вводять послідовно: дуже високі вимоги до їх чистоті (вміст домішок не більше 104-105%). У присутності галогенвмісних з'єднань можливе утворення розгалужених термоеластопластів (наприклад, отримані зірчасті термоеластоласт типу солпрен структури (АВ) 4С, де С - атом вуглецю, В - полібутаденовий блок; А - полістирольний блок). Термоеластоласти отримують також поліконденсацією попередньо отриманих олігомерів, що містять функціональні кінцеві групи, і кополіконденсацією з використанням третього сомономером в умовах, що

забезпечують різке розходження між реакційними здібностями груп, що належала двом іншим сомономером. В цьому випадку з інтермономером взаємодіють спочатку один сомономер, а після його вичерпання - інший.

Структура і властивості термоеластопластів: Блоки А і В, у тому числі побудовано макромолекули термоеластопластів, характеризуються досить високою ступенями полімеризації, причому молекулярна маса поліденових блоків значно більше, ніж полівінілароматичних. Так, в лінійних термоеластопластах з оптимальними фізико-механічними властивостями полівінілароматичні блоки атактична будови мають молекулярну масу в межах від 6 до 50 тисяч (відповідна температура склування полістиролу 80-100 ° С), полідинові блоки 40-120 тис. (Температури склування полібутадієну від 90 до 100 ° С при вмісті 40-45% цис-1,4-ланок і 8-12% 1,2-ланок, поліізопрену - від 60 до 70 ° С при вмісті 70-80% цис-1,4-ланок і 15-25 транс-1,4-ланок). У поліконденсаційних термоеластопластів володіють, як правило, лінійної структурою, молекулярні маси гібкоцепних блоків можуть змінюватися від 3-7 тис. (Поліуретанові термоеластоласти) до декількох десятків тисяч (арілат-силоксанових, аріленсульфоноксид-силоксанових термоеластопласт). Гомополімери, що утворюють термоеластоласти, термодинамічно несумісні. Тому термоеластоласти є свого роду двофазними системами; це підтверджується наявністю двох чітких максимумів на температурній завасімості динамічно механічних втрат. Так, в диен-вінілароматических термоеластопластів при утриманні діена більше 50% полівінілароматическіє блоки утворюють склообразніє домени, регулярно розташовані в безперервній фазі (матриці) полідієна. домени грають роль сполучних вузлів (аналогічно поперечним хімічним зв'язкам, наприклад сірчанім містках в вулканізаційної сітці), в зв'язку з чим термоеластоласти при температурах нижче температури склування жорстколанцюгових блоку, наприклад полістиролу, здатні до високоеластичних деформацій. Підвищення температури вище температури

склування полістиролу супроводжується появою у полістирольних блоків сегментальної рухливості, розм'якшенням доменів і ослабленням їх функції сполучних «вузлів». в результаті термоеластоласти стають типовими термопластами. У порівнянні з непрозорими сумішами двох гомополімерів відповідні термоеластоласти аналогічного складу прозорі через малого розміру доменів (200-400Å) проте коефіцієнт заломлення матриці і домена різні. Варіюванням співвідношення компонентів змінюють властивості термоеластоластів досить плавно і в широких межах. Так, зі збільшенням вмісту полістиролу від 20 до 80% в термоеластоласті на основі стиролу і бутадієну (молярна маса полібутадієновими блоків 70 тис.) Міцність при розтягуванні проходить через максимум при вмісті стиролу 30%, відносне подовження зменшується від 990 до 10%, твердість по Шору зростає від 66 до 100.єто зміна відповідає поступовому переходу від «недовулканізованного каучуку» (вміст стиролу 15%) до термоеластоластів (20-40% стиролу) і, нарешті, до термопластичних полімерів (60-80%).

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Вивчення властивостей і сумісності полімерних матеріалів на основі полімолочної кислоти і поліетилену

Метою роботи було одержання композиційного матеріалу на основі полімолочної кислоти (ПЛА) і поліетилену (ПЕ). Основне призначення отриманого композиційного матеріалу - використання його для створення біорозкладаної упаковки.

Як об'єкти дослідження для розробки композиційного матеріалу були обрані ПЛА (Марки Віо-301), поліетилену високої щільності (ПЕВТ) (15803-020 вищий ґатунок) і дивенілстирольний термоеластопласт (ДСТ 30-01В). ПЛА - перспективний біорозкладаний полімер, але його вартість робить використання цього полімеру у виробництві пакувальних виробів економічно не вигідним. І нашим завданням є створення більш економічно сприятливого біодеградуючого полімерного композиту з комплексом експлуатаційних властивостей, які не поступаються аналогам, на основі суміші полімолочної кислоти і поліетилену з дивенілстирольним копабілізатором. Це обумовлено тим, що виробництво ПЛА можливо як синтетичним способом, так і ферментативним бродінням сировини біологічного походження (кукурудзи, суслу зерна, і т.д.). Полімолочна кислота біорозкладається в умовах компостування, а також засвоюється мікроорганізмами морської води, тому створення композитів на її основі дозволить скоротити споживання невідновлюваних природних ресурсів, а також значно поліпшити екологічне становище в світі [25]. Важливою перевагою ПЛА є і те, що це прозорий, безбарвний термопластичний полімер, який може бути перероблений всіма способами, як і відомі термопласти. З нього можна робити одноразовий посуд, отримувати плівки, волокно, упаковку для харчових продуктів.

Тому була поставлена задача розробки економічного біорозкладного полімерного композиту з високим комплексом технологічних і експлуатаційних властивостей на основі суміші ПЛА і ПЕ, які могли б

перероблятися методами лиття під тиском, екструзії і термоформування на сучасному високоефективному обладнанні для використання в якості пакувальних матеріалів.

Досліджували суміш ПЛА з ПЕ з дивенілстирольним копабілізатором в інтервалі концентрацій ПЕ від 10 до 30 мас. %. і встановили, що міцність композитів при розтягуванні зі збільшенням вмісту поліетилену монотонно зменшуються. При цьому найкращі результати досягаються при використанні поліетилену низької щільності вищого гатунку, який використовують в основному як пакувальний матеріал. Так як найбільший інтерес для пакувальних матеріалів представляють полімери з високим комплексом експлуатаційних характеристик, то далі в дослідженнях при розробці біодеградабельних композитів в якості другого компоненту було вирішено використовувати ПЕВТ як найрозповсюдженішого матеріалу в цій сфері.

Дослідження структури полімерних композитів на основі ПЛА і ПЕВТ проводилися з використанням методів диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) і термомеханічного (ТМА) і динамічного механічного аналізів (ДМА).

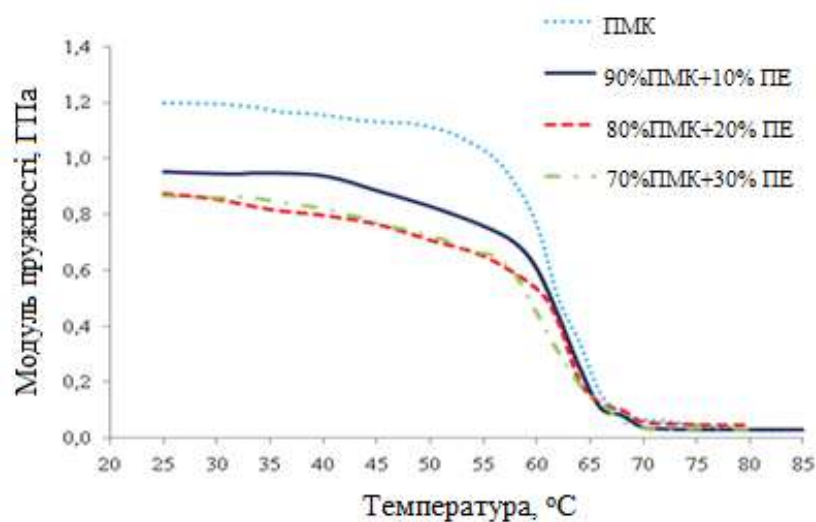


Рис.3.1. Залежність модуля пружності композиційних матеріалів ПЛА-ПЕВТ від температури

Аналіз результатів ДСК суміші показує, що ПЛА практично не сумісний з ПЕ. Про це свідчить характер процесу плавлення і кристалізації полімерів в суміші: піки температур плавлення ПЕВТ і ПЛА розташовані окремо, не перекриваються і не утворюють перехідної зони, тобто розв'язаний міжфазний граничний шар не утворюється. Однак на межі поділу фаз відбувається адсорбційна взаємодія, яка впливає на процеси зародкоутворення і кристалізації.

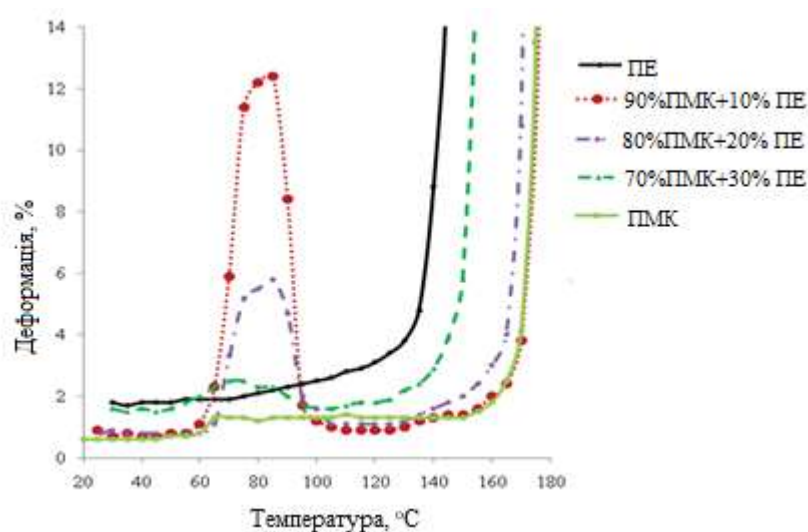


Рис.3.2. Термомеханічні криві для композиційних матеріалів ПЛА-ПЕВТ при навантаженні 1 кг

Аналіз результатів кривих ТМА і ДМА (рис.3.1-3.2.) показує, що поєднання ПЛА з ПЕВТ призводить до зменшення модуля пружності композиту при 25°C, полімер стає більш рухливим: збільшується його деформація під навантаженням і знижується температура плавлення.

Зі збільшенням вмісту ПЕВТ в складі копозиту спостерігається зниження ступеня кристалічності ПЛА (табл.3.1.). Це можна пояснити тим, що ПЕ кристалізується за більш низьких температур, що призводить до збільшення в'язкості системи, а, отже, і до зменшення сегментальної рухливості макромолекул ПЛА в суміші і уповільнення процесів її кристалізації. ПЕ утворює в матриці ПЛА другу фазу, яка присутня у вигляді окремих вкраплень і може з одного боку виступати як кристалтвірчий реагент, а з іншого - створювати просторові перешкоди для кристалізації і

утворення впорядкованої структури ПЛА.

Таблиця 3.1.

Характеристики сумішей ПЛА і ПЕВТ

Структурний показник	Вміст ПЛА, мас.%			
	0	10	20	30
Ступінь кристалічності, %	40,8	39,9	38,3	33,5
Температура плавлення, °C	152,6	147,2	144,4	139,8

Зниження температури плавлення (табл.3.1.) полімолочної кислоти зі збільшенням вмісту поліетилену, вказує на те, що в системі утворюються дефектні кристали меншого розміру, що також обумовлено зниженням сегментальної рухливості макромолекул ПЛА і ускладненням процесу кристалізації [26].

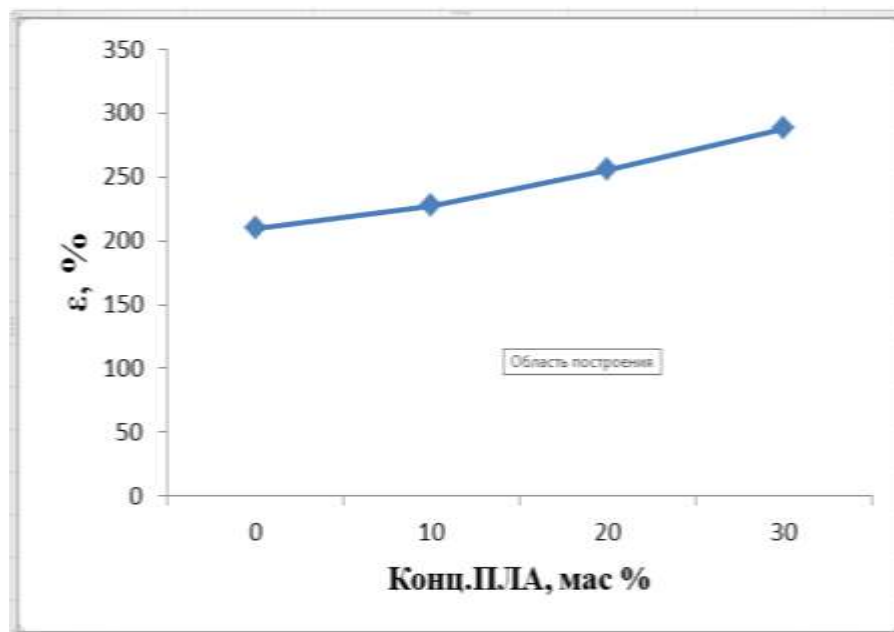


Рис.3.3. Залежність відносного подовження композиційного матеріалу від вмісту поліетилену

Комплексну оцінку полімерних композитів проводили на підставі аналізу фізико-механічних і технологічних характеристик, якими були обрані: міцність при розтягуванні, відносне подовження при розриві, міцність при вигині, ударна в'язкість. Результати тестування композитів наведені на рис.3.3-3.5 і в таблиці 3.2

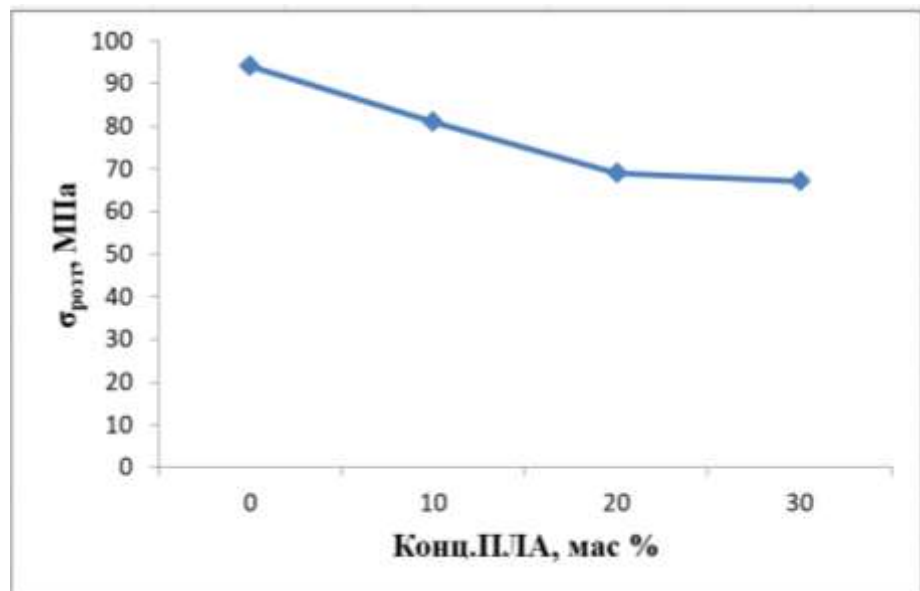


Рис.3.4. Залежність міцності при розтягуванні композиційного матеріалу від вмісту поліетилену

Порівняльний аналіз отриманих результатів показує, що при збільшенні вмісту поліетилену в досліджуваному діапазоні концентрацій фізико-механічні характеристики композиційного матеріалу знижуються. Значно зменшуються найважливіші показники, які визначають якість пакувального матеріалу: міцність при розтягуванні, відносне подовження при розтягуванні та ударна в'язкість.

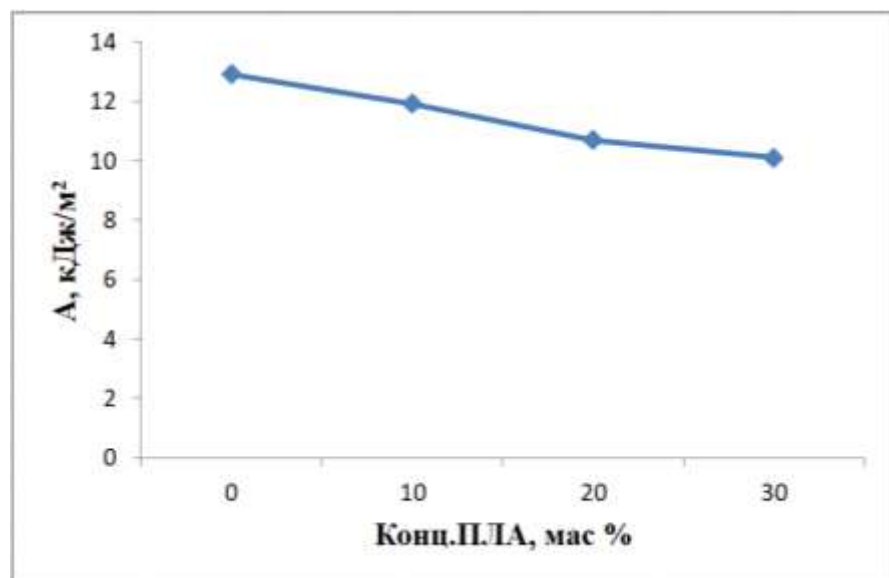


Рис.3.4. Залежність ударної в'язкості композиційного матеріалу від вмісту поліетилену

Погіршення деформаційно-міцних властивостей композиту свідчить про низьку сумісність полілактиду з поліетиленом. Це пов'язано, в першу чергу, з різною хімічною будовою полімерів, різними реологічними характеристиками їх розплавів, різною температурою плавлення вихідних компонентів [27].

Таблиця 3.2.

Властивості композиційних матеріалів на основі полілактиду і поліетилену

№	Відношення ПЕВТ/ПЛА, в мас. %		Характеристики		
			Ударна в'язкість	Міцність при розтягуванні	Відносне подовження
	ПЕВТ	ПЛА	кДж/м ²	МПа	%
	100	-	12,9	94,4	210,2
	90	10	11,9	81,2	230,5
	80	20	10,7	69,5	260,2
	70	30	10,2	67,8	290,9

3.2. Вивчення властивостей і сумісності полімерних матеріалів на основі полімолочної кислоти і поліетилену з дивенілстирольним копабілізатором

Для поліпшення сумісності досліджуваних полімерних сумішей необхідно використовувати зв'язуючий елемент системи ПЛА і ПЕВТ. В якості копабілізатора був використаний дивенілстирольний термоеластоласт в концентрації до 3 масових частин обумовлений рис.3.5. по відношенню до маси композиту. Оцінка ефективності впливу

компабілізатора на властивості суміші проводилась комплексно, його вплив на деформаційно-міцнісні і технологічні властивості полімерного композиту.

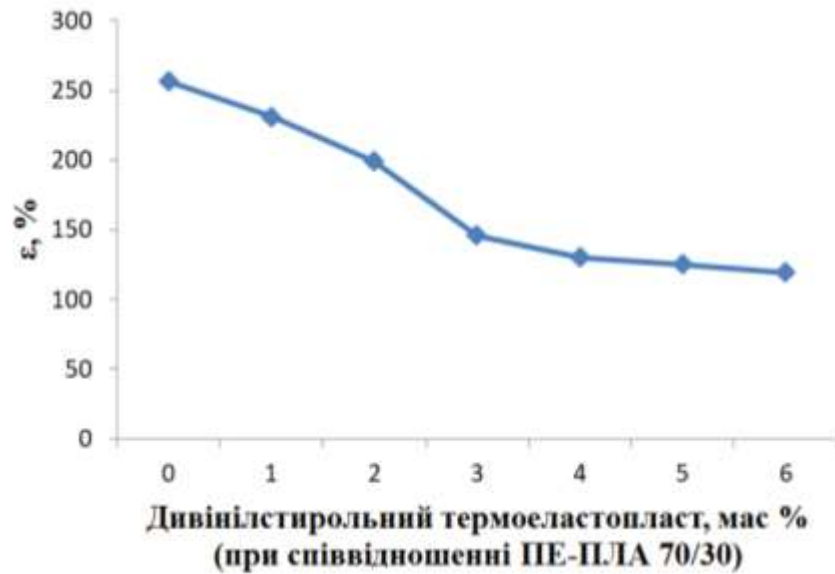


Рис.3.5. Залежність відносного видовження композиту від вмісту ДСТ

Порівняльний аналіз результатів дослідження модифікованого композиту показує, що випробування в якості компабілізатора ДСТ дозволяє збільшити значення ударної в'язкості і зменшити відносне видовження при розриві. При цьому введення ДСТ не виказує негативних наслідків на міцність матеріалу при розтяжінні.

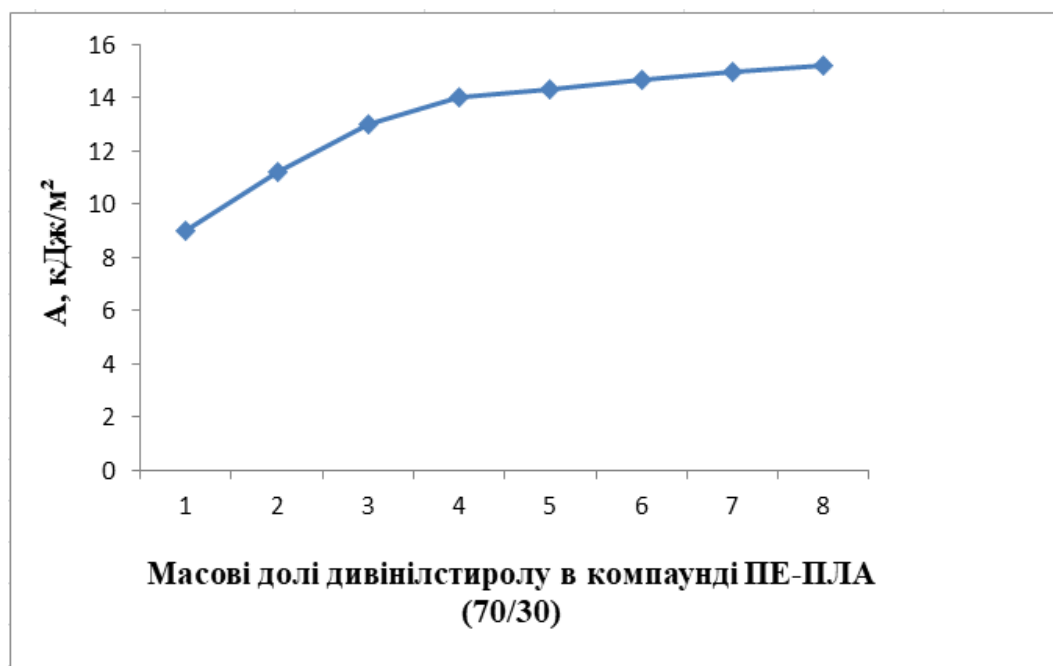


Рис.3.6. Залежність ударної в'язкості композиту від вмісту дивенілстиролу при вмісті ПЕ 70 мас.%

Таблиця 3.3.

Зрівняльна таблиця властивостей композиційних матеріалів на основі полімолочної кислоти і поліетилену

Відношення ПЕВТ/ПЛА, в мас.% з добавкою ДСТ(3%)		Характеристики		
		Ударна в'язкість	Міцність при розтягуванні	Відносне подовження
ПЕВТ	ПЛА	кДж/м ²	МПа	%
100	-	12,9	94,4	210,2
90	10	12,2	89,2	158,5
80	20	11,7	85,5	142,5
70	30	11,1	79,8	130,9

Враховуючи багатоконпонентний склад досліджуваної системи і значні зміни реологічних характеристик основних компонентів (ПЛА, ПЕВТ), в даній роботі була вирішена задача сумісності і оптимізації технології змішення компонентів в цілях максимально можливої гомогенізації структури при концентрації ПЕ до ПЛА 70/30, з вводом компабілізатора, отриманий матеріал має незначне збільшення деформаційно-міцнісних характеристик композиту (таб.3.3) для використання як пакувальний матеріал. Вивчення технологічних властивостей розроблених композитів показало, що вони можуть бути успішно перероблені методом екструзії з використанням сучасного обладнання.

3.3. Біорозклад в почві досліджувальних композитів

Біодеструкція полімеру є складним процесом, на швидкість і завершеність якого впливають не тільки будова і властивості полімеру та полімерного матеріалу, а й навколишні умови. З навколишніх умов в першу чергу діють вплив вологість, температура, рН, світло, а також такий комплексний фактор як контакт з ґрунтом і тип ґрунту. У свою чергу тип ґрунту - це комплекс відповідних факторів і відповідне співтовариство мікроорганізмів.

Біорозпад в ґрунті визначалося при дотриманні отриманих пресованих зразків в ґрунті протягом 42 діб. Попередньо були виміряні ґрунтові характеристики: рН (водна витяжка) = 6,5; рН (сольова витяжка) = 6; гумус = 3,5%; ємність поглинання почви 25-30 мг-екв / 100 г ґрунту. Потім проводилося вивчення їх реологічних і деформаційно-міцності.

Результати представлені на рис.3.7. - 3.9.

РОЗДІЛ IV. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

ВСТУП

Щорічно 150 мільйонів тон поліетилену викидається на поверхню нашої планети. На смітниках значна частина сміття – поліетилен, який розкладається до 400 років, а зважаючи на кількість викидів, то людство зовсім не скоро побачить час, коли поліетилену не буде. Та проблема не лише у часі переробки поліетиленових пакетів та пластику, та у забрудненні ґрунту і водойм. На смітниках найпоширенішим способом поводження з відходами є його спалювання. Таким чином у повітря викидається тони хімічних речовин, які вчені вже назвали «шкідливішими за викиди ядерної бомби». І людина дихає цією отрутою, п'є воду, забруднену речовинами розпаду пластмас, вживає їжу, вирощену у цьому середовищі.

Багато країн зараз бачить наслідки впливу на оточуюче середовище такого бездумного використання небезпечного матеріалу та відмовляються від використання поліетилену. У Китаї з'явилися програми, згідно яких, забороняється взагалі виробляти поліетиленові пакети, замінюючи їх на товари багаторазового використання, або на такі, що легко переробляються, наприклад, на паперові пакети. США поки не так радикально змінює свої політику щодо використання пакетів, але поступово впроваджується заміна пластикових пляшок скляними і т.д. Утилізувати поліетилен дуже дорого, а закопувати його в землю чи спалювати – шкідливо, тому потрібно повністю відмовитись від використання поліетилену та замінити його предметами, які спричиняють меншу шкоду довкіллю, і розробляти альтернативні або аналогові продукти для цілей використання в пакувальних цілях.

На жаль, в Україні не вважають це серйозною проблемою, хоча державою вже розроблено програми по поступовому вилученні поліетилену.

4.1 Вплив поліетилену на навколишнє середовище

Поліетиленові пакети становлять лише незначну частку загального потоку відходів, але вони перебувають у центрі уваги, оскільки є іконою сучасної культури зручності та нераціональності стилю життя. Наприклад, у Великобританії поліетиленові пакети становлять усього 0,1 % міського потоку відходів, а за даними з Іспанії, вони представляють усього 0,4 % загального потоку міських відходів. Основні аргументи проти поліетиленових пакетів пов'язані з питанням засмічення, включаючи і засмічення морів. Проте загальний об'єм поліетиленових пакетів — це лише незначна частка сміття. Дослідження в Ірландії показало, що поліетиленові пакети становлять лише 0,24 % сміття. Подібний результат було отримано і для морського засмічення. Відповідно до дослідження Комісії OSPAR, з 1 000 предметів, знайдених у морі, які занесли в таблицю у порядку від найбільшої до найменшої кількості, невеликі поліетиленові пакети та пакети для покупок були лише 17-ми та 18-ми у списку. На вершині списку були шматки полімерів менші за 50 см, після яких йшли мотузки/дроти/сіті менші ніж 50 см та інші предмети. Для вирішення проблеми засмічення необхідно підвищити обізнаність населення про засмічення, а також краще боротися проти засмічення як на суші, так і на морі. В ідеалі проблему морського сміття потрібно вирішувати на глобальному рівні. Крім того, деякі з досліджень показали, що споживачі в кількох європейських країнах використовують значний відсоток цих поліетиленових пакетів для того, щоб складати в них кухонні відходи перед тим, як віднести їх до сміттєвих баків, де їх у подальшому збирають для переробки. Дані з Норвегії, Швеції, Фінляндії та Іспанії містять подібні результати з рівнем повторного використання в сім'ях від 70 до 97 %.

Таким чином, будь-яка запропонована міра повинна брати до уваги інші поліетиленові пакети для дому, які використовуються, наприклад, як пакети для сміття. Під час розгляду будь-яких законодавчих актів про пакування потрібно враховувати реальний вплив поліетиленових пакетів на навколишнє

середовище, оскільки запропоновані заходи можуть виявитися непропорційними користі для довкілля. Краще вирішувати питання інших, більших потоків сміття. Поставивши пріоритет на таку незначну пропорцію потоку сміття, споживачі можуть неправильно зрозуміти даний заклик, оскільки вони вважатимуть, що «роблять свій внесок», зменшуючи кількість пакетів або повторно їх використовуючи. Водночас люди будуть ігнорувати інші проблеми забруднення навколишнього середовища, які можуть виявитися набагато важливішими. Також потрібно уважно поставитися до питання стимулювання альтернатив поліетиленовим пакетам, оскільки такі альтернативи повинні мати відповідний експлуатаційний цикл. Погляди на вплив поліетиленових пакетів на навколишнє середовище дуже різняться. Дехто думає, що вони є невеличкою неприємністю, інші вважають, що поліетиленові пакети справжня загроза і їх потрібно заборонити. Це також відображається в різноманітті інструментів, які з різним рівнем успіху використовувалися для вирішення проблеми поліетиленових пакетів:

- заборона поліетиленових пакетів;
- ринкові інструменти (обов'язкові або на добровільних засадах), такі як введення податків або зборів;
- відповідальність виробника (розвиток інфраструктури для утилізації використаних поліетиленових пакетів);
- зв'язок із споживачами; • пакети, що біологічно розкладаються.

4.2 Економічні інструменти регулювання утворення поліетилену

Заборона — дуже потужний інструмент у політиці охорони навколишнього середовища. Заборона поліетиленових пакетів насправді може стимулювати використання інших типів пакетів з потенційно шкідливішим впливом на навколишнє середовище. Але водночас це радикальний

інструмент, тому його слід використовувати як крайню міру. Заборону слід вводити лише тоді, коли є значні причини для такого кроку на основі результатів експлуатаційного циклу. Для поліетиленових пакетів таких передумов не існує. Перед введенням заборони важливо запропонувати ефективні та практичні альтернативи споживачам щодо того, як приносити свої покупки додому. Якщо споживачі не матимуть із собою пакетів багаторазового використання, вони повинні мати змогу безпечно донести свої покупки додому, щоб уникнути більшої шкоди для навколишнього середовища, такої як втрата або псування самого продукту. Заборона поліетиленових пакетів не зможе вирішити проблему засмічення. Сміття містить багато різних компонентів, у яких поліетилен становить лише незначну частку. Нарешті, заборона буде нелегальною, відповідно до Директиви ЄС «Про упаковку та відходи упаковки», оскільки усе пакування, яке відповідає Основним вимогам, дозволене для використання в усьому Європейському Союзі. Комісія ЄС нагадує про це всім країнам–членам.

Вплив ринкових інструментів на зміну поведінки споживачів та виробників не ставиться під сумнів, але повинен бути чіткий зв'язок між таким інструментом та метою, що ставиться для досягнення ефекту впливу на навколишнє середовище. Відповідність інструменту потрібно уважно оцінити та порівняти з іншими доступними опціями, а вартість запропонованих інструментів має бути пропорційною користі, що буде досягнута для довкілля. Такі економічні інструменти, як оподаткування, не повинні використовуватися державою з основною метою отримання доходів. Введення збору на поліетиленові пакети може зменшити їхнє споживання на короткий час, але в довгостроковій перспективі такий крок виявиться нежиттєздатним. Наприклад, Ірландія ввела збір на поліетиленові пакети у 2002 р. для того, щоб зменшити кількість сміття. Збір мав бажаний ефект у перші роки, коли використання поліетиленових пакетів різко зменшилося (на 95 %), а споживачі почали використовувати пакети багаторазового вжитку для покупок. Проте

через кілька років використання поліетиленових пакетів почало збільшуватися, оскільки споживачі звикли платити збір за них, що, у свою чергу, змусило ірландський уряд збільшити збір у 2007 р. до € 0,22. Ще однією проблемою будь-якої системи оподаткування або зборів є рішення, як використовувати зібрані кошти. Часто ці прибутки просто йдуть у загальний бюджет країни, а не на покращення стану навколишнього середовища. Із цієї точки зору добровільні домовленості з роздрібними торговцями, включаючи реалістичні короткострокові цілі із зменшення та довготривалі амбіційні цілі, стануть прийнятним вирішенням того, як зменшити використання одноразових поліетиленових пакетів. Роздрібні торговці повинні — і наразі в більшості країн вони це роблять — включати в ціну пакета кошти на систему збору та переробки, щоб споживачі розуміли цінність такого пакету. Наприклад, добровільні домовленості такого типу добре зарекомендували себе у Великобританії, де провідні торговці продовольчих магазинів перевищили свою добровільну ціль (обговорену відповідно до Програми заохочення зниження відходів WRAP) — зменшити вплив поліетиленових пакетів на навколишнє середовище на 25 % до кінця 2008 р. З початку впровадження таких заходів торговці насправді досягли 40 % зменшення шкідливого впливу поліетиленових пакетів. Це було досягнуто за допомогою абсолютного зменшення кількості поліетиленових пакетів на 26 %, а також одночасними діями із збільшення переробки одноразових пакетів та зменшення їхньої загальної маси у відходах. В Іспанії головні асоціації торговців (великого та малого бізнесу) погодилися на добровільні домовленості з регіональними державними органами влади щодо обмеження та більш раціонального використання поліетиленових пакетів споживачами. Ціллю домовленості було зменшити споживання одноразових пакетів у 2012 р. на 50 %. Уже у 2010 р. було досягнуто зменшення на 40 %. У Люксембургу партнер компанії Pro Europe компанія Valogix розпочала вдалий проект щодо зменшення використання безкоштовних поліетиленових пакетів. У співпраці з Міністерством охорони навколишнього середовища та великими торговими

представниками вона ввела збір у розмірі € 0,03 на одноразові пакети для покупок. Водночас вони впровадили екопакети, поліпропіленові тканинні пакети багаторазового використання. Через рік після початку проекту споживання одноразових поліетиленових пакетів значно впало — з 90 до 10 млн оплачуваних поліетиленових пакетів. Подібним чином у Франції кількість поліетиленових пакетів зменшилася на 85 % у період з 2000 по 2008 р. завдяки добровільним домовленостям, без впровадження будь-яких податків або заборон. У Бельгії роздрібний сектор Someos розпочав добровільну ініціативу, спрямовану на зменшення розповсюдження одноразових пакетів та збільшення кількості багаторазових альтернативних ємностей для покупок. У 2010 р. мережа Someos досягла зменшення на 86 % співвідношення «тоннаж одноразових поліетиленових пакетів / виручка» порівняно з 2003 р. У Португалії у 2007 р. національна велика торгова мережа відмовилася від безкоштовних пакетів у результаті добровільної ініціативи. Кожен пакет став коштувати € 0,02. Університет Мадейри разом з Quercus (португальською природоохоронною недержавною організацією) дослідили поведінку 1 028 споживачів у березні та квітні 2009 р. в кількох супермаркетах та визначили, що в результаті цієї ініціативи відбулося зменшення споживання пакетів на 64 %. Більше того, результати дослідження показали, що, коли пакети були безкоштовними, повторне використання становило лише 5 %, а після того, як вони стали платні, — 49 % . З вищенаведених прикладів стає очевидним, що єдиного рішення для всіх країн — членів ЄС немає, оскільки в кожній країні різні звички та культура. Таким чином, будь-яка дія щодо поліетиленових пакетів повинна ґрунтуватися на національному підході в тісній співпраці із промисловим сектором та місцевими органами влади. Відповідальність виробника Іншим перспективним економічним інструментом для зменшення впливу поліетиленових пакетів на навколишнє середовище може бути відповідальність виробника за системи переробки відходів пакування. Ці системи дійсно виявилися більш ефективними у покращенні екологічної обстановки, ніж оподаткування, якщо порівнювати рентабельність та

гнучкість інструментів. Негативний вплив на навколишнє середовище, пов'язаний із споживанням сировинних матеріалів та процесів виробництва, можна найкраще зменшити шляхом високого рівня переробки відходів та відновлення енергії. У випадках, де присутня система збору пакування з полімерів, включаючи поліетиленові плівки, така система дозволяє вирішити проблему поліетиленових пакетів (пакетів, що не використовуються повторно як пакети для сміття), як це відбувається у Великобританії, Німеччині, Іспанії, Австрії, Швеції та Ірландії. Ці системи застосовують кілька технологічних рішень, які включають збір, сортування, відновлення та переробку поліетиленових пакетів, що зменшить кількість поліетиленових пакетів, які стають сміттям. Вплив на навколишнє середовище поліетиленових пакетів найменший, коли їх переробляють або спалюють, а енергію використовують. Поліетиленові пакети, які зазвичай в основному складаються з поліетилену, добре підходять для переробки. Таким чином, вирішення питання поліетиленових пакетів має включати удосконалення збору та відновлення, а також потрібно спрямовувати зусилля влади на підтримку виробників, які переробляють полімерні відходи. Зв'язок із споживачами Важливою частиною зменшення впливу поліетиленових пакетів є виховання та заохочення зміни поведінки споживачів. Необхідно підтримувати зв'язок із споживачами та проводити інформаційні заходи, щоб підвищити обізнаність споживача у питаннях, пов'язаних із цими проблемами (наприклад, засміченням). У Великобританії уряд профінансував національну кампанію під назвою «Як поводитися з пакетами», щоб змінити поведінку споживачів. В Іспанії в результаті інформаційних заходів, проведених з 2005 по 2010 р., лише 11 % населення не знало, що поліетиленові пакети потрібно скласти в жовтий контейнер. Такі інформаційні заходи допомагають збільшити кількість пакетів, які переробляють. Щоб будь-яка національна або місцева кампанія була успішною, її потрібно доповнити альтернативою — наприклад, наявністю пакетів багаторазового використання за розумну ціну. У більшості європейських країн таких альтернатив багато, і їх широко застосовують.

Торговці можуть відігравати важливу роль у заохоченні споживачів до зміни їхніх споживацьких звичок. Їх можна долучати до розробки комунікаційних стратегій, які інформуватимуть та мотивуватимуть клієнтів використовувати менше одноразових поліетиленових пакетів та заохочуватимуть альтернативні способи перенесення товарів з магазину до домівки. Також деякі торговці намагаються заохочувати споживачів охороняти природу шляхом надання додаткових балів, коли вони використовують пакети багаторазового використання. У Франції кампанія з підвищення обізнаності споживачів з цього питання, яка включала підготовку касирів, призвела до практичного повного зникнення безкоштовних поліетиленових пакетів з магазинів. Будь-яка дія щодо поліетиленових пакетів повинна активно залучати споживачів. Пакети, що біологічно розкладаються

Останнім часом зростає ентузіазм щодо використання поліетиленових пакетів, які біологічно розкладаються, оскільки вважається, що вони не забруднюють довкілля. Проте пакети, що біологічно розкладаються, не зникають магічним чином у середовищі або воді. Водночас пакети, що розкладаються, у багатьох випадках просто розпадаються на складові (тобто полімер розпадається, але він все одно присутній у середовищі). Біологічне розкладання без необхідних умов (мікроорганізмів, температури та вологості) дуже повільне і може тривати кілька років. Академік Рамані Нараян наголошує, що пакети, які біологічно розкладаються, повинні забезпечувати повний біологічний розклад у середовищі в короткий та визначений період часу, наприклад за один вегетаційний період. Він вказує, що «розробка гідрофобних поліолефінових полімерів, що розкладаються, таких як поліетилен, без забезпечення того, щоб розкладені елементи повністю поглиналися мікроорганізмами на утилізаційних об'єктах за короткий час, потенційно більш шкідлива для середовища, ніж звичайні поліетиленові пакети». Інститут дослідження енергії та навколишнього середовища (IFEU) виявив, що нинішні пакети, зроблені з біополімерів, більш шкідливі для навколишнього середовища, ніж інші перевірені матеріали. Отже, перехід на такі типи пакетів не зменшить кількість пакетів, які стають

сміттям. Навпаки, вони можуть потенційно погіршити проблему відходів, оскільки споживачі вважатимуть, що вони просто розпадутся та зникнуть. За даними Звіту про засмічення за 2009 р. «Залишити Швецію красиво / Статистика Швеції», 19 % людей, коли їх запитали, чому вони сміять, відповіли: «Я викидаю те, що стане добривом». Таким чином, треба замінити визначення того, що біологічно розкладається, щоб воно стосувалося лише матеріалів, які біологічно розкладаються у природних умовах. Як на ринку, так і серед споживачів ми бачимо збентеження щодо різних типів біополімерів. Якщо щось біологічно розкладається, це не означає, що воно є біомасою. Насправді багато пакетів на основі біомаси містять близько 50 % викопних ресурсів. Крім того, з точки зору ресурсів біологічний розклад не є корисним. У результаті біологічного розкладання пакети зникають разом з ресурсами, які були використані для їхнього виробництва, без створення будь-яких поживних речовин. Нарешті, пакети, що біологічно розкладаються, не мають переваг у відношенні управління відходами порівняно із звичайними пакетами. Дослідження довело, що відновлення енергії є кращим закінченням експлуатації для середовища, ніж компост. І вони можуть нанести шкоду існуючим системам збору та переробки полімерної упаковки. Їх потрібно сортувати окремо, інакше вони забруднять інші відходи та вплинуть на якість переробленої продукції. Наприклад, дослідження в Іспанії показало, що від 8 до 24 % пакетів, що біологічно розкладаються, перемішуються з іншими поліетиленовими пакетами і створюють значні проблеми у процесі переробки. Сортування різних типів полімерних плівок (поліетиленових, що стають добривом, що біологічно розкладаються, просто розкладаються) дуже проблемне для переробки, а збільшення різноманітності матеріалів може — у найгіршому випадку — стати загрозою для збору та переробки пакування на основі полімерів. Екологічне дослідження, проведене VITO, яке порівнювало ресурс переробки біополімерів, також визначило, що спалювання з відновленням енергії представляє краще рішення для навколишнього середовища, ніж розклад на добрива. Найгіршою утилізацією буде

закопування відходів. Якщо поліетиленові пакети з біополімерів закопувати, у результаті анаеробного процесу гниття відбуватиметься вивільнення метану. Національні органи влади, які заохочують такі типи пакетів, і торговці, які використовують такі нові матеріали, несуть відповідальність за те, щоб представляти цю продукцію відповідальним та узгодженим чином, щоб не постраждали попередні зусилля з підвищення обізнаності у питанні боротьби з відходами та необхідності переробки матеріалів.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ IV

Утилізація та рекуперація відходів в Україні та світі привертає все більшу увагу суспільства. З огляду на вище зазначене, актуальність наукового дослідження щодо розробки матеріалів з короткострочним пакувальними циклом, які характеризуватимуться високою біодеградацією, не викликає сумніву.

РОЗДІЛ V. ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1. Вступ

В хімічній лабораторії існує велика кількість небезпечних факторів, які можуть негативно впливати на організм людини, що працює в такому приміщенні. Ці фактори можуть призвести до захворювань або інших шкідливих наслідків. При плануванні та організації роботи лабораторії необхідно враховувати усі фактори, щоб умови праці відповідали усім затвердженим нормам з охорони праці. Задачі охорони праці – це звести до мінімальної імовірності враження чи захворювання людини, яка працює, з одночасним забезпеченням максимального комфорту та продуктивності праці.

5.2. Аналіз умов праці на робочому місці

5.2.1. Організація робочого місця

Робоче місце – територія постійного або тимчасового знаходження людини у процесі праці.

Параметри хімічної лабораторії: довжина приміщення – 7,56 м; глибина приміщення – 6,6 м; висота – 2,97 м; площа приміщення – 49,9 м²; об'єм приміщення – 148,2м³.

Нормами регламентується на кожного працівника: мінімальний об'єм приміщення - 15 м³; мінімальна площа - 4,5 м²; мінімальна висота - 3,2 м.

В приміщенні працювало 4 особи. На кожну приходилось по 12,5 м² підлоги, що відповідає санітарним нормам СН 245-71.

З методики виконання дипломної роботи видно, що для проведення експерименту використовувались різноманітні хімічні реагенти та матеріали, скляний хімічний лабораторний посуд, електрична енергія

Для студента при виконанні дипломної роботи у лабораторії шкідливими та небезпечними виробничими чинниками є:

- параметри повітря робочої зони;
- виробничий шум;
- виробниче освітлення;
- враження електричним струмом;
- пожежна безпека.

5.2.2. Мікроклімат виробничих приміщень

Мікроклімат виробничих приміщень - це умови внутрішнього середовища цих приміщень, що впливають на тепловий обмін працюючих з оточенням. Як фактор виробничого середовища, мікроклімат впливає на теплообмін організму людини з цим середовищем і, таким чином, визначає тепловий стан організму людини в процесі праці.

Для забезпечення допустимої температури у холодний період року необхідно прийняти міри по підігріву повітря (підключення додаткових джерел тепла).

Значення параметрів мікроклімату суттєво впливають на самопочуття та працездатність людини і, як наслідок цього, рівень травматизму.

Нормативні і фактичні значення параметрів мікрокліматичних умов відповідно ДСН 3.3.6.042-99 для лабораторії наведені в таблиці 10.

Таблиця 10.

Санітарні норми параметрів мікроклімату в лабораторії

Період року	Категорія робіт	Температура повітря, °С	Відносна вологість, %	Швидкість руху повітря, м/с
Холодний	Середньої важкості 2А	20	55	0,2

Оптимальні мікрокліматичні умови – це такі параметри мікроклімату, які при тривалому і систематичному впливі на людину забезпечують нормальний тепловий стан організму без напруги і порушення механізмів

терморегуляції.

Мікроклімат в лабораторії відповідає нормам та ДСН 3.3.6.042 – 99.

5.2.3. Виробничий шум

Основним джерелом виробничого шуму в лабораторії є витяжна шафа. Рівень звукового тиску в джерелі становить 75 дБА.

Допустимі рівні звукового тиску на робочих місцях в лабораторії згідно ДСН.3.3.6.037-99 (висококваліфікована робота, що вимагає зосередження: робочі місця в лабораторіях) - 60 дБа.

Зниження шуму досягається використанням таких заходів:

- зниження шуму в джерелі створення (малошумні механічні передачі, розроблення способів зниження шуму у вентиляторах);
- раціональне планування роботи працівників лабораторії;
- раціоналізація режимів праці та відпочинку;
- застосування індивідуальних засобів захисту (навушники, заглушки).

Допустимі рівні звукового тиску і рівню звуку на робочих місцях в лабораторії відповідає ДСН.3.3.6.037-99 [48. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку. - К., 1999. - 34 с].

5.2.4. Природне та штучне освітлення

Недостатнє та нераціональне освітлення веде до втомлення очей, розладу центральної нервової системи, зниженню розумової та фізичної працездатності, а у ряді випадків може бути причиною травматизму (близько 5% травм приходить на частку нераціонального та недостатнього освітлення).

У лабораторії використовується природне та штучне освітлення. Природне освітлення є боковим. Штучне освітлення - загальне, рівномірне, люмінесцентне.

Дослідження за характером зорової роботи відносяться до робіт високої точності з об'єктами розрізнення 0,3-0,5 мм, розряд зорової роботи ІІІ, підрозряд зорової роботи «Г». КПО при верхньому та комбінованому

освітленні 3,0%, при бічному – 1,2%.

Для штучного освітлення при зорових роботах з високою точністю (найменший розмір об'єкта розрізнення - 0,3-0,5 мм; контраст об'єкта з фоном - великий; характеристика фону - середній) освітленість при системі комбінованого освітлення 400 лк, а при системі загального освітлення 200 лк.

У лабораторії встановлено 4 вікна, які забезпечують двостороннє бокове освітлення. Коефіцієнт світлового клімату, $m=0,85$. Для зменшення недостатності природнього освітлення у приміщенні встановлене штучне освітлення.

Для штучного освітлення використовують люмінесцентні лампи АД-1,5, напругою мережі 220 В, світловим потоком 11000 лм, які вмонтовані в пілогозоохоронні світильники типу ПВМ-1-2x40. Освітлення в витяжній шафі проводиться також світильником НОБ-300. Нормативне значення освітлення в лабораторії 300 лк.

Кольорове оформлення лабораторії і обладнання відповідає нормам відносно СН 18140. Стеля та стіни мають світлі кольори.

Умови освітлення лабораторії задовольняють вимогам ДБН В.2.5-28-2006[49]. ДБН В.2.5-28-2006. Природне і штучне освітлення. - К.: Мінбуд України, 2006. - 96 с].

5.2.5. Електробезпека

У лабораторії встановлені електроприлади, які підключені до електромережі. Це нагрівальні елементи (електричні бані), мішалки. Приміщення відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки. Електробезпека у лабораторії забезпечується конструкцією електроприладів, технічними пособиями та засобами захисту, організаційними та технічними заходами (ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартів безпеки труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты (с Изменением N 1)

Гранично допустимий рівень напруженості діючого електричного поля встановлено рівним 25кВ/м. перебування у електричному полі з

напругою більше 25 кВ/м без застосування засобів захисту є недопустимим (ГОСТ 12.1.002-84 Система стандартів безпеки труда (ССБТ). Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах)

Електробезпека - система організаційних заходів та засобів, що направлена на захист людей від шкідливої та небезпечної дії електричного струму, електричної дуги, електричного поля, та статичної електрики.

На підприємстві наказом з числа інженерно-технічних працівників повинна бути призначена особа, що відповідає за справний стан і організацію безпечного виконання робіт з експлуатації та монтажу електрообладнання.

Наказ про призначення особи, що відповідає за справний стан і організацію безпечного виконання робіт з експлуатації та монтажу електрообладнання, видається після перевірки знань правил та інструкцій, присвоєння IV групи з електробезпеки в електроустановках з робочою напругою до 1000 В або V групи з електробезпеки в електроустановках з робочою напругою понад 1000 В[51. Керб Л. П. Основи охорони праці: Навч.-метод. посібник для самост. вивч. дисц. - К.: КНЕУ, 2001.- 252 с].

5.3. Пожежна безпека

При виконанні дипломної роботи в лабораторії використовувались горючі матеріали - тому приміщення відноситься до категорії «В» (НАПБ Б.07.005-86.), а робоча зона до класу П-Па (ПУЕ) - зони приміщень, в котрих є тверді або волокнисті горючі речовини, горючий пил і волокна не виділяються. Робоча зона за вибухонебезпекою відноситься до класу 0 – простір, у якому вибухонебезпечне середовище є постійно або протягом тривалого часу (відповідно до ДНАОП 0.00-1-32-01 «Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок»).

До можливих причин виникнення пожежі при виконанні дипломної роботи відносяться:

- порушення режимних вимог;

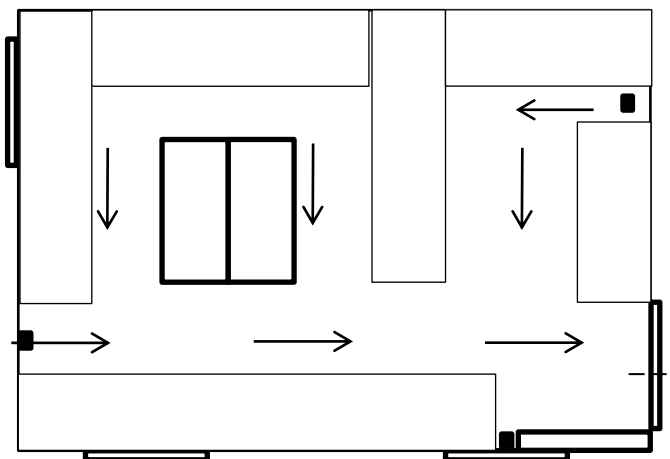
- необережне поводження з вогнем;
- несправність і неправильна експлуатація електроустаткування;
- розряди статичної та атмосферної електрики (прямий удар блискавки в споруду);
- вибухи парів, газів і пилу;

Будівля, в якій знаходиться лабораторія, збудована з негорючого матеріалу, II ступеню вогнестійкості.

Приміщення лабораторії забезпечено:

1. Для усунення виникаючих осередків пожеж у лабораторії передбачений ящик з піском об'ємом 0,5 м³, лопата, вуглекислотні вогнегасники марки ВП-5, захисна маска, пожежне покривало розміром 2*2 м. Для відводу статичних зарядів всі металічні та електропровідні неметалічні частини обладнання заземлені. Для попередження генерації і накопичення зарядів статичної електрики в лабораторії не використовується синтетичний одяг.

2. У випадку виникнення пожежі, евакуація із лабораторії здійснюється відповідно до плану. На рис. 29. наведений план евакуації на випадок пожежі в лабораторії.



→ – Напрямок руху під час евакуації; ● – Засоби пожежогасіння

Рис. 29. – План евакуації на випадок пожежі в лабораторії

5.4. Розробка заходів з охорони праці

Створення оптимальних метеорологічних умов у виробничих приміщеннях є складною задачею, вирішити яку можна наступними заходами та засобами:

- Удосконалення технологічних процесів та устаткування.
- Раціональне розміщення технологічного устаткування.

Основні джерела теплоти бажано розміщувати так, щоб теплові потоки від них не перехрещувались на робочих місцях.

В приміщенні хімічної лабораторії для підтримання чистоти повітря передбачені проточна та витяжна системи вентиляції. Це дозволяє видаляти перегріте повітря із всього об'єму приміщення. Чисте повітря, потрапляє через квартирки. Також в лабораторії встановлена витяжна шафа для роботи з шкідливими речовинами.

У вентиляційній системі рух повітря проходить по схемі: зверху-вниз, повітряний баланс негативний. Швидкість руху повітря 0,2 м/с.

Для нормалізації повітря робочої зони передбачено спеціальні заходи, засоби, прилади та методи, в тому числі:

- всі операції зі шкідливими речовинами проводяться при увімкненій системі загальної та локальної вентиляції;
- згідно методики виконання дипломної роботи передбачено вентилювати стерильним повітрям приміщення та обладнання, на протязі, не менш ніж 30 хвилин.

Температуру повітря в лабораторії вимірюють за допомогою ртутного термометра, а відносну вологість визначають стаціонарним психометром.

5.5. Вибір засобів пожежної сигналізації

Первинні засоби пожежегасіння призначені для ліквідації невеликих осередків пожеж, а також для гасіння пожеж у початковій стадії їхнього розвитку силами персоналу об'єкта до прибуття підрозділів пожежної охорони.

До первинних засобів пожежегасіння відносяться: вогнегасники,

пожежний інвентар (бочки з водою, пожежні відра, ящики з піском, совкові лопати, протипожежні покривала) та пожежний інструмент (гаки, ломи, сокири тощо).

Необхідна кількість вогнегасників та їх тип визначаються залежно від їх вогнегасної спроможності, площі та категорії приміщень за вибухопожежною та пожежною небезпекою, а також класу пожежі, горючих речовин та матеріалів у приміщенні або на об'єкті.

Лабораторія, у якій проводилися випробування дипломної роботи, має площу 49,9 м². Оскільки у лабораторії використовувались горючі матеріали - тому приміщення відноситься до категорії «В» за вибухопожежною та пожежною небезпекою. Розмір осередку можливої пожежі – незначний.

Оскільки розмір осередку можливої пожежі очікується незначний, приймаємо рішення про оснащення приміщення переносними вогнегасниками.

Таблиця 11.

Вибір вогнегасників для оснащення виробничого приміщення

1.	Види вогнегасників	Переносний вуглекислотний		Порошковий
2.	Типи вогнегасників	ВВК-3,5	ВВК-5	ВП-5
3.	Їх кількість для площі 49,9 м ²	8	8	3
4.	Загальна кількість вогнегасників для нашого приміщення площею 50 м ²	8	8	3
5.	Коефіцієнт ефективності вогнегасника для пожежі класу В	3	3	8
6.	Сумарний коефіцієнт ефективності для всіх вогнегасників	8*3=24	8*3=24	3*8=24
7.	Прийнятий тип вогнегасників			+

Враховуючи зручність експлуатації вогнегасників, та облаштування місць їх розташування, приблизно рівноцінними є ВВК-3,5 та ВВК-5 як по кількості так і по сумарному коефіцієнту ефективності вогнегасників, і їх необхідна кількість – 8 шт – є дещо забагато для такої площі приміщення, а

необхідна кількість ВП-5 - 3 шт. Отже, остаточно вибираємо з усіх можливих варіантів оснащення лабораторії вогнегасниками типу ВП-5 в кількості 3 шт.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ V

Для оснащення лабораторії, яка за вибухопожежною та пожежною небезпекою належить до категорії В, клас можливої пожежі В, вибрано до установки 3 порошкових вогнегасників типу ВП-5.

Були розглянуті фактори впливу на організм людини, а саме, шкідливий вплив шуму, освітлення, ураження електричним струмом. Розглянута пожежна безпека та план евакуації у разі виникнення пожежі, а також розрахована необхідна кількість вогнегасників у приміщенні з заданим класом небезпеки, площею, та класом пожежі. З урахуванням усіх даних, можна зробити висновок, що для комфортної та безпечної роботи у лабораторії необхідно встановити вогнегасники ВП-5 у кількості 3 шт. Також необхідно врахувати застереження, що порошкові вогнегасники слід застосовувати після евакуації людей з приміщення.

ВИСНОВКИ

1. В роботі були розглянуті особливості створення полімерного біодеградального композиту на основі ПЛА та ПЕВТ з вводом в композит дивенілстирольного термоеластопласту.

2. Методами диференціальної скануючої калориметрії (ДСК), термомеханічного (ТМА) і динамічного механічного аналізів (ДМА) досліджували композит на основі ПЛА і ПЕВТ з метою визначення їх сумісності.

3. Методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) доведено, що за температури 25 °С ПЛА практично не сумісний з ПЕВТ.

4. Методом ТМА і ДМА показано, що поєднання ПЛА з ПЕВТ призводить до деякого зменшення модуля пружності композиту при 25°С, структура полімеру стає більш рухливою: збільшується його деформація під навантаженням і знижується температура плавлення.

5. Досліджували фізико-механічних характеристики (міцність при розтягуванні, відносне подовження при розриві, міцність при вигині, ударна в'язкість) композиту ПЛА і ПЕВТ в інтервалі концентрацій ПЕВТ від 10 до 30 мас. % методами... Порівняльний аналіз отриманих результатів показує, що при збільшенні вмісту поліетилену в досліджуваному діапазоні концентрацій фізико-механічні характеристики композиційного матеріалу знижуються. Значно зменшуються такі показники: міцність при розтягуванні, відносне подовження при розтягуванні та ударна в'язкість.

6. Показано, що зі збільшенням вмісту ПЕВТ у складі композиту спостерігається зниження ступеня кристалічності ПЛА.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов : учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Однолько. – Тамбов, 2010. – 100 экз. – 100 с
2. [Кацевман М.Л.](#) Рынок термопластичных полимерных материалов РФ. Анализ тенденции и прогнозы. / Четвертый Российский конгресс переработчиков пластмасс. Москва.2010 г.
3. Е. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. І. Глоба
4. <https://cosmetic-industry.com/biorazlagaemye-polimery.html>
5. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОЗДАНИЯ БИОРАЗРУШАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ А. Ю. Летуновская, М. Е. Ладинин., Ярославский государственный технический университет.
6. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов : учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Однолько. – Тамбов, 2010. – 100 экз. – 100 с.
7. Агзамов Р.З. Оценка деградации крахмалсодержащих полиэтиленовых композиций в процессе ферментативного гидролиза / Р.З. Агзамов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №8. – С. 70-76.
8. Алешин А.А., Панов Ю.Т., Кудрявцева З.А. // Современные наукоемкие технологии. – 2007. – № 6. – С. 44.
9. Особенности структуры и биodeградация композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и растительных наполнителей. Пантюхов, Петр Васильевич. Москва.06 .128с
10. Кабанов В.А. Энциклопедия полимеров. Т.2. – М:«Советская энциклопедия», 1974. – 1018 с.
11. Ганиев М.М. Повышение эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов ультразвуковой обработкой /М.М. Ганиев/ Казань: КГТУ, 2007, 81с.

12. Барамбойм Н.К. Механохимия полимеров/ Н.К. Барамбойм - М.: Химия, 1978. - 364 с.
13. Джеффри Мур. Воздействие ультразвукового облучения на растворы полимеров. – Урбана –Шампейн, 2009.- 85с.
14. Грасси Н.Н. Химия процессов деструкции полимеров. М. : Химия, 1959.-252с
15. 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.
16. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие; в 2 т . Т. 1 / А.Е.Кузнецов – 2-е изд.-м:БИНОМ. 2012.-629с.
17. Власов, С. В. Биоразлагаемые полимерные материалы / С. В. Власов, В. В. Ольхов // Полимерные материалы. – 2006. – № 7. – С. 23–26.
18. Способность оценки биостойкости полимерных материалов к действию микроскопических грибов.// Автор свидет. № 1331268, выдано 1987
19. Суворова А.И., Тюкова И.С. Вторичная переработка полимеров и создание экологически чистых полимерных материалов [Электронный ресурс]; Урал. гос. ун-т им. А.М. Горького, ИОНЦ «Экология и природопользование» [и др.]. – Электрон. дан. (7,28 Мб). – Екатеринбург, 2008.
20. Горение, деструкция и стабилизация полимеров: учеб. пособие / Г.Е. Заикова;
под ред. Г.Е. Заиковой. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 422 с.
21. Ротмистров М.Н., Гвоздяк П.И., Ставская С.С. Микробиологическая деструкция синтетических органических веществ. – Киев: Наукова думка, 1975. – 222 с.

22. 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.
23. L. Averous, E. Pollet. Biodegradable Polymers. Environmental Silicate Nano-Biocomposites, Green Energy and Technology, 2012. – 27 p.
24. Федорова О. Ю. Переработка бывших в употреблении изделий из полилактида // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: ТПУ, 2016.
25. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Под ред. Лонг Ю. Пер. с англ. Спб.: Научные основы и технологии, 2013. 464 с.
26. Берштейн В.А., Егоров В. М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л. : Химия, 1990. 256 с.
27. К.В. Краснов, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.
28. Тагер А.А. Причины термодинамической совместимости полимеров и пути создания совместимых полимерных композиций // Композиционные полимерные материалы. – 1987. – № 33. – С. 3–9.
29. Липатов Ю.С. Физика – химия многокомпонентных полимерных систем. – К.: Наукова думка. – 1986. – Т.1 – 375 с.
30. Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола, С. Ньмена. – М.: Мир, 1981. – Т.1.– 485 с
31. Берлин Ал. Ал. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия. – 1990. – 240 с.
32. Глубиш П.А., Ирклей В.М., Клейнер Ю.Я., Резанова Н.М., Цебренько М.В., Кернер С.М., Омельченко В.Д., Турчаненко Ю.Т

Високотехнологічні, конкурентоспроможні екологічно орієнтовані волокнисті матеріали та вироби з них .– К.: Арістей, 2007. 263 с.

33. Полимерные смеси. Т. 1: Систематика / под ред. Д.Р. Пола, К.Б. Баклелла. Пер. с англ. В.Н. Кулезнева. СПб: Научные основы и технологии. 618 (2009).