

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.64

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_3_40

Ю. Д. Сидоров, Н. И. Ли

ПЛЁНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ. ОБЗОР

Ключевые слова: водорастворимые полимеры, растворимость, плёнообразующая композиция, поливиниловый спирт, сополимер винилового спирта и винилацетата, полиоксиэтилен, полиакриламид, целлюлоза, крахмал.

Возможность изготовления полимерных плёнок из водорастворимых и биоразлагаемых полимеров, применяемых, главным образом, в производстве упаковочных материалов для пищевой, химической, строительной промышленности, в сельскохозяйственной отрасли, а также в качестве укрытий для временной защиты изделий или поверхностей, относится в настоящее время к одной из самых актуальных проблем. Это связано с ежегодно увеличивающейся антропогенной нагрузкой на природу из-за возрастающего количества использованных упаковочных материалов. Рассмотрено взаимодействие полимеров с водой и водными растворами, а также факторы, влияющие на растворимость полимеров. Из большого количества известных водорастворимых полимеров только часть позволяет получить плёнки с комплексом требуемых физико-механических и эксплуатационных свойств. К плёнообразующим полимерам, имеющим практическое значение, можно отнести, например, поливиниловый спирт и его сополимеры, полиоксиэтилен, многие производные целлюлозы, белки, полиэфиры. Рассмотрены возможные способы изготовления плёнок, как из расплава, так и из раствора. В зависимости от способа получения и назначения плёнок они могут быть не только растворимыми в воде (горячей или холодной), но и нерастворимыми в воде с разной степенью набухания, как в воде, так и в других растворителях. Широкое применение водорастворимых плёночных материалов имеет большое будущее в связи с тем, что эти материалы способствуют сохранению окружающей среды и не ухудшают экологию. Они незаменимы в тех случаях, когда требуется точное дозирование упаковываемых веществ, особенно едких и токсичных, для исключения их контакта с человеком.

Yu. D. Sidorov, N. I. Lee

FILM MATERIALS BASED ON WATER-SOLUBLE POLYMERS (REVIEW)

Keywords: water-soluble polymers, solubility, film-forming composition, polyvinyl alcohol, vinyl alcohol and vinyl acetate copolymer, polyoxyethylene, polyacrylamide, cellulose, starch.

The possibility of producing polymer films from water-soluble and biodegradable polymers used mainly in the production of packaging materials for the food, chemical, construction industries, in the agricultural sector, as well as as shelters for temporary protection of products or surfaces, is currently one of the most pressing problems. This is due to the annually increasing anthropogenic load on nature due to the growing amount of used packaging materials. The interaction of polymers with water and aqueous solutions, as well as the factors affecting the solubility of polymers are considered. Of the large number of known water-soluble polymers, only a part allows obtaining films with a set of the required physical, mechanical and operational properties. Film-forming polymers of practical importance include, for example, polyvinyl alcohol and its copolymers, polyoxyethylene, many cellulose derivatives, proteins, polyesters. Possible methods for producing films, both from a melt and from a solution, are considered. Depending on the method of production and purpose of films, they can be not only soluble in water (hot or cold), but also insoluble in water with varying degrees of swelling, both in water and in other solvents. The widespread use of water-soluble film materials has a great future due to the fact that these materials help preserve the environment and do not worsen the ecology. They are indispensable in cases where precise dosing of packaged substances is required, especially caustic and toxic ones, to prevent their contact with humans.

Введение

В настоящее время трудно найти области человеческой деятельности, в которых не используются полимерные материалы. Полимерная продукция, наряду с множеством положительных достоинств, имеет огромный недостаток – происходит накопление полимерных отходов, загрязняющих окружающую среду и создающих экологическую угрозу. Это связано с тем, что подавляющее большинство полимерных материалов и отходов не подвергаются разложению в естественной среде на протяжении десятиков и даже сотен лет.

Одним из основных направлений в области снижения антропогенной нагрузки на природу является производство водорастворимых и биоразлагаемых полимеров с образованием безвредных веществ по

окончании их использования, когда они претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды [1, 2, 34].

Способность некоторых полимерных материалов разрушаться в различных средах давно известна и используется в практической деятельности. Например, при обработке бумаги серной кислотой получают растительный пергамент [3].

Изготовление водорастворимых полимеров и изделий из них в последнее время является наиболее актуальным в связи с тем, что их производство не связано с использованием токсичных, огне- и взрывоопасных растворителей, что значительно сокращает загрязнение промышленных сточных вод, а их применение не приводит к загрязнению окружающей среды [5].

Водорастворимые синтетические полимеры и олигомеры могут сохранять растворимость в воде после изготовления и использования изделий либо терять её в процессе производства.

Важное значение имеют водорастворимые плёнки, применяемые, главным образом, в качестве упаковочных материалов для пищевой, химической, строительной промышленности, а также в сельском хозяйстве. Используются они также в качестве укрытий для временной защиты изделий или поверхностей.

Поливиниловый спирт, двойные и тройные сополимеры винилового спирта, акриловой и метакриловой кислот, акриламида, винилпирролидона и ряд других используются для производства водорастворимых плёнок [4, 5].

Водорастворимые полимеры применяются в различных отраслях промышленности как при изготовлении плёночных материалов и волокон, так и при обработке бумаги, тканей, производстве клеев, лакокрасочных и других материалов [6].

Взаимодействие полимеров с водой и водными растворами

Неполярные полимеры инертны по отношению к полярным жидкостям, в отличие от полярных, которые инертны к неполярным жидкостям. Так, например, полиэтилен и полипропилен практически индифферентны к воде, а целлюлоза и поливиниловый спирт (ПВС) – к неполярным углеводородам. Однако большинство полимеров, имеющих в своей структуре полярные и неполярные группы, могут взаимодействовать со многими низкомолекулярными жидкостями.

При взаимодействии полимеров с жидкостями происходит набухание, которое может сопровождаться последующим частичным или полным растворением [4].

Растворение полимера всегда происходит после его набухания в связи с тем, что скорость диффузии растворителя в полимер значительно (в сотни раз) больше, чем полимера в растворитель.

В результате значительного ослабления межмолекулярного взаимодействия, обусловленного набуханием, молекулы полимера начинают диффундировать в растворитель, образуя слой более разбавленного раствора.

Набухание и растворение полимеров определяется их химическим составом и структурой, наличием функциональных групп и их распределением вдоль полимерных цепей, гибкостью и длиной полимерных цепей, разветвлённостью молекул, наличием сшивок, надмолекулярной структурой, ориентацией и рядом других характеристик.

Взаимодействие полимера с низкомолекулярной жидкостью зависит, прежде всего, от наличия функциональных групп, способных сольватироваться молекулами растворителя.

Взаимодействие полимеров с водой, которая относится к весьма полярным растворителям, определяется наличием в них функциональных групп, способных к гидратации [6, 7]. Только полимеры, содержащие достаточное число полярных групп, могут

набухать и при определённых условиях растворяться в воде.

Полярные функциональные группы, в число которых входят гидроксильные, карбоксильные, amino-, пептидные и ряд других, хорошо сольватируются полярными растворителями, в число которых входит вода. С практической точки зрения взаимодействие полимеров с водой представляет наибольшую актуальность.

Большинство полимеров имеют неоднородный химический состав и распределение функциональных групп вдоль полимерной цепи, обусловленный условиями их получения. Нарушение регулярности строения полимера повышает его растворимость. Изменение растворимости полимера наблюдается также при нарушении структуры основной цепи или боковых функциональных групп.

Растворимость полимеров в полярных растворителях возрастает также в случае замены менее полярных групп на более полярные.

По сравнению с аморфно-кристаллическими аморфные полимеры, как правило, лучше и быстрее набухают и растворяются. Это объясняется тем, что в аморфно-кристаллических полимерах межмолекулярное взаимодействие в кристаллических участках настолько велико, что они практически не участвуют в процессах набухания, в результате чего многие аморфно-кристаллические полимеры не растворяются при комнатной температуре.

Большое влияние на процессы набухания и растворения полимеров оказывает наличие поперечных химических сшивок. Даже небольшое количество сшивок (1 – 2 на полимерную цепь) резко снижает растворимость, мало влияя при этом на процесс набухания. Увеличение количества сшивок уменьшает набухание, приводя практически к нерастворимости полимера.

Водные растворы лиофильных солей, минеральных кислот, а также едких щелочей могут применяться, если растворяющей способности воды недостаточно.

Водорастворимые полимеры и плёнки на их основе

Большое количество полимеров растворяется в воде и водных растворах. Однако только часть из них позволяет получить плёнки с комплексом требуемых свойств.

К плёнообразующим полимерам, имеющим практическое значение, можно отнести, например, поливиниловый спирт и его сополимеры, многие производные целлюлозы, белки, полиэфиры [4].

Поливиниловый спирт (ПВС) относится к одним из самых распространённых водорастворимых полимеров. Он растворяется при нагревании только в сильнополярных растворителях, таких как вода, водные растворы роданидов, диметилсульфоксиде, формамиде, диэтилентриамине, этаноламинах и их водных растворах. Это обусловлено большой полярностью и значительной энергией взаимодействия гидроксильных групп в молекулах. Растворение ПВС также возможно в диэтилентриамине и диэтилентетраамине при комнатной температуре.

Остаточные неомыленные группы, гликолевые группы и другие нарушения в структуре молекул поливинилового спирта способствуют поглощению большего количества воды, т.е. увеличению набухания вследствие создания менее упорядоченной упаковки цепей ПВС (таблица 1) [4].

Таблица 1 – Влияние содержания ацетатных групп на набухание ПВС

Table 1 – Effect of acetate groups content on PVA swelling

ПВС	Содержание ацетатных групп, %	Степень набухания после термообработки при различных температурах, %		
		40 °C	80 °C	160 °C
Обычный	1,26	3,52	2,52	0,83
Дважды омыленный	0	2,68	2,03	0,86

Повышение степени конверсии винилацетата при повышении температуры полимеризации способствует увеличению набухания ПВС из-за роста полидисперсности и разветвлённости молекул.

Набухание ПВС и полученных из него образцов плёнок в значительной степени определяется условиями его получения и последующей обработки.

Равномерность распределения ацетатных групп вдоль цепи оказывает влияние на растворимость ПВС в воде. Растворимость ПВС при блочном распределении гидроксильных и ацетатных групп значительно меньше, чем в случае нерегулярного распределения ацетатных групп [8, 9].

ПВС характеризуется верхней и нижней критической температурой смешения с водой, которая так же, как и степень набухания при более низких температурах зависит от строения ПВС.

К числу водорастворимых полимеров относится и *полиоксиэтилен*, получаемый путём полимеризации окиси этилена. Полиоксиэтилен полностью растворим в воде и некоторых других полярных растворителях (уксусной кислоте, метаноле, этаноле, хлоруглеводородах, диоксане, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, этиленкарбонате и др.), но не растворяется, даже при нагревании, в глицерине, этилен- и диэтиленгликоле.

Введение небольшого количества метилового спирта способствует растворению полиоксиэтилена в растворителе, не растворяющем его в обычных условиях [6, 10]. Присутствие следов воды повышает растворимость полиоксиэтилена в органических растворителях, что объясняется его уникальным свойством смешиваться с водой при комнатной температуре в любых соотношениях. При умеренных концентрациях водных растворов высокомолекулярного полиоксиэтилена образуются упругие обратимые гели.

Растворение полиоксиэтилена в воде сопровождается образованием водородных связей между эфирным кислородом звена окиси этилена и водородными молекулами воды, что приводит к ещё большему упорядочению структуры воды. Это подтверждается отрицательными значениями энтропии разбавления, что, вероятно, обусловлено тем, что имеет место высокая степень взаимодействия полимер – растворитель и

ориентация молекул растворителя по отношению к полимерной цепи [11].

Добавление солей к водным растворам полиоксиэтилена приводит к уменьшению вязкости растворов, что объясняется уменьшением размеров молекулярных клубков.

Изменение вязкости растворов полиоксиэтилена происходит при деструкции макромолекул под действием различных факторов: кислорода воздуха, температуры, УФ- и γ -облучением, химических реагентов, сдвиговых и растягивающих напряжений.

Водные растворы полиоксиэтилена характеризуются низкой критической температурой смешения.

Полиоксиэтилен является термопластичным полимером, температура его плавления находится в интервале 60 – 67 °C и при температуре 150 °C образуется вязкий расплав без заметной деструкции [4].

Полиоксиэтилены условно можно разделить на две группы, различающиеся по свойствам и применению [5]:

- 1) низкомолекулярные продукты (полиэтиленгликоли с молекулярной массой от $2 \cdot 10^2$ до $4 \cdot 10^4$);
- 2) полиоксиэтилены с молекулярной массой от $4 \cdot 10^4$ до 10^7 .

Полиэтиленгликоли первой группы с молекулярной массой до 1000 при 20 °C представляют собой жидкие вещества, полностью растворимые в воде; полиэтиленгликоли с молекулярной массой более 1000, характеризующиеся плотностью до 1200 кг/м³, находятся в воскообразном состоянии. Воскообразные хрупкие низшие гомологи в довольно узком интервале молекулярных масс превращаются в эластичные, растягивающиеся смолоподобные продукты, способные к холодному течению.

Высокомолекулярные полимеры окиси этилена (полиокс) с молекулярной массой от нескольких тысяч до пяти миллионов выпускаются под различными марками, различающимися по молекулярной массе.

Высокомолекулярный полиоксиэтилен обладает уникальной растворимостью в воде и термопластичностью, благодаря чему его можно перерабатывать традиционными методами при температурах 90 – 130 °C: каландрированием, экструзией, формованием.

Несмотря на относительно большие молекулярные массы полиоксиэтилены характеризуются высокой степенью кристалличности, доходящей до 95 %.

Температура плавления и плотность полиоксиэтилена в значительной степени зависят от содержания кристаллической фазы в полимере и его молекулярной массы. Способность сорбировать влагу из воздуха зависит от степени кристалличности полиоксиэтилена, однако он весьма устойчив к воздействию атмосферной влаги при полном растворении в воде. По сравнению с водонерастворимыми гидрофобными полимерами он сорбирует влаги значительно меньше. Так, например, полиоксиэтилен с молекулярной массой 10^5 при относительной влажности до 80 % сорбирует менее 5 % влаги.

К одним из широко распространённых водорастворимых полимеров, получивших в последнее время широкое применение, относится *полиакрила-*

мид (ПАА), его производные и сополимеры акриламида. Он находит широкое применение в различных отраслях промышленности: нефтедобывающей, текстильной, сахарной, горнорудной, угольной, бумажной, медицинской, в дорожном строительстве. В сельском хозяйстве ПАА используется в качестве гранулированных гидрогелей.

Плётки на основе частично гидролизованного или метилольного ПАА имеют высокую гидрофильность, достаточно высокую прочность и эластичность. Следует отметить, что их влагоотдача и паропроницаемость зависят от конверсии амидных групп [5].

Повышение эксплуатационных характеристик плёнок на основе ПАА достигается введением различных добавок. Например, введение в состав плёночных материалов на основе ПАА пластификаторов (глицерина, сорбита, ортофосфорной кислоты и дисперсии поливинилацетата) позволяют увеличивать прочность плёночных материалов на изгиб и разрыв [12]. Введение же в состав плёночной композиции на основе ПАА и желатины сшивающих агентов позволяет повысить температуру плавления слоёв, изготовленных из данной композиции [13].

ПАА может быть использован также для гранулирования минеральных удобрений и нанесения на поверхность гранул инсектицидов, гербицидов или фунгицидов. Вымывание удобрений и нанесённых на поверхность веществ можно регулировать в широких пределах

В медицине ПАА используются для изготовления тампонов, салфеток, плёнок, контактных офтальмологических линз, микрокапсулирования водорастворимых фармацевтических препаратов с целью пролонгации их действия и т.п.

В производстве водорастворимых плёнок для промышленной упаковки, изготовления пакетов, мешков и различной тары используется и крахмал. Плёночные материалы, содержащие в своём составе крахмал, в природной среде быстро разрушаются. Однако плёнки на основе крахмала обладают высокой гигроскопичностью, которая ограничивает упаковку жидкостей и продуктов с высокой влажностью.

Влияние сшивающих веществ на внутри- и межмолекулярные связи плёночных материалов на основе крахмала и желатина показано в работе [14].

Плётки на основе крахмала обладают высокой проницаемостью для пара, что ограничивает их применение. Однако при этом барьерные свойства по отношению к кислороду и углекислому газу достаточно высоки.

Поливинилацетат в составе плёночных материалов на основе крахмалсодержащих композиций способствует снижению паропроницаемости, как показано в работе [15].

Среди других натуральных материалов в составе биоразлагаемых и водорастворимых полимеров могут использоваться как полисахариды (хитин, целлюлоза), так и белки (коллаген, желатин, казеин, цинин) [4, 16].

Водорастворимые термопластические материалы на основе желатина широко применяются в фармацевтической, парфюмерной и пищевой упаковке.

Целлюлоза относится к важнейшим природным высокомолекулярным соединениям, и на её основе изготавливается большое число материалов различного назначения

Целлюлоза и её производные способны набухать, но не растворяться в воде за исключением низкомолекулярных продуктов деструкции [5, 17, 18]. Температура стеклования целлюлозы снижается до 20 °С и ниже в присутствии воды и других полярных растворителей [18].

Целлюлоза набухает в растворах щелочей с образованием щелочной целлюлозы, низкомолекулярные фракции которой со степенями полимеризации не выше 100 – 250 способны частично растворяться.

Растворимость целлюлозы повышается при добавлении к щелочи различных добавок, например, мочевины, тиомочевины, цинката натрия и др.

Способствуют набуханию и растворению с сопровождающейся деструкцией также концентрированная серная кислота, растворы хлорида цинка и ряда других лиофильных солей.

Большинство простых, сложных и смешанных эфиров целлюлозы растворяются в воде и щелочах.

Растворимость эфиров целлюлозы в различных растворителях зависит от степени замещения [17–18]. В таблице 2 показана растворимость этилцеллюлозы с различными степенями замещения.

Таблица 2 – Зависимость растворения этилцеллюлозы от степени замещения

Table 2 – Dependence of ethyl cellulose dissolution on the degree of substitution

Степень замещения, γ	Растворимость
30-100	Растворяется в 4-8 % растворах NaOH
100-150	Растворяется в воде
160-180	Не растворяется в воде, набухает в полярных растворителях
200-240	Растворяется в спирте и малополярных растворителях
220-250	Максимально растворяется в различных органических растворителях
250-300	Не растворяется в спирте, растворяется в малополярных растворителях

Растворимость производных целлюлозы в значительной степени определяется распределением эфирных групп вдоль цепи, а также температуры: чем ниже температура растворения, тем при меньших значениях степени замещения происходит растворение [19].

В таблице 3 приведены основные виды плёнок, растворимых в водных средах [20-24].

Растворимые плётки должны удовлетворять следующим требованиям [4]:

1. Иметь полную растворимость в заданных условиях.
2. Незначительно поглощать влагу из воздуха.
3. Быть безвредными.

Таблица 3 – Основные виды плёнок, растворимых в водных средах**Table 3 – Main types of films soluble in aqueous media**

Плёнки и исходные полимеры	Метод получения	Условия растворения
ПВС с содержанием 5-20 % ацетатных групп и добавкой пластификаторов	Отлив из раствора или экструзия	В воде при 20-50 °С
ПВС с содержанием менее 1 % ацетатных групп	Отлив из раствора	В воде при температурах более 70 °С
Из смесей ПВС и КМЦ	То же	В воде при комнатной температуре
Из смесей ПВС и привитых сополимеров винилового спирта с оксиэтиленом (5-33 масс. %)	То же	То же
Из смесей ПВС с наполнителем – декстринами или крахмалом, желатиной, эфирами целлюлозы (5-40 масс. %)	То же	То же
Из ПВС, подвергнутого оксиэтилированию, цианэтилированию, сульфоацетилированию	Экструзия	То же
Из полиоксипропилена без или с добавкой пластификаторов (многоатомные спирты, ацетаты глицерина, алкилсульфонаты и их натриевые соли)	Экструзия, реже отлив из раствора	В воде при комнатной и повышенных температурах
Метил-, этилцеллюлоза и другие простые эфиры целлюлозы	Отлив из раствора или метод мокрого формования	В воде при комнатной температуре; в горячей воде выше 50 °С плохо растворимы
Оксиэтилцеллюлоза	Метод мокрого формования	В водных растворах щелочей и воде
Карбоксиметилцеллюлоза	То же	То же
Ацетилцеллюлоза низкой степени замещения	Отлив из раствора	В воде
Нитраты целлюлозы низкой степени замещения	То же	В воде и водных растворах щелочей
Желатина	То же	То же

4. Характеризоваться оптимальными физико-механическими свойствами, незначительно снижающимися во влажном воздухе.

5. Иметь высокую устойчивость к биологическим воздействиям, действию света.

6. Для некоторых видов плёнок, наоборот, легко разрушаться под действием биологических или атмосферных факторов (во избежание загрязнения природы остатками упаковки или при их использовании в некоторых видах упаковки пищевых продуктов и лекарств).

7. Иметь малую газопроницаемость, а также масло- и жиропроницаемость.

8. Быть устойчивыми к действию многих реагентов, малополярных растворителей и нефтепродуктов.

9. Иметь термопластичные свойства.

10. Обладать лёгкая склеиваемостью и свариваемостью.

11. Иметь способность к нанесению печатной краски.

12. Быть прозрачными.

Также могут предъявляться дополнительные требования, в соответствии со спецификой их производства и применения.

В таблице 4 приведены физико-механические свойства растворимых плёнок [4].

Таблица 4 – Физико-механические свойства растворимых плёнок**Table 4 – Physical and mechanical properties of soluble films**

Плёнки	Прочность при растяжении, МН/мм ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Сопротивление раздиранию, Н/м	Влаго-поглощение, % при относительной влажности воздуха	
				65 %	80 %
Поливинил-спиртовые	25-70	100-340	Более 0,9	10-12	13-16
Полиокси-этиленовые	24-170	75-1200	0,12-0,90	-	-
Метилцеллюлозные	60-120	10-50	-	17-21	-
Оксиэтилцеллюлозные	27-94	6-40	-	-	29-30
Карбоксиметилцеллюлозные	50-95	5-42	-	21-23	-
Из низкозамещённых ацетатов целлюлозы	70-180	11-35	-	-	-
Из низкозамещённых сульфатов целлюлозы	75-125	10-22	-	-	-

Плёнки из поливинилового спирта и сополимеров винилового спирта

Поливиниловый спирт (ПВС) и его сополимеры, используемые для изготовления водорастворимых плёнок, относятся к наиболее распространённым полимерам. Это обусловлено доступностью, невысокой стоимостью, с возможностью получения плёнок с широким диапазоном эксплуатационных свойств [4, 5].

Плёночные материалы на основе ПВС с содержанием ацетатных групп от 10 до 20 % могут использоваться в качестве упаковочного материала для широкого круга товаров. Они характеризуются хорошей растворимостью в воде, прозрачностью, достаточной гибкостью, устойчивостью к большинству органических растворителей, безвредностью, а также, что немаловажно, простотой переработки.

Растворимость плёночных материалов на основе ПВС можно регулировать выбором сшивающих агентов и их концентрацией в составе плёнообразующего раствора перед формированием плёнки [25].

Нерастворимые в воде ПВС плёнки (виниловые плёнки), получают из полностью омыленного поливинилацетата (степень омыления более 90 %). При этом используют свойство ПВС кристаллизоваться при термообработке и становиться нерастворимыми в воде. Если полученную плёнку выдержать при 150°С и провести специальную обработку её поверхности, плёнка становится водостойкой [22].

Водорастворимые плёнки из ПВС применяют для упаковки растворимых в воде моющих и отбеливающих средств, красителей, используемых прямо в упаковке. Нашли применение эти плёнки и для санитарно-гигиенических целей, когда мешки из таких плёнок, растворяющиеся при температуре 60 – 70 °С, применяют для дезинфекции салфеток, белья, скалтертей и других гигиенических материалов.

ПВС плёнки обладают хорошей растворимостью даже в холодной воде. Механическая прочность и скорость растворения в воде зависят от молекулярной массы, и содержания остаточных ацетатных групп. Ниже в таблице 5 приведена зависимость скорости полного растворения плёнок из ПВС от температуры.

Таблица 5 – Зависимость скорости растворения плёнок из ПВС от температуры

Table 5 – Temperature dependence of dissolution rate of PVA films

Температура воды, °С	Продолжительность растворения, мин.
5	22
10	16
20	10
30	10
50	7

Водорастворимые ПВС плёнки можно получить из не полностью омыленного поливинилацетата. В этом случае ПВС при нагревании плохо кристаллизуется и растворим в воде.

В качестве сырья для водорастворимых плёнок из ПВС, кроме частично омыленного поливинилацетата, используют и другие полимерные соединения, например, сополимеры денатурированного ПВС, содержащего алкильные спиртовые группы (изопропиловые), а также остатки фумаровой и малеиновой кислот. Также возможно и применение некристаллического ПВС, частично содержащего оксиэтильные группы, образовавшиеся в результате реакции с окисью этилена.

Плёнки из ПВС получают при смешении его с пластификатором и другими добавками в количестве до 20 % с последующим растворением в воде. Из полученного раствора отливают плёнку. В качестве пластификаторов применяют сорбит, мочевины, глицерин, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, бутиленгликоль и др. Вид и количество пластификатора определяют свойства плёнок.

Изготовление полимерных плёнок осуществляют различными способами [5]:

1. Экструзией расплава полимера.
2. Нанесением расплава полимера на специальную вращающуюся оправку с последующим разравниванием и удалением избытка.
3. Отливом из раствора композиции полимера на бесконечную металлическую ленту или вращающийся барабан.

Экструзионным способом полимерную плёнку формируют из расплава смеси полимера с пластификатором. В зависимости от типа формирующей головки способ экструзии из расплава подразделяется на два вида:

- 1) через плоскую щель;
- 2) через кольцевой зазор.

ПВС в виде порошка или гранул с индексом расплава не менее 10 г/10 мин. экструдирован при 150 – 190°С в виде плёнки толщиной 0,02 – 0,20 мм.

При экструзии расплава полимера в качестве летучего пластификатора применяют воду. В качестве нелетучих пластификаторов, остающихся в готовой плёнке, применяют, например, гликоли, глицерин [26, 27].

Снижения температуры растворения получаемой плёнки на основе ПВС достигают введением в плёнообразующий раствор перед отливом или экструзией таких нелетучих пластификаторов как алкилфосфат, 1,3-пропандиол, диалкилсульфаты янтарной кислоты, эфиры многоатомных спиртов) [28, 29, 30].

При выборе метода переработки полимера в плёнку учитывают его химические и физические свойства, требования к плёнке, экономичность технологических процессов изготовления плёнки. Как правило, для каждого полимера выбирают какой-либо один метод получения плёнки, но в некоторых случаях возможно применения и нескольких способов.

В зависимости от способа получения и назначения плёнок они могут быть не только растворимыми в воде (горячей или холодной), но и нерастворимыми в воде с разной степенью набухания как в воде, так и в других растворителях. Плёнки могут иметь различную паро- и газопроницаемость, прозрачность и механическую прочность, толщину.

Для сравнения в таблице 6 представлены физико-механические свойства плёнок из ПВС в сравнении с плёнками из других полимеров [5].

Таблица 6 – Физико-механические свойства полимерных плёнок

Table 6 – Physical and mechanical properties of polymer films

Физико-механические свойства	ПВС	Полистирол	Поливинилхлорид
Прочность при растяжении, МН/мм ²	30-80	55-85	45-70
Относительное удлинение при разрыве, %	130-250	3-40	15-25
Соппротивление раздиру, Н/м	0,25-0,30	0,005	0,01-0,07
Равновесная влажность, % (масс.)	10-11	<0,1	<0,1
Полупериод стекания зарядов при зарядке статическим электричеством, с	<0,1	>20	>20

С целью получения плёнок со специальными свойствами в состав плёнообразующей композиции на основе ПВС дополнительно могут быть введены другие водорастворимые полимеры и различные добавки (декстрин, желатина, хитозан, карбоксиметилцеллюлоза, полиэтиленоксид и ряд других).

Для повышения огне- и теплостойкости в состав плёнообразующей композиции включают водные растворы борат метилфосфита и хитозана [28, 29, 30], борат метилфосфита и пластификатора, где в качестве пластификатора используют глицерин, этиленгликоль или диэтиленгликоль [31].

Композиции для гидрофобных огне- и водостойких плёнок на основе ПВС могут содержать, кроме водного раствора ПВС, формальдегид и кислый катализатор отверждения – фосфорную кислоту, дисперсию твёрдых частиц аминопласта на основе продуктов конденсации формальдегида с мочевиной в виде мелких частиц карбамидоформальдегидного полимера [32].

Для придания иммуномодулирующих и мембранотропных свойств глазной лекарственной плёнке на основе ПВС в её состав вводят арабиногалактан [33], для увеличения пропускания в видимом диапазоне спектра и увеличения поверхностной механической прочности изготавливают плёнки на основе йодированного ПВС [34, 35].

На основе цианэтиловых эфиров ПВС изготавливают плёночные материалы с высокими значениями диэлектрической проницаемости с оптической прозрачностью [36].

Получение фотохромного материала осуществляют на основе ПВС и фосфорно-вольфрамовой кислоты [37].

Для получения ПВС плёнки для иммобилизации микроорганизмов в биосенсорных анализаторах в состав композиции вводят N-винилпирролидон [38].

Для создания паро- и дымопроницаемой оболочки для пищевых продуктов используют композицию из модифицированного ПВС и полиамида [39, 40].

Низкий коэффициент трения и, как следствие, сниженную склонность прилипания к поверхности имеют пакеты, изготовленные из водорастворимой плёнки на основе ПВС, содержащей пластификатор и гидроксипропил-модифицированный крахмал, имеющий содержание амилозы в пределах от 65 % до 95 % [41].

Плёночные материалы медицинского назначения изготавливают на основе ПВС глубокой степени омыления и ПВС неполной степени омыления и наполнителя, где в качестве наполнителя используют нанотела, выбранные из фуллеренов и нанотрубок, где техническим результатом является возможность совмещения двух видов ПВС с получением смесевых композиций [42].

Поляризационная плёнка, состоящая из ориентированных молекул блок-сополимера ПВС и поливинилена, полученного кислотно-катализируемой термической деструкцией ориентированных молекул ПВС, дополнительно содержащая фосфорно-вольфрамовую кислоту, позволяет получать одинаковые оптические свойства по всей площади, а также повышение устойчивости к влаге и теплу [43].

Также на основе ПВС разработаны плёночные поляризаторы для жидкокристаллических устройств (мониторы, мобильные телефоны, дисплеи и т.д.) [44].

Введение в состав плёнок на основе ПВС наночастиц серебра позволяет получить антимикробные водорастворимые плёночные материалы [45].

Плёнка из водорастворимой смолы на основе ПВС, представляющая собой сополимер винилового спирта и винилацетата с вязкостью в диапазоне от приблизительно 13,5 сП до приблизительно 20 сП и степенью гидролиза в диапазоне от приблизительно 84 % до приблизительно 92 % характеризуется повышенной растворимостью в холодной воде, улучшенными характеристиками при обработке во влажных условиях и при термоформировании [46].

Водорастворимые плёнки находят широкое применение при упаковке товаров бытовой химии, например в виде пакетов и капсул, содержащих моющее средство для стирки или мытья посуды. Преимуществом является точное дозирование вещества изготовителем, изоляция его при контакте с руками потребителя, растворение упаковочного пакета при попадании в водную среду.

Для изготовления водорастворимой упаковки наиболее подходят полимеры на основе ПВС или его сополимеров, в отличие, например, от плёнок на основе крахмала и/или целлюлозы, имеющих низкие физико-механические свойства. Кроме того, последние нетехнологичны с точки зрения производства, так как для достижения хорошей растворимости в холодной воде они должны быть достаточно тонкими.

Водорастворимая плёнка ПВА, изготовленная из сополимера винилового спирта и винилацетата, хорошо растворяется в холодной и горячей воде. Кроме того, плёнки ПВА разлагаются и без воды при попадании в среду микроорганизмов, например в почву. При контакте с водой полимерные молекулы разрушаются, что влечёт полный распад материала.

К преимуществам ПВА-плёнки относятся:

- быстрое и полное растворение в воде, что делает её идеальной для применений в тех областях, где желателен активный и полный распад материала;

- отсутствие токсичности, что является практичным решением для применений, где безопасность имеет большое значение (продукты гидролиза ПВА-плёнки не наносят вреда окружающей среде, т.к. являются экологически чистыми);

- универсальность, поскольку ПВА-плёнка может использоваться для самых разных целей, включая упаковку, защиту и декорирование;

- сравнительно высокие механические характеристики и прочность термосваривания, высокие газобарьерные свойства

Заключение

В настоящее время наблюдается расширение области применения и увеличение объёма производства водорастворимых полимерных плёночных материалов, особенно в упаковочных целях.

Использование этих материалов является одним из основных и эффективных путей снижения

нагрузки на природу так как они способны разлагаться в окружающей среде после использования в течение обозримого достаточно короткого времени на безопасные компоненты – углекислый газ и воду.

Исследования, проведённые в последние десятилетия, показывают, что современные водорастворимые плёночные материалы по своим физико-механическим свойствам приблизились к традиционным полимерным материалам, используемым в упаковочной промышленности, и единственным сдерживающим фактором их широкого применения является относительно высокая стоимость.

Наибольшее распространение получили плёночные материалы на основе поливинилового спирта и его производных. Это обусловлено их устойчивостью к действию многих реагентов, малополярных растворителей и нефтепродуктов, а также технологическими свойствами, обеспечивающими получение плёночных материалов как из раствора методом отлива, так и из расплава – методом экструзии.

Расширение круга применения водорастворимых плёночных материалов имеет большое будущее, так как эти материалы способствуют сохранению окружающей среды и незаменимы в тех случаях, когда необходимо точно дозировать упаковываемые вещества, особенно едкие и токсичные, и исключить их контакт с человеком.

Литература

1. М.С. Тесекеев, Л.М. Еремеева, *Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК*: НЦ НТИ, Алматы, 2009, 200 с.
2. О.А. Легонькова, Л.А. Сухарева, *Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых*. РадиоСофт, Москва, 2004, 272 с.
3. Л.И. Гарифуллина, Н.И. Ли, Р.М. Гарипов, А.К. Миннахметова, *Вестник Технологического университета*, **22**, 1, 47-53 (2019).
4. К.Е. Перепёлкин, М.Д. Перепёлкина, *Растворимые волокна и плёнки*, Химия, Ленинградское отделение, 1977. 104 с.
5. А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко, *Водорастворимые полимеры*. Химия, Ленинградское отделение, 1979. 144 с.
6. В.И. Кузьмичёв, Р.К. Абрамян, М.П., Чагин, *Водорастворимые плёнокообразователи и лакокрасочные материалы на их основе*. Химия, Москва, 1986. 152 с.
7. С.С. Воюцкий, *Коллоидная химия*. Изд. 2-е. Химия. Москва, 1975, 512 с.
8. С.С. Мнацаканов. Автореф. дисс.докт.хим. наук, НПО «Пластполимер», Ленинград, 1974. 36 с.
9. К.Е. Перепёлкин, *Карбоцепные синтетические волокна*. Химия, Москва, 1973, С. 165-364.
10. Water-Soluble Resins. Ed. R.L. Davidson, M. Sittling, N.Y. Reinhold, 1962, 209 p.
11. F.E. Bailey, R.W. Callard, J. Appl. Polym. Sci., 1959, 1, p.373.
12. Л.А. Зимагулова, Ю.Д. Сидоров, С.В. Василенко, М.А. Поливанов, *Вестник технологического университета*, **18**, 23, 67-70 (2015).
13. Н.И. Ли, Ю.Д. Сидоров, В.О. Маямсина, *Вестник технологического университета*, **18**, 6, 97-102 (2015).
14. И.В. Захаров, Ю.Д. Сидоров, А.В. Канарский, *Вестник технологического университета*, **19**, 16, 108-113 (2016).
15. И.В. Захаров, Ю.Д. Сидоров, М.А. Поливанов, С.В. Василенко, *Вестник технологического университета*, **18**, 21, 77-8- (2015).
16. [Н.И. Ли, Ю.Д. Сидоров, *Вестник технологического университета*, **18**, 15, 7-11- (2015).
17. З.А. Роговин, Н.Н. Шарыгина, *Химия целлюлозы и её спутников*, Госхимиздат, Москва, 1953, 680 с.
18. З.А. Роговин, *Химия целлюлозы*, Химия, Москва, 1972, 520 с.
19. Э.Л. Аким, Н.И. Наймарк, Б.В. Ташляев и др., *Высокомолекулярные соединения*, А13, 1, 2244–2250 (1971).
20. Амигуд В.В., Васильева Т.А., Фадеева А.В. *Пласт. массы*, 1969, №7, с. 45-46.
21. Амигуд В.В., Васильева Т.А., Кухтин А.В. и др. *Пласт. массы*, 1970, №6, с. 64-65.
22. Такахаси Г. *Плёнки из полимеров*. Л., «Химия», 1971, 152 с.
23. Князева Т.В., Александрова Т.А., Медведев П.А. и др. *Пласт. массы*, 1971, №11, с.8-9.
24. Гуль В.Е., Белецкая О.Н. *Плёночные полимерные материалы для упаковки пищевых продуктов*. М., «Пищевая промышленность», 1968, 280 с.
25. В.М. Гематдинова, Ю.Д. Сидоров, М.А. Поливанов, С.В. Василенко, *Вестник технологического университета*, **19**, 6, 96-102 (2016).].
26. Г. Коллаген, *Проблемы, методы исследования, результаты* /Пер. с нем.- М.; «Лёгкая индустрия», 1969, 328 с.
27. Перепёлкин Е.Е., Бородина О.О., Шемков Н.К. *Хим. волокна*, 1962, №4, с. 17-20.
28. Пат. России 2355707.
29. Пат. России 2355708.
30. Пат. России 2359976.
31. Пат. России 2362790.
32. Пат. России 2520489.
33. Пат. России 2404779.
34. Пат. России 2426157.
35. Пат. России 2498373.
36. Пат. России 2436805.
37. Пат. России 2461033.
38. Пат. России 2461625.
39. Пат. России 2469541.
40. Пат. России 2529727.
41. Пат. России 2776483.
42. Пат. России 2499012.
43. Пат. России 2520938.
44. Агабеков В.А., Потапов А.Л., Шахаб С.Н., Иванова Н.А. *Полимерные материалы и технологии*, **1**, 2, 6-35 (2015).
45. Пат. России 2542280.
46. Пат. России 2575930.

References

1. M.S. Teskeev, L.M. Eremeyeva, *Production of biopolymers as one of the ways to solve problems of ecology and agro-industrial complex* : NTI, Almaty, 2009, 200 p.
2. O.A. Legonkova, L.A. Sukhareva, *A Thousand and One Polymers from Biostable to Biodegradable*. RadioSoft, Moscow, 2004, 272 p.
3. L.I. Garifullina, N.I. Li, R.M. Garipov, A.K. Minnakhmetova, *Herald of Technological University*, **22**, 1, 47-53 (2019).
4. K.E. Perepolkin, M.D. Perepolkina, *Soluble fibers and films*, Chemistry, Leningrad Branch, 1977. 104 p.
5. A.F. Nikolaev, G.I. Ohrimenko, *Water-soluble polymers*. Chemistry, Leningrad Branch, 1979. 144 p.
6. V.I. Kuzmichev, R.K. Abramyan, M.P. Chagin, *Water-soluble film formers and paint and varnish materials on their basis*. Chemistry, Moscow, 1986. 152 p.
7. S.S. Voyutsky, *Colloidal chemistry*. 2nd ed. Chemistry. Moscow, 1975, 512 p.
8. S.S. Mnatsakanov. Author's thesis, Doctor of Chemistry, NPO "Plastpolymer", Leningrad, 1974. 36 c.

9. K.E. Perepolkin, *Carbo-chain synthetic fibers*. Chemistry, Moscow, 1973, P. 165-364.
10. Water-Sjuble Resins. Ed. R.L. Davidson, M Sittin, N.Y. Reinhold, 1962, 209 p.
11. F.E. Bailey, R.W. Callard, J. Appl. Polym. Sci., 1959, 1, p.373.
12. L.A. Zimagulova, Y.D. Sidorov, S.V. Vasilenko, M.A. Polivanov, *Herald of Technological University*, **18**, 23, 67-70 (2015).
13. N.I. Li, Y.D. Sidorov, V.O. Mayamsina, *Herald of Technological University*, **18**, 6, 97-102 (2015).
14. I.V. Zakharov, Y.D. Sidorov, A.V. Kanarsky, *Herald of Technological University*, **19**, 16, 108-113 (2016)]
15. I.V. Zakharov, Y.D. Sidorov, M.A. Polivanov, S.V. Vasilenko, *Herald of Technological University*, **18**, 21, 77-8- (2015).
16. [N.I. Li, Y.D. Sidorov, *Herald of Technological University*, **18**, 15, 7-11- (2015)].
17. Z.A. Rogovin, N.N. Sharygina, *Chemistry of cellulose and its satellites*, Goskhimizdat, Moscow, 1953, 680 p.
18. Z.A. Rogovin, *Chemistry of Cellulose*, Khimiya, Moscow, 1972, 520 p.
19. E.L. Akim, N.I. Naimark, B.V. Tashlyayev et al, *High molecular weight compounds*, A13, 1, 2244-2250 (1971).
20. Amigud V.V., Vasilieva T.A., Fadeeva A.V. *Plast. masses*, 1969, No. 7, pp. 45-46.
21. Amigud V.V., Vasilieva T.A., Kukhtin A.V. et al. *Plast. masses*, 1970, No. 6, p. 64-65.
22. Takahashi G. *Films from polymers*. L., "Khimiya", 1971, 152 p.
23. Knyazeva T.V., Aleksandrova T.A., Medvedev P.A. et al. *Plast. masses*, 1971, '11, p.8-9.
24. Gul V.E., Beletskaya O.N. *Film polymeric materials for packing of food products*. M., "Food Industry", 1968, 280 p.
25. V.M. Gematdinova, Y.D. Sidorov, M.A. Polivanov, S.V. Vasilenko, *Herald of Technological University*, **19**, 6, 96-102 (2016)].
26. G. Collagen, *Problems, methods of research, results* /Per. with German.- M.; "Light Industry", 1969, 328 p.
27. Perepolkin E.E., Borodina O.O., Shemkov N.K. *Chem. fibers*, 1962, No. 4, pp. 17-20.
28. Pat. Russia 2355707.
29. Pat. Russia 2355708.
30. Pat. Russia 2359976.
31. Pat. Russia 2362790.
32. Pat. Russia 2520489.
33. Pat. Russia 2404779.
34. Pat. Russia 2426157.
35. Pat. Russia 2498373.
36. Pat. Russia 2436805.
37. Pat. Russia 2461033.
38. Pat. Russia 2461625.
39. Pat. Russia 2469541.
40. Pat. Russia 2529727.
41. Pat. Russia 2776483.
42. Pat. Russia 2499012.
43. Pat. Russia 2520938.
44. Agabekov V.A., Potapov A.L., Shahab S.N., Ivanova N.A. *Polymeric Materials and Technologies*, **1**, 2, 6-35 (2015).
45. Pat. Russia 2542280.
46. Pat. Russia 2575930.

© Ю. Д. Сидоров – к.т.н., доцент, кафедра Пищевой инженерии малых предприятий, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, sidud@mail.ru; Н. И. Ли – к.т.н., доцент кафедры Технологий пластических масс, КНИТУ, nil19@mail.ru.

© Yu. D. Sidorov – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Food Engineering in Small Businesses, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, sidud@mail.ru; N. I. Li – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of the Plastics Technology, KNRTU, nil19@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 14.03.25.

Дата принятия рукописи в печать – 22.03.25.