

Ю. Д. Сидоров, Н. И. Ли

ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА СВОЙСТВА ПЛЁНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Ключевые слова: водорастворимые плёнки, поливиниловый спирт, полиакриламид, поливинилпирролидон, декстран, скорость растворения, механические свойства, коэффициент пропускания.

Расширение области применения полимерных упаковочных материалов и, увеличение объёма их производства привело к тому, что страны-потребители таких упаковок не успевают организовать их сбор и переработку после использования, что создаёт значительную нагрузку на окружающую среду. Проблема усугубляется ещё и тем, что деградация использованной тары и упаковки из полимеров под действием ультрафиолетового излучения, кислорода воздуха, влаги и микроорганизмов протекает достаточно продолжительное время. Эффективным путём улучшения экологии является применение для упаковки водорастворимых полимеров, способных разлагаться в окружающей среде в течение относительно короткого времени на углекислый газ и воду. В настоящее время наибольшее распространение получили плёночные материалы на основе композиций поливинилового спирта. Это обусловлено его высокими технологическим и эксплуатационными свойствами. Основным направлением совершенствования таких материалов является увеличение скорости их растворения. Рассмотрена возможность повышения скорости растворения плёночных материалов на основе поливинилового спирта путём введения в состав композиции полиакриламида, поливинилпирролидона или декстрана. Установлено, что введение этих полимеров в композицию для изготовления плёночных материалов позволяет снизить время растворения. Однако введение полиакриламида и декстрана приводит к ухудшению механических свойств и прозрачности, что обусловлено, как показали эксперименты, плохой совместимостью поливинилового спирта с этими полимерами. Введение поливинилпирролидона также снижает время растворения, но при этом механические свойства и прозрачность получаемой плёнки остаются на достаточно высоком уровне. Выдвинуто предположение, что снижение времени растворения плёночных материалов при введении поливинилпирролидона в композицию с поливиниловым спиртом обусловлено тем, что поливинилпирролидон встраивается в молекулярную решётку поливинилового спирта и взаимодействует с ним за счёт образования межмолекулярной водородной связи. Образование комплекса полимеров препятствует кристаллизации, за счёт чего скорость растворения плёнки в воде возрастает.

Yu. D. Sidorov, N. I. Li

THE EFFECT OF WATER-SOLUBLE POLYMERS ON THE PROPERTIES OF FILMS OBTAINED FROM COMPOSITIONS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL

Keywords: water-soluble films, polyvinyl alcohol, polyacrylamide, polyvinylpyrrolidone, dextran, dissolution rate, mechanical properties, transmission coefficient.

The expansion of the application area of polymer packaging materials and the increase in their production volume have led to the fact that the countries consuming such packages do not have time to organize their collection and recycling after use, which creates a significant burden on the environment. The problem is aggravated by the fact that the destruction of used containers and packaging made of polymers under the influence of ultraviolet radiation, atmospheric oxygen, moisture and microorganisms takes quite a long time. An effective way to improve the environment is to use water-soluble polymers for packaging that can decompose in the environment in a relatively short time into carbon dioxide and water. Currently, film materials based on polyvinyl alcohol compositions are most widely used. This is due to its high technological and operational properties. The main direction for improving such materials is to increase the rate of their dissolution. The possibility of increasing the dissolution rate of film materials based on polyvinyl alcohol by introducing polyacrylamide, polyvinylpyrrolidone or dextran into the composition is considered. It has been established that the introduction of these polymers into the composition for the production of film materials allows to reduce the dissolution time. However, the introduction of polyacrylamide and dextran leads to deterioration of the mechanical properties and transparency, which is due, as experiments have shown, to the poor compatibility of polyvinyl alcohol with these polymers. The introduction of polyvinylpyrrolidone also reduces the dissolution time, but the mechanical properties and transparency of the resulting film remain at a sufficiently high level. It has been suggested that the reduction in the dissolution time of film materials when introducing polyvinylpyrrolidone into the composition with polyvinyl alcohol is due to the fact that polyvinylpyrrolidone is built into the molecular lattice of polyvinyl alcohol and interacts with it due to the formation of an intermolecular hydrogen bond. The formation of a polymer complex prevents crystallization, due to which the rate of dissolution of the film in water increases.

Введение

В настоящее время расширение области применения полимерных плёночных материалов, особенно в упаковочных целях, и увеличение объёма их производства привело к значительной нагрузке на окружающую среду.

Проблема усугубляется тем, что сбор и переработка использованных упаковочных материалов затруднена и не осуществляется в требуемых объёмах, а время разложения полимеров в окружающей среде под действием ультрафиолетового излучения, повышенной влажности и микроорганизмов протекает достаточно продолжительное время. Одним из основ-

ных и эффективных путей снижения нагрузки на природу является внедрение в упаковочную отрасль водорастворимых упаковочных материалов, способных разлагаться в окружающей среде после использования в течение обозримого (например, до 6 месяцев) времени на безопасные компоненты – углекислый газ и воду [1, 2].

Самыми опасными являются микрочастицы, образующиеся при разложении полимера, которые имеют размеры порядка нескольких микрон и характеризуются высокой площадью поверхности и способностью адсорбировать из окружающей среды микотоксины и вредные вещества. Эти микрочастицы могут попадать в организм человека через пищу животного происхождения, воду и воздух.

В случае использования водорастворимых упаковочных полимерных материалов микрочастицы практически не образуются или стадия их жизни очень коротка, так как идёт сразу растворение плёночного материала и его разложение на углекислый газ и воду.

Упаковочные материалы, сформированные из водорастворимых плёнок, достаточно широко используются в тех случаях, когда необходимо исключить контакт человека с токсичными, пылящими или другими веществами, оказывающими вредное воздействие на организм человека. Использование упаковки из водорастворимых плёнок позволяет фасовать дозированное количество веществ, что очень удобно для потребителя, особенно в тех случаях, когда упаковываются не индивидуальные вещества, а их смесь или композиция.

Дозированные вещества, находящиеся в плёночной водорастворимой упаковке, помещаются в воду требуемого объёма, где упаковка растворяется, и упакованные в ней вещества также растворяются или диспергируются в воде, образуя требуемый рабочий раствор или суспензию. Ввиду того, что толщина водорастворимой плёнки обычно находится в интервале 50-70 мкм, растворённый упаковочный материал имеет малую массу по сравнению с упаковочным материалом, и его наличие в растворе не оказывает влияния на свойства рабочего раствора.

Основным свойством, характеризующим возможность применения водорастворимых плёнок для упаковки, является скорость её растворения [3].

Следует отметить, что потребители для приготовления рабочих растворов используют воду, температура которой может быть ниже 10 °С. В этом случае скорость растворения плёнки имеет решающее значение, так как нерастворённые частички упаковочной плёнки могут оседать на стенках оборудования, фильтрах, насосах и нагревателях, что может привести к поломке оборудования. Особенно это касается тех мест упаковки, которые подвергаются термосклеивке (сварке) при формировании пакета или капсулы.

Кроме того, во-первых, толщина плёнки в месте соединения больше и, во-вторых, при повышении температуры в процессе упаковывания возможно образование дополнительной кристалличности, в результате чего полимер в зоне сварного шва может обладать меньшей скоростью растворения.

Известно, что водорастворимые плёнки можно сформировать из композиций на основе синтетических или натуральных полимеров, например, полиакриламида (ПАА), полиэтиленоксида, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, крахмала, желатины и др. [4]. Некоторые из этих плёнок обладают достаточно высокой скоростью растворения, однако, из-за низких физико-механических или технологических свойств они не находят широкого применения в упаковочной промышленности.

Анализ рынка выпускаемых промышленностью водорастворимых плёнок, используемых для упаковки, показал, что наибольшее распространение получили материалы, изготавливаемые из композиций на основе поливинилового спирта (ПВС). Это обусловлено, прежде всего, достаточно высокими физико-механическими свойствами получаемых плёнок и их технологичностью (возможностью получения как методом экструзии, так и методом отлива, способностью к термосклеивке), устойчивостью к большинству органических растворителей и высокими барьерными характеристиками по отношению к кислороду и углекислому газу.

Однако плёночные материалы, полученные из композиций на основе ПВС, имеют недостаточно высокую скорость растворения, особенно при температуре воды ниже 10 °С, что очень важно при упаковывании моющих средств для машинной стирки и мойки посуды.

В патентной литературе описан способ повышения скорости растворения плёнок из композиций на основе ПВС введением в её состав комплекса пластификаторов, хорошо совмещающихся с ПВС [5, 6, 7]. Этот способ позволяет не только повысить скорость растворения плёнок, но и практически не влияет на их физико-механические свойства. Однако повышение концентраций пластификаторов выше 10-15 % может приводить к их выпотеванию на поверхности плёнок.

Известны также способы повышения скорости растворения плёнок, полученных на основе композиций ПВС, путём получения вспененных материалов [8]. Однако этот способ не нашёл широкого применения, так как в местах термосклеивки пакетов скорость растворения оставалась низкой, такой же, как у обычной плёнки.

Актуальность данной работы обусловлена необходимостью совершенствования эксплуатационных свойств водорастворимых плёночных материалов на основе композиций ПВС.

Экспериментальная часть

Основной целью настоящей работы является изыскание путей повышения скорости разрушения и растворения плёночных материалов на основе ПВС.

Проведены исследования по возможности использования в составе композиции для водорастворимой плёнки на основе ПВС других полимеров, перечень которых приведён ниже:

– полиакриламид (ПАА) марки ЭППА-3 со среднемолекулярной массой 40 тыс. Да; выпускаемый

ООО «Акрипол» (г. Саратов). Эта марка ПАА обладает хорошими гелеобразующими и плёнообразующими свойствами, не токсична;

– декстран 40 со среднемолекулярной массой 35-45 тыс. Да, выпускаемый АО «Биохимик» (г. Саранск). Полисахарид, разветвлённый полимер глюкозы, обладающий плёнообразующими свойствами.

– поливинилпирролидон (ПВП) К-30 со среднемолекулярной массой 40-50 тыс. Да, выпускаемый TNJ Chemical Group (КНР). Обладает сродством к гидрофильным и гидрофобным поверхностям, а также хорошей способностью к плёнообразованию.

Известно, что вышеприведённые полимеры характеризуются высокой растворимостью в воде, и плёнки, полученные на их основе, также достаточно хорошо растворимы в воде.

В экспериментах использовали 6 %-ные растворы полимеров.

Приготовление растворов полимеров включало в себя взвешивание на лабораторных весах ВЛТЭ-1100 с точностью $\pm 0,01$ г, набухание в воде в течение 10 – 30 мин. и дальнейшее растворение.

Плотность растворов полимеров измеряли в соответствии с ГОСТ 18995.1-73 «Продукты химические жидкие. Методы определения плотности» с использованием набора ареометров общего назначения с ценой деления ($0,001$ г/см³) по ГОСТ 18481-81.

Композиция на основе ПВС (для контрольного образца плёнки), имеющая температуру 40 °С, содержала в своём составе:

- ПВС – 60 г/л,
- пластификаторы (глицерин – 6 мл/л, сорбит – 7 г/л и пропиленгликоль – 7 мл/л);
- смачиватель (натриевая соль ди- α -этилгексилового эфира сульфоянтарной кислоты) – 1,2 мл/л 0,5 %-ного раствора.

Исследуемые композиции, содержащие в своём составе ПАА, декстран или ПВП готовили следующим образом: в состав композиции на основе ПВС дополнительно вводили исследуемый полимер в количестве 10, 20, 30, 40 и 50 % от массы ПВС.

Исследуемые полимеры вводили в композицию при перемешивании, затем композицию подвергали выстаиванию в термостате при температуре 40 °С в течение 30 мин. и наносили на полиэтилентерефталатную подложку толщиной 175 мкм. Аналогично готовили второй вариант композиции, но выстаивали перед поливом в течение 4-х часов. Отлитую плёнку высушивали конвективным способом при температуре 40 ± 5 °С. Объём наносимой композиции подбирали таким образом, чтобы толщина сухого нанесённого слоя составляла 50 ± 10 мкм.

Высушенные образцы снимали с подложки, помещали в эксикатор, заряженный насыщенным раствором азотнокислого аммония, обеспечивающим поддержание относительной влажности $\phi = 63$ % при температуре 21 ± 2 °С.

Толщину отлитой плёнки измеряли при помощи вертикального оптиметра ИКВ-3 в соответствии с ГОСТ 17035-86.

Испытания на растворение и разрушение отлитого слоя осуществляли в соответствии с методом испытания MonoSol Test Method 205 (MSTD 205) [9]. В

соответствии с этим методом с помощью шаблона вырезали образцы плёнки размером 4 см x 3 см и зажимали их в рамке. В лабораторном стакане с дистиллированной водой объёмом 500 мл доводили температуру до требуемого значения $20,0 \pm 0,5$ °С. Отмечали высоту столба воды. Устанавливали лабораторный стакан на магнитную мешалку, помещали якорь магнитной мешалки в лабораторный стакан, включали мешалку и регулировали скорость вращения до образования вихревой воронки, высота которой была равна ориентировочно одной пятой от высоты столба воды. Отмечали глубину вихревой воронки на поверхности стакана фломастером.

Рамку с плёнкой опускали в воду таким образом, чтобы она была ниже поверхности воды. При этом поверхность плёнки должна была быть перпендикулярна к направлению движения воды. Одновременно включали секундомер.

Фиксировали визуально два показателя:

- 1) разрушение плёнки – время с начала погружения до разрыва плёнки, находящейся в рамке, на фрагменты;
- 2) растворение плёнки – время полного растворения фрагментов плёнки до полной прозрачности раствора.

Совместимость водных растворов исследуемых полимеров с ПВП исследовали методом выстаивания. Готовили 6 %-ные водные растворы исследуемых полимеров и раствор ПВС. Растворы сливали в равных объёмах в стеклянный стакан, перемешивали турбинной мешалкой в течение 35 мин. до образования однородной смеси, затем стакан накрывали стеклом и помещали в термостат при температуре 25 °С на 12 ч. для удаления пузырьков воздуха.

Известно, что растворимость красителей в водных растворах полимеров, определяется природой полимера, растворённого в воде [10]. Поэтому для лучшей различимости расслоения на поверхность раствора после выстаивания в термостате в каждый стакан вводили на поверхность раствора по 1,5 мл 3 %-ного раствора красителя – индигокармина. Выдерживали растворы ещё в течение 4-х ч. Визуально различимая чёткая граница раздела свидетельствовала о несовместимости растворов полимеров.

Основными механическими свойствами плёнок, определяющими их применение в упаковочной отрасли, являются прочность при разрыве (σ_r) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_r).

Механические свойства плёнок измеряли с точностью 0,5 % на настольной разрывной машине Galdabini Quasar 2.5 (Италия) в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Плёнки полимерные. Метод испытания на растяжение».

Прозрачность плёнки, которая может характеризоваться коэффициентом пропускания, является одной из основных характеристик для плёнок, используемых в упаковочном производстве.

Коэффициент пропускания определяли в соответствии с ГОСТ 15875-80 «Пластмассы. Методы определения коэффициента пропускания и мутности» абсолютным методом с использованием однолучевого денситометра Macbeth TD 932 (США). Измерения диффузной оптической плотности в проходящем

свете производили с точностью $\pm 0,02$ Б. Коэффициент пропускания рассчитывали по формуле:

$$\tau = 10^{-D},$$

где τ – коэффициент пропускания плёнки; D – диффузная оптическая плотность в проходящем свете.

Результаты и их обсуждение

При изготовлении плёнки из двух полимеров необходимо принимать во внимание их совместимость, определяющая способность образовывать смеси, которые при отливе обеспечивают получение плёнки с удовлетворительными потребительскими свойствами. Прежде всего – это скорость растворения, физико-механические и оптические свойства. Необходимо учитывать разницу между совместимостью полимеров и их смешиваемостью.

Большинство водорастворимых полимеров несовместимы в водном растворе, и при их смешивании может наблюдаться либо высаживание одного из них вследствие химического взаимодействия (как, например, при смешивании растворов желатины и натриевой соли полистиролсульфонокислоты), либо образование механической смеси типа эмульсии, когда раствор одного из полимеров образует дисперсную фазу, а раствор другого дисперсионную среду. При этом может наблюдаться изменение прозрачности раствора, обусловленное разницей показателей преломления. При выстаивании таких смесей может наблюдаться их расслоение, обусловленное постепенным укрупнением частиц дисперсной фазы и разницей плотностей растворов полимеров [11].

В таблице 1 приведены значения плотностей растворов полимеров.

Таблица 1 – Плотность растворов полимеров

Table 1 – Density of polymer solutions

Наименование полимера	Плотность раствора (6 %-ный раствор, 25 °C), г/см ³
ПВС	1,013
ПАА	1,015
ПВП	1,014
Декстран	1,018

На рисунке 1 показаны растворы полимеров после выстаивания в термостате в течение 12 ч при температуре 25 °C.

Результаты показали, что в процессе выстаивания растворов полимеров наблюдается чёткое расслоение в системах (ПВС + ПАА) и (ПВС + декстран), что является свидетельством несовместимости смеси этих полимеров. В системе (ПВС + ПВП) граница разделения отсутствует, что подтверждает полную совместимость этих полимеров. Несмотря на то, что плотности растворов ПВС и ПВП достаточно близки, как видно из таблицы 1, совместимость этих полимеров может быть следствием специфического взаимодействия между ними, как пояснено далее.

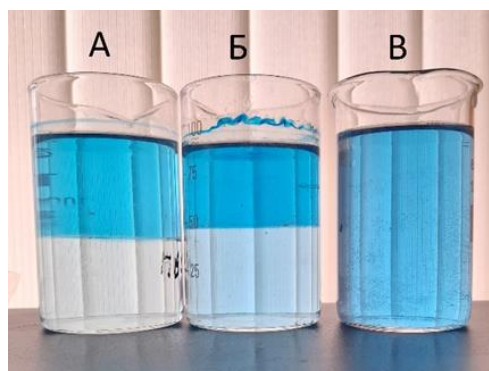


Рис. 1 – Фотографии растворов полимеров после выстаивания в термостате: А – (ПВС + ПАА), Б – (ПВС + декстран), В – (ПВС + ПВП)

Fig. 1 – Photographs of polymer solutions after standing in a thermostat: A – (PVA + PAA), B – (PVA + dextran), C – (PVA + PVP)

Отлив плёнок осуществляли непосредственно после введения всех добавок при перемешивании и выдерживания в термостате в течение 30 мин., а также после выстаивания в течение 4-х часов.

В первом случае получались однородные прозрачные или слегка мутноватые плёнки, во втором случае на стадии сушки при введении в состав композиции ПАА или декстрана, проходило расслоение полимеров в отлитой плёнке. Эту картину разделения полимеров можно наблюдать на высушенной плёнке (рис. 2).



Рис. 2 – Водорастворимая плёнка, полученная из композиции на основе ПВС и ПАА после выстаивания в течение 6 ч

Fig. 2 – Water-soluble film obtained from a composition based on PVA and PAA after standing for 6 hours

На рисунке 2 чётко видно разделение полимеров, и можно сделать вывод, что при выстаивании раствора, содержащего систему ПВС + ПАА, в растворе начинается расслоение полимеров, которое окончательно проявляется на стадии сушки раствора при отливе плёнки. Аналогичные результаты были получены при отливе плёнок после выстаивания раствора, содержащего систему ПВС + декстран.

В дальнейшем испытания проводили только с плёнками, которые отливали после выстаивания в термостате 40 мин. и на которых визуально не было заметного разделения полимеров.

Растворимость плёнок является одним из основных показателей, которые определяют возможность использования плёнок для упаковочных целей.

В таблице 2 приведены результаты разрушения и растворения плёнок на основе вышеприведённых полимеров в сравнении с плёнками из ПВС.

Таблица 2 – Скорость разрушения и скорость растворения водорастворимых плёнок толщиной 50 ± 10 мкм

Table 2 – Rate of destruction and rate of dissolution of water-soluble films with a thickness of 50 ± 10 μ m

Плёнкообразующий полимер	Скорость разрушения, с	Скорость растворения, с
ПВС	91	350
ПАА	53	90
Декстран	67	180
ПВП	75	110

Представленные данные показывают, что плёнки на основе ПВС характеризуются худшей скоростью разрушения и растворения.

На рис. 3 приведены результаты испытаний плёнок на разрушение, а на рис. 4 – на растворимость в зависимости от содержания вводимых полимеров

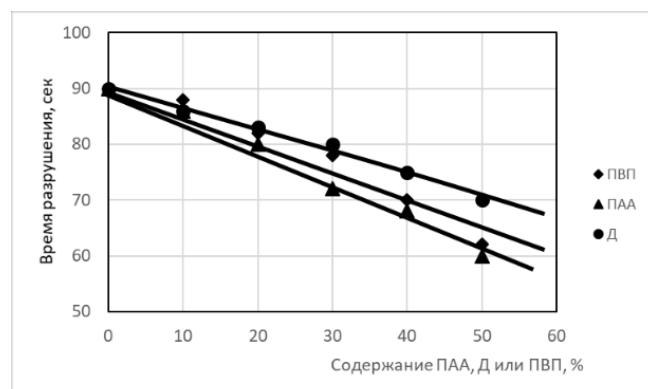


Рис. 3 – Время разрушения плёнок, полученных на основе композиций ПВС с ПАА (1), декстрана (2) или ПВП (3) в воде при температуре 20 °C

Fig. 3 - Destruction time of films obtained on the basis of PVA compositions with PAA (1), dextran (2) or PVP (3) in water at a temperature of 20 °C

Результаты экспериментов показали, что введение в состав композиции на основе ПВС любого из трёх полимеров снижает время разрушения и время растворения. Причём скорость разрушения и скорость растворения снижаются практически линейно с увеличением количества исследуемых полимеров в композиции на основе ПВС. Лучшие результаты, с точки зрения ускорения времени разрушения и растворения, оказывает ПАА.

Плёнки в процессе упаковки и эксплуатации подвергаются достаточно высоким механическим нагрузкам. Поэтому для оценки возможного практического применения таких плёнок необходимо проводить механические испытания.

На рис. 5 представлена зависимость прочности при разрыве (σ_r) водорастворимых плёнок полученных на основе композиций ПВС с добавлением ПАА, декстрана или ПВП.

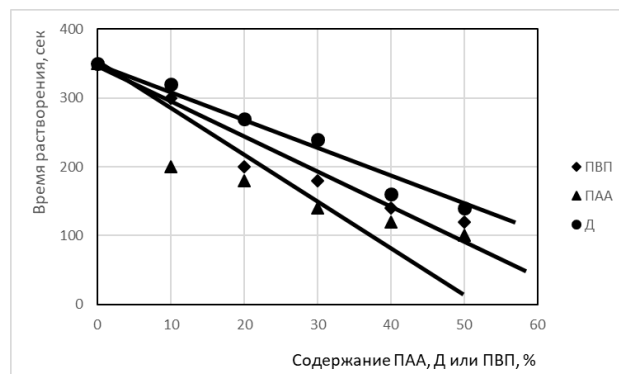


Рис. 4 – Время растворения плёнок, полученных на основе композиций ПВС с ПАА (1), декстрана (2) или ПВП (3) в воде при температуре 20 °C

Fig. 4 – Dissolution time of films obtained on the basis of PVA compositions with PAA (1), dextran (2) or PVP (3) in water at a temperature of 20 °C

Из рисунка видно, что при введении в композицию для получения водорастворимой плёнки ПАА и декстрана прочность при разрыве снижается. Введение в композицию ПВП в количестве до 20 % практически не сказывается на значении прочности при разрыве. Дальнейшее повышение содержания ПВП приводит к постепенному снижению прочности водорастворимой плёнки при разрыве.

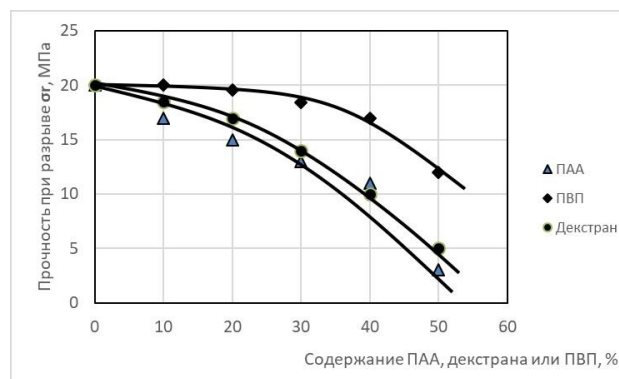


Рис. 5 – Прочность при разрыве (σ_r) водорастворимых плёнок из композиций на основе ПВС с введением ПАА, декстрана или ПВП

Fig. 5 – Tensile strength (σ_r) of water-soluble films made from PVA-based compositions with the addition of PAA, dextran, or PVP

В таблице 3 показано изменение относительного удлинения при разрыве (ϵ_r) водорастворимых плёнок, полученных из композиций на основе ПВС с введением ПАА, декстрана или ПВП.

Эксперименты показали, что при введении в композицию ПАА относительное удлинение при разрыве водорастворимых плёнок снижается практически линейно с увеличением количества вводимого

ПАА. При введении декстрана наблюдалось тоже практически линейное, возрастание относительного удлинения при разрыве. Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением концентрации ПВП в композиции наблюдалось небольшое возрастание относительного удлинения при разрыве.

Таблица 3 – Относительное удлинение (%) при разрыве водорастворимых плёнок из композиций на основе ПВС с введением ПАА, декстрана или ПВП

Table 3 – Relative elongation (%) at break of water-soluble films made from PVA-based compositions with the addition of PAA, dextran, or PVP

Полимер	Содержание полимера в композиции на основе ПВС, %					
	0	10	20	30	40	50
ПАА	110	85	73	63	40	21
ПВП	110	125	130	129	127	134
Декстран	110	119	135	141	151	165

Известно, что показатели преломления ПАА, ПВП и декстрана значительно отличаются от показателя преломления ПВС [11]. В этом случае при отливе плёнки с добавлением полимеров возможно возникновение оптических неоднородностей, которые могут влиять на прозрачность плёнки, вызывая её мутность за счёт светорассеяния и, как следствие, снижая коэффициент пропускания.

В таблице 4 приведены зависимости коэффициента пропускания водорастворимых плёнок от содержания вводимых в композицию полимеров.

Таблица 4 - Зависимость коэффициента пропускания (τ) водорастворимых плёнок, полученных из композиций на основе ПВС с введением ПАА, декстрана или ПВП

Table 4 - Dependence of the transmittance coefficient (τ) of water-soluble films obtained from compositions based on PVA with the addition of PAA, dextran, or PVP

Полимер	Содержание полимера в композиции на основе ПВС, %					
	0	10	20	30	40	50
ПАА	0,97	0,96	0,94	0,94	0,93	0,90
ПВП	0,97	0,97	0,98	0,95	0,94	0,95
Декстран	0,97	0,93	0,93	0,90	0,90	0,87

Из таблицы 4 видно, что введение ПАА, ПВП и, особенно, декстрана в состав композиции на основе ПВС, приводит к значительному снижению коэффициента пропускания. Снижение коэффициента пропускания плёнок показывает, что увеличение содержания ПАА и декстрана приводит к снижению их прозрачности. Введение ПВП в композицию для получения водорастворимой плёнки на основе ПВС практически не влияет на коэффициент пропускания, и плёнка сохраняет прозрачность даже при введении ПВП в количестве до 50 %.

При получении плёнки из композиции на основе ПВС методом отлива на стадии сушки протекает по-

степенное испарение воды и повышение концентрации полимера, что приводит к выделению твёрдой фазы в форме полимерных упорядоченных цепей кристаллической структуры. Выделению твёрдой фазы при отливе плёнки способствует также снижение температуры высушиваемой плёнки до температуры мокрого термометра сушащего воздуха. При этом кристалличность ПВС является следствием наличия большого количества гидроксильных групп [12]. Известно, что кристалличность полимеров в значительной степени определяется регулярностью их структуры [13]. ПВС получается методом гидролиза из поливинилацетата, и на его кристалличность также оказывает влияние наличие остаточных ацетатных групп, а они, как указано в ГОСТ 10779 – 78 «Спирт поливиниловый», всегда присутствуют в продукте. Массовая доля ацетатных групп находится в интервале от 0,5 до 11,4 %. Надо отметить, что чем выше число остаточных ацетатных групп в ПВС, тем меньшая вероятность образования кристаллических зон. Снижение степени кристалличности приводит к повышению растворимости, поскольку отсутствие в плёнке упорядоченных кристаллических зон способствует проникновению растворителей. Кроме того, снижение степени кристалличности увеличит способность плёнок к деградации в окружающей среде, что немаловажно для экологии.

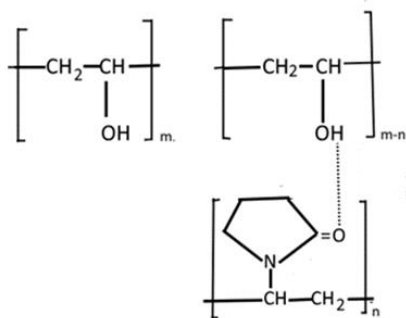
С другой стороны, следует учитывать, что снижение кристалличности не позволяет получить плёнки с такой плотной упаковкой как при наличии кристаллических структур, и это несомненно снизит устойчивость к химическим веществам и ухудшит способность служить барьером для газов и жидкостей, что особенно важно при использовании плёнок в упаковочных целях.

Сравнительный анализ результатов испытаний водорастворимых плёнок на основе ПВС, изготовленных из композиций, содержащих исследуемые полимеры, показал, что введение в состав композиции ПВП позволяет повысить растворимость плёнок практически без ухудшения физико-механических свойств и снижения прозрачности.

Снижение прочности при разрыве плёнки при введении в композицию ПАА или декстрана, в отличие от ПВП, может быть следствием разрыхления плёнки обусловленное расслоением её структуры на молекулярном уровне, что косвенно подтверждается снижением коэффициента пропускания.

Такое anomальное поведение ПВП в композиции на основе ПВС может быть следствием того, что ПВП, в отличие от ПАА и декстрана встраивается на стадии высушивания плёнки в молекулярную решётку, образуемую ПВС, и взаимодействует с ним, препятствуя кристаллизации. Вероятно, встраивание ПВП в молекулярную решётку ПВС обеспечивается за счёт возможности образования водородных связей. Взаимодействие ПВП и ПВС является следствием образования межмолекулярной водородной связи между $\text{C=O} \cdots \text{H-O-CH=}$ [14].

Эти полимеры образуют комплекс, структурная формула которого может соответствовать следующему строению:



С увеличением количества ПВП в композиции увеличивается масса образующихся комплексов и, соответственно, снижается вероятность формирования кристаллической структуры ПВС. Это оказывает влияние на растворимость плёнки, полученной из этой композиции в сторону её увеличения.

Заключение

Введение в состав композиции для изготовления водорастворимых плёнок на основе ПВС полимеров приводит к изменению скорости растворения и физико-механических и оптических свойств.

ПАА и декстран повышают скорость растворения получаемых плёнок, но приводят к значительному ухудшению физико-механических свойств и прозрачности получаемых плёнок. Последнее является следствием несовместимости в растворах ПВС с ПАА и декстраном.

При введении ПВП в состав композиции на основе ПВС наблюдается совместимость этих полимеров в растворе. На стадии термостатирования, отлива и высушивания плёнки отсутствовало расслоение и плёнки получались оптически прозрачные и при содержании до 20 % практически без ухудшения физико-механических свойств. Вероятно, это обусловлено встраиванием ПВП на стадии сушки в кристаллическую решётку ПВС и формирование комплекса за счёт образования межмолекулярной водородной связи. При этом образование комплекса препятствует кристаллизации ПВС и, за счёт этого, скорость растворения плёнки в воде возрастает.

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.

© Ю. Д. Сидоров – к.т.н. ст. препод. кафедры Пищевой инженерии малых предприятий, Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, sidud@mail.ru; Н. И. Ли – к.т.н., доцент кафедры Технологии полиграфического и упаковочного производства, КНИТУ, nil19@mail.ru.

© Yu. D. Sidorov – PhD (Technical Sci.), Senior Lecturer, Department of Food Engineering for Small Enterprises, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, sidud@mail.ru; N. I. Li – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Department of Printing and Packaging Production Technology, KNRTU, nil19@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 12.09.25.

Дата принятия рукописи в печать – 13.10.25.

2. Сидоров Ю.Д., Ли Н.И. *Вестник технологического университета*, 28, 3, 40-49 (2025).
3. К.Е. Перепёлкин, М.Д. Перепёлкина, *Растворимые волокна и плёнки*, Химия, Ленинградское отделение, 1977. 104 с.
4. А.Ф. Николаев, Г.И. Охрименко, *Водорастворимые полимеры*. Химия, Ленинградское отделение, 1979. 144 с.
5. Пат. России 2355707 (2007).
6. Пат. России 2355708 (2008).
7. Пат. России 2359976 (2008).
8. Пат. США 3695989 (1970).
9. Пат. США 7022656 (2003).
10. М.И. Воронова. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Ин-т химии растворов РАН, 1998, 21 с
11. Д. Пол, С. Ньюмен. *Полимерные смеси*. Мир, Москва, 1981. 540 с.
12. М.Э. Розенберг, *Полимеры на основе винилацетата*. Химия, Ленинград, 1983. 176 с.
13. Н.А. Козлов, А.Д. Митрофанов, *Физика полимеров*. Владимир. гос. ун-т, Владимир, 2001. 345 с.
14. Ю.Э. Кирш, *Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды*. Наука. Москва, 1998. 251 с.

References

1. M.S. Tesekeyev, L.M. Eremeeva, *Production of Biopolymers as One of the Ways to Solve Environmental and Agricultural Problems*: NTI Research Center, Almaty, 2009, 200 p.
2. Sidorov Yu.D., Li N.I. *Herald of Technological University*, 28, 3, 40-49 (2025).
3. K.E. Perepelkin, M.D. Perepelkina, *Soluble Fibers and Films*, Chemistry, Leningrad Branch, 1977. 104 p.
4. A.F. Nikolaev, G.I. Okhrimenko, *Water-soluble polymers*. Chemistry, Leningrad Branch, 1979. 144 pp.
5. Russian Patent 2355707 (2007).
6. Russian Patent 2355708 (2008).
7. Russian Patent 2359976 (2008).
8. US Patent 3695989 (1970).
9. US Patent 7022656 (2003).
10. M.I. Voronova. Abstract of dissertation for the degree of Candidate of Chemical Sciences, Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 1998, 21 p.
11. D. Paul, S. Newman. *Polymer Blends*. Mir, Moscow, 1981. 540 p.
12. M.E. Rosenberg, *Vinyl acetate-based polymers*. Chemistry, Leningrad, 1983. 176 pp.
13. N.A. Kozlov, A.D. Mitrofanov, *Physics of polymers*. Vladimir State University, Vladimir, 2001. 345 pp.
14. Yu.E. Kirsch, *Poly-N-vinylpyrrolidone and Other Poly-N-Vinylamides*. Nauka. Moscow, 1998. 251 p.