

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ  
Факультет Хімічних та біофармацевтичних технологій  
Кафедра Прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон

*Дипломна магістерська робота*

на тему: Розробка та дослідження композиції на основі модифікованих полісахаридів

Виконала: студентка групи МгПП-20  
спеціальності 161 – Хімічні технології та  
інженерія  
освітньої програми Хімічні технології  
переробки полімерних і композиційних  
матеріалів

\_\_\_\_\_ Наталія БИЦКАЛО

Керівник д.т.н., доц. Олена ІЩЕНКО

Рецензент д.т.н., проф. Людмила ГАЛАВСЬКА

Київ 2021

# КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Факультет Хімічних та біофармацевтичних технологій

Кафедра Прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон

Спеціальність 161 – Хімічні технології та інженерія

Освітня програма Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів

## ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри прикладної екології, технології полімерів та хімічних волокон

Вікторія ПЛАВАН

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 року

## ЗАВДАННЯ

### НА ДИПЛОМНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Бицкало Наталії Романівни

1. Тема роботи Розробка та дослідження композиції на основі модифікованих полісахаридів

Науковий керівник роботи Іщенко Олена Володимирівна д.т.н., доц.,

затверджені наказом вищого навчального закладу від “04” жовтня 2021 року № 286

2. Строк подання студентом роботи 13 грудня 2021 р.

3. Вихідні дані до роботи полівініловий спирт, карбоксиметильована целюлоза, карбоксиметильований крохмаль, метил целюлоза, плівки на основі модифікованих полісахаридів, гідрогелі на основі модифікованих полісахаридів;

4. Зміст дипломної роботи (перелік питань, які потрібно розробити) \_\_\_\_\_  
Розділ 1. Стан та перспективи розвитку технологій одержання композиційних матеріалів на основі модифікованих полісахаридів; Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження; Розділ 3. Експериментальна частина; Розділ 4. Екологічна безпека; Висновки; Список використаних літературних джерел.

—;

## 5. Консультанти розділів дипломної магістерської роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Вступ	Олена ІЩЕНКО, д.т.н., доц.		
Розділ 1	Олена ІЩЕНКО, д.т.н., доц.		
Розділ 2	Олена ІЩЕНКО, д.т.н., доц.		
Розділ 3	Олена ІЩЕНКО, д.т.н., доц.		
Розділ 4	Вікторія ПЛАВАН д.т.н., проф.		
Висновки	Олена ІЩЕНКО, д.т.н., доц.		

6. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломної магістерської Роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка про виконання (з підписом керівника і студента)
1	Вступ	01.09.21 р. –18.09.21 р.	
2	Розділ 1. Стан та перспективи розвитку технологій одержання композиційних матеріалів на основі модифікованих полісахаридів	20.09.21 р. –9.10.21 р.	
3	Розділ 2. Об'єкти та методи дослідження	11.10.21 р. –30.10.21 р.	
4	Розділ 3. Експериментальна частина	01.11.21 р. –13.11.21 р.	
5	Розділ 4. Екологічна безпека	15.11.21 р. –30.11.21 р.	
6	Висновки	01.12.21 р. –03.12.21 р.	
7	Оформлення дипломної магістерської роботи (чистовий варіант)	06.12.21 р.	
8	Здача дипломної магістерської роботи на кафедру для рецензування (за 14 днів до захисту)	06.12.2021 р.	
9	Перевірка дипломної магістерської роботи на наявність ознак плагіату (за 10 днів до захисту)	13.12.2021 р.	
10	Подання дипломної магістерської роботи на затвердження завідувачу кафедри (за 7 днів до захисту)	13.12.2021 р.	

Студент

\_\_\_\_\_ (підпис)

Наталія БИЦКАЛО

Науковий керівник проекту

\_\_\_\_\_ (підпис)

Олена ІЩЕНКО

Директор НМЦУПФ

\_\_\_\_\_ (підпис)

Олена ГРИГОРЕВСЬКА

## АНОТАЦІЯ

Магістерська робота студента гр. МгПП-20 Бицкало Наталії Романівни на тему «Розробка та дослідження композиції на основі модифікованих полісахаридів»

Дипломна магістерська робота присвячена дослідженню та розробці технологій отримання полімерних композиційних на основі модифікованих полісахаридів.

Проведено дослідження на водопоглинання гідрогелів та плівкових матеріалів. Дослідили ізотерми сорбційних властостей плівок та граничні величини. Розроблено технологічну схему одержання плівок та гідрогелів на основі композицій з додаванням модифікованих полісахаридів (карбоксиметильованого крохмалю, карбоксиметильованої целюлози, метилцелюлози). Визначили десорбції зразків гідрогелевих матеріалів за ступенем втрати вологи гідрогелей гравіметричним методом.

В дипломній роботі також були підібрані та розроблені основні заходи екологічної та пожежної безпеки. Розроблено заходи з енергозбереження на виробництві. Проаналізували шкідливі фактори на виробництві

Робота викладена на 74 сторінках, містить 13 таблиць, 18 рисунків та 1 додаток.

Ключові слова: карбоксиметильований крохмаль, карбоксиметильована целюлоза, метилцелюлоза, гліцерин.

## ABSTRACT

Master's thesis of a student gr. MgPP – 20 Bytskalo Natalia R. on the topic «Development and research of compositions based on modified polysaccharides»

The master's thesis is devoted to research and development of technologies for polymer compositions based on modified polysaccharides.

Research on water absorption of hydrogels and film materials has been carried out. The isotherms of sorption properties of films and limit values were investigated. A technological scheme for the production of films and hydrogels based on compositions with the addition of modified polysaccharides (carboxymethylated starch, carboxymethylated cellulose, methylcellulose) has been developed. Desorption of samples of hydrogel materials by the degree of moisture loss of hydrogels by gravimetric method was determined.

Thesis also selected and developed the main measures of environmental and fire safety. Development of energy saving measures in production. Analyzed harmful factors in production

The work is presented on 74 pages, contains 13 tables, 18 figures and 1 appendic.

Key words: carboxymethylated starch, carboxymethylated cellulose, methylcellulose, glycerin

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ .....	11
1.1. Полісахариди .....	11
1.2. Методи модифікації крохмалів.....	13
1.3. Композити на основі крохмалю.....	15
1.4. Водорозчинні полімери .....	16
1.5. Гелі.....	18
1.6. Кріогелі.....	20
1.6.1. Підходи до синтезу кріогелів, механізми та фактори що впливають на їх формування.....	21
1.6.2. Кріогелі на основі ПВС .....	22
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	23
2.1. Характеристика матеріалів для отримання нетканих матеріалів.....	23
2.1.1. Крохмаль .....	23
2.1.2. Метилцелюлоза .....	24
2.1.3. Загальні властивості та застосування полівінілового спирту .....	30
2.1.4. Гліцерин .....	32
2.1.5. Фізичні властивості гліцерину .....	33
2.2. Методи дослідження.....	35
2.2.1. Метод водопоглинання .....	35
2.2.2. Методика отримання ізотерм сорбції плівками на основі полісахаридів .....	36
2.3. Методика одержання полісахаридних гідрогелів.....	36
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	39

3.1. Дослідження гідрогелевих плівок на водопоглинання .....	39
3.2. Водопоглинання плівок на основі карбоксиметильованої целюлози та полівінілового спирту .....	42
3.3. Сорбція плівок на основі полісахаридів .....	45
3.3. Визначення десорбції зразків гідрогелевих матеріалів.....	55
3.4. Технологія одержання композиційної плівки методом поливу .....	57
<b>РОЗДІЛ 4. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА.....</b>	<b>61</b>
4.1. Аналіз шкідливих факторів на виробництві. ....	61
4.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони .....	62
4.3. Освітлення.....	64
4.4. Шум .....	64
4.5. Пожежна безпека.....	65
4.6.Розробка заходів з енергозбереження на виробництві.....	67
<b>ВИСНОВОК.....</b>	<b>69</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....</b>	<b>70</b>

## ВСТУП

Полісахариди – продукти поліконденсації моносахаридів, сполучених між собою глікозидними зв'язками. Полісахариди можуть мати як лінійну, так і розгалужену будову. Макромолекули полісахаридів можуть складатися з одного або декількох типів моносахаридів. Залежно від цього розрізняють гомо- та гетерополісахариди. Складність будови полісахаридів і різноманітність структур не дозволяють створити для них систематичну хімічну номенклатуру. Перші назви полісахаридів обумовлені природою джерела їхнього вилучення або пов'язані з будь-якою характерною властивістю отриманої речовини. Такими є, зокрема, назви широко розповсюджених полісахаридів: крохмаль (від німецького *kraftmehl* — сила борошна), целюлоза (від латинського *cellula* — клітина), хітин (від грецького *chiton* — покриття) або терміни, які визначають групи таких сполук, наприклад, геміцелюлози (полісахариди, що супутні целюлозі у клітинній стінці рослин), поліуроніди (полісахариди, в молекулах яких переважають залишки уронових кислот) тощо. Для полісахаридів також вживають термін «глікан». Назва гомогліканів віддзеркалює природу моносахаридного залишку. Наприклад, із залишків глюкози формується глюкан, ксилози — ксилан. Назви гетерогліканів утворюються з назв моносахаридів, залишки яких входять до їхнього складу. За основу назви обирають назву того моносахариду, залишки якого формують найдовший ланцюг (основний ланцюг, або корткий). Наприклад, якщо основний ланцюг містить залишки галактози, до якого приєднані залишки манози у вигляді бічних відгалужень, то такий полісахарид відносять до групи маногалактанів .

Асортимент полімерів як природного, так і синтетичного походження постійно розширюється, але лише деякі з них використовуються у хімічній промисловості для виготовлення матеріалів медичного призначення, тобто у медичній практиці. Однак, у переважної більшості полімерів наявні не тільки формуючі, але й біологічно активні властивості, тривала дія, підвищена біодоступність низькорозчинних сполук. Все, що вище зазначене визначає



можливість розробки ліків на основі полімерів різної природи та структури для їх застосування при різних патологіях та на різних стадіях розвитку патологічного процесу .

Полісахариди – одні з найпоширеніших природних матеріалів у біосфері. За своєю природою функціональні і ідеально підходять для сполучення. Полісахариди можуть бути позитивно зарядженими або негативно зарядженими, що є важливим для їх подальшого застосування. На відміну від білків та нуклеїнових кислот, вони можуть утворювати розгалужені структури. Синтетично модифіковані полісахариди можуть бути застосовані у доставці ліків, інженерії тканин, транспортуванні генів тощо.

**Актуальність теми.** Матеріали на основі модифікованих полісахаридів (целюлоза, крохмаль) входять до класу фізіологічно активних полімерів і мають переваги порівняно з синтетичними полімерами, які можуть небажано впливати на організм за рахунок своїх молекулярних структурних елементів. Застосування полісахаридів в медицині зумовлено наступними властивостями: високою сорбційною ємністю, приляганням до поверхні складної форми, повітропроникністю, легкістю та іншими цінними якостями. Спільні зусилля хіміків, біологів та медиків зосереджені на проблемі надання перев'язувальним матеріалам додаткових лікувальних властивостей, зокрема антимікробних шляхом пролонгації дії лікарських препаратів або прояву лікувального ефекту у самій полімерній композиції.

**Мета даного дослідження.** Створення технологій одержання плівкових та гідрогелевих матеріалів на основі модифікованих полісахаридів.

**Завдання дослідження:**

- опрацювання літературних даних з наукових досліджень, провести аналіз технологій одержання плівкових та гідрогелевих матеріалів;
- розробка технології одержання плівок на основі композицій з модифікованими полісахаридами;
- розробка технології одержання гідрогелів на основі композицій з модифікованими полісахаридами;

- дослідження водопоглинання отриманих плівок та гідрогелів;
- дослідження сорбційних властивостей плівок.

**Об'єкт дослідження.** Плівки та гідрогелі з композицій на основі модифікованих полісахаридів.

**Предмет дослідження.** Технології одержання плівок та гідрогелів на основі модифікованих полісахаридів.

**Наукова новизна роботи:** вперше розроблено технологічну схему одержання плівок та гідрогелів на основі композицій з додаванням модифікованих полісахаридів (карбоксиметильованого крохмалю, карбоксиметильованої целюлози, метилцелюлози).

**Практична значущість роботи:** розроблено спосіб отримання полімерних композиційних матеріалів у вигляді плівок та гідрогелів що розширює можливості застосування у медицині.

#### **Апробація роботи**

Результати магістерської роботи представлялись на XII Всеукраїнській конференції молодих вчених «Молоді вчені 2021 – від теорії до практики» (25 березня 2021 р., м. Дніпро, Україна) (дистанційно).

#### **Публікації**

В період виконання магістерської роботи за результатами досліджень опубліковано 1 статтю: Способи отримання полілактиду. Бицкало Н.Р., Приліпко О.О, Іщенко О.В., Ляшок І.О. Збірник матеріалів XII Всеукраїнської конференції молодих вчених «Молоді вчені 2021 – від теорії до практики» (25 березня 2021 р., м.Дніпро, Україна):Упорядники: Хохлова Т.С., Ступак Ю.О. – Дніпро-Дике Поле, 2021. – С. 176-180.

**Структура та обсяг роботи.** Дипломна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури з 50 найменуваннями, додатком. Робота викладена на 74 сторінках друкованого тексту в тому числі 1 , містить 13 таблиць та 18 рисунків.

# РОЗДІЛ 1. СТАН ТА ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ

## 1.1. Полісахариди

Полісахариди – одна з найважливіших груп біополімерів. Вони входять до складу тканин тварин, рослин і мікроорганізмів. Загальна формула –  $(C_nH_{2n}O)_n$ .

Полісахариди - це лінійні або розгалужені полімери, побудовані з вуглеводних мономерів. Властивості розчинів полісахаридів сильно залежать від ступеня заміщення, ступеня розгалуження і молекулярної маси. Полісахариди широко використовуються в харчовій промисловості в якості гелеутворюючих агентів.

Полісахариди входять до складу тканин усіх живих організмів.

За фізіологічною роллю полісахариди поділяють на:

- метаболіти – моносахариди та олігосахариди, що беруть участь у біохімічних процесах і є прекурсорами вторинного біосинтезу;
- запасні речовини – групи , що виконують резервну функцію (крохмаль, інουλін, деякі галактоманани, пектинові речовини, іноді моно- й олігосахариди);
- структурні, або скелетні, речовини — целюлоза, геміцелюлоза та пектин є опорними матеріалами у вищих рослин; клітинна стінка грибів побудована з хітину, сполучна тканина організму тварин і людини містить мукополісахариди [1, 2].

Біологічні функції полісахаридів різноманітні:

- Енергетичний резерв клітин (крохмаль, глікоген, ламінарин, інουλін, деякі рослинні слизи);

Енергетична функція виражається в тому, що полісахариди – це важливе джерело енергії для клітини. Отримати її з такого вуглеводу клітина може шляхом його розщеплення на моносахариди і подальшого окиснення до вуглекислого газу і води. В середньому при розщепленні одного грама

полісахаридів клітина отримує 17,6 кДж енергії. Насамперед енергетичну функцію несуть крохмаль і глікоген.

- Захисна (капсульні полісахариди, мікроорганізмів, гіалуронова кислота і гепарин – у тканинах тварин, камеді — у рослин);

Захисна функція полягає насамперед у тому, що з полісахаридів складаються клітинні стінки живих організмів. Так, клітинна стінка рослин складається з целюлози, грибів – з хітину, бактерій – з муреїну. Крім того, захисна функція полісахаридів проявляється у сорбції радіонуклідів, важких металів, бактерій і бактеріальних токсинів, що потрапляють у живий організм тощо.

- Підтримання водного балансу відбувається завдяки аніонним сполукам (слизи, пектин, водоростей), а також вибіркової іонній проникності клітин;
- Забезпечення специфічних міжклітинних взаємодій та імунологічних реакцій: складні полісахариди утворюють клітинні поверхні та мембрани;
- Гліколіпіди — найважливіші компоненти мембран нервових клітин і оболонок еритроцитів;
- Вуглеводи клітинної поверхні часто зумовлюють взаємодію клітин з вірусами.
- Структурна функція полісахаридів в клітці полягає в тому, що вони входять до складу плазматичної мембрани, є компонентами мембран органелів.
- Резервна функція полягає в тому, що основні запасні речовини організмів – полісахариди. Для тварин і грибів це глікоген, у рослин – крохмаль, інουλін. Регуляторна функція – активація моторики кишечника, регуляція імунітету. Полісахариди активізують печінково-кишкову циркуляцію і виводять з організму зайву кількість холестерину.

Полісахариди виступають як діючими, так і допоміжними речовинами та широко використовуються у промисловості та медицині. Найбільшого

застосовування знайшли крохмаль, целюлоза, агар-агар. За останні роки в багатьох лабораторіях світу зі складу різних рослин стали виділяти дуже цінні полісахариди, які мають протиотрутну, ранозагоюючі, імуностимулюючі, загальнозміцнюючі, протимікробні, а також протипухлинні властивості. Науковці невпинно працюють в даному напрямку, розкривають цінні властивості полісахаридів, що спонукає до широкого вжитку менш традиційних полісахаридів.

Одним з полісахаридів є крохмаль, який утворюється великою кількістю ланок глюкози, пов'язаних глікозидними зв'язками. Крохмаль - це високо гідрофільний полімер, який складається з лінійної амілози та сильно розгалуженого амілопектину. Крохмаль можна отримати з різних рослинних джерел, таких як картопля, пшениця, кукурудза, рис. Крохмаль застосовується в харчовій галузі, оскільки він достатньо дешевий, біорозкладаний та їстівний

Природні, та синтетичні полімери використовуються в медичних протезних виробках, таких як клапани серця, стенти, хрящові скелету, суглоби, виготовлення штучної шкіри, судин, сечових катетерів, штучних нирок (мембрани для гемодіалізу), а також у наносистемах для доставки ліків. Нанодоставка ліків до органів-мішеней є областю досліджень з постійним розвитком, важливим значенням біорозкладних полімерів у галузі медицини.

Накопичення використаних полімерних матеріалів призводить до токсичності, тому біодеструкція полімерних матеріалів, які використовуються у медицині є важливою. Такі матеріали як PLGA, PGA та PLA придатні для деяких медичних застосувань, оскільки їх продукти розпаду виводяться з організму в формі вуглекислого газу та води [2].

## **1.2. Методи модифікації крохмалів**

Крохмалі, властивості яких змінені в результаті спеціальної обробки, називають модифікованими крохмалюми. Модифіковані, крохмалі набувають нових властивостей, завдяки чому знаходять усе більше й різноманітне застосування в різних галузях харчової промисловості [3].

Модифіковані крохмалі мають, як правило, має зовнішній вигляд, як і звичайний крохмаль. Однак, діючи на крохмаль різними фізичними, хімічними й біологічними реагентами, які змінюють його властивості, (розчинність, в'язкість, прозорість, стабільність і інші фізико-хімічні параметри), одержують крохмалі з чудовими і корисними характеристиками.

Модифіковані крохмалі не має ніякого відношення до генетично модифікованих продуктів, оскільки вони не змінені на генному рівні.

Основними трансформаціями, крохмалю під час їх модифікації, є:

- розщеплення (деполімеризація) полісахаридних компонентів крохмалю зі збереженням або без збереження зернистої структури;
- збільшення кількості існуючих або поява нових функціональних груп;
- перебудови структури полісахаридних ланцюгів у результаті трансглікозування;
- втрата зернами крохмалю первісної структури й придбання ними після дегідратації нової структури;
- взаємодія гідроксильних груп крохмалю з різними хімічними речовинами з утворенням естерних зв'язків і приєднанням їх залишків;
- одночасна полімеризація блоків часткового гідролізу крохмалю й інших мономерів (співполімеризація) з утворенням нових сполук.

Модифіковані крохмалі можуть бути отримані шляхом одного із наведених вище перетворень або в результаті двох і більш перетворень, що протікають одночасно або послідовно.

Існують фізичні, хімічні та біологічні способи обробки нативних крохмалів, які дозволяють змінити їх будову і, відповідно, суттєво позначатися на їхніх властивостях. За змінами, що відбуваються в нативних крохмалях, можна виділити чотири основні типи модифікацій, які дозволяють одержати різні види модифікованих крохмалів [4,5].

Таблиця 1

## Основні види модифікованих крохмалів

Тип модифікації	Основні групи	Основні підгрупи
Набрякання	Крохмалі, що набрякають	Крохмалі, розчинні в холодній воді (інстанткрохмалі), отримані вальцьовим сушінням Крохмалі, що набрякають у холодній воді
Деполімеризація	Розщеплені крохмалі	Декстрини, гідролізовані кислотами Декстрини, гідролізовані ферментами Окиснені крохмал
Стабілізація	Стабілізовані крохмалі	Крохмалі з естерним зв'язком Крохмалі з етерним зв'язком
Поперечне зшивання ланцюгів	Зшиті крохмалі	Крохмалі, зшиті фосфорхлорокисидом Крохмалі, зшиті епіхлоргідрином Крохмалі, зшиті адипіновою кислотою

**1.3. Композити на основі крохмалю**

Метод поливу розчину

Полив розчинів - одна з найпоширеніших технологій для одержання біонанокомпозиту на основі крохмалю. Полив розчину - це простий спосіб одержання однорідної дисперсії крохмалю та ущільнення з використанням води в якості розчинника. Спочатку одержали суспензію КМК, КМЦ, КМЦм у дистильованій воді. Суспензію набухає протягом певного і потім повільно додавали до розчину крохмалю / ПВА (1:1), що містить 3,5 г гліцерину, при постійному перемішуванні. В результаті був одержаний плівковий матеріал. Крохмаль у дистильованій воді при кімнатній температурі (25 °С) протягом 5 хв. Суспензію перемішували магнітною мішалкою.

Розчин ПВСі крохмалю — змішувались за допомогою методу поливу.

Стрічковий полив – це ще один метод, який застосовується для приготування тонких фільтрів.

Технологія поливу на стрічку дозволяє розкидати суспензію на великих опорах, контролюючи товщину за допомогою регульованого леза в нижній

частині приймального пристрою. Сушка плівок може здійснюватися на самій підложці в контрольованих умовах. За цим методом були отримані композитні плівки на основі крохмалю [6].

#### **1.4. Водорозчинні полімери**

Водорозчинний полімер – це полімери які по-перше, не є іонними водорозчинними полімерами з атомами кисню або азоту в основному ланцюзі. Серед поліалкеноксидів тільки поліетиленоксид розчинний у воді. Поліметиленоксид не розчинний у воді, не дивлячись на те, що він містить в молекулі вищу частку кисню, ніж поліетиленоксид. Цей полімер може бути синтезований з різною молекулярною масою. Такі полімери широко використовуються в косметичних і фармацевтичних композиціях, у виробництві кераміки. У разі поліпропіленоксидант в воді розчинні тільки олігомери, а полімери з більш довгими ланцюгами використовуються в якості гідрофобних складових частин для отримання поверхнево-активних речовин. Якщо замінити атоми кисню на атоми азоту, отримаємо поліетиленамін. Промислові зразки цього полімеру представлені розгалуженими ланцюгами, співвідношення між вторинними, третинними і четвертинними атомами азоту зазвичай становить 1:2.

В результаті адсорбції полімерів на частинках система веде себе в розчині подібно полімеру з нескінченно великою молекулярною масою.

До другої групи водорозчинних полімерів входять полімери, що містять групи акрилової кислоти. Перш за все це поліакрилова і поліметакрилових кислоти. Розчинність в воді ПМАК вище, ніж у ПАК. Це пов'язано з тим, що поліметакрилових кислота утворює спіралі таким чином, що гідрофобні групи опиняються всередині них. Поліакрилова кислота і поліетиленоксид у водному розчині утворюють комплекси, в яких атоми водень ПАК приєднуються до кисню. Ще одним прикладом водорозчинного полімеру з акрилової групою є поліакриламід. Це дуже гідрофільний полімер, що не чутливий до добавок солей; він часто використовується в якості флокулянта, оскільки володіє



високою спорідненістю до поверхонь через катіонної природи при низьких рН.

Третя група водорозчинних не іонних полімерів містить в своєму складі вінілові групи. В результаті гідролізу полівінілацетату виходить водорозчинний полівініловий спирт, якщо ступінь гідролізу вище 86%. При ступеня гідролізу вище 90% для повного розчинення продукту потрібно нагрівання. Будучи розчиненим у гарячій воді, ПВС залишається в розчині і при охолодженні. Ця удавана незворотність пояснюється утворенням внутрішньо молекулярних водневих зв'язків в твердому полімері. Добре розчиняється у воді і полівінілпіролідон. Цей полімер має слабоосновний характер і легко асоціюється у водному розчині з аніонними поверхнево-активними речовинами, наприклад з додецилсульфатом натрію. Водні розчини ПВП використовуються у фармакології, косметичі і медицині, оскільки він малотоксичний і добре розчинний у воді. Полівінілпіролідон використовується також в композиціях миючих засобів, в яких він виконує важливу роль, запобігаючи повторне осадження забруднень на волокнах.

Полівініловий спирт – це водорозчинний полімер, який отримують гідролізом полівінілацетату і представлений формулою  $(C_2H_4O)_n$ , де  $n$  коливається в межах 500-5000.

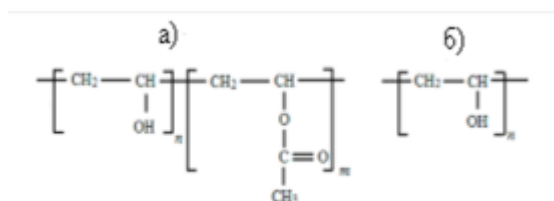


Рис. 1 Структурна формула ПВС: а) частково гідролізований; б) повністю гідролізований.

Ступінь гідролізу та ступінь полімеризації визначають фізичні властивості полімеру. Молекулярна маса комерційно доступних марок становить від 20 000 до 200 000 г/моль. Завдяки своїй нетоксичній природі його застосовують у фармацевтичних та офтальмологічних складах, як змащувач та агент, що змінює в'язкість. Він також використовується у рецептурах із затримкою вивільнення лікарських речовин [7].

Четверту і останню групу водорозчинних полімерів становлять високомолекулярні сполуки природного походження. Перш за все – це похідні целюлози. Целюлозу можна зробити водорозчинну за рахунок хімічного модифікування. Зазвичай три гідроксильні групи  $\beta$  – ангідроглюкози, з якої складається полімерний ланцюг целюлози, служать місцями модифікування на початкових стадіях процесу. Глибина реакції за участю цих гідроксильних груп визначається середнім числом прореагованих груп. Карбоксиметил целюлозу отримують в результаті реакції гідроксогруп целюлози з монохлорацетатом. В результаті цієї реакції виходить натрієва сіль карбонової кислоти з  $C_3$  від 0.4 до 1.4 КМЦ виробляється, як правило, у вигляді солі; рН полімеру – 4.4 і слабо залежить від  $C_3$ . При нейтральних рН більшість карбоксильних груп знаходиться в дисоційованому стані, і КМЦ не проявляє поверхневої активності. Головне застосування КМЦ знаходить в складі миючих засобів, в яких вона запобігає повторне осадження відмитих від тканин забруднень. КМЦ виконує також роль диспергатора в водоосновні фарбах і в складах для покриття паперу. Гідроксиетилцелюлозу отримують по реакції целюлози, попередньо набряклі в лузі, з етиленоксидом. Утворений продукт є багатофункціональним водорозчинним полімером, який знаходить широке застосування в якості згущувача, захисного колоїду, пов'язує і т.п. Молярне заміщення виражається молярним співвідношенням етиленоксидних груп до гідроксильних груп целюлози. Для розчинності в воді потрібно проводити процес так, щоб ступінь заміщення дорівнювала – 0,65, а молярне заміщення було рівним – 1,0 [2,5].

### 1.5. Гелі

Гелі - це полімерні системи, в яких наявність фізичних або хімічних зв'язків між сусідніми полімерними ланцюгами обмежує рухливість ланцюга, тим самим посилюючи їх реологічну структуру. Хімічно зшиті гелі зазвичай називають гідрогелями і широко використовуються в галузі медичних виробів як гідрофільні, біосумісні покриття і, крім того, завдяки їх здатності вбирати велику кількість рідини, як пов'язки для ран. Приклади гідрогелів, які

використовуються для медичного застосування, включають полігідроксиетилметакрилат, поліметакрилову кислоту та поліакриламід, які мають бути зшиті з відповідним агентом. В межах медичної галузі фізично зшиті гелі в основному використовуються як системи для доставки ліків, наприклад, для місцевої доставки ліків до шкіри, ротової порожнини, прямої кишки. У цих системах мобільність полімерів обмежена, але не в тій же мірі, як їх хімічно зшиті аналоги. У фізично зшитих гелях гелеутворення залежить від декількох фізико-хімічних факторів, включаючи хімічну структуру полімерів, молекулярну масу полімеру, склад розчинника, рН та температуру.

Хоча всі полімери мають специфічну концентрацію, при якій відбувається гелеутворення, певні полімери додатково утворюють гелі в конкретних умовах. Наприклад, альгінат натрію широко застосовується для утворення гелів шляхом зниження рН або електростатичної взаємодії з двовалентними катіонами, такими як кальцій. Поліакрилова кислота піддається гелеутворенню лише при рН 7 після нейтралізації карбонових кислотних груп.

Пошук і розробка біосумісних, біоактивних матеріалів є актуальною проблемою сучасного біоматеріалознавства. Біосумісні гідрогелі використовуються в медицині, фармакології, тканинній інженерії, системах контрольованої доставки лікарських засобів. При всій унікальності їх властивостей (проникність, біосумісність, тривимірна структура з їх рівноважним водопоглинанням і здатністю набухати у воді і біологічних середовищах) істотним недоліком є їх низька механічна міцність. Необхідність отримання біоматеріалів з новими експлуатаційними властивостями стимулює розробку нових підходів до створення композитів на основі відомих природних і синтетичних полімерів.

Полімерні гідрогелі цікавлять дослідників, з 60-х років минулого століття. Вони являють собою хімічно зшиті сітки синтетичних та природних полімерів, здатних до набухання у воді. Кількість сорбованої води може бути різною (від 10-20 % – до маси, що в тисячу разів перевищує масу гідрогелю в сухому стані).

У воді гідрогелі можуть зберігати форму, як тверді тіла, або руйнуватися та утворювати розчин. В останньому випадку йдеться про оборотні або фізичні гелі, в яких сітка утворюється за рахунок йонних, водневих, гідрофобних взаємодій, а також при біоспецифічному розпізнаванні. Усі ці взаємодії зворотні, і легко можуть бути зруйновані при зміні фізичних умов – йонної сили, рН, температури, розчинників тощо.

Тому значно цікавішими для дослідників є гідрогелі незворотні, або хімічні, що являють собою ковалентно зшиті сітки. Вони можуть бути отримані шляхом кополімеризації водорозчинних мономерів із зшиваючим агентом чи модифікації водорозчинних природніх або синтетичних полімерів із функціональними групами методом хімічної зшивки, нагрівання чи опромінення. За понад сорокарічний період наукових досліджень, розробки та створення нових біоматеріалів на основі полімерних гідрогелів вчені досягли значних успіхів у низці галузей медичної науки та практики. Залучення великої кількості вчених призвело до більшого розуміння фізико-хімічних властивостей гідрогелів та розвитку нових типів гідрогелів.[3,9].

### **1.6. Кріогелі**

Кріогель – це один з виду гідрогелю, що утворюється в процесі заморозки. Кількість розробці, та дослідженні композитних кріогелів, різко зросла з 2007 р. у зв'язку з перспективами його застосуванням, як пористих матеріалів для різних областей. Лідером в цій області по кількості публікацій є Китай (821 публікація), США (578 публікацій), Туреччина (293 публікацій), Японія (248 публікацій), Індія (222 публікацій). Це пов'язано з високим попитом на дослідження у галузі розробки кріогелів. Кріогель на основі полівінілового спирту (ПВС) вперше був синтезований в Японії . Першим його застосуванням, була приманка для риболовлі, оскільки про його пористі властивості не було відомо. Після дослідження було встановлено, що кріогелі на основі ПВС характеризуються пружними характеристиками, що дозволило використати кріогелі для розробки таких моделей як внутрішні тканини людини.

### **1.6.1. Підходи до синтезу кріогелів, механізми та фактори що впливають на їх формування**

Полімеризація при низькій температурі (кріополімеризація). При низькій температурі полімеризація відбувається значно повільніше, ніж в нормальних умовах. Проте кріоконцентрування компенсує часткове зниження швидкості полімеризації завдяки збільшенню концентрації реагуючих речовин. Полімерна сітка формується навколо кристалів льоду, які залишають великі взаємопроникні пори після відтаювання. На відміну від гомогенних гелів, отриманих при нормальних умовах, гелі, отримані під час полімеризації в напівзамороженому стані мають дуже неоднорідну структуру з великими взаємопроникними порами розміром 1–100 мкм, оточеними тонкими стінками, які складаються з висококонцентрованого полімерного гелю. Ця гетерогенна структура визначає поєднання таких властивостей, як висока механічна міцність поряд з можливістю перенесення рідини і розчинених речовин в системі взаємопов'язаних макропор [10].

Розмір пор кріогелів контролюється природою й концентрацією мономера, а також температурою кріополімеризації. Температура реакції впливає як на швидкість реакції і структуру, отриману шляхом впливу на кількість не замороженої мікрофази, так і на розмір кристалів льоду, що утворилися. Зниження температури призводить до прискорення заморожування. Більша кількість зародків дає більше кристалів льоду, але вони стають меншими за розміром. Зазвичай кріогелі не утворюються, коли температура замерзання нижче евтектичної точки системи та відсутня рідка фаза, в якій може відбуватися кріополімеризація. Кристали льоду, що формуються під час кріожелювання витісняють високомолекулярні речовини в незаморожену фазу, де вони можуть бути зшиті.

Таким чином, додавання в цих умовах до полімеризаційної системи частинок може призводити до отримання композиційних матеріалів, які містять також біологічні об'єкти, наприклад клітини або штучні синтетичні частинки, вбудовані в пори кріогелю.

### 1.6.2. Кріогелі на основі ПВС

Хімічна структура ПВС забезпечує стабілізацію клітин і білків при заморожуванні в розчині, причому цей ефект подібний до низькомолекулярних. З метою застосування у біосепарації був розроблений комплексний сорбент, що містить в пористій матриці кріогелю ПВС тверді аніонообмінні мікрочастинки. Його висока проникність щодо речовин з низькою молекулярною масою дозволила реалізувати швидку адсорбцію молочної кислоти з ферментної суміші. В цьому випадку інертний полімерний кріогель формував шар, який захищав іонообмінний матеріал від контакту з дріжджовими клітинами, запобігав їх скупченню [11].

**Висновок.** У розділі 1 було розглянуто водорозчинні полімери, полісахариди. Визначено що таке гелі та кріогелі на основі ПВС. Досліджено методи модифікації крохмалю, підходи до синтезу кріогелів, механізми та фактори які впливають на їх формування. Розглянуто та обрано полімери, для використання при виготовленні плівок та гідрогелів методом поливу.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1. Характеристика матеріалів для отримання нетканих матеріалів

Матеріали на основі модифікованих полісахаридів (целюлоза, крохмаль) входять до класу фізіологічно активних полімерів і мають переваги порівняно з синтетичними полімерами, які можуть небажано впливати на організм за рахунок своїх молекулярних структурних елементів.

В залежності від мети розробляються полімери-носії з заданою хімічною будовою і молекулярною масою, використовують біосумісні полімери, які мають набір функціональних груп. Для ковалентного зв'язування лікарських речовин з полімером-носієм в композицію вводять модифіковані полісахариди з метою включення в їх структуру функціональних груп, які здатні до хімічної взаємодії з лікарськими речовинами. Найчастіше використовують метод окиснення, який забезпечує введення альдегідних груп, що дозволяє приєднувати аміновмісні лікарські речовини.

#### 2.1.1. Крохмаль

Крохмаль - утворює систему капілярів, через які легко проникає вода. Він добре набрякає, поглинаючи до 29 % води, має гідрофілізуючі властивості й утримує вологу в гранулах. Модифікація крохмалю дає можливість: знижувати або підвищувати температуру їх клейстеризації; змінюючи в'язкість клейстеру; підвищувати розчинність у холодній воді; прояву емульгуючих властивостей; знижувати схильність до ретроградації; підвищувати стійкість до синерезису, впливу кислот, високих температур та циклів розморожування – заморожування. Крохмаль – природна органічна речовина, займає друге місце по використанню після целюлози. Він утворюється в литтях та стеблах рослин в результаті важких біохімічних процесів, початком яких виступає фотосинтез з вуглецевого газу та води. Найбільш широко із природних полімерів в композиціях використовується крохмаль. Крохмаль використовується як природний наповнювач в традиційних пластмасах і особливо в поліолефінах. Найбільш розповсюджений представник модифікованого крохмалю – карбоксиметильований крохмаль (Na-КМК). У чистому вигляді крохмаль не є

плівкоутворюючою речовиною, тому його переробка можлива лише спільно з пластифікаторами. Так як крохмаль являється типовим гідрофільним полімером, він може містити до 30-40 % зв'язаної вологи. Ця властивість дозволяє використовувати воду, як один з найбільш доступних пластифікаторів крохмалю. Такого роду пластифікація проводиться за одночасної дії температури та механічної напруги. У результаті відбуваються значні зміни фізичних і механічних властивостей крохмалю.[6-7].

За будовою крохмаль є комплексом двох полісахаридів: лінійного – амілози, що складається з ~1000 залишків глюкози, та розгалуженого – амілопектину, що складається з ~4000 залишків глюкози; загальна формула крохмалю –  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Вміст амілози у крохмалях різного походження коливається в межах 13...30 %, амілопектину – 70...85 %. Обробляючи крохмаль теплою водою, його можна розділити на розчинну у воді амілозу (молярна маса від 32000 до 160000) та нерозчинний амілопектин (молярна маса від 100000 до 1000000), який у воді лише набрякає. Полісахарид – крохмаль побудований з залишків глюкози, з'єднаних в амілозі та в лінійних ланцюгах амілопектину  $\alpha$ -1,4-зв'язками, а в місцях розгалуження амілопектину – між ланцюговими  $\alpha$ -1,6-зв'язками.[36-37].

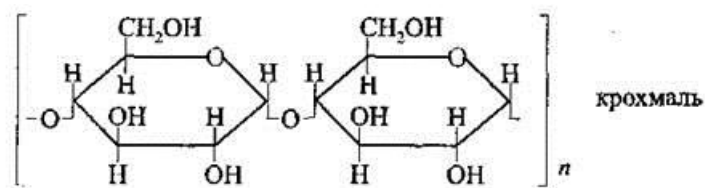


Рис. 2. Схема будови макромолекули крохмалю [12].

### 2.1.2. Метилцелюлоза

Метилцелюлоза є першим членом гомологічного ряду 0-алкільних похідних целюлози (простих ефірів). За ступенем заміщення метилові ефіри целюлози можна розділити на низькозаміщені, розчинні у водних розчинах сильних лугів певної концентрації, і високозаміщенні, розчинні як у воді, так і в органічних розчинниках. Метилові ефіри целюлози можуть бути отримані при реакції целюлози з різними реагентами: диметилсульфатом, хлористим (або



йодистим і бромистим) метилом, діазометаном, метиловим ефіром бензолсульфонової кислоти. В даний час метилцелюлоза (головним чином водорозчинна) є промисловим продуктом.

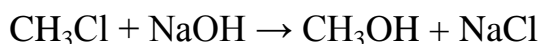
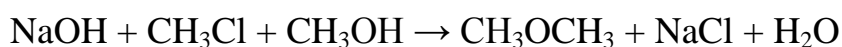
Препарати 0-карбоксиметилцелюлози в залежності від ступеня заміщення, так само як і інших 0-алкільних похідних, можна розділити на низькозаміщені і високозаміщені. Отримання препаратів КМЦ зі ступенем заміщення  $\gamma$  понад 100, однак, дуже важко через електростатичних ефектів відштовхування заряджених однойменно груп (хлорацетатного іона і карбоксіметильної групи). Тому практично «високозамещеними» препаратами КМЦ є продукти, які мають ступінь заміщення  $\gamma = 50-100$  і є водорозчинними [13].

### 2.1.2.1. Отримання метилцелюлоза

Промисловості для одержання метилцелюлози найчастіше застосовують метод, заснований на алкілюванні лужної целюлози хлористим метилом .

Процес алкілювання відбувається при температурах 353-373 К. Так як хлористий метил має точку кипіння 248К, реакція алкілювання проводиться під високим тиском [14].

В процесі алкілювання відбуваються побічні реакції між хлористим метилом і лугом з утворенням спирту і солі і між спиртом і хлористим метилом з утворенням диметилового ефіру:



Необхідно застосовувати надлишок хлористого метилу і значну кількість твердого лугу, тому що зі збільшенням концентрації лугу розкладання хлористого метилу зменшується.

Найлегше піддається обміну (найбільш рухливий) атом йоду, що пов'язаний з його більшою поляризованністю. Хлориди і броміди мало розрізняються по реакційній здатності, тому в промислових синтезах воліють використовувати доступніші хлористі алкіни.

Швидкість реакції, що протікає через перехідний стан, пропорційна концентрації кожного з реагентів. Слід гадати, що і реакція целюлози з хлористим метилом відбувається за згаданою вище схемою. Є бімолекулярною реакцією нуклеофільного заміщення -SN<sub>2</sub>.

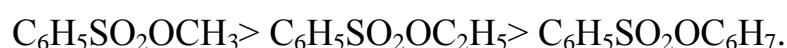
Отримання метилцелюлози пов'язано з певними труднощами через великі витрат реагентів, необхідність роботи під тиском. Тому пошук нових шляхів синтезу метилцелюлози має велике практичне значення..

Алкілування ефірами йде за схемою:

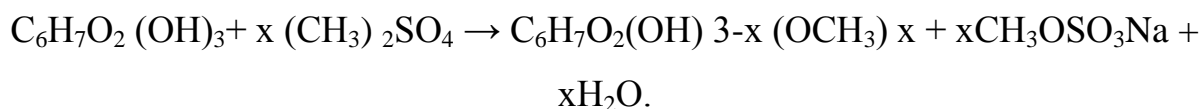


де R = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>; R' = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> і т.п.

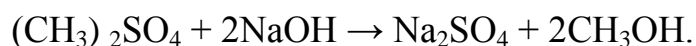
Було встановлено, що з ростом довжини алкілюючі радикала швидкість реакції зменшується. Грунтуючись на експериментальних даних, можна розташувати ефіри сульфокислот в наступний ряд по реакційної здатності:



Найбільш часто для алкілування целюлози в лабораторних умовах застосовують диметилсульфат (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, який має температуру кипіння 461К і дозволяє отримувати продукти при нормальному тиску. Але, незважаючи на це, застосування його у виробництві обмежено через високу токсичність. Освіта простого ефіру целюлози у разі дії диметилсульфату може бути виражено в загальному вигляді наступним рівнянням:



Одночасно з основною реакцією алкілування целюлози протікає і побічна реакція розкладання диметилсульфату за схемою:

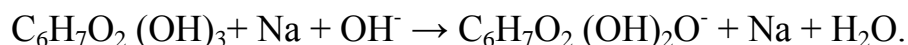


Утворюється при головній реакції метил сірчана кислота може реагувати з метиловим спиртом, даючи диметиловий ефір і в присутності надлишку луку сульфат Na:

Реакція метилювання протікає тільки в лужному середовищі, що, очевидно, пов'язано з переважним реагуванням целюлози у вигляді диссоційованого лужного з'єднання [15].

Отримання повністю заміщених продуктів при метилювання целюлози за цим методом зустрічає значні труднощі. Розкладання диметилсульфату під час отримання метилцелюлози вимагає застосування його великого надлишку, що, в свою чергу, призводить до необхідності використовувати і великий надлишок лугу, бо реакція середовища завжди повинна залишатися лужної.

Було встановлено, що при більш високій концентрації лугу вдається одержати більш високу ступінь заміщення метилцелюлози. Цей факт пояснюють різними причинами. По-перше, було показано, що ступінь розкладання диметилсульфату зменшується при збільшенні концентрації лугу. По-друге, можна припустити, що при підвищенні концентрації NaOH зсувається вправо рівновагу в системі



Однак в ряді випадків вдається отримати високозамещенную метилцелюлозу і без багаторазових повторень метилювання.

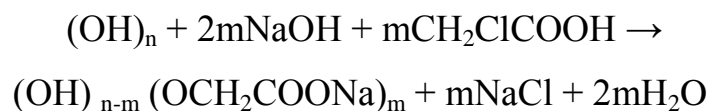
Так, англійський хімік Хеурз і інші, попередньо подрібнили фільтрувальний папір до стану тонкого порошку і суспендували їх в ацетоні, отримали зміст метилоксидів 45% вже після 2-кратного метилювання. Найбільш просто високий вміст метилоксидів може бути отримано при розчиненні вторинної ацетилцелюлози в ацетоні і поступовому додаванні диметилсульфату і водного лугу. Таким шляхом в одну операцію може бути досягнуто зміст метилоксидів в продукті реакції близьке до 45%.

#### 2.1.2.2. Отримання карбоксиметилцелюлози

Низькозаміщена Na-карбоксиметилцелюлоза отримували при взаємодії лужної целюлози з монохлоруксусной кислотою в різних умовах. У зв'язку з тим, що хлоруксусная кислота є твердим, кристалічною речовиною і для отримання низькозаміщених продуктів вона потрібна в невеликій кількості в порівнянні з целюлозою, особливе значення має рівномірний розподіл

реагують компонентів суміші. В одному із способів реакція була здійснена шляхом обробки повітряно-сухої целюлози розчином натрієвої солі монохлороцтової кислоти в 17.5- 18% -ому розчині NaOH при рідинному модулі, що дорівнює 5 (відношення кількості рідини в мл до маси целюлози в г) . Розчин солі приготувався перед реакцією шляхом розчинення відповідної навішування монохлоруксусної кислоти в луги таку концентрацію, щоб після нейтралізації вона залишалася в межах зазначеної величини [16].

Ступінь заміщення Na-солі карбоксиметилцелюлози визначають за вмістом у ній Na. Вміст натрію в карбоксиметилцелюлозою можна визначити ваговим методом у вигляді сульфату, шляхом озолення навішуванням в тиглі, обробки золи сірчаною кислотою і прожарювання при 973 К або об'ємним методом шляхом зворотного титрування надлишку сірчаної кислоти лугом у присутності бром фенолом синього як індикатор (область переходу повинна бути в кислому середовищі, щоб не відбувалося зворотного зв'язування лугу карбоксильними групами). Розчинність, в'язкість розчинів та інші властивості карбоксиметилцелюлози в значній мірі залежать від способу її отримання [17]. Відомо кілька способів отримання Na-КМЦ, заснованих на одній і тій же реакції:



### **Застосовувалися такі методи отримання КМЦ**

1. Змішуючи з 17.5% -ним розчином NaOH целюлоза віджималася до 3-кратної маси і оброблялася в подрібнювачі типу Вернера і Пфлейдерера сухий натрієвої сіллю монохлороцтової кислоти ( $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ ) при температурі 313 К протягом 30 хв. Потім реакційна суміш дотримувалася в стаціонарних умовах при 295 К і протягом 24 год в закритій посудині. За цей час відбувається окислювально-лужна деструкція целюлози: ступінь полімеризації знижується з 1200 до 300-400 і розчинність зразків КМЦ в воді поліпшується. За цим способом алкілування протікає при максимальних концентраціях діючих мас (целюлози і монохлороцтової кислоти), в результаті чого

досягається висока ступінь алкілування. Однак умови змішання компонентів реакції не сприяють отриманню рівномірно алкілованих зразків Na-КМЦ.

2. Повітряно-суху целюлозу обробляли розчином натрієвої солі монохлороцетової кислоти в 18% -ому розчині NaOH при рідинному модулі 5 і температурі 313 К. Окиснену-лужну деструкцію проводили вищеописаним способом 1 після віджиму реакційної суміші до 3-кратної маси по відношенню до целюлози. Цей метод характеризується рівномірним проникненням алкілюючого реагенту – монохлороцетової кислоти – всередину целюлозних волокон при набуханні, що дозволяє отримувати однорідно заміщені продукти. Однак, як було показано, велика частина взятого кількості  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  йде на побічну реакцію її омилення [18].

3. Целюлозу змішану 18% -ним розчином NaOH. Віджату до 5-кратної маси целюлозу промивали на воронці Бюхнера пропанолом (з настоюванням) від надлишку NaOH і води. Додавали пропанол до бажаного модуля і поміщали целюлозну масу в подрібнювач. Після 10 хв подрібнення додавали суху сіль  $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$ . Реакцію вели при постійній температурі. За цим способом розміри побічну реакцію омилення  $\text{CH}_2\text{ClCOONa}$  зведені до мінімуму, тим самим ефективність використання алкілування реагенту підвищується. Промивання зразків КМЦ в усіх випадках проводилася гарячим 70%-ним етанолом в апараті Сокслетта до негативної реакції на NaOH по фенолфталеїну і на  $\text{C}_1$ - з розчином  $\text{AgNO}_3$  [19].

Як видно найбільший ступінь заміщення при однаковій кількості  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  досягається за способом 3- в середовищі пропанолу. Це пояснюється, очевидно, зменшенням витрат  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  на побічну реакцію омилення.

Розчинність метилцелюлози у воді при кімнатній температурі і нижче складу фракцій, які переходять в розчин, залежать від її ступеня заміщення, однорідності і ступеня полімеризації.

Наявність гідроксильних груп у ПВС зумовлює високу реакційну здатність цього полімеру, його водні розчини здатні створювати комплекси з

йодом, борною кислотою та їх похідними, солями різних металів і органічних сполук. У виробництві ліків ПВС застосовують як дезінтоксикатор, емульгатор, загущувач і стабілізатор суспензій, пролонгатор дії ліків, плівкоутворювачі для капсул і таблеток, складовий компонент мазевих основ.

Плівки на основі ПВС з антибіотиками та іншими ліками мають пролонговану дію, легко піддаються регулюванню їх еластичних властивостей; з них добре вивільняються й всмоктуються діючі речовини.

ПВС являє собою лінійний з невеликою розгалуженістю термопластичний полімер, кристалічність якого досягає 45-70%. Фізико-механічні властивості плівкових матеріалів на основі ПВС в значній мірі визначають його молекулярною масою і вмістом в ньому неомилених вінілацетатних ланок, тобто вмістом залишкових ацетатних груп [20].

### **2.1.3. Загальні властивості та застосування полівінілового спирту**

Полівініловий спирт (ПВС), який виготовляється з полівінілацетату шляхом гідролізу, легко розкладається біологічними організмами і у воді є солубілізованим полімером кристалічної структури. ПВС – це штучний полімер, який застосовувався у першій половині 20 століття у всьому світі. Він застосовується у промисловій, комерційній, медичній та харчовій галузях і застосовується для виробництва багатьох продуктів, таких як лаки, смоли, хірургічні нитки та пакувальні матеріали для харчових продуктів, які часто контактують з продуктами харчування [21]. Це біорозкладна імітація природних полімерів, що використовуються для покриття паперу та текстильних розмірів. Цей полімер широко використовується шляхом змішування з іншими полімерними сполуками, такими як біополімери та інші полімери з гідрофільними властивостями; його використовують для різних промислових застосувань для посилення механічних властивостей плівок завдяки сумісній структурі та гідрофільним властивостям. Полімери, які є біорозкладними, походять із синтетичних матеріалів на основі нафти, які розкладаються природним шляхом в аеробних (компостних) або анаеробних (сухих) умовах [22].

ПВС - широко використовуваний термопластичний полімер, який є доброякісним для живих тканин, нешкідливим та нетоксичним. Цей полімер широко досліджується через його використання у зшитих продуктах та нанополімерів. ПВС є біологічно розкладаним полімером, а його руйнівність посилюється за рахунок гідролізу. У паперовій промисловості зазвичай використовують декілька синтетичних, сополімерів та звичайних полімерів, таких як поліуретан, полістирол та малеїновий ангідрид SBR, SMA, поліакриламід РАМ та , які покращують особливості та характеристики паперу шляхом нанесення покриття плівкового шару на весь лист. ПВС - головний штучний полімер, який доступний. Цей полімер синтезується за допомогою процесу омилення полівінілацетату і давно використовується при змішуванні з іншими природними полімерами через свої плівкоутворюючі особливості . Повне розчинення ПВС у воді пов'язане з її внутрішніми властивостями, які вимагають, щоб температура води становила  $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  на протязі 30 хв [23].

Хімічна структура ПВС. Властивості полівінілового спирту залежать від ступеня його гідролізу, зокрема, повний він або частковий:

(а) частково гідролізований і (б) повністю гідролізований. Молекулярна вага, для продуктів ПВС, може змінюватись (20 000–400 000), залежно від довжини вихідного полімеру вінілацетату, рівня гідролізу для усунення ацетатних груп та того, чи відбувається він у лужних чи кислих умовах. На малюнку 3 показана структура ПВС [24].

Рівень гідролізу варіюється від того, що вважається типовим значенням 80% і сягає понад 99%. Практично повністю гідролізовані форми призводять до утворення гідрогелів ПВС з налаштовуваними властивостями завдяки зшиванню лінійних полімерів, які згодом призводять до отримання полімерних (гель) - рідких (зольних) видів [25].

Вміст полімерів впливає на фізичний стан отриманого матеріалу: низький вміст полімеру призводить до отримання м'яких матеріалів, оскільки рідина вільно переміщується через матрицю, тоді як більш високий вміст полімеру призводить до значного жорсткості та зміцнення матриці матеріалу .

Хімічні та фізичні властивості ПВС можуть змінюватися залежно від відсотка гідролізу, що визначає ступінь ПВС та його молекулярну масу. Сам ПВС володіє значною міцністю на розрив, більшою гнучкістю, а також характеристиками твердості та газо- бар'єру. У порівнянні з будь-яким іншим відомим полімером, ПВС демонструє надзвичайно чудові характеристики як кисневий бар'єр; однак, щоб уникнути погіршення його проникності до газу, він повинен бути захищений від вологи. ПВС, як і білки, є водорозчинним полімером. На розчинність у воді та фізичні властивості ПВС, включаючи його плівкову форму, сильно впливають ступінь гідролізу, молекулярна маса та кристалічні осадження [26].

ПВС є частково кристалічним при утворенні і характеризується такими властивостями, як хімічна стійкість, розчинність у воді та біорозкладаність.

Подібність у фізичних властивостях робить його сумісним з людськими тканинами. Біосумісний ПВС має структуру, яка може поглинати молекули білка і взаємодіяти з мінімальною клітинною адгезією і не має токсичних ефектів, тому мембрани ПВС широко розроблені для біомедичних застосувань. ПВС може бути хімічно пов'язаним або фізично зв'язаним з поверхнею наночастинок. ПВС – це дуже поширений полімер, широко використовуваний як поверхневі матеріали, які слід утримувати на поверхні води, у величезному діапазоні галузей як плівки та клеї через їх виняткову хімічну та фізичну властивості, біосумісність, стійкість до перепадів температури та нетоксичність [27].

#### **2.1.4. Гліцерин**

Гліцерин є основним компонентом тригліцеридів, що містяться в тваринному жирі, рослинній олії або необробленій нафті. Гліцерин одержується з мила. Вважається, що гліцерин був виявлений у 1779 році швейцарським фармацевтом К. В. Шеле, який першим виділив цю сполуку при нагріванні суміші літражу (PbO) з оливковою олією. У 1811 р. французький хімік М. Е. Шеврель назвав гліцерин рідиною, визначаючи хімічні формули жирних кислот та формули гліцерину в рослинній олії та тваринному жирі.



Його робота була запатентована. Він був відомий як перший промисловий виробник гліцеринового мила шляхом взаємодії жирного матеріалу з вапном та лужного матеріалу.

### 2.1.5. Фізичні властивості гліцерину

Гліцерин є відомим, як пропан-1,2,3-триол згідно IUPAC та найпростішим із спиртів. Гліцерин – масляниста рідина; в'язка та без запаху, безбарвна і має сиропово-солодкий смак. Гліцерин містить три гідрофільні гідроксильні групи, що відповідають за гігроскопічність та розчинність у воді. На рис. 3 показана молекулярна структура гліцерину, складена з трьох гідроксилів.

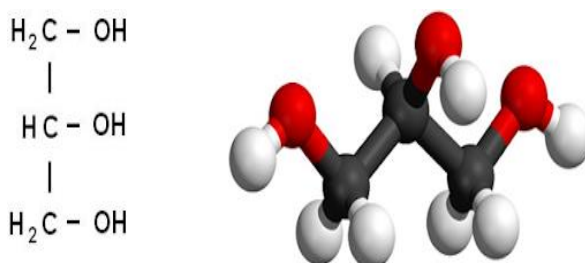


Рис. 3. Графічне зображення молекулярної структури гліцерину

Гліцерин можна змішувати з багатьма речовинами. Серед яких є: спирт; етиленгліколь, пропіленгліколь, триметиленгліколь, монометиловий ефір та фенол. Розчинність гліцерину в ацетоні становить 5 мас.%; в етилацетаті – 9 %. Він слабозчинний у діоксані та етилі, частково нерозчинний у вищому спирті, жирних кислотах та гідрокарбонаті, а також у таких хлорованих розчинниках як гексан, бензол та хлороформ. Гліцерин дуже в'язкий: при нормальній температурі він залишається в'язкою рідиною навіть при 100 % концентрації без кристалізації. При низькій температурі концентрованої розчини гліцерину, як правило, охолоджуються як рідини з високою в'язкістю. В'язкість спочатку зростає, поки вона швидко не стає склоподібною близько – 89 °С. Водні гліцеринові розчини (у різних концентраціях) мають тенденцію до меншої в'язкості.

При низькій температурі гліцерин, як правило, охолоджується замість кристалізації. Водні гліцеринові розчини стійкі до замерзання і

використовуються як антифриз у системах охолодження. Гліцерин в нормальних умовах не окислюється в атмосфері, але може легко окислюватися іншими окислювачами.

Гліцерин має низьку летючість і низький тиск пари, що сильно пов'язано з його гігроскопічною властивістю. Від 0 до 70 °С зміни температури мало впливають на тиск пари розчинів гліцерину. Низький тиск пари є характеристикою спиртів, води та інших полярних сполук і є результатом молекулярної асоціації. Гліцерин викликає менше зниження тиску пари води, що можна пояснити молекулярним стисненням – ефектом, який приписують утворенню гідратів. В табл. 2 наведено фізичні та хімічні властивості гліцерину [28].

Таблиця 2

## Фізичні та хімічні властивості гліцерину

Властивості	Одиниці	Моррісон	Пальяро Россі	і OECD-SIDS
Молекулярна формула			$C_3H_5(OH)_3$	$C_3H_8O_3$
Молярна маса	г/моль	92.09	92.09382	92
Відносна щільність	кг/м <sup>3</sup>	1260	1261	1260
В'язкість	Pa s	1.41	1.5	1.41
Температура плавлення	°С	18	18.2	18
Температура кипіння (101,3 кПа)	°С	290	290	290
Точка спалаху	°С	177	160	160
Питома теплоємність	кДж/кг	2435 (25 °С)		
Теплота випаровування	кДж/к-моль	82.12		
Теплопровідність	Вт/(м К)	0.28		
Теплота утворення	кДж/моль	667.8		
Поверхневий натяг	мН/м	63.4	64.0	63.4
рН (розчин)		7		
Авто спалахування	°С			393

Калорійність гліцерину залежить від сировини, яка була використується для його виробництва. Це вдвічі більше, ніж викопне паливо, але порівняно з теплом згоряння більшості видів біомаси, таких як деревина, солома, макуха, кора, тирса тощо.

## 2.2. Методи дослідження

### 2.2.1. Метод водопоглинання

Водопоглинання – це кількість води, яку увібрав зразок полімеру в результаті перебування його в холодній або киплячій воді протягом точно встановленого часу при визначеній температурі. Водопоглинання виражається в мг або %.

$$X = \frac{(m - m_0)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

де  $m$  – маса зразка в певний момент часу перебування у воді, мг;

$m_0$  – маса сухого зразка, мг.

Проведення експерименту

Для дослідження обирали зразки  $10 \times 10$  мм та товщиною 1 мм, які не мають поверхневих дефектів.

Зразки зважували з точністю до 0,001 г, після чого їх поміщали у бюкси для набухання так, щоб вони не торкалися ємкості і відстань до стінок не перевищувала 10мм. Далі бюкси заповнювали рідиною, яка покривала зразок більше, ніж на 10 мм. Час заглиблення зразка фіксували. Виміри проводили через певні проміжки часу (15, 30, 45 хв).

Потім зразки виймали з посудини і просушували фільтрувальним папером. Після цього зразок зважували на аналітичних вага.

Встановлено, що процес водопоглинання складається з трьох стадій: швидкого водопоглинання, повільного водопоглинання і стадії досягнення межі насичення [29].

### 2.2.2. Методика отримання ізотерм сорбції плівками на основі полісахаридів

Для отримання ізотерм сорбції парів води, досліджували зразки одержаних плівок на основі модифікованих полісахаридів. Використовували метод ізопієстичних серій, що є одним з варіантів гравіметричного методу побудови ізотерм. Сутність цього методу полягає в тому, що досліджуваний зразок витримується в закритому об'ємі (ексикаторі) до досягнення рівноважного вологовмісту при постійній температурі  $25 \pm 1$  °С і відносній тиску парів води ( $p/p_s$ ). Сталість відносних тисків забезпечувалося за допомогою насичених розчинів кристаллогідратів солей (табл.4) .

Зважування проводили на електронних вагах з похибкою не більше 0,001 г.

Похибка вимірювань склала  $\pm 5\%$  [30].

Таблиця 4

Розчини солей для підтримки постійної вологості

Сіль	Хімічна формула	Відносна вологість, %
Гідроксид калію	KOH	7
Кальцій хлорид	CaCl	32
Тіоціанаткалію	KCNS	47
Нітрит натрію	NaNO <sub>2</sub>	65
Бромід калію	KBr	84
Купрум сульфат	CuSO <sub>4</sub>	98

Рівноважний вологовміст ( $a$ , г/г) при даному відносному тиску і температурі розраховувалося за рівнянням :

$$a = \frac{m_3 - m_2}{m_2 - m_1} \quad (2)$$

де -  $m_1$  маса бюкса;  $m_2$  - маса бюкса з сухим зразком;  $m_3$ - маса бюкса з зразком, витриманому в ексикаторі з необхідним відносним тиском парів води.

### 2.3. Методика одержання полісахаридних гідрогелів

Для приготування розчину ПВС до 10,0 г сухого ПВС додавали 90 г холодної дистильованої води при постійному перемішуванні нагрівали на

водяній бані протягом 30-45 хв до загущення та утворення однорідної прозорої маси, охолоджували до кімнатної температури, потім змішували з іншими компонентами за рецептом (табл. 4). Для приготування розчину КМК 10,0 г порошку КМК розчиняли у 90,0 г дистильованій воді при постійному помішуванні протягом 15-20 хв при постійному перемішуванні до набухання, потім змішували з іншими компонентами за рецептом (табл. 3).

Для приготування розчину КМЦм 10,0 г порошку КМЦм розчиняли у 90,0 г дистильованій воді при постійному помішуванні протягом 15-20 хв при постійному перемішуванні до набухання, потім змішували з іншими компонентами за рецептом (табл. 3).

Для приготування розчину КМЦ 10,0 г порошку КМЦ розчиняли у 90,0 г дистильованій воді протягом 15-20 хв при постійному перемішуванні до набухання, потім змішували з іншими компонентами за рецептом (табл. 3).

Зразки гідрогелів одержані на основі композицій ПВС та модифікованих полісахаридів з концентраціями вхідних полімерів (25/75, 50/50, 75/25).

Отримані розчини полімерної композиції розливали в форми з постійними розмірами товщини та діаметру. Гідрогель у формах закриті так, щоб уникнути потрапляння повітря, витримуємо в морозильній камері при температурі – 18 °С протягом 24 годин [23].

Таблиця 3

## Рецептурний склад зразків

Зразок	ПВС, мас. %	КМК, мас. %	Гліцерин, мас. %
1	75	25	2
2	50	50	2
3	25	75	2
4	100	-	2
5	-	100	2
	<b>ПВС</b>	<b>КМЦм</b>	<b>Гліцерин</b>
6	25	75	2
7	50	50	2
8	75	25	2
9	-	100	2

	<b>ПВС</b>	<b>КМЦ</b>	<b>Гліцерин</b>
10	25	75	2
11	50	50	2
12	75	25	2
13	-	100	2

У розділі 2 наведено рецептурний склад одержаних зразків. Було розглянуто основні властивості речовин, що приймали участь у дослідженні. Наведена методика дослідження плівкових матеріалів на основі полісахаридів, крохмалю та метилцелюлози. Розглянуто такі методи: водопоглинання, дослідження фізико-механічних показників плівок, отримання ізотерм сорбції парів води плівками на основі композиції полімерів.

## РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1. Дослідження гідрогелевих плівок на водопоглинання

Отриманні зразки на основі КМЦм/ПВС (25/75, 50/50, 75/25) досліджували на водопоглинання.

Для визначення раціонального складу гідрогелевих композицій методом, замороження визначали властивості композицій, водопоглинання гідрогелів та водорозчинність.

Гідрогелі володіють водопоглинаючими властивостями. Вміст води призводить до зміни розмірів, впливає на механічну міцність і зовнішній вигляд. Визначення водопоглинання полімерного зразка певних розмірів здійснюється за допомогою занурення зразка у воду на заданий період часу.

Таблиця 6

Вплив рецептурного складу зразків на основі полімерної композиції з КМЦм на кінетику водопоглинання

№ зразка	Склад зразка, мас. %	Час, хв			
		0	15	30	45
1.6	КМЦм/ПВС 25/75	0	3,82	3,63	0,91
1.7	КМЦм/ПВС 50/50	0	9,76	8,16	7,76
1.8	КМЦм/ПВС 75/25	0	11,39	11,98	15,99

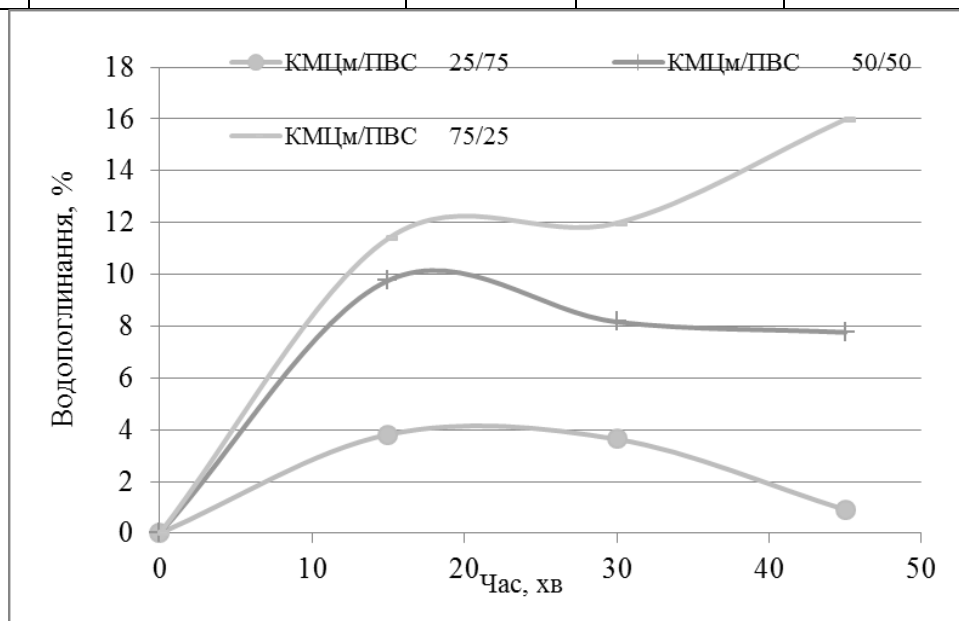


Рис.4. Кінетика водопоглинання гідрогелів на основі полімерної композиції КМЦм/ПВС

Встановили, що максимальне водопоглинання для зразка КМЦм/ПВС (75/25) – 15,99 %. Мінімальне значення водопоглинання для зразків КМЦм/ПВС (25/75) – 0,91, гідрогель майже розчинився у воді. Зі збільшенням вмісту КМЦм збільшується водопоглинання гідрогелю.

Таблиця 7

Вплив рецептурного складу зразків на основі полімерної композиції з КМЦ на кінетику водопоглинання

№ зразка	Склад зразка, мас. %	Час, хв			
		0	15	30	45
2.1	КМЦ/ПВС 25/75	0	18,86	24,32	19,09
2.2	КМЦ/ПВС 50/50	0	23,06	29,19	30,65
2.3	КМЦ/ПВС 75/25	0	17,75	26,65	26,51
2.4	КМЦ 100	0	16,70	7,18	2,55

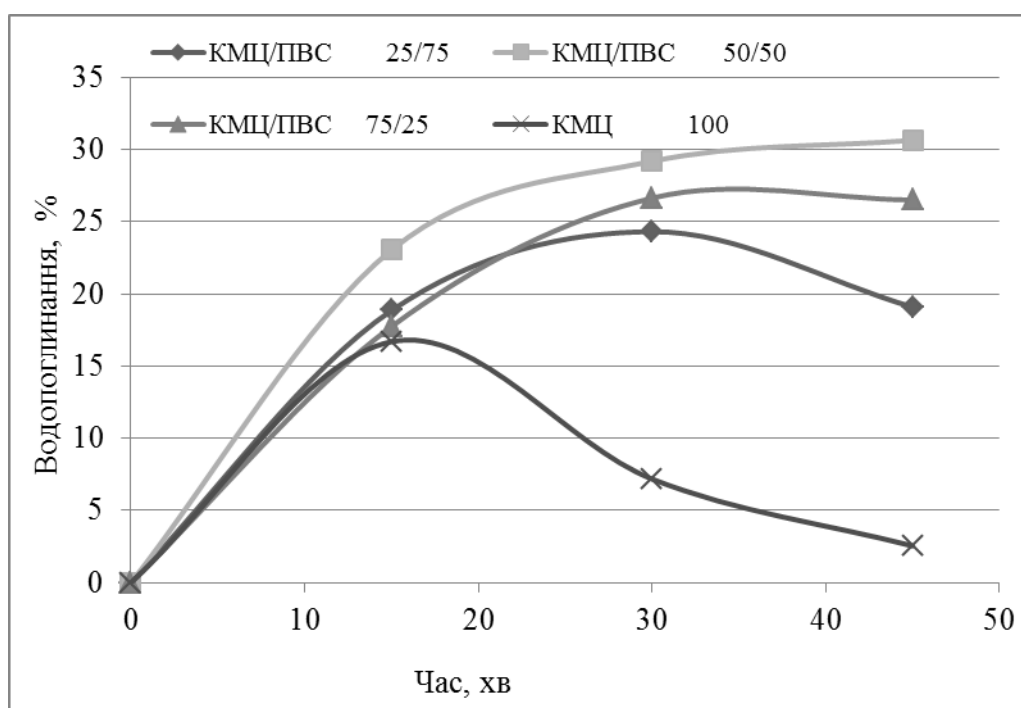


Рис. 5. Кінетика водопоглинання гідрогелів на основі полімерної композиції гідрогелів КМЦ/ПВС

На основі зразків КМЦ/ПВС встановлено, що гідрогелі КМЦ (100) розчинні



у воді; для зразків КМК/ПВС (50/50) встановлено найбільше значення водопоглинання – 30,65% на 45 хв; зразки КМК/ПВС (25/75) та КМК/ПВС (75/25) на 30 хв набули максимального значення водопоглинання – 24,32 %, 26,65 % відповідно, після чого почали втрачати масу, що характерно для систем з необмеженим набряканням.

Таблиця 8

Вплив рецептурного складу зразків на основі полімерної композиції з КМК на кінетику водопоглинання

№ зразка	Склад зразка, мас. %	Час, хв			
		0	15	30	45
3.1	КМК/ПВС 75/25	0	10,70	28,33	34,89
3.2	КМК/ПВС 50/50	0	22,05	31,04	36,09
3.3	КМК/ПВС 25/75	0	15,00	24,37	25,66
3.4	ПВС 100	0	22,40	24,63	34,87
3.5	КМК 100	0	9,13	12,76	17,20

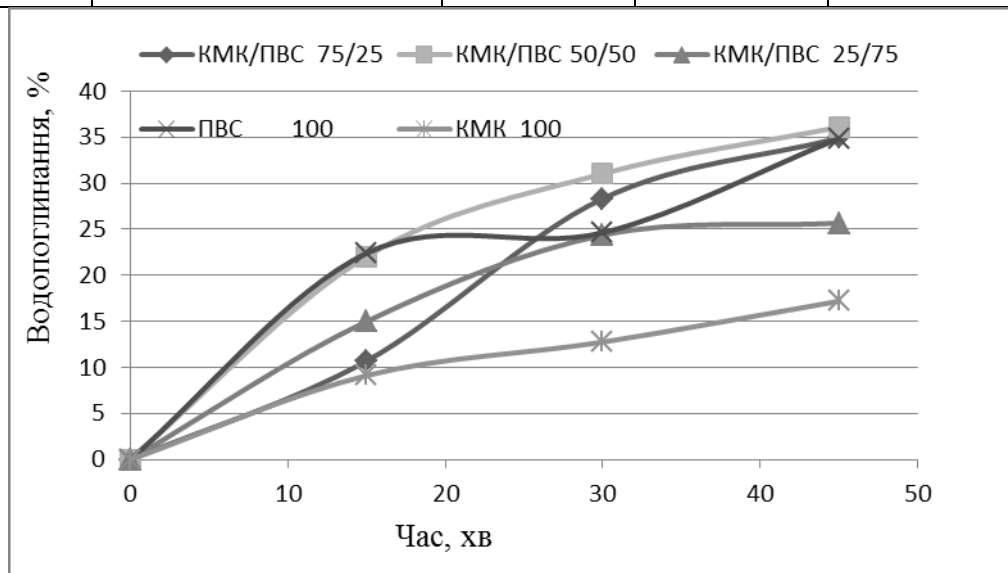


Рис. 6. Кінетика водопоглинання гідрогелів на основі полімерної композиції КМК/ПВС

Встановлено, що гідрогелі в складі КМК набувають значення водопоглинання від 9,13 % до 36,09 % залежно від складу композиції.

Максимальне значення показника водопоглинання для зразка КМК/ПВС (50/50) – 36,09%. за інші зразки. Ці композиції призводить до структурування системи, про що свідчить стабільність у часі густини зшивки при перебуванні зразків у дистильованій воді. Ступінь набрякання систем, збільшується.

### **3.2. Водопоглинання плівок на основі карбоксиметильованої целюлози та полівінілового спирту**

Для визначення раціонального складу плівкоутворювальних композицій для отримання плівок методом поливу, визначали водорозчинність та водопоглинання.

Полімерні композиції, зокрема плівки володіють водопоглинаючими властивостями. Це призводить до зміни розмірів, а також до зміни механічної міцності і зміни зовнішнього вигляду. Водопоглинання полімерного зразка здійснюється за допомогою занурення у воду на певний період часу і при сталій температурі.

Таблиця 9

Вплив рецептурного складу зразків на основі полімерної композиції з КМЦм на кінетику водопоглинання

№ зразка	Склад зразка, мас.%	Час, хв.			
		0	15	30	45
1.9	КМЦм/ПВС 25/75	0	1046	950	757
1.10	КМЦм/ПВС 50/50	0	2106	2237	1694
1.11	КМЦм/ПВС 75/25	0	2695	2069	1741
1.12	КМЦм 100	0	565	300	290

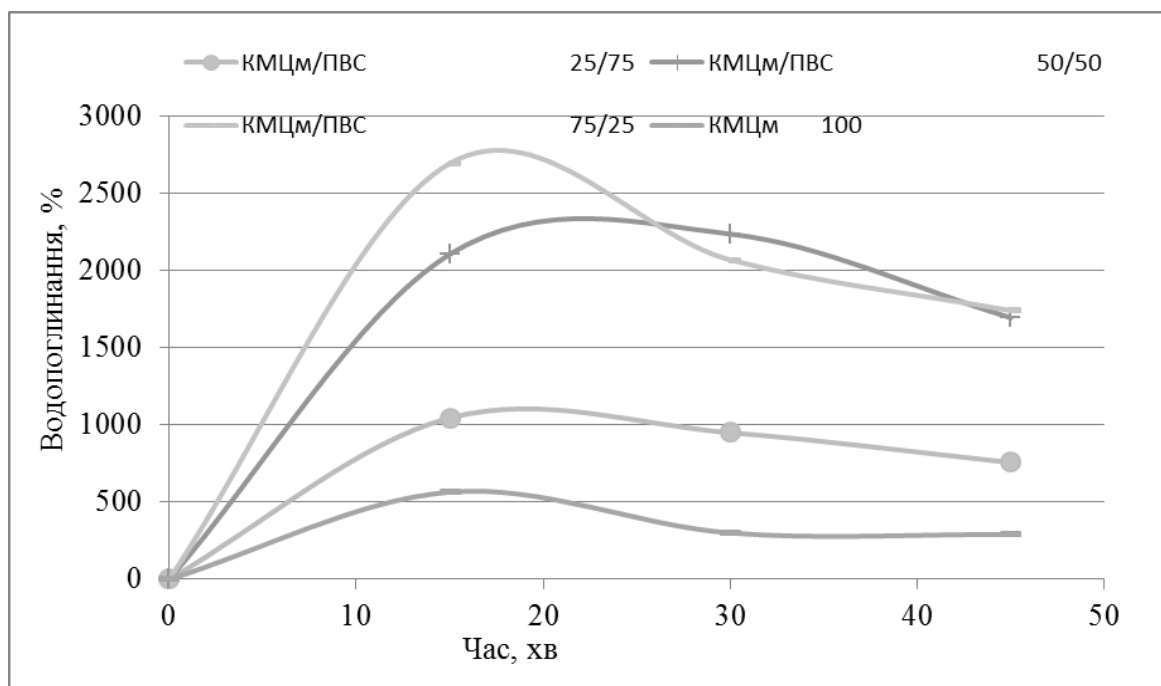


Рис.7 Кінетика водопоглинання плівок на основі полімерної композиції КМЦ<sub>м</sub>/ПВС

В результаті досліджень плівок на основі КМЦ<sub>м</sub>/ПВС на водопоглинання встановлено, значення водопоглинання для всіх зразків зменшуються. Плівки з вмістом КМЦ<sub>м</sub>/ПВС (75/25) на 15хв досягли максимального значення водопоглинання – 2695 %, але на 45 хв цей показник зменшився до 1741%.

Таблиця 10

Вплив рецептурного складу зразків на основі полімерної композиції з КМЦ на кінетику водопоглинання

№ зразка	Склад зразка, мас.%	Час, хв.			
		0	15	30	45
2.5	КМЦ/ПВС 25/75	0	3171	3350	3307
2.6	КМЦ/ПВС 50/50	0	1620	1304	1276
2.7	КМЦ/ПВС 75/25	0	4544	4306	3711
2.8	КМЦ 100	0	738	985	512

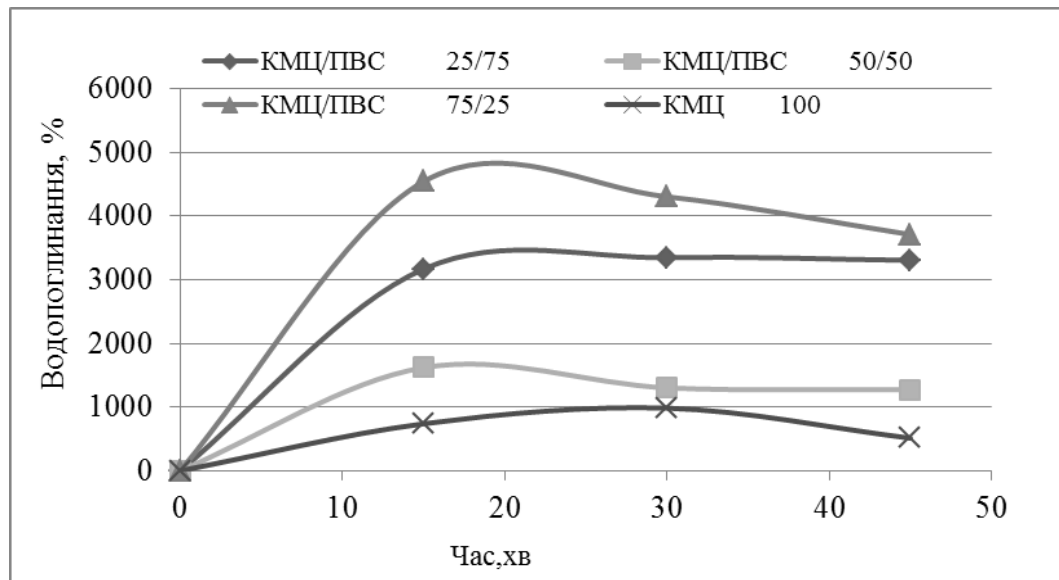


Рис. 8. Кінетика водопоглинання плівок на основі полімерної композиції КМЦ/ПВС

Зразки із КМЦ мають різні водопоглинаючі властивості. Зразок з вмістом полімерної композиції КМЦ/ПВС(75/25) на 30 хв досягнули максимального показника – 4306 %, а потім почали розчинятися. Зразок КМЦ набув найменших значень водопоглинання – 512 % і повністю розчинився.

Таблиця 11

Вплив рецептурного складу зразків на основі полімерної композиції з КМК на кінетику водопоглинання

№ зразка	Склад зразка, мас.%	0	15	30	45
3.6	КМК/ПВС 75/25	0	208	359	449
3.7	КМК/ПВС 50/50	0	512	688	351
3.8	КМК/ПВС 25/75	0	168	241	256
3.9	ПВС 100	0	212	478	593
3.10	КМК 100	0	734	587	394

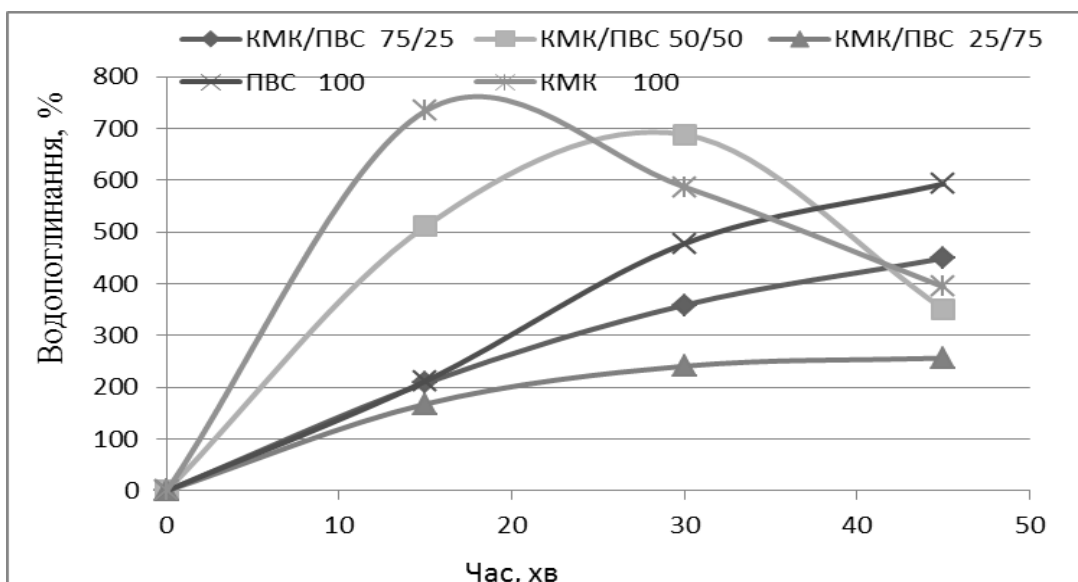


Рис. 9. Кінетика водопоглинання плівок на основі полімерної композиції КМК/ПВС

Плівка КМК та КМК/ПВС (50/50) максимальне значення водопоглинання набули на 30 хв, а потім почали втрачати вагу та розчинятися. Інші зразки почали рівномірно зростати. Зразок ПВС накладається на зразок КМК/ПВС(75/25) на 15хв показник водопоглинання – 208-212 %. Плівка КМК та КМК/ПВС (50/50) максимальне значення водопоглинання набули на 30хв, а потім почали втрачати вагу та розчинятися. Зразки КМК/ПВС (25/75) значення показника водопоглинання рівномірно зростало до 260 %.

### 3.3. Сорбція плівок на основі полісахаридів

В роботі досліджували одержання композиції на основі ПВС та КМК, КМЦ, КМЦм (25/75, 50/50, 75/25). Готували 10 % водний розчин ПВС на водяній бані при постійному перемішуванні протягом 50-60 хв. Водні розчини (10 %) КМК, КМЦ, КМЦм готували шляхом розчинення 10 гр полімеру у дистильованій воді кімнатної температури. Змішували підготовлені розчини у співвідношеннях (25/75, 50/50, 75/25) та додавали 2 % гліцерину.

Оцінити сумісність полімерів в сумішах дозволяє термодинамічний підхід: зменшення енергії Гіббса при змішуванні полімерів означає, що змішання відбувається випадково і компоненти є сумісними [28-32]. Зміна енергії Гіббса розчинення полімерів розраховують за рівнянням (5):

$$\Delta G^M = \omega_1 \mu_1 + \omega_2 \mu_2 \Delta G^M = \omega_1 \mu_1 + \omega_2 \mu_2 \quad (5)$$

Зміну хімічного потенціалу розчинника  $\Delta \mu_1 = (RT/M_1) \ln p/p_s$  визначають по ізотермам сорбції парів розчинника плівками полімерів - або їх сумішей, хімічний потенціал полімеру в розчині  $\Delta \mu_2$  обчислюють за рівнянням Гіббса-Дюгема (6):

$$\Delta \mu_2 = - \int \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta \mu_1 \Delta \mu_2 = - \int \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta \mu_1 \quad (6)$$

де  $\omega_1 \omega_1$  та  $\omega_2 \omega_2$  - масові частки розчинника і полімерного компонента в утворюючому при сорбції розчині.

Безпосередньо визначити зміну енергії Гіббса при змішуванні компонентів для системи полімерів - експериментально неможливо, так як не можна визначити зміну хімічного потенціалу  $\Delta \mu_1$

Метод розрахунку енергії Гіббса змішуванням двох полімерів, заснований на тому, що енергія Гіббса є функцією стану і не залежить від шляху процесу, а визначається тільки різницею енергій кінцевого і початкового станів..

Якщо в «сухий» полімерної суміші композиції масові частки кожного компонента позначити через  $\omega_1 \omega_1$  і  $\omega_2 \omega_2$ , то середня питома енергія Гіббса (Дж / г) такої суміші виражається рівнянням (7):

$$-\Delta g_\gamma = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}) \quad (7)$$

Подібні залежності можна отримати для ентропії  $\Delta s_x$  і ентальпії  $\Delta h_x$ . Величини  $G_I$ ,  $G_{II}$  і  $G_{III}$  можуть бути визначені експериментально. Для цього, вимірюють при постійній температурі тиск пари загального розчинника над розчинами обох полімерів і їх сумішей і розраховують величини  $\Delta \mu_1$ ,  $\Delta \mu_2$  і  $\Delta g^m$ . Якщо провести дотичні до кривих залежності  $\Delta g^m$  від складу розчинів в точці  $\omega_2 = 0$ , то вони

відсіcutь на осі ординат відрізки, рівні енергій Гіббса змішування 1 г полімерного компонента з загальним розчинником. Підставивши отримані значення в рівняння (1.3), отримують  $\Delta g_x \Delta g_x$

Запропоновано термічне рівняння сорбції парів набухаючими полімерами (8):

$$a = a_0^0 \exp[-((- \Delta \mu_1 / E)^n - a(T - T_0))] \quad (8)$$

де  $a$  - величина сорбції при парціальному тиску пари  $P$  і температурі  $T$ ,  $a_0^0 a_0^0$  - гранична величина сорбції при тиску насиченої пари  $P_0 P_0$  і температурі  $T_0$ ;  $\Delta \mu_1 = RT \ln P / P_0$ ,  $\Delta \mu_1 = RT \ln P / P_0$  - зміна хімічного потенціалу водяної пари при сорбції;  $E$  - характеристична енергія сорбції;  $n=0,33$  для аналізованих ізотерм сорбції.

З рівняння (8) слідує рівняння для парціальних величин термодинамічних функцій сорбата (стандартний стан – нормальна рідина при температурі сорбції) (9-11):

$$\Delta \mu_1 = -E \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}} \Delta \mu_1 = -E \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{aE}{n} \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1} \Delta \bar{S}_1 = \frac{aE}{n} \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1} \quad (10)$$

$$\Delta \bar{H}_1 = E \left( - \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{aT}{n} \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1} \right) \Delta \bar{H}_1 = E \left( - \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{aT}{n} \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1} \right) \quad (11)$$

де  $a = (\partial \ln a / \partial T)_{\Delta \mu_1}$ ,  $a = (\partial \ln a / \partial T)_{\Delta \mu_1}$  - термічний коефіцієнт сорбції, який може бути розрахований виходячи з енергії когезії полімеру .

Для розрахунку термодинамічних функцій полімеру використовуємо рівняння Гіббса-Дюгема (12):

$$\Delta \bar{Z}_2 = - \int_{\Delta Z_{1 \text{ поч } n_2}}^{\Delta Z_{1 \text{ кінь } n_1}} \frac{n_1}{n_2} d\Delta \bar{Z}_1 \Delta \bar{Z}_2 = - \int_{\Delta Z_{1 \text{ поч } n_2}}^{\Delta Z_{1 \text{ кінь } n_1}} \frac{n_1}{n_2} d\Delta \bar{Z}_1 \quad (12)$$

де  $n_1 n_1 i$   $n_2 n_2$ - абсолютні масові частки відповідно сорбата і полімеру;  
 $\Delta Z_i \Delta Z_i$  – будь яка термодинамічна функція.

Враховуючи, що  $n_1/n_2 = a n_1/n_2 = a$  (г сорбата/г полімеру), диференціюючи рівняння (9-11) і виробляючи перетворення, в роботі отримані аналітичні залежності для розрахунку зміни парціальних величин термодинамічних функцій полімеру (13-15):

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S}_2 &= (a a_0 E (1 - n) / n^2) \int_{\theta_1}^{\theta_2} (-\ln \theta)^{\frac{1}{n}-2} d\theta \\ \Delta \bar{S}_2 &= (a a_0 E (1 - n) / n^2) \int_{\theta_1}^{\theta_2} (-\ln \theta)^{\frac{1}{n}-2} d\theta \end{aligned} \quad (13)$$

$$\Delta \mu_2 = -(a_0 E / n) \int_{\theta_1}^{\theta_2} (-\ln \theta)^{\frac{1}{n}-1} d\theta \Delta \mu_2 = -(a_0 E / n) \int_{\theta_1}^{\theta_2} (-\ln \theta)^{\frac{1}{n}-1} d\theta \quad (14)$$

$$\Delta \bar{H}_2 = \Delta \mu_2 + T \Delta \bar{S}_2 \Delta \bar{H}_2 = \Delta \mu_2 + T \Delta \bar{S}_2 \quad (15)$$

де  $\theta = a/a_0 \theta = a/a_0$ ;  $a_0 a_0$  - величина сорбції при  $h = 1$ .

Для  $n = 0,3-0,33$ , приймаючи  $1/n = 3$ , рівняння (12,13) можна проінтегрувати, тоді:

$$\Delta \bar{S}_2 = (a a_0 E \times 6.152 \theta (1 - \ln \theta) \Delta \bar{S}_2 = (a a_0 E \times 6.152 \theta (1 - \ln \theta) \quad (16)$$

$$\Delta \mu_2 = -3 a_0 E \theta ((\ln \theta)^2 - 2 \ln \theta + 2) \Delta \mu_2 = -3 a_0 E \theta ((\ln \theta)^2 - 2 \ln \theta + 2) \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_2 &= a_0 E \theta (6.152 a T (1 - \ln \theta) - 3 ((\ln \theta)^2 - 2 \ln \theta + 2)) \\ \Delta \bar{H}_2 &= a_0 E \theta (6.152 a T (1 - \ln \theta) - 3 ((\ln \theta)^2 - 2 \ln \theta + 2)) \end{aligned} \quad (18)$$

Термодинамічні функції процесу змішування полімеру з сорбатом рівні

$$\Delta Z^M = n_1 \Delta \bar{Z}_1 + n_2 \Delta \bar{Z}_2 \Delta Z^M = n_1 \Delta \bar{Z}_1 + n_2 \Delta \bar{Z}_2 \quad (19)$$

Отримані вище константи рівняння (9, 17) дозволили розрахувати різницю хімічних потенціалів розчинника  $\Delta \mu_1 \Delta \mu_1$  і полімеру і  $\Delta \mu_2 \Delta \mu_2$ , Енергії



Гіббса змішування полімерів з розчинником  $\Delta g^m \Delta g^m$  (Дж/г) при утворенні розчинів ПВС і його сумішей з крохмалем в загальному розчиннику за формулами (20-22):

$$\Delta\mu_1 = \left[ -E \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}} \right] / 18 \quad \Delta\mu_1 = \left[ -E \left( \ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}} \right] / 18 \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_2 &= [-3a_0 E \theta ((\ln \theta)^2 - 2 \ln \theta + 2)] / 18 \\ \Delta\mu_2 &= [-3a_0 E \theta ((\ln \theta)^2 - 2 \ln \theta + 2)] / 18 \end{aligned} \quad (21)$$

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2 \Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2 \quad (22)$$

Розраховані значення  $\Delta\mu_2 \Delta\mu_2$  і  $\Delta g^m \Delta g^m$  побудовані залежності на рис. 11 (а,б). Як впливає з наведених рисунків, залежно  $\Delta g^m = f(\omega_2) \Delta g^m = f(\omega_2)$  для систем плівок – ПВС та крохмаль – мають вигляд, характерний для обмежено набухаючих систем. Для всіх складів вони опуклі донизу і лежать в негативній області, що вказує на термодинамічну стійкість (мимовільний процес розчинення) усіх утворюючих розчинів і чим більше абсолютні значення  $\Delta g^m \Delta g^m$ , тим краще в термодинамічному сенсі розчинник. Навпаки, зменшення абсолютних величин  $\Delta g^m \Delta g^m$  означає, що розчинник в термодинамічному сенсі стає гірше.

Згідно, дотична, проведена до графіка залежності  $\Delta g^m = f(\omega_2) \Delta g^m = f(\omega_2)$  в точці  $(\omega_2) = 0(\omega_2) = 0$ , відсікає на осі ординат при  $(\omega_2) = 1(\omega_2) = 1$  (рис. 11 (а,б)) відрізок рівний  $\Delta\mu_2 \Delta\mu_2$  при  $\Delta\mu_1 = 0 \Delta\mu_1 = 0$  і, отже, точка перетину дотичній з віссю і є енергія Гіббса змішування 1г полімеру або суміші полімерів з нескінченно великою кількістю розчинника. Розраховані таким способом значення  $\Delta G_I \Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II} \Delta G_{II}$  та  $\Delta G_{III} \Delta G_{III}$  підставляли в рівняння (23) і розраховували значення  $\Delta g^m \Delta g^m$  для систем полімер – полімер:

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_1 \Delta G_{II}) - \Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_1 \Delta G_{II}) \quad (23)$$

Згідно характеристична енергія сорбції  $E$  і термічний коефіцієнт сорбції  $aa$ , як видно з рівнянь для обчислення термодинамічних функцій процесу сорбції: є енергетичними характеристиками сорбції. Наприклад, при  $a/a_0 = 1/ea/a_0 = 1/e$  ентальпія сорбції визначається тільки цими константами:  $\overline{\Delta H_1} = E(-1 + aT/n)$   $\overline{\Delta H_1} = E(-1 + aT/n)$ .

Ентальпія сорбції пропорційна різниці енергії зв'язків макромолекул між собою, які розриваються при сорбції, і енергії утворення нових зв'язків полімер-сорбат з урахуванням зміни обсягу системи  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$   $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ . З цих доданків піддається розрахунку перша величина  $\Delta U$ , яку часто називають енергією когезії полімеру. Показано, що енергію когезії з урахуванням молекулярної упаковки макромолекул  $\Delta E^*$  можна обчислити як адитивну величину  $\Delta E^* = \sum \Delta E_i$  на підставі хімічної будови ланки полімеру і енергетичних вкладів окремих атомів  $\Delta E_a$  і типів міжмолекулярних взаємодій ( $\Delta E_d$ ,  $\Delta E_b$ ,  $\Delta E_c$  - диполь-дипольна взаємодія, водневий зв'язок і енергія шестичленного циклу відповідно) в енергію когезії. Рівноважні дані по сорбції зазвичай відносять не до молю ланки полімеру, а до маси полімеру. Тому корелюють величини  $aa$  і  $E$  з питомою величиною енергії когезії ( $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ ), обчисленої через вклади  $\Delta E_i$  наведеної в роботі:

$$\Delta E^* = \sum \Delta E_i / M_{зв} \Delta E^* = \sum \Delta E_i / M_{зв} \quad (24)$$

Термічний коефіцієнт  $aa$  характеризує вплив температури на величину сорбції, його знак і величина визначається енергією взаємодії молекул води і елементарної ланки полімеру. Для полярних полімерів в переважній більшості випадків ентальпія і ентропія сорбції  $\Delta \Delta H < 0$  і  $\Delta \Delta S < 0$ , отже, і  $aa < 0$ . Ці

взаємодії води з високомолекулярним з'єднанням найбільшою мірою відображають вклади  $\Delta E_{\text{д}} \Delta E_{\text{д}}$ ,  $\Delta E_{\text{в}} \Delta E_{\text{в}}$  (Диполь-дипольні взаємодії і енергії водневого зв'язку) в енергію когезії (1.20):

$$a = 1.17 \cdot 10^{-3} - 1.12 \cdot 10^{-5} \Delta E^* (\pm 9.4\%)$$

$$a = 1.17 \cdot 10^{-3} - 1.12 \cdot 10^{-5} \Delta E^* (\pm 9.4\%)$$
(25)

Значення термічного коефіцієнта сорбції для сумішей полімерів визначали за рівнянням (26):

$$a_{\text{см}} = a_1 \omega_1 + a_2 \omega_2$$
(26)

де  $a_1$  - термічний коефіцієнт сорбції ПВС,  $a_2$  - термічний коефіцієнт сорбції крохмалю,  $\omega_1$  і  $\omega_2$  - масові частки ПВС і крохмалю в суміші. [15].

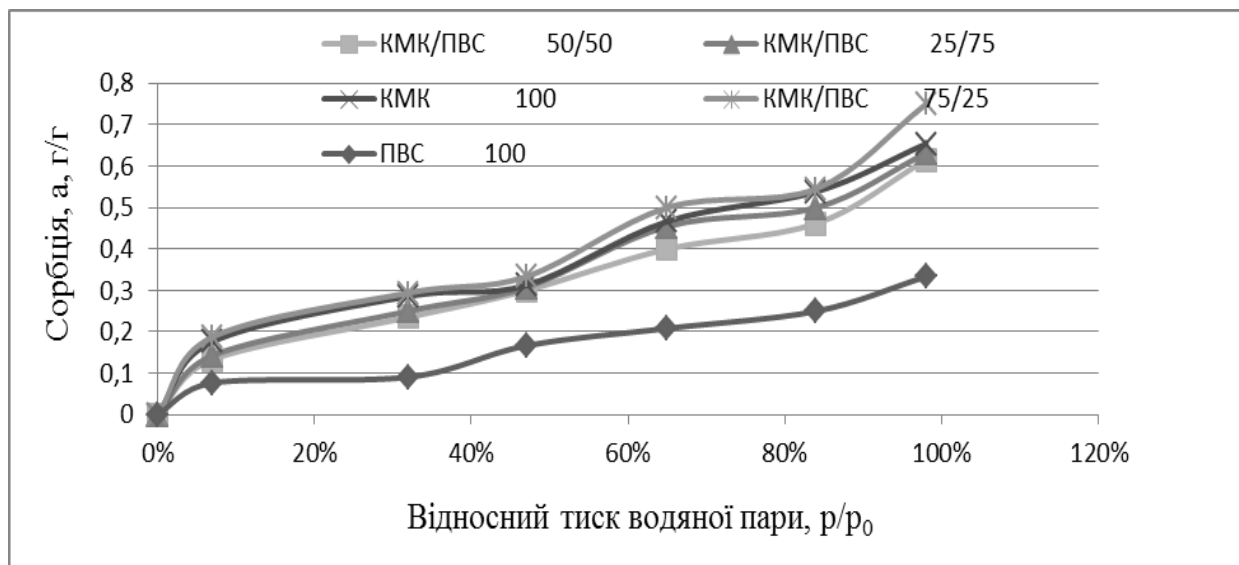


Рис.10. Ізотерми сорбції плівок на основі полімерної композиції ПВС та КМК

При вмісту крохмалю 25 % мас. в суміші КМК/ПВС(25/75) ізотерма сорбції практично накладається на ізотерми із вмістом крохмалю 50%, в суміші КМК/ПВС. Зразок КМК (100) і зразок КМК/ПВС (75/25) проявляли себе однаково при всіх вмістах солей і набули різного значення в ексікаторі № 6- (CuSO<sub>4</sub> 98% ).

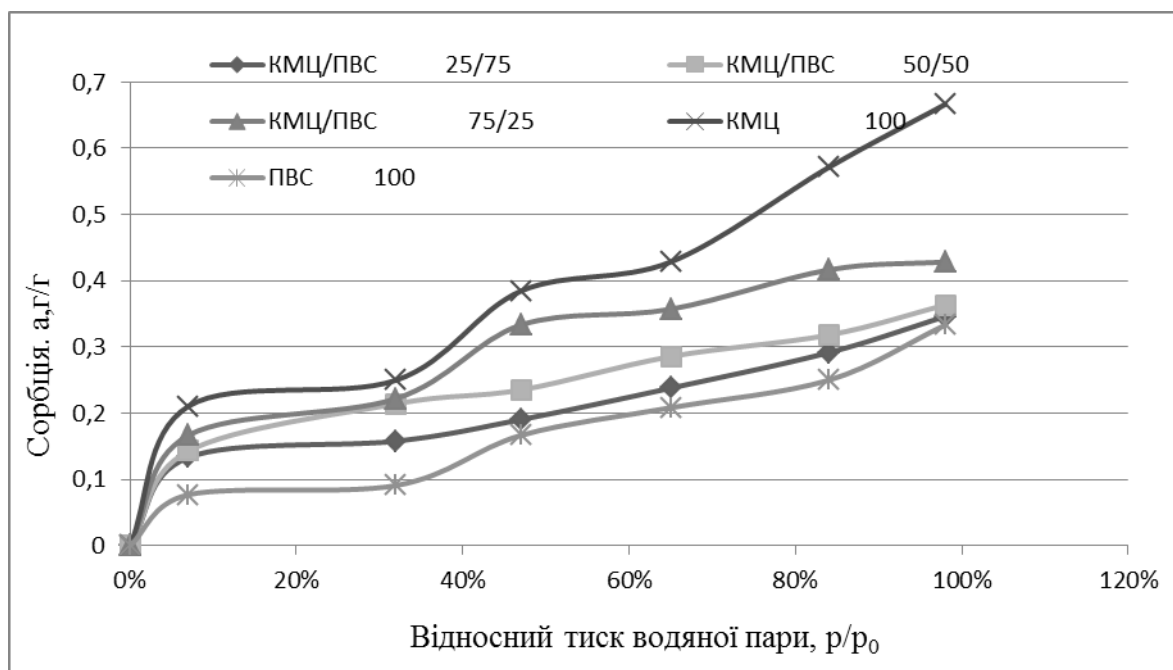


Рис.11. Ізотерми сорбції плівок на основі полімерної композиції ПВС/КМЦ

Максимальна сорбція відбулася для зразка КМЦ (100) 0,66. Всі інші зразки майже одночасно набули властивостей ізотерм сорбції але проявляли себе в різних числових значеннях. Сталість відносних тисків забезпечувалося за допомогою насичених розчинів кристаллогідратів солей.

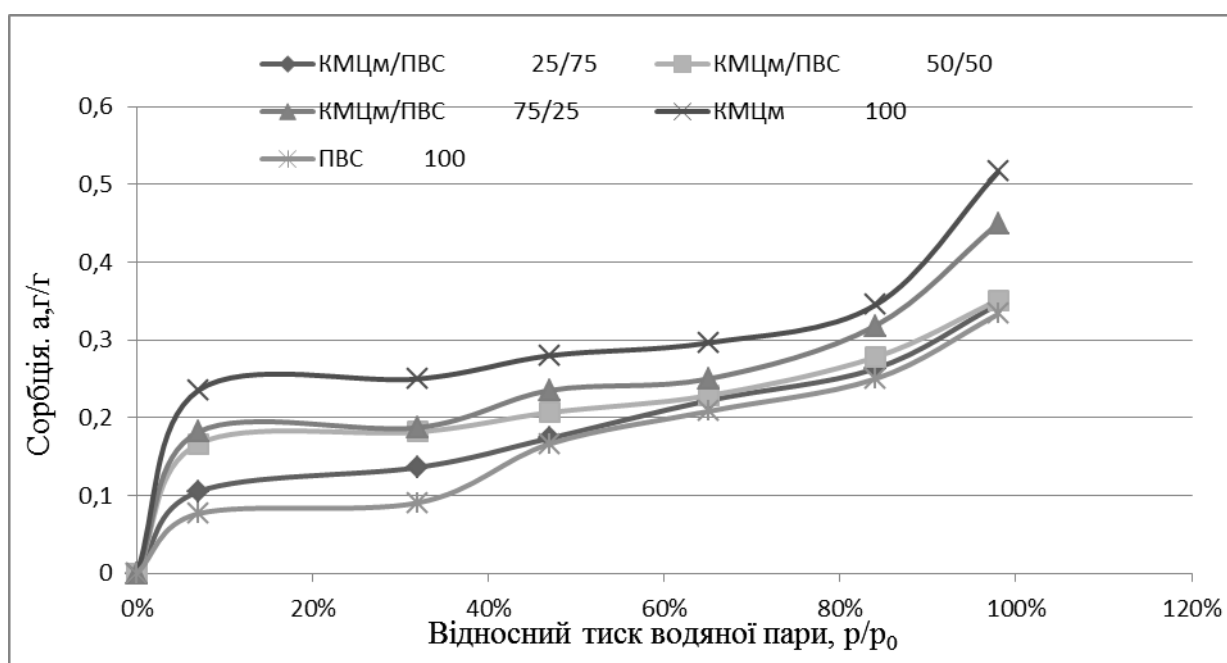


Рис.12. Ізотерми сорбції плівок на основі полімерної композиції ПВС/КМЦм

Після насичення всіх доступних активних центрів молекули заповнюють практично весь вільний об'єм. Потім під дією різних солей набухання відбувається розривом водневих і дипольних зв'язків макромолекул, тобто утворення нових центрів сорбції і подальше розклеювання полімеру, що викликає поступовий перехід зі склоподібного у високоеластичний стан в області перегину ізотерми.

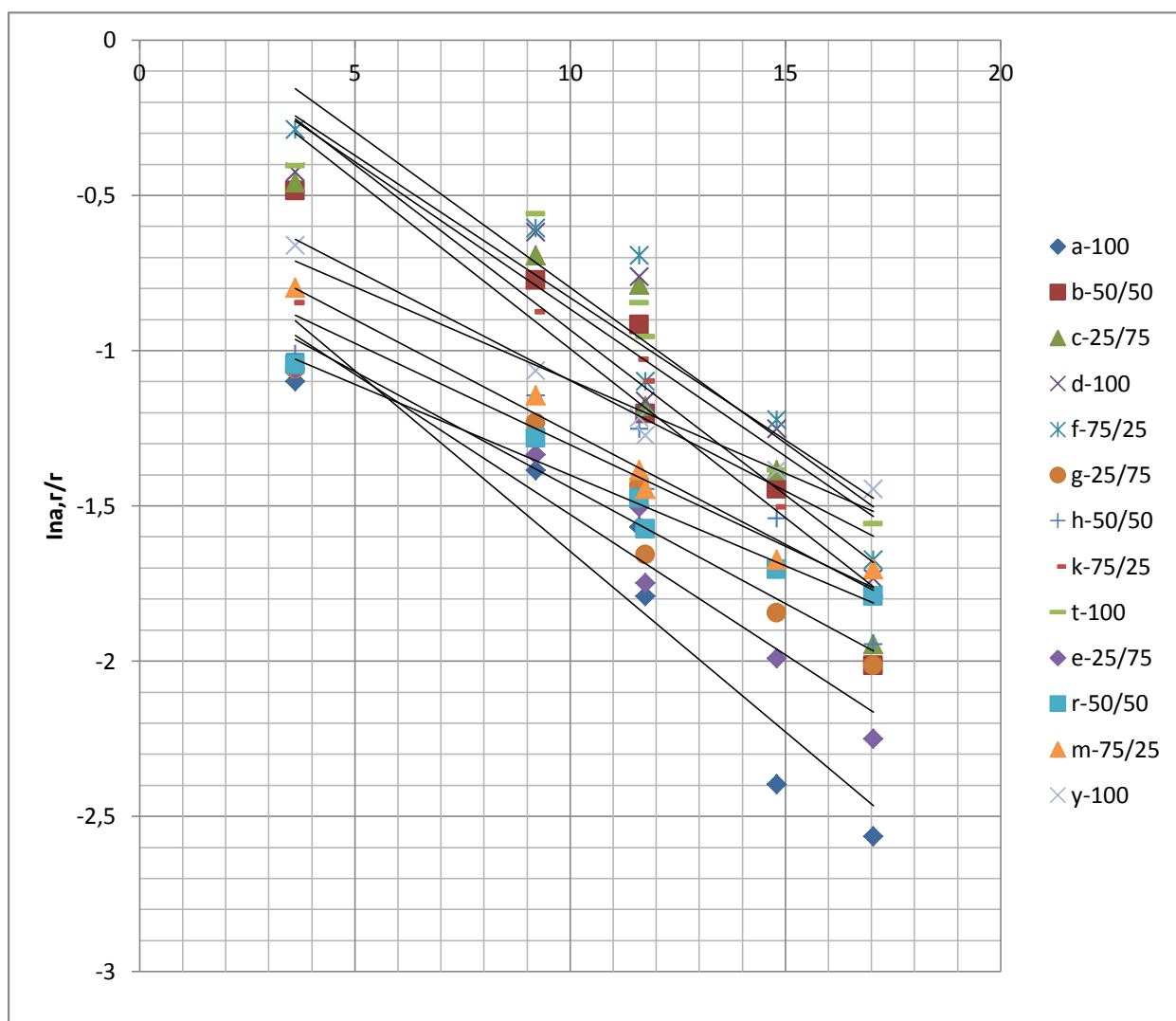


Рис.13. Визначення граничної величини сорбції  $a_0 a_0$  і характеристичних енергій сорбції  $E$  для системи ПВС- крохмаль  
 $(\Delta\mu, (\text{Дж/моль})^{0,33} \Delta\mu, (\text{Дж/моль})^{0,33})$

Таблиця 12

## Показники величин

№ зразка	Склад зразка	Рівняння тренда	$\Delta g$	$g_2$	Гранична величина сорбції, $a_0$ г/г
3.9	ПВС 100	$y = -0,1162x - 0,4835$	-2557,75	2557,747	1,6217406
3.7	КМК/ПВС 50/50	$y = -0,1088x + 0,0935$	-3311,46	3311,455	1,0980106
3.8	КМК/ПВС 25/75	$y = -0,1063x + 0,1294$	-3731,24	3731,235	1,1381453
3.10	КМК 100	$y = -0,0947x + 0,0819$	-5568,33	5568,335	1,0853473
3.6	КМК/ПВС 75/25	$y = -0,1002x + 0,2054$	-5194,85	5194,848	1,2280162
2.5	КМЦ/ПВС 25/75	$y = -0,0747x + 0,6937$	-14157,9	14157,94	2,0011059
2.6	КМЦ/ПВС 50/50	$y = -0,0654x - 0,6493$	-21335,5	21335,45	1,9142004
2.7	КМЦ/ПВС 75/25	$y = -0,0712x + 0,384$	-15356,2	15356,18	1,4681454
2.8	КМЦ 100	$y = -0,0917x + 0,0876$	-6552,51	6552,51	1,0915514
1.10	КМЦ <sub>м</sub> /ПВС 25/75	$y = -0,0903x + 0,6251$	-6873,39	6873,386	1,8684328
1.11	КМЦ <sub>м</sub> /ПВС 50/50	$y = -0,0585x - 0,8162$	-3,5E+07	35008136	2,2618883
1.12	КМЦ <sub>м</sub> /ПВС 75/25	$y = -0,0724x + 0,5382$	-16552,8	16552,8	1,7129208
1.13	КМЦ <sub>м</sub> 100	$y = -0,06x - 0,4947$	-31546,2	31546,15	1,6400062

З побудованих залежностей видно, що досліджувані системи ПВС, КМК, КМЦ, КМЦ<sub>м</sub> характеризуються різними залежностями  $\Delta\Delta Z = f(\omega\omega_2)$ , при цьому ентальпія і ентропія змішання, відображають взаємодію між полімерами і ступінь впорядкованості системи, відповідно [33-35].

При малих тисках парів води відбувається переважне зв'язування молекул сорбата з доступними функціональними групами, що знаходяться на поверхні і в вільному обсязі полімеру або полімерної суміші з утворенням водневих зв'язків, що на ізотермі відповідає початковій ділянці. Після насичення всіх доступних активних центрів молекули сорбата заповнюють практично весь вільний об'єм. Потім під дією тиску набухання відбувається розрив водневих і диполь-дипольних зв'язків макромолекул, тобто утворення нових центрів сорбції води і подальше розкладання полімеру, що викликає поступовий перехід зі склоподібного у високо еластичний стан в області перегину ізотерми, далі сорбція протікає з утворенням агрегатів молекул води (кластерів), процес супроводжується структурними змінами і інтенсивним набуханням полімеру.

За класифікацією А.А. Тагер форма кривих сорбції відноситься до другого типу ізотерм сорбції парів щільно упакована склоподібними полімерами, які зазвичай сильно набухають або розчиняються в сорбат [36-37].

### 3.3. Визначення десорбції зразків гідрогелевих матеріалів

Експерименти по десорбції гідрогелей здійснювали при  $298 \pm 1$  К. Визначали за ступенем втрати вологи гідрогелей гравіметричним методом і обчислювали за формулою  $Q = (m_b - m_c)/m_c * 100\%$ , де  $m_b$  і  $m_c$  – маса зразка у певний момент часу і повністю висушеного зразка гідрогелю відповідно.

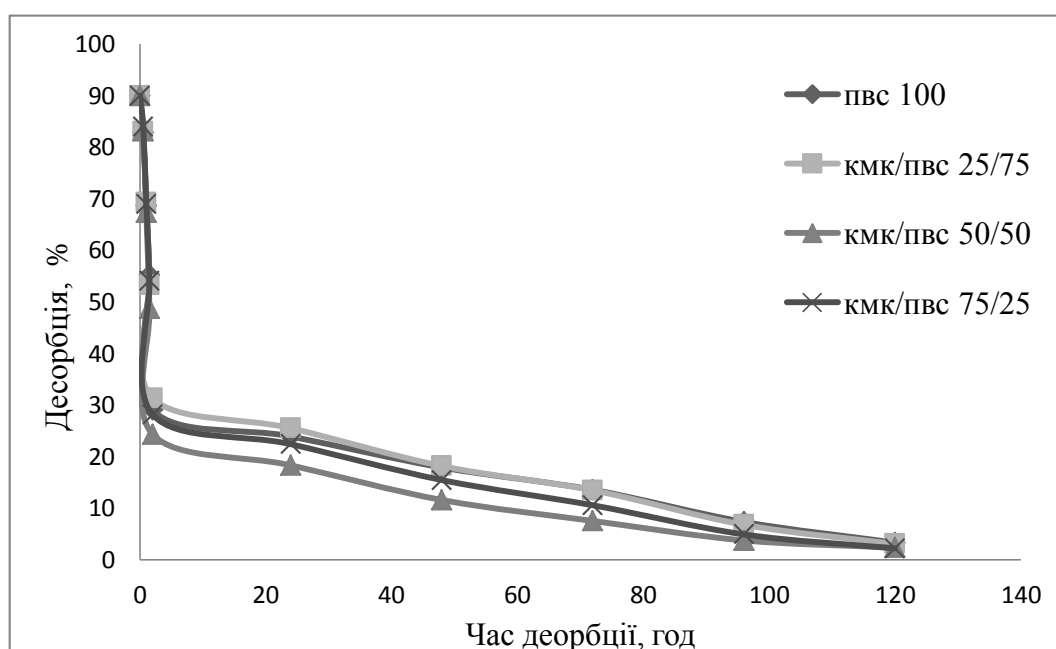


Рис.14. Залежність десорбції гідрогелю з ПВС та КМК

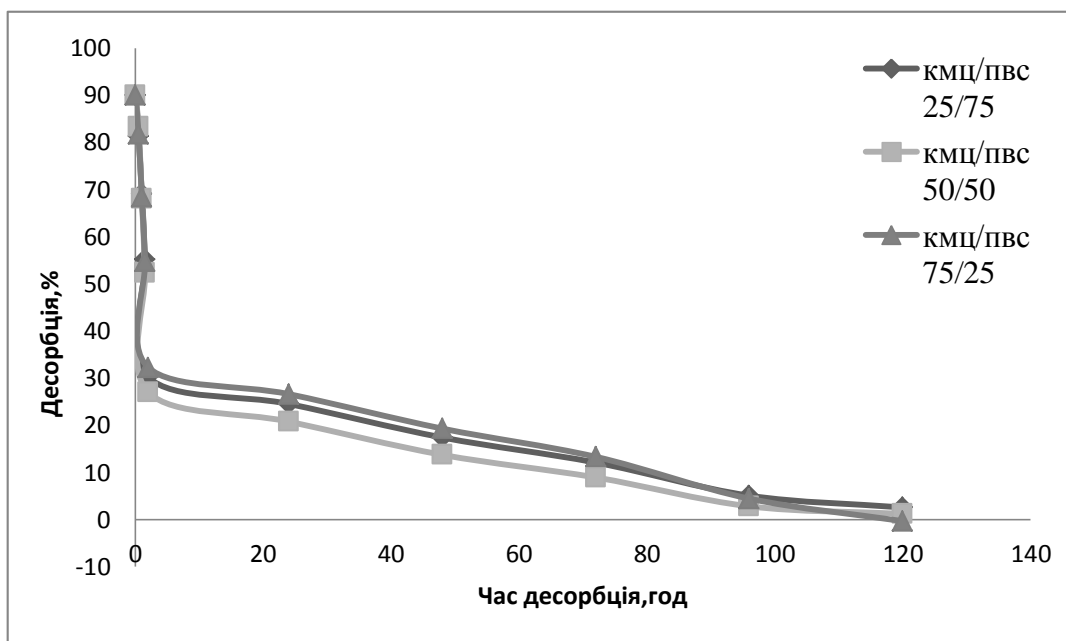


Рис.15. Залежність десорбції гідрогелю з ПВС та КМЦ

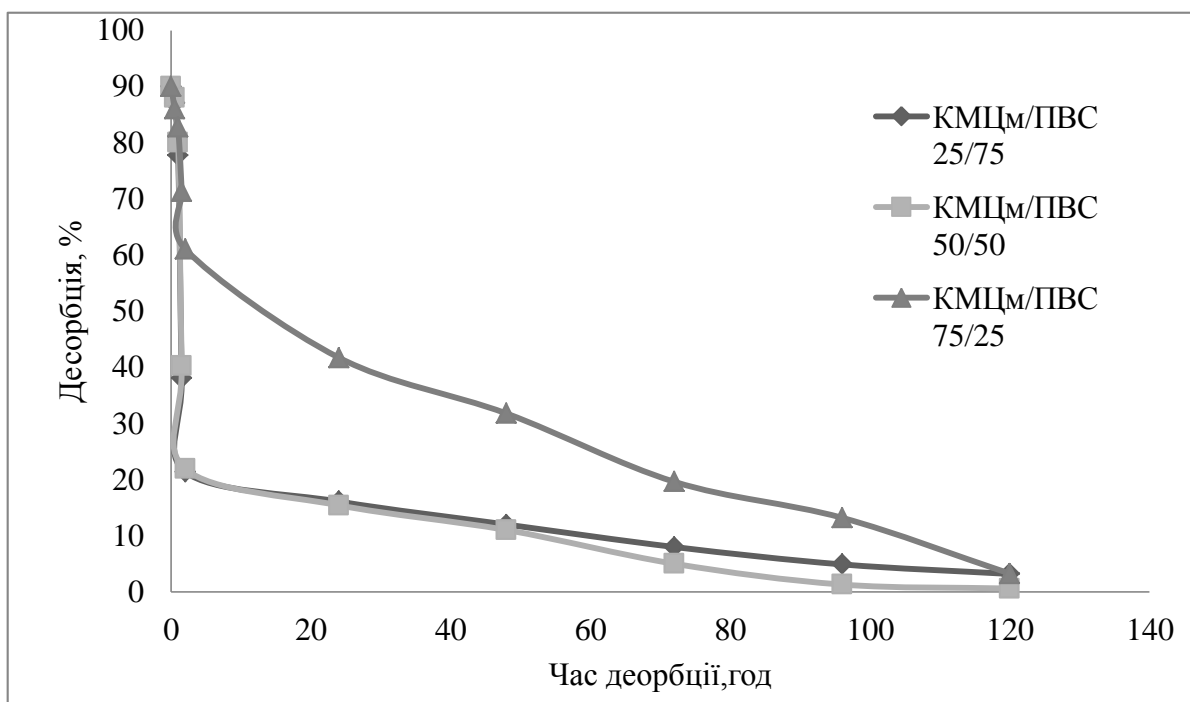


Рис.16. Залежність десорбції гідрогелю з ПВС та КМЦ<sub>м</sub>

Гідрогелі втрачають поступово вологу до рівноважного значення у межах 7%-98% за 120 годин для всіх зразків. Зразок КМЦ<sub>м</sub>/ПВС 75/25 проявляє себе з більшими значеннями, демонструє порівняно сталу вологість протягом перших



30 годин, а повільне висихання пришвидшується в подальшому. Такий характер кривих десорбції характерний для фізично зшитих полімерних систем.

### 3.4. Технологія одержання композиційної плівки методом поливу

Одержання плівки методом поливу на основі модифікованих полісахаридів складається: підготовчі операції; процес змішування компонентів згідно розробленої рецептури; формування плівкового композиту з готового розчину; сушка та термостабілізація, процес контролю якості та пакування.

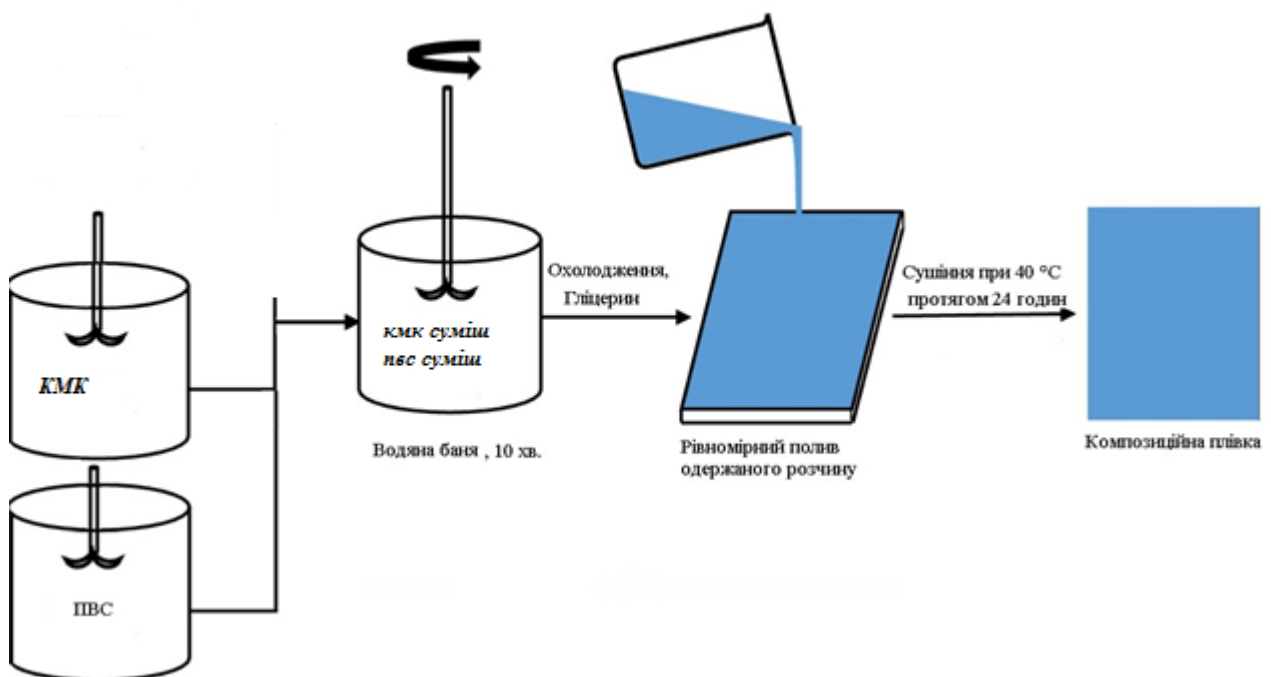


Рис. 17. Схема одержання плівки медичного призначення методом поливу на основі модифікованих полісахаридів

**Підготовча операція для формування плівки.** Із бункерів 1, 2 та 3, що обладнані вагами подається необхідна кількість крохмалю в змішувач 4, для змішування компонентів протягом 10 хвилин при температурі 100 °C, одержану суміш фільтрують і охолоджують до кімнатної температури. З бункерів 7,8 надходить відповідна кількість полівінілового спирту та гліцерину, що застосовується в якості пластифікатора до змішувача 9.

Змішування формувального розчину відбувається у змішувачі 5, яка складається з камери –гарячого змішування, що є оснащена кожухом підігріву.

Завантаження компонентів здійснюється за допомогою дозаторів. Загальний процес змішування компонентів триває 1 годину.

**Процес формування плівкового композиту.** Одержаний розчин надходить крізь фільтри та деаератор, щодо досягнення та забезпечення однорідності розчину. Одержання плівкового матеріалу здійснюється на відливній машині 16 і подається на металеву поверхню транспортеру, і проходить часткове сушіння. Отримана плівка проходить пластифікаційну витяжку на 50-100%.

**Подальша обробка плівки.** На сушку поступає плівка під натягом у м'якому режимі при температурі повітря не більше 40 °С.

Потім плівка надходить на барабан 21 та на намотувальний пристрій 22.

Загальна технологічна схема представлена на рисунку 18.

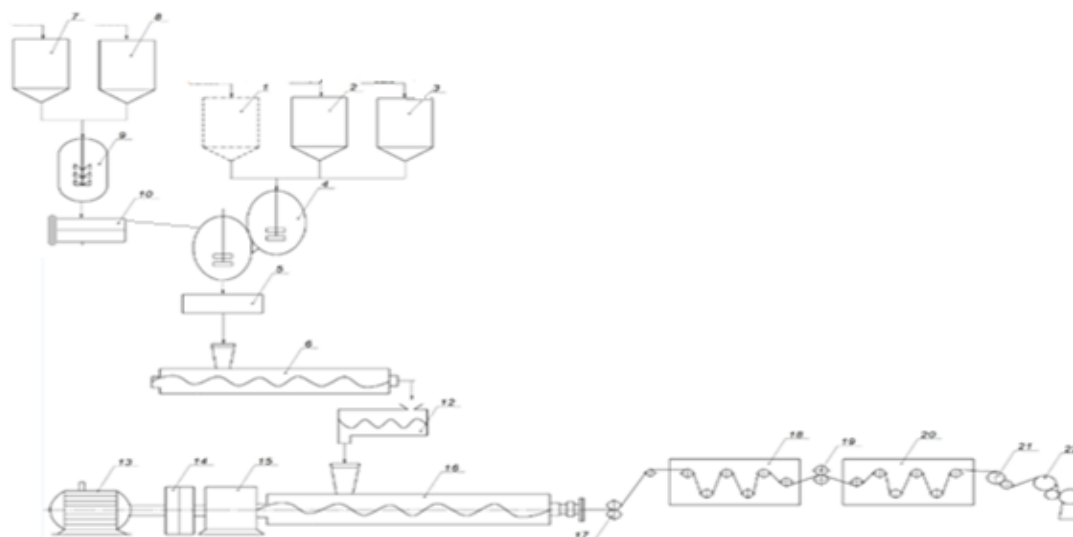


Рис.18. Технологічна схема отримання полімерної плівки з композиції на основі полісахаридів: 1, 2, 3, 7, 8 – бункер(крохмаль(КМК, КМЦ ,КМЦм полівініловий спирт, гліцерин); 4 – двохстадійний змішувач; 5 - дозатор; 6, 12 – черв'ячна подача рідини; 16 – відливна машина; 9 – вертикальний трьохлопатевий змішувач; 10 – вальці; 12 – черв'ячний змішувач; 13 – двигун екструдера; 14 – фланець; 15 – редуктор екструдера; 17 – приймальна поверхня та направляючі валки; 18 – сушильна камера; 20 – стабілізаційна камера; 19, 2 – натяжні валки; 22 – двохпозиційний намотувальний пристрій.

## Висновок

1. В результаті дослідження гідрогелю на водопоглинання для зразків на основі модифікованих полісахаридів: встановлено, що максимальне значення водопоглинання зразка КМЦм/ПВС (75/25) – 15,99 %, мінімальне для зразка на основі КМЦм/ПВС (25/75) – 0,91 %, матеріал майже розчинився у воді. Зі збільшенням вмісту КМЦм збільшується водопоглинання гідрогелю.
2. Для зразків на основі КМЦ/ПВС встановлено, що гідрогелі КМЦ (100) розчинні у воді; для зразків КМЦ/ПВС (50/50) встановлено найбільше значення водопоглинання – 30,65% на 45 хв; зразки КМЦ/ПВС (25/75) та КМЦ/ПВС (75/25) на 30 хв набули максимального значення водопоглинання – 24,32 %, 26,65 % відповідно, після чого почали втрачати масу, що характерно для систем з необмеженим набряканням.
3. Встановлено, що гідрогелі в складі КМК набувають значення водопоглинання від 9,13 % до 36,09 % залежно від складу композиції. Максимальне значення показника водопоглинання для зразка КМК/ПВС (50/50) – 36,09 %, порівняно з іншими зразками. Ця композиція призводить до структурування системи, про що свідчить стабільність у часі густини зшивки при перебуванні зразків у дистильованій воді.
4. В результаті досліджень плівок на основі КМЦм/ПВС на водопоглинання встановлено, значення водопоглинання для всіх зразків зменшуються. Плівки з вмістом КМЦм/ПВС (75/25) на 15хв досягли максимального значення водопоглинання – 2695 %, але на 45 хв цей показник зменшився до 1741%.
5. Зразки із КМЦ мають різні водопоглинаючі властивості. Зразок з вмістом полімерної композиції КМЦ/ПВС(75/25) на 30 хв досягнули максимального показника – 4306 %, а потім почали розчинятися. Зразок КМЦ набув найменших значень водопоглинання – 512 % і повністю розчинився.
6. Плівка КМК та КМК/ПВС (50/50) максимальне значення водопоглинання набули на 30 хв, а потім почали втрачати вагу та розчинятися. Інші зразки почали рівномірно зростати. Зразок ПВС накладається на зразок КМК/ПВС(75/25) на 15хв показник водопоглинання – 208-212 %. Плівка КМК

та КМК/ПВС (50/50) максимальне значення водопоглинання набули на 30хв, а потім почали втрачати вагу та розчинятися. Зразки КМК/ПВС (25/75) значення показника водопоглинання рівномірно зростало до 260 %.

7 За результатами дослідження ізотерми сорбції водяного пару плівками на основі модифікованих полісахаридів композицій різного складу, встановили, що в усіх випадках ізотерми сорбції мають S-подібний вигляд з випуклою частиною відносно осі тиску пару на початковому відрізку. Початковий відрізок відповідає стану системи полімер-вода, коли одночасно відбувається адсорбція води у плівку і набрякання полімеру. З рис. 10 можемо спостерігати сорбційні властивості приблизно однакові для полімерних композицій на основі КМК/ПВС(50/50), КМК/ПВС(25/75), КМК/ПВС(75/25), КМК(100) з максимальним значенням показника сорбції КМК/ПВС(75/25) 0,72-0,77 г/г при  $p/p_0 = 0,98$ . Для плівки на основі КМК(100) максимальний показник сорбції становить 0,33 г/г.

8 Проаналізувавши сорбційні властивості полімерних зразків на основі КМЦ/ПВС (50/50), КМЦ/ПВС (25/75), КМЦ/ПВС (75/25), ПВС (100) (рис. 11) спостерігаємо зниження показника сорбції до 0,2-0,4 г/г, плівки на основі з КМЦ (100) набули максимального значення 0,66 ( $a=0,2$  г/г).

9 Для плівок на основі КМЦм/ПВС показник сорбції  $a$  становить 0,20-0,26 г/г, КМЦм (100) збільшує це значення до 0,52 г/г (рис. 12).

10. За результатами досліджень десорбції – гідрогелі втрачають поступово вологу до рівноважного значення у межах 7% – 98 % за 120 годин для всіх зразків. Зразок КМЦм/ПВС 75/25 проявляє себе з більшими значеннями, демонструє порівняно сталу вологість протягом перших 30 годин, а повільне висихання пришвидшується в подальшому. Такий характер кривих десорбції характерний для фізично зшитих полімерних систем.

З отриманих даних отримуємо висновок про сумісність компонентів полімерної плівки, при цьому плівки мають різні сорбційні властивості, що, впливає на час розчинення. Тому всі полімерні композиції на основі КМК/ПВС, КМЦ/ПВС, КМЦм/ПВС можуть бути використані для досліджень їх властивостей з метою вибору раціонального складу.

## РОЗДІЛ 4. ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА

### 4.1. Аналіз шкідливих факторів на виробництві.

Підвищена температура зовнішнього середовища, виникає в результаті одночасної роботи заводської техніки та освітлювальних установок, які значну частину споживаної електроенергії перетворюють в теплову. Вплив цього фактора на організм людини призводить до зайвих витрат енергії на нормалізацію теплового балансу, наслідком чого є відчуття дискомфорту і зниження працездатності. Влітку 34 ° С, і 25 ° С взимку.

Підвищене значення напруги в електричному ланцюзі, замикання якого може відбутися через людину. Це може призвести до електроударів, дія яких на організм людини ділиться на біологічне і механічне.

Психофізіологічні шкідливі фактори. Джерелами психофізіологічного чинника є нерациональна організація робочого місця, напруженість праці.

Всі ці фактори сприяють зміні у людини функціонального стану центральної нервової системи, нервово-м'язового апарату рук:

розумове перевантаження, перенапруження зорових аналізаторів, монотонність праці, емоційні перевантаження, статичні перевантаження, гігієнічні вимоги до мікроклімату виробничих приміщень нормуються СанПіН 2.2.4.548-96. В лабораторних умовах на самопочуття, стан здоров'я людини впливає мікроклімат виробничих приміщень [39-45].

Мікроклімат виробничих приміщень – це сукупність параметрів повітря у виробничому приміщенні, які діють на людину у процесі праці, на його робочому місці, у роб зоні.

Робоче місце - територія постійного або тимчасового знаходження людини у процесі праці. Робоча зона - частина простору робочого місця, що обмежене по висоті 2 м від рівня підлоги.

На мікроклімат впливає безліч факторів, основними з них є вологість, температура та швидкість руху повітря, пора року, час доби, ефективні засоби для його нормалізації, кліматичні умови

Мікроклімат впливає на важливу функцію організму людини - терморегуляцію, тобто на спроможність організму підтримувати температуру тіла в межах 36-37°C. У допустимих межах організм людини здатний зберігати постійну температуру тіла незалежно від зовнішньої температури та важкості виконуваної роботи за рахунок регулювання теплоутворення і тепловіддачі. Тепловіддача з поверхні тіла може здійснюватись шляхом випромінювання, конвекції і випаровування поту. При температурі навколишнього середовища понад 32°C тепловіддача здійснюється лише за рахунок випаровування поту. Особливо несприятливим для людини є поєднання високої температури з високою вологістю нерухомого повітря, тому, що припиняється і віддача тепла випаровуванням поту, що призводить до перегрівання організму.

Таблиця 13

Оптимальні і допустимі норми температури, відносної вологості і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень

Період року	Категорія робіт	Температура, °C				Відносна вологість, %		Швидкість руху, м/с		
		Оптимальна	допустима		Оптимальна	Допустима на робочих місцях постійних і непостійних, не більш	Оптимальна	Допустима на робочих місцях постійних і непостійних		
			Верхня межа	Нижня межа						
			На робочих місцях							
Постійних	Не постійних	Постійних	Не постійних							
Холодний	Легка - Ia	22-24	25	26	21	18	40-60	75	0,1	Не більше 0
	Легка - Ib	21-23	24	25	20	17	40-60	75	0,1	Не більше 0
	Середньої важкості - Ia	18-20	23	24	17	15	40-60	75	0,2	Не більше 0
	На Середньої важкості - Ib	17-19	21	23	15	13	40-60	75	0,2	Не більше 0
	Важка - III	16-18	19	20	13	12	40-60	75	0,3	Не більше 0
теплий	Легка - Ia	23-25	28	30	22	20	40-60	55 (при 28 °C)	0,1	0,1-0,2
	Легка - Ib	22-24	28	30	21	19	40-60	60 (при 27 °C)	0,2	0,1-0,3
	Середньої важкості - Ia	21-23	27	29	18	17	40-60	65 (при 26 °C)	0,3	0,2-0,4
	На Середньої важкості - Ib	20-22	27	29	16	15	40-60	70 (при 25 °C)	0,3	0,2-0,5
	Важка - III	18-20	26	28	15	13	40-60	75 (при 24 °C)	0,4	0,2-0,6

Загальне тривале перегрівання приводить на фоні зростаючого спаду працездатності до труднощів при виконанні фізичної та розумової праці. При цьому уповільнюються увага, координація впевнених рухів, процес обмірковування ситуації і прийняття рішення, збільшується час сенсомоторних реакцій. Виникають хворобливі симптоми задухи, перебоїв в роботі серця, шум у вухах, запаморочення. Робота в умовах пониженої температури повітря,

особливо при його підвищеній вологості і швидкості руху, призводить до виникнення простудних захворювань [46-50].

Науково – дослідна робота проводилася в холодну пору року. Дана НДР відноситься до легкої Іб категорії робіт, температура в лабораторії становила 15 – 16 °С. Відносна вологість – 60%. Швидкість руху – 0,1 м/с.

#### **4.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони**

Шкідливі речовини – це речовини, що при контакті з організмом можуть викликати захворювання чи відхилення від нормального стану здоров'я, що виявляються сучасними методами як у процесі контакту з ними, так і у віддалений термін, в тому числі і в наступних поколіннях. Шкідливі речовини потрапляють в організм людини головним чином через дихальні шляхи, а також через шкіру і з їжею. За дією вони діляться на токсичні і нетоксичні. Нетоксичні речовини призводять до роздратування слизових оболонок дихальних шляхів, шкіри, очей. Шкода від отруєння залежить перш за все від тривалості дії, концентрації та виду речовини. Такі шкідливі речовини, в залежності від характеру дії на організм людини їх прийнято ділити на:

1. подразнюючі - викликають подразнення тракту дихання та слизових оболонок (хлор, аміак, діоксид сірки, оксиди азоту, фтористий водень та інші);
  2. подразнюючі - викликають подразнення тракту дихання та слизових оболонок (хлор, аміак, діоксид сірки, оксиди азоту, фтористий водень та інші);
  3. сенсibiliзуючі - діють як речовини що викликають алергію;
  4. канцерогенні - викликають ракові захворювання (нікель, аміни, оксиди хрому,);
  5. мутагенні - приводять до зміни генетичної інформації (радіоактивні речовини, свинець, марганець,);
- речовини, що впливають на репродуктивну функцію (ртуть, свинець, стирол, та інші).

Фізіологічна дія багатьох із цих речовин є комбінована або може змінюватись залежно від концентрації. Деякі шкідливі речовини практично не взаємодіють з біологічними рідинами але, потрапляючи в бронхи та легені,

осідають там, що спричинює утворення в легеневій тканині фіброзних вузлів – ділянок затверділої легеневої тканини, в результаті чого легені втрачають можливість виконувати свої функції. Їх називають речовинами переважно фіброгенної дії. До них відносяться пил металів та дерева, пил, скляного та мінерального волокна . У науково – дослідницькій роботі були використані такі основні матеріали, як ПВС, крохмаль, мазь етоній та димексид в невеликих кількостях, тому вони не завдають негативного впливу на організм.

### **4.3. Освітлення**

Освітлення в лабораторії буває: штучне, природне і змішане за допомогою поєднання природнього і штучного . Недостатність освітлення може призвести до втоми органів зору, а в гірших випадках навіть до травматизму на робочому місці. Загально норм СНиП 23-05-95 освітлення повинно становити 5% від робочого освітлення, але не менше 2 лк всередині приміщення. Лабораторія оснащена люмінесцентними лампами ЛБ65-4, потужність 65 Вт, світловий потік 4550лк, тому вона відповідає вимогам.

Недостатня освітленість робочої зони викликає стомлення очей, зниження працездатності, може призвести до патологічного погіршення зору людини. Освітленість робочої поверхні в лабораторії складає 330 лк.

Відсутність або нестача природного світла, причиною якого можуть стати наступні джерела: площа і орієнтація вікон, ступінь чистоти скла вікон, фарбування стін і підлоги приміщення. Коефіцієнт природного освітлення в лабораторії становить 26%.

### **4.4. Шум**

Шум — це сукупність різних за силою і частотою звуків, що заважають сприйняттю необхідних для людини сигналів. Шум може спричинити хворобливий стан, зокрема глухуватість і глухоту. Шум спричиняє у людини прискорення пульсу і дихання. Тривалий шум впливає на центральну нервову та серцево-судинну систему: з'являються симптоми перевтоми, послаблюється увага, підвищується нервова збудливість, знижується працездатність,



порушується робота шлунково-кишкового тракту. За частотою звукові коливання поділяються на три діапазони: інфразвукові, звукові та ультразвукові. Нормою виробничого шуму є рівень звуку до 85 дБ. Рівень шуму до 20 дБ не заважає розбірливості мови. Зі збільшенням рівня шуму до 70 дБ і вище мова стає нерозбірливою. Вплив шуму на організм людини призводить до зниження гостроти зору, зорової адаптації, порушує сприйняття зорової інформації і знижує продуктивність праці на 30-60%. [25-26].

#### **4.5. Пожежна безпека**

Пожежна безпека — це стан об'єкта, завдяки якому виключається можливість пожежі. При виникненні пожежі вживаються необхідні заходи щодо усунення негативного впливу небезпечних пожежних факторів на людей, споруд і матеріальних цінностей.

Лабораторія повинна бути оснащена пожежними кранами з пожежними рукавами. У кожному робочому приміщенні повинні бути в наявності вогнегасники і пісок, а в приміщеннях з вогненебезпечними та легкозаймистими речовинами - додаткові засоби пожежогашіння.

За горючістю всі речовини поділяються на: горючі, важкогорючі та негорючі. Горючі в свою чергу на: важкозаймисті та легкозаймисті речовини. До негорючих речовини відносяться матеріали неорганічного походження, газоподібні та рідкі речовини.

Важкогорючі речовини — це речовини, що горять тільки під дією джерела запалювання і горіння дія яких припиняється після його усунення. До таких речовин відносяться вогнезахисні горючі матеріали (деякі види пластмас, слабкі водні розчини спиртів).

Горючими - є речовини, що загоряються від джерела запалювання та продовжують горіти після його видалення.

Лабораторія в якій проводились дослідження відноситься до категорії В, так як в ній знаходяться горючі речовини. Для запобігання пожежі використовують протипожежну установку чи вогнегасник.

Вогнегасник - пристрій для гасіння осередків загоряння на їх ранніх стадіях. У корпусі вогнегасника зберігається заряд вогнегасної речовини і джерело тиску. При активації пускового пристрою, запасений в корпусі вогнегасника заряд вогнегасної речовини виштовхується через сопло надлишковим тиском.

За обсягом корпусу вогнегасники поділяються:

1. малолітражні переносні, з масою заряду до 5 кг;
2. промислові переносні, з масою заряду до 20 кг;
3. пересувні і стаціонарні, з масою заряду до 450 кг.

В даній лабораторії використовують порошковий вогнегасник ОП-5.

Вогнегасники порошкові ВП-5 (ОП-5) з масою вогнегасної речовини 5кг призначені (залежно від виду зарядженого порошку) для ліквідації пожеж твердих речовин, в основному органічного походження (клас А); пожеж горючих рідин або плавких твердих речовин (клас В); пожеж газоподібних речовин (клас С), а також пожеж електрообладнання, що знаходиться під напругою не більше 1000 В (пожежа класу Е), при експлуатації в умовах помірного клімату У, категорії 2, тип атмосфери ІІ за ГОСТ 15150.

Дана лабораторія має площу 29 м<sup>2</sup>. Оскільки відомо, що для площі розміром 25м<sup>2</sup> необхідний 1 вогнегасник, то кількість вогнегасників для заданої площі можна розрахувати, як:

$$N_{\text{вог}} = \frac{29 * 1}{25} = 1,16$$

Оскільки результат розрахунку вийшов більше 1, тому необхідна кількість вогнегасників у лабораторії дорівнює 2.

План евакуації — документ, у якому вказані евакуаційні шляхи й виходи. Евакуаційних виходів із будівлі з кожного поверху повинно бути не менше двох. Шляхи евакуації мають бути завширшки не менше 1 м, двері — 0,8 м. У приміщенні лабораторії на видному місці повинен бути вивішений план евакуації співробітників в разі виникнення пожежі.[17].

#### **4.6.Розробка заходів з енергозбереження на виробництві**

Енергоменеджмент – це діяльність, спрямована на забезпечення раціонального використання паливно-енергетичних ресурсів, яка базується на отриманні енерготехнологічної інформації шляхом обліку, проведення типових енерготехнологічних вимірювань та перевірок, аналізі ефективності використання паливно-енергетичних ресурсів та впровадження енергозберігаючих заходів.

Головним стандартом підрозділу з енергозбереження є здійснення енергоменеджменту для скорочення витрат підприємства на виготовлення продукції через зниження витрат на енергетичні ресурси .

Стандарт підрозділу призначений для виконання наступних дій: - Надання допомоги підприємствам у організації більш ефективного використання існуючих енергоємних активів;

1. Створення прозорості у використанні енергоресурсів;
2. Сприяння впровадженню передових методів управління енергоресурсами та посилення ефективних навички управління енергоспоживанням;
3. Надання допомоги в оцінці об'єктів з точки зору енергетичної ефективності та визначення пріоритетності впровадження нових енергозберігаючих технологій;
4. Забезпечення засад для підвищення енергоефективності по всьому ланцюгу виробництва;
5. Можливість інтеграції з іншими організаційними системами управління, такими як екологічний менеджмент та охорона праці.
6. Використати дані для кращого розуміння енергоспоживання та прийняття рішень з цих питань;
7. вимірювати результати підвищення рівня енергоефективності;
8. проводити аналіз ефективності впровадження політики в сфері енергозбереження;
9. Постійно поліпшувати роботу системи енергетичного менеджменту на підприємстві.

Основні переваги впровадження системи енергетичного менеджменту на основі

стандарту ISO 50001:

- діяльність у сфері енергозбереження починає відповідати основним цілям керівництва підприємства;
- систематично знижуються виробничі та експлуатаційні витрати, втрачається менше енергії та ресурсів, зменшуються витрати, пов'язані з впливом підприємства на навколишнє середовище;
- отримання додаткового прибутку, пов'язаного з енергозберігаючими аспектами діяльності підприємства; – підвищується конкурентоспроможність підприємства на внутрішньому і зовнішньому ринках;
- банки з більшою готовністю інвестують кошти в підприємства з добре функціонуючою системою енергетичного менеджменту;
- створюється більш сприятливий імідж підприємства серед населення;
- підприємство отримує додаткові можливості бути визнаним на міжнародному рівні і світовому ринку.

## ВИСНОВОК

У розділі 1 було розглянуто водорозчинні полімери, полісахариди. Визначено що таке гелі та кріогелі на основі ПВС. Досліджено методи модифікації крохмалю, підходи до синтезу кріогелів, механізми та фактори що впливають на їх формування. Розглянуто та обрано полімери, для використання при виготовленні плівок методом поливу.

У розділі 2 наведено рецептурний склад одержаних зразків. Було розглянуто основні властивості речовин, що приймали участь у дослідженні. Наведена методика дослідження плівкових матеріалів на основі полісахаридів, крохмалю та метилцелюлози. Розглянуто такі методи: водопоглинання, дослідження фізико-механічних показників плівки, отримання ізотерм сорбції парів води плівками на основі композиції полімерів.

У розділі 3 наведено експериментальна частина. Розроблено та відпрацьовано методики одержання гідрогелів та ПВС плівки методом поливу. Розглянуто та досліджено водопоглинання, сорбційні властивості та десорбція плівок та гідроргелю на основі ПВС, модифікованого крохмалю та метилцелюлози.

У розділі 4 розроблено аналіз шкідливих та небезпечних факторів на виробництві та передбачені заходи пожежної безпеки.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Спорягін Е. О., Варлан К. Є. Теоретичні основи та технологія виробництва полімерних композиційних матеріалів : навч. посіб. Донецьк : Вид-во ДНУ, 2012. 190 с.
2. Бабаевский П.Г., Практикум по полимерному материаловедению. – М.: Химия, 1980.С. – 150.
3. Bashir S., Hina M., Iqbal J., Rajpar A. H., Mujtaba M. A., Alghamdi N.A., Wageh S., Ramesh K., Ramesh S. Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications. *Polymers*. 2020. № 12. 2702. DOI: 10.3390/polym12112702.
4. Finch C. A. Modified starches: Properties and uses / O. V. Wurzburg (ed.). CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986. 277 p.: book review. *British Polymer Journal*. 1989. № 1 (21). P. 87. DOI: 10.1002/pi.4980210117.
5. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах / А.Е. Чалых. - М. : Химия, 1987. - 311 с. - Библиогр.: 423 назв.
6. Ashogbon A. O., Akintayo E. T. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: a review. *Starch-Stärke*. 2014. № 66 (1 – 2). P. 41 – 57. DOI: 10.1002/star.201300106.
7. Ashogbon A. O. Current research addressing physical modification of starch from various botanical sources. 2018.
8. Гребенников С.Ф. Сорбция паров ориентированными и неориентированными полимерами: автореф. дисс. докт. хим. наук / С.Ф. Гребенников. М.: ИФХ АН СССР, 1985.
9. Радченко О. А., Сінельніков С. І., Рябов С. В., Гончаренко Л. А. Хімічна й фізична модифікація крохмалю—сучасні тенденції. *Полімерний журнал*. 2019. № 2 (41). С. 77 – 95. DOI: 10.15407/polymerj.41.02.077.
10. Haleem N., Arshad M., Shahid M., Tahir M. A. Synthesis of carboxymethyl cellulose from waste of cotton ginning industry. *Carbohydrate polymers*. 2014. № 113. P. 249 – 255. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.07.023.

11. Yadollahi M., Namazi H., Barkhordari S. Preparation and properties of carboxymethyl cellulose/layered double hydroxide bionanocomposite films. *Carbohydrate polymers*. 2014. № 108. P. 83 – 90. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.024.
12. Pettignano A., Charlot A., Fleury E. Carboxyl-functionalized derivatives of carboxymethyl cellulose: Towards advanced biomedical applications. *Polymer Reviews*. 2019. № 59 (3). P. 510 – 560. DOI: 10.1080/15583724.2019.1579226.
13. Mali K. K., Dhawale S. C., Dias R. J., Dhane N. S., Ghorpade V. S. Citric acid crosslinked carboxymethyl cellulose-based composite hydrogel films for drug delivery. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2018. № 80 (4). P. 657 – 667.
14. Справочник химика : в 3 т. - Л. : Госхимиздат, 1962. - Т. 1. - 1071 с.
15. Таблицы интегралов и другие математические формулы / Г.Б. Двайт. - М.: Наука, 1973.
16. Мельник Л.Г. Основи екології. Екологічна економіка та управління природокористуванням : підручник / Л.Г.Мельник, М.К.Шапочка.-Суми: ВТД «Університетська книга», 2006.-759с.
17. Медведева В.С., Билинкис Л.И. Охрана труда и противопожарная защита в химической промышленности. Учебник для техникумов. – М., Химия, 1982.
18. Guo, Z.; Zhang, D.; Wei, S.; Wang, Z.; Karki, A.B.; Li, Y.; Bernazzani, P.; Young, D.P.; Gomes, J.A.; Cocke, D.L.; et al. Effects of iron oxide nanoparticles on poly(vinyl alcohol): Interfacial layer and bulk nanocomposites thin film. *J. Nanopart. Res.* 2010.
19. Kenawy, E.R.; Kamoun, E.A.; Eldin, M.S.; El-Meligya, M.A. Physically cross-linked poly (vinyl alcohol)-hydroxyethyl starch blend hydrogel membranes: Synthesis and characterization for biomedical applications. *Arab. J. Chem.* 2014.
20. Varatharajan, V., Hoover, R., Liu, Q., & Seetharaman, K. (2010). The impact of heat-moisture treatment on the molecular structure and physicochemical properties of normal and waxy potato starches. *Carbohydrate Polymers*, 81(2), 466–475.
21. Cornejo-Ramírez, Y. I., Cinco-Moroyoqui, F. J., Ramírez-Reyes, F., Rosas-Burgos, E. C., Osuna-Amarillas, P. S., Wong-Corral, F. J., & Cota-Gastélum, A.

G.(2015). Physicochemical characterization of starch from hexaploid triticale (X Triticosecale Wittmack) genotypes. *CyTA Journal of Food*, 13(3), 420–426.

22. Horii, F.; Hu, S.; Ito, T.; Odani, H.; Kitamaru, R.; Matsuzawa, S.; Yamaura, K. Cross polarization/magic angle spinning  $^{13}\text{C}$ -NMR study of solid structure and hydrogen bonding of poly (vinyl alcohol) films with different tacticities. *Polymer* 1992, 33, 99–106.

23. Hirrien M.; Chevillard C.; Desbrieres J.; Axelos M. A. V.; Rinaudo M. Thermogelation of methylcelluloses: new evidence for understanding the gelation mechanism. *Polymer* 39, No.25, 1998.

24. Bashir S., Hina M., Iqbal J., Rajpar A. H., Mujtaba M. A., Alghamdi N.A., Wageh S., Ramesh K., Ramesh S. Fundamental Concepts of Hydrogels: Synthesis, Properties, and Their Applications. *Polymers*. 2020. № 12. 2702. DOI: 10.3390/polym12112702.

25. ГОСТ 12.1.005-88. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

26. ГОСТ 14236-81

27. Jyoti A., Gurpreet S., Seema S., Rana A. C., Pooja M. A comparative investigation on different polymers employed in the formulation of oral fast dissolving films. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2012. № 4 (1). P. 1739 – 1741.

28. The Soap and Detergent Association. *Glycerine: An Overview*. New York; 1990.

29. Demerlis, C.C.; Schoneker, D.R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food Chem. Toxicol.* 2003, 41, 319–326.

30. Liu, M.; Guo, B.; Du, M.; Jia, D. Drying induced aggregation of halloysite nanotubes in polyvinyl alcohol/halloysite nanotubes solution and its effect on properties of composite film. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2007, 88, 391–395.

31. Limpan, N.; Prodpran, T.; Benjakul, S.; Prasarpran, S. Influences of degree of hydrolysis and molecular weight of polyvinylalcohol (PVA) on properties of fishmyofibrillar protein/PVA blend films. *Food Hydrocoll.* 2012, 29, 226–233.

32. Maria, T.M.; Carvalho, R.A.; Sobral, P.J.; Habitantea, A.M.; Solorza-Ferriab, J.



The effect of the degree of hydrolysis of the PVA and the plasticizer concentration on the color, opacity, and thermal and mechanical properties of films based on PVA and gelatin blends. *J. Food Eng.* 2008, 87, 191–199.

33. Qiu, K.; Netravali, A.N. A Composting Study of Membrane-Like Polyvinyl Alcohol Based Resins and Nanocomposites. *J. Polym. Environ.* 2013, 21, 658–674.

34. Tang, Y.; Zhou, D.; Zhang, J. Novel polyvinyl alcohol/styrene butadiene rubber latex/carboxymethyl cellulose nanocomposites reinforced with modified halloysite nanotubes. *J. Nanomater.* 2013, 2013, 128.

35. Qiu, K.; Netravali, A.N. Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol. *Compos. Sci. Technol.* 2012, 72, 88–94.

36. Cao, Y. N., Hu, W. G., & Wang, C. S. (2012). Relationship among the key enzymatic activities involved in starch synthesis and amylopectin chain distributions in developing wheat grain. *African Journal of Biotechnology*, 11(4), 805–814.

37. Cornejo-Ramírez, Y. I., Ramírez-Reyes, F., Cinco-Moroyoqui, F. J., RosasBurgos, E. C., Martínez-Cruz, O., Carvajal-Millán, E., & Wong-Corral, F. J. (2016). Starch debranching enzyme activity and its effects on some starch physicochemical characteristics in developing substituted and complete triticales (*X Triticosecale* Wittmack). *Cereal Chemistry*, 93(1), 64–70.

38. Stelmachowski M. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: a review. *Ecological Chemistry and Engineering* 2011;18:9–30.

39. Винокурова Л. Е., Васильчук М. В., Гаман М. В. Основи охорони праці: Підручн. для проф.-техн. навч. закладів. — 2-ге вид., допов., перероб. — К. : Вікторія, 2001. - 192 с.

40. Joseph F PJ, Arun KJ, Navas AA, Irene J. Biomedical Applications of Polymers - An Overview. *Curr Trends Biomedical Eng & Biosci.* 2018; 15(2): 55-59.

41. Белоусов Ю. Б. // Качественная клиническая практика. - 2001. - №1. - С. 7-10.

42. Справочник химика : в 3 т. Л. : Госхимиздат, 1962. Т. 1. 1071 с.

43. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Шарова И. М., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С. Термодинамика смешения полимеров. Высокомолекулярные соединения. 1975. Т. (А) 17. № 12. С. 2766 – 2774.
44. Спосіб одержання водних розчинів карбоксиметильованого крохмалю : пат. № 38769 UA : МПК (2006) , D 06 P 1/44. № u200704461; заявл. 23.04.2007; опубл.12.01.2009, Бюл. № 1.
45. Сарымсаков А. А. Средне- и низкозамещенная карбоксиметилцеллюлоза – получение, свойства и применение. Ташкент: Фан, 2005.
46. Heinze T., Koschella A. Carboxymethyl ethers of cellulose and starch—A review. Macromolecular Symposia. 2005. № 223. P. 13 – 40. DOI: 10.1002/masy.200550502.
47. Спосіб визначення текстурних характеристик композиційного матеріалу : пат. 147134 UA : МПК G06T 7/40 (2017.01). Заявка № u2020 07326; заявл. 17.11.2020; опубл. 14.04.2021; Бюл. № 15.
48. Рашидова С. Ш., Воропаева Н. Л., Калантарова Т. Д., Тагер А. А. Термодинамическая совместимость метилцеллюлозы и поливинилпирролидона. Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1993. № 35
49. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 2007. 304 с.
50. Чиркова Е. А., Крейтус А. Э. Физико-химические исследования целлюлозы и ее эфиров. Высокомолекулярные соединения. А. 1989. Т. 31, № 10. С. 2079 – 2083. целлюлозы и ее эфиров. Высокомолекулярные соединения. А. 1989. Т. 31, № 10. С. 2079 – 2083.