

Н. Н. Колесникова, А. В. Королева, А. Н. Лихачев,
Ю. К. Луканина, П. В. Пантюхов, А. А. Попов,
А. В. Хватов, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков, Х. С. Абзальдинов

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ДРЕВЕСНОЙ МУКИ

Ключевые слова: полиэтилен, древесная мука, биоразлагаемые композиции.

Исследована устойчивость композиционных материалов на основе смесей полиэтилена низкой плотности и древесной муки с добавками стеарата цинка, сополимера этилена и винилацетата, полиэтилена высокой плотности в водной среде, под воздействием микромицетов и в почве. Определены реологические свойства (ПТР) образцов. Установлено, что водопоглощение и повреждение образцов под воздействием микромицетов и почвенных микроорганизмов зависит от распределения природного биоразлагаемого наполнителя в матрице синтетического полимера.

Keywords: polyethylene, wood flour, biodegradable compositions.

The stability of composite materials based on blends of low density polyethylene and wood flour with additives like zinc stearate, copolymer of ethylene with vinylacetate, high density polyethylene was investigated in water medium, under influence of micromycetes and in the soil. Rheological properties of the samples were defined. It was determined that water uptake and the damage of the samples under the influence of micromycetes and soil microorganisms depend on distribution of the natural biodegradable filler in the synthetic polymer matrix.

Введение

Одно из ведущих направлений в современной науке о полимерах занимает модифицирование полимеров с целью придания им заранее заданных свойств. Современные полимерные материалы являются многокомпонентными системами, в которых наряду с полимерной основой присутствуют различные добавки [1].

Изделия из полимерных материалов различаются по своему назначению и срокам эксплуатации. Для изделий длительного срока эффективной эксплуатации важнейшей задачей при модификации является сохранение как можно дольше основных свойств и предотвращение разрушения в течение всего срока службы. В то же время такие изделия, как упаковочные материалы, тара, разовые медицинские изделия, посуда быстро превращаются в мусор, загрязняя окружающую среду. Высокие темпы роста производства и потребления пластмасс, характерные для развитых в промышленном отношении стран, обусловили возникновение проблемы уничтожения и утилизации пластмасс [2].

Для решения данной проблемы большое внимание уделяется созданию полимерных материалов и их модификаций, утилизация которых возможна под воздействием микроорганизмов. С этой целью в качестве наполнителей для синтетических полимеров используют различные природные компоненты, представляющие питательную среду для микроорганизмов [3-14].

В настоящее время с целью решения проблемы «полимерного мусора» актуальной экологической задачей является придание свойства биоразлагаемости хорошо освоенным крупнотоннажным промышленным полимерам, таким, как полиэтилен и полипропилен. В то же время на предприятиях деревообрабатывающей

промышленности ежегодно образуется значительное количество отходов, и рациональное их использование приобретает большое значение. Одним из возможных выгодных использований отходов деревообработки при низких капитальных затратах может быть создание биоразлагаемых композиционных материалов.

В представленной работе приведены результаты исследования возможности применения измельченных древесных отходов (древесной муки) в качестве наполнителя в полиэтилен низкой плотности для создания биоразлагаемой композиции.

Экспериментальная часть

В качестве основы композиций использовали промышленный полиэтилен низкой плотности (ПЭ) марки 15803-020 (гранулированный). Объектами исследования служили двойные композиции ПЭ с древесной мукой (ДМ) в количестве 20, 30 и 40 масс.%, а также тройные композиции ПЭ и ДМ с сополимером этилена и винилацетата (СЭВА) марки 11607-040 (содержание винилацетатных звеньев 17-21 масс.%) в качестве компатибилизатора и со стеаратом цинка в качестве гидрофобизирующей и диспергирующей добавки. Размер частиц фракции просеянной древесной муки составлял < 200 мкм. Кроме того, исследовали композицию, состоящую из смеси полиэтиленов высокого и низкого давления с древесной мукой. Исследованный ряд композиционных материалов представлен в таблице 1.

Смесевые композиции получали на смесителе типа Брабендер при $T=140^{\circ}\text{C}$ в течение 7-10 минут. Пленочные образцы получали прессованием при $T=140^{\circ}\text{C}$, давлении 80 МПа с последующим быстрым охлаждением до комнатной

температуры. Толщина пленок составляла 120 ± 10 мкм.

Для исследования реологических свойств полученных композиций с древесной мукой использовали метод определения показателя текучести расплава (ПТР) (ГОСТ 11645-73). Испытания проводили на лабораторном оборудовании типа Экструзионный пластометр ИИРТ. Значения ПТР были получены при температуре $(190 \pm 0,5)$ °С и массе груза 2,16 кг, с диаметром капилляра $(2,095 \pm 0,005)$ мм. Выдержка в нагретом приборе $(4,5 \pm 0,5)$ мин.

Устойчивость исходных пленок в воде определялась в соответствии с ГОСТ 12020-72. Сущность метода заключается в определении изменения массы образцов после выдержки в течение 24 часов в модельной среде (вода дистиллированная).

Оценка стойкости изучаемых материалов к воздействию плесневых грибов проводилась согласно ГОСТ 9.049-91. Метод заключается в помещении пленочных образцов материалов во влажную камеру и заражении их водной суспензией спор грибов. Использовали суспензии в воде четырех видов грибов: *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma viride* и *Chaetomium globosum*.

Способность материалов к биодеструкции оценивали путем компостирования пленочных образцов во влажном почвогрунте, приготовленном в соответствии с ГОСТ 9.060-75. Влагоемкость почвы поддерживали на уровне 60%, что является оптимальным для биологической активности микроорганизмов. Степень разложения определяли по изменению массы образцов в динамике через 8, 15 и 35 недель. Кроме того, проводили визуальную оценку (изменение цвета, потеря прозрачности) и микроскопирование с помощью оптического микроскопа марки Olympus CX-41 при увеличениях в 100 и 400 раз.

Результаты и их обсуждение

Проблема создания биоразлагаемых композиционных полимерных материалов заключается в комплексном решении вопросов, связанных как со скоростью их биодеструкции, так и с технологическими, эксплуатационными и другими характеристиками. Одно из требований, предъявляемых к создаваемому материалу – сохранение технологических характеристик, присущих исходному полимеру, что имеет значение для учета возможности его переработки на стандартном оборудовании и в определенных условиях.

Результаты определения величины показателя текучести расплава (ПТР), характеризующего реологические свойства композиционных материалов разного состава, приведены в таблице 1. Как видно, введение до 40 % древесной муки не оказывает существенного влияния на реологические характеристики композиционных материалов. Добавление в

композит 3% стеарата Zn способствует предотвращению слипания частиц ДМ, что приводит к заметному снижению вязкости расплава - величина ПТР увеличивается больше, чем в 2,5 раза, по сравнению с чистым ПЭ. Смесь, состоящая из ПЭ, ДМ и СЭВА обладает более высокой вязкостью за счет связующего воздействия сополимера.

Таблица 1 - Значения ПТР, водопоглощения и потери массы в грунте исследованных образцов

Состав композиции, масс. %	ПТР, г/10 мин	Погл. воды %	Изменение массы образцов в почве, %		
			8 нед	15 нед	35 нед
пэ100	2,0	0,3	0	0	0
пэ80:дм20	1,3	2,7	+4	-2	-3
пэ70:дм30	1,3	5,3	+3	-6	-9
пэ60:дм40	0,8	9,4	+4	-7	-10
пэ77:дм20:ст3	3,4	3,1	+2	-2	-3
пэ55:дм40:ст5	0,8	11,4	-3	-10	-14
пэ50:дм40:ст10	-	2,3	-5	-11	-15
пэ48:дм40:сэва12	0,4	11,4	-12	-20	-22
пэ30:дм40:пэвп30	-	8,9	-11	-19	-26

Несмотря на некоторые изменения величины ПТР композитов, все исследованные материалы достаточно технологичны и могут быть переработаны стандартными методами на стандартном оборудовании (экструзия без раздува, литье под давлением, термопрессование).

Проведено исследование воздействия воды, микромицетов и почвенных микроорганизмов на изучаемые смесевые композиции.

Вода является необходимым компонентом для поддержания жизнедеятельности микроорганизмов. Кроме того, проникая через поверхностные слои материала и диффундируя вглубь, вода может вызывать как пластифицирующее, так и расклинивающее действие (эффект Ребиндера).

Результаты исследования водопоглощения образцами представлены в таблице 1. Как видно, ПЭ практически не поглощает воду, тогда как при добавлении к нему древесной муки происходит значительное поглощение воды образцом. Наблюдаются отклонения от прямо пропорциональной зависимости степени водопоглощения от количества ДМ в смеси, что может быть обусловлено изменениями структуры смеси и образованием дополнительного свободного объема вследствие набухания ДМ. Стеарат цинка оказывает различное влияние на водопоглощение композиций в зависимости от введенного количества. Небольшие количества (3 и 5 мас.%) стеарата способствуют более равномерному

распределению частиц наполнителя, разрыхлению полимерной матрицы и увеличению свободного объема, что приводит к увеличению количества поглощенной воды. При введении большего количества стеарата (10 мас.%) в результате гидрофобизации смеси водопоглощение значительно уменьшается. Повышение гидрофильности смеси, содержащей СЭВА, обуславливает увеличение водопоглощения.

Таким образом, наблюдается зависимость поглощения воды материалом от его состава.

Визуальная и микроскопическая оценка стадий развития плесневых грибов на образцах проведена через 4 недели после заражения по 5 – балльной шкале с учетом характеристик, приведенных ниже: 1 балл – визуально чистые образцы, под микроскопом видны лишь мелкие очаги мицелия в виде отдельных пятен, спороношение отсутствует; 2 балла – поверхностное развитие мицелия в виде многочисленных пятен, спороношение отсутствует; 3 балла – обильное разрастание мицелия по поверхности образца, начало спороношения; 4 балла – при визуальном осмотре отчетливо виден сплошной рост мицелия и спороношение; 5 баллов – глубокое поражение мицелием всей площади образца при интенсивном спороношении. Образцы исследовали с помощью оптического микроскопа. Полученные в ходе эксперимента данные, характеризующие процесс развития микромицетов на начальной стадии, представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Интенсивность развития микромицетов на образцах

Состав Состав композиции, масс.%	Биоразложение, баллы			
	Asp. Niger	Pen. Chr.	Trich. Vir.	Chaet glob.
пэ100	0	0	0	1
пэ80:дм20	2	4	4	5
пэ70:дм30	2	4	3	3
пэ60:дм40	2	3	5	3
пэ77:дм20: ст3	2	3	3	4
пэ55:дм40: ст5	3	3	5	5
пэ50:дм40: ст10	0	0	2	2
пэ48:дм40: сэва12	5	3	5	3
пэ30:дм40: пэвп30	2	2	4	3

На поверхности всех композиционных материалов, в отличие от чистого ПЭ, наблюдается развитие мицелия грибов. Количество введенной древесной муки мало влияет на процесс в начальный период. Однако динамика роста видов на разных образцах при одном и том же содержании ДМ не одинакова. Выявляется и некоторая разница в темпе роста различных видов грибов на одном и том же образце.

Наиболее активными в отношении исследуемых образцов проявили себя следующие виды грибов: *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*.

Поскольку вода облегчает поступление питательных веществ в клетки и, в первую очередь, водорастворимых веществ, более интенсивный темп роста большинства тест-культур отмечен на образцах, обладающих большим водопоглощением. Кроме того, доступность субстрата повышается вследствие набухания добавки.

Введение стеарата цинка в количестве 3 и 5 мас.% не оказывает какого-либо существенного влияния на процессы развития исследуемых плесневых грибов, однако, как ранее уже отмечалось, при 10 мас.% наполнении происходит гидрофобизация смеси, а интенсивность роста и развития микромицетов снижается. Наибольшее развитие микромицетов наблюдается на образце, содержащем СЭВА, что обусловлено наличием полярных винилацетатных звеньев, облегчающих адгезию микроорганизмов на образцах и дальнейшее биоповреждение.

На рисунке 1(а,б) в качестве примера представлены фотографии поверхности пленочных образцов ПЭ60:ДМ40, ПЭ48:ДМ40:СЭВА12 после 4 недельного воздействия на них *Aspergillus niger*.

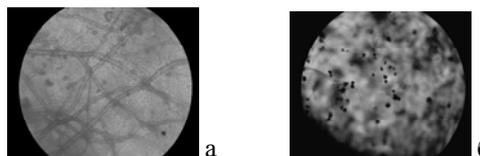


Рис. 1 - Фотографии поверхностей пленочных образцов, зараженных микромицетом *Aspergillus niger*, на 28 сутки, где: а) – поверхность образца ПЭ60:ДМ40, 400-кратное увеличение; б) – поверхность образца ПЭ48:ДМ40:СЭВА12, 100-кратное увеличение

Для первого образца наблюдается начальный рост культур с образованием отдельно расположенных конидиеносцев. Для композиционного материала, содержащего СЭВА, происходит развитие мицелия и спороношение. В некоторых случаях (*Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*) наблюдалось зарастание мицелием всей площади при активном спороношении.

За процессом биодеструкции образцов в грунте следили по изменению массы образцов в динамике (Таблица 1). В процессе биодеструкции в почве на начальном этапе (до 8 недель) происходят несколько конкурирующих процессов: водопоглощение, вымывание водорастворимых фракций и биоразложение. Первый приводит к увеличению массы образца, второй и третий – к уменьшению. Полученные в этот период данные указывают только на то, какой процесс преобладает в случае каждого образца, но не могут являться основанием для прогнозирования дальнейшего воздействия почвы. В дальнейшем масса композиционных образцов уменьшалась в процессе

экспонирования в почве. Масса образца чистого ПЭ в ходе экспонирования в почве не изменялась. Для образца с древесной мукой через 15 недель экспонирования наблюдается начало процесса потери массы, а введение стеарата цинка способствует ускорению процесса разложения - уже через 8 недель от начала эксперимента наблюдается потеря массы образцов.

Потеря массы образцов растет с увеличением содержания в них ДМ. Наибольшее уменьшение массы наблюдается для образцов, содержащих стеарат цинка, СЭВА, а также смесь полиэтиленов низкой и высокой плотности. Последние представляют собой несовместимые полимеры, смесь которых с ДМ обладает повышенным межфазным граничным слоем с более рыхлой упаковкой макромолекул на границе раздела фаз [1]. Прослеживается зависимость скорости потери массы образцами через 15 и 35 недель экспонирования во влажной почве с количеством поглощенной воды в эксперименте по водопоглощению.

Таким образом, результаты исследования показали, что добавление к полиэтилену древесной муки, а также добавок, способствующих мелкодисперсному распределению ДМ, приводит к увеличению водопоглощения и повреждения образцов под воздействием плесневых грибов и почвенных микроорганизмов. На основании полученных данных можно сделать вывод о перспективности применения отходов древесины в качестве дешевого модификатора полиолефинов для придания им биоразлагаемых свойств.

Литература

- [1] Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
- [2] Коваленко О., Молодиченко М. Биоразложение: углеродный след упаковки. // Тара и упаковка. 2011. №4. С.16-20.
- [3] Day M., Shaw K., Cooney D., Watts J., Harrigan B. Degradable Polymers: The Role of the Degradation Environment. // Journal of Environmental Polymer Degradation. 1997.v.5. №3. p.137-151.
- [4] Сычугова О.В., Колесникова Н.Н., Лихачев А.Н., Попов А.А. Роль крахмальной компоненты в процессах

деструкции смесей СЭВА-ТПК при воздействии плесневых грибов. // Пластические массы. 2004. № 9. С.29-32.

- [5] Kyrikou I., Briassoulis D. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review. // Journal of Polymers and the Environment. 2007. v.15. p.125-150.
- [6] Бабунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров. // Вестник Башкирского университета. 2008. Т.13. №4. с. 875-885.
- [7] Kijchavengkul T., Auras R. Perspective Compostability of polymers. // Polymer International. 2008. v.57. p.793-804.
- [8] Патент РФ 2451697 от 22.11.2010. Биоразлагаемая композиция на основе полиэтилена и природных продуктов переработки древесины. Волков В.А., Тюрин Е.Т., Колесникова Н.Н., Попов А.А., Ширанков Г.Ф., Мазитов Л.А., Луканина Ю.К., Хватов А.В., Королева А.В., Пантюхов П.В.
- [9] Колесникова Н.Н., Луканина Ю.К., Попов А.А. Биоразрушение смесей на основе полиэтилена и сэвилена с натуральным каучуком. // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 7, с.33-37.
- [10] Хватов А.В., Шаталова О.В., Кривандин А.В., Луканина Ю.К., Попов А.А. Структура и механические свойства биоразлагаемых материалов на основе ПЭНП и природных добавок. // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 8 с. 45-48
- [11] Пантюхов П.В., Монахова Т.В., Попов А.А. Композиционные материалы на основе полиэтилена и лигноцеллюлозных наполнителей. Структура и свойства // Башкирский химический журнал. 2012. №2. с. 111-117.
- [12] Глухих В.В., Шкуро А.Е., Гуда Т.А., Стоянов О.В. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно-полимерных композитов (обзор) // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 9. С. 75-83
- [13] Шкуро А.Е., Глухих В.В., Мухин Н.М., Семкина Е.В., Лямина А.О., Григоров И.Г., Кидрячева А.И., Стоянов О.В. Влияние содержания сополимера этилена и винилового спирта в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 11. С. 111-115
- [14] Шкуро А.Е., Глухих В.В., Мухин Н.М., Останина Е.И., Григоров И.Г., Стоянов О.В. Влияние содержания сэвилена в полимерной матрице на свойства древесно-полимерных композитов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 17. С. 92-96

© **Н. Н. Колесникова** – канд. хим. наук, сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; kolechnikova@sky.chph.ras.ru; **А. В. Королева** – сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; **А. Н. Лихачев** – д-р биол. наук, сотр. Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова; **Ю. К. Луканина** – канд. хим. наук, сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; **П. В. Пантюхов** – сотр. Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова; **А. А. Попов** – док. хим. наук, проф., сотр. Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова; **А. В. Хватов** – канд. хим. наук, сотр. Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН; **О. В. Стоянов** – д.т.н., проф., зав. каф. ТПМ КНИТУ, **Г. Е. Заиков** – д.х.н., проф. каф. ТПМ КНИТУ; **Х. С. Абзальдинов** - к.т.н., доцент каф. ТПМ КНИТУ.