

УДК 661.746.2

Ф. Р. Гариева, А. Х. Каримова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Ключевые слова: синтез, биоразлагаемый полимер, полиэтилен, древесная мука, костная мука, полимолочная кислота, анализ.

Исследована возможность получения биоразлагаемых полимеров на основе полиэтилена и таких добавок, как полимолочная кислота, костная и древесная мука, а также влияние этих добавок на эксплуатационные свойства полимера. Установлено, что с увеличением содержания костной и древесной муки с 2% до 8%, происходит снижение прочности и эластичности образцов по сравнению с базовым полимером. Показано, что композиции с полимолочной кислотой обладают сравнимыми с базовым полимером физико-механическими показателями. На основе результатов фото- и биодеструкции установлено, что данные процессы лучше всего протекают в композициях с полимолочной кислотой и в композициях с большим содержанием костной и древесной муки (6% и 8%).

Keywords: synthesis, biodegradable polymer, polyethylene, wood flour, bone flour, polylactic acid, analysis.

The possibility of obtaining biodegradable polymers based on polyethylene and additives such as polylactic acid, bone and wood flour, also the influence of these additives on the performance properties of the polymer have been investigated. Found that with increasing content of bone and wood flour from 2% to 8%, a decrease in strength and elasticity of the samples up to compared with the base polymer. It is shown that the compositions with polylactic acid have comparable with the base polymer physical and mechanical properties. On the basis of photo- and biodegradation revealed that these processes occur in the best in compositions with polylactic acid in compositions with a greater content of bone and wood flour (6% and 8%).

Введение

В настоящий момент полимерные изделия являются одними из самых востребованных упаковочных материалов наравне со стеклом и бумагой. Однако, если стеклянная тара, как правило, находится в потребительском цикле, а бумажная подвергается разложению в естественных условиях, то упаковка из синтетических полимеров, составляющая 40% бытового мусора, практически "вечна" [1]. Такие методы, как захоронение и утилизация, применяемые в настоящее время для очистки окружающей среды от пластмассовых отходов, кардинально не улучшают экологическую обстановку.

Радикальным решением проблемы «полимерного мусора», по мнению специалистов, является создание и освоение широкой гаммы полимеров, способных при соответствующих условиях биodeградировать на безвредные для живой и не живой природы компоненты [2-4].

Существует несколько путей создания биоразлагаемых полимерных материалов:

- создание новых типов полимеров (как синтетических, так и природных);
- придание биоразлагаемости уже освоенным крупнотоннажным полимерам (полиэтилену, полипропилену, поливинилхлориду, полистиролу и полиэтилентерефталату) путем их модификации или введения различных наполнителей [5]. Так как перечисленные полимеры и изделия из них при захоронении могут храниться "вечно", то вопрос придания им биоразлагаемости стоит особенно остро.

Исследование посвящено синтезу биоразлагаемых полимеров на основе полиэтилена. В качестве добавок, способствующих биоразложению, использовались: полимолочная кислота, костная мука, древесная мука.

Обсуждение результатов исследования

На первом этапе исследования на лабораторной экструзионно-гранулирующей линии «Тайсон» были получены шести- и восьми-процентные биоразлагаемые композиции на основе ПЭВД марки 15313-003 и добавок, вводимых в чистом виде. На последующих этапах для улучшения распределения добавок в полимерной основе и повышения физико-механических характеристик были изготовлены 10%- и 20%-ные концентраты костной и древесной муки на основе сэйвилена марок 11306-075 и 11104-030. В качестве пластификатора использовали ЦС-100 – цетилстеариловый спирт и полиэтиленовый воск. Концентраты также были получены на экструзионно-гранулирующей линии «Тайсон». Далее с использованием полученных концентратов были изготовлены новые композиции: на основе ПЭВД марки 15313-003 – с содержанием добавок в количестве 2%, а также на основе марки 10803-020 – с содержанием добавок в количестве 2, 6 и 8%. Полимолочная кислота на всех этапах вводилась в чистом виде.

Для оценки эффективности действия модифицирующих добавок на процесс фотодеструкции полимера, композиции были подвергнуты фотоокислительному старению. Для этого из полученных композиций на лабораторном

прессе ТН-400 методом прессования изготовлены пластины толщиной 1 мм. для проведения физико-механических испытаний до и после фотоокислительного старения. Для сравнения были изготовлены образцы из базового полиэтилена. Фотоокислительное старение проводили методом облучения образцов в камере с ртутно-кварцевой лампой ДРТ-400 в течение 96 часов при температуре $(50 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ и освещенности (20000 ± 2000) лк по ГОСТ 16336-77.

Полученные результаты до фотоокислительного старения свидетельствуют, что с увеличением содержания костной и древесной муки в композициях происходит снижение прочности и эластичности (относительного удлинения) образцов по сравнению с базовым полимером. Так, в композициях с добавками в количестве 6% и 8% наблюдается снижение прочности при разрыве до 1,5 раз. При этом удовлетворительные прочностные показатели отмечаются у композиций с 2%-ным содержанием добавок:

- на основе ПЭВД 15313-003 – это БИОК-2КМ (2% костной муки через 20%-ный концентрат), БИОК-2КДМ (1% костной муки + 1% древесной муки через 20%-ный концентрат) (12,2 и 12,3 МПа, соответственно),

- на основе ПЭВД 10803-020 – это БИОК-2КМ (2% костной муки через 20%-ный концентрат) (10,8 МПа).

У базовых полимеров этот показатель составляет 14,7 МПа – для ПЭВД 15313-003 и 13,9 МПа – для ПЭВД 10803-020.

Данное снижение прочности композиций вызвано «разрыхляющим» действием практически нерастяжимых наполнителей, которые не способны к растягивающим деформациям. При приложении нагрузки на образец, дисперсные частицы наполнителя не деформируются вместе со связующим, но являются концентратами напряжений и зародышами образующихся трещин в материале. Таким образом, добавки, являясь мелкозернистыми включениями, увеличивают количество дефектов в полимерной матрице, приводя к снижению прочностных характеристик полученных смесевых композитов.

Сравнив физико-механические показатели различных композиций БИОК-КМ и БИОК-ДМ, можно отметить, что костная мука обладает большим сродством с базовым полимером по сравнению с древесной мукой.

Для композиций с полимолочной кислотой снижение как прочности, так и эластичности, незначительно, при этом их физико-механические показатели выше, чем у композиций с древесной и костной мукой. А у пластин, содержащих 2% ПМК (БИОК-2ПМК), прочность даже выше, чем у базового ПЭВД, и составляет 15,0 МПа.

Как показали результаты испытаний после фотоокислительного старения, все биоразлагаемые композиции и базовый полиэтилен после облучения в течение 96 ч. утратили текучесть.

Наибольшее снижение прочности и эластичности, по сравнению с остальными композициями, наблюдается у композиций с полимолочной кислотой (снижение прочности – до 23%, эластичности – до 84%). Для композиций же с костной и древесной мукой, наоборот, наблюдалось постепенное повышение прочностных характеристик (в интервале от +6% до +27%) при резкой потере эластичных свойств (до 88%). Такое поведение характерно для процесса охрупчивания полимера, при котором под воздействием УФ - излучения происходит его частичная сшивка. Для базовых марок характерно наибольшее снижение прочности (24% - для марки ПЭВД 15313-003 и 27% - для марки ПЭВД 10803-020) и относительного удлинения (85% - для ПЭВД 15313-003 и 81% - для ПЭВД 10803-020), так как базовый полимер без добавления светостабилизаторов сам по себе является фоторазлагаемым.

Далее на пленочном экструдере из композиций и базовых полимеров были получены пленки толщиной 90-120 мкм. Такая толщина пленок была выбрана в связи с ограниченным временем проведения исследований, так как на тонких пленках можно лучше оценить результаты фото- и биодеструкции. Получение пленки по рецептуре БИОК-8ПМК (8% полимолочной кислоты) на основе ПЭВД марки 10803-020 было затруднено частыми разрывами рукавного полотна, поэтому отбор данной пленки для проведения анализов не проводился.

Для оценки эффективности действия модифицирующих добавок пленки были подвергнуты фотоокислительному старению в течение 48 ч. и определены их физико-механические показатели до и после фотодеструкции.

Полученные результаты до фотоокислительного старения свидетельствуют, что с увеличением степени наполнения композиций добавками происходит снижение прочности и относительного удлинения пленок по сравнению с базовым полимером (аналогично результатам физико-механических испытаний пластин). Для композиций с полимолочной кислотой это снижение не так значительно, и физико-механические показатели у них выше, чем у композиций с древесной и костной мукой. Пленка БИОК-2ПМК (2% полимолочной кислоты) на основе ПЭВД 15313-003, так же как и в случае с пластинами, отличается тем, что ее физико-механические показатели выше, чем у базового ПЭВД – прочность при растяжении в продольном направлении увеличилась с 15,0 (у базового) до 18,4 МПа, в поперечном – с 11,0 до 15,7 МПа.

Кроме композиций с полимолочной кислотой, по физико-механическим показателям можно выделить все пленки из композиций с добавками в количестве 2% (так как они отличаются наименьшим снижением прочности и эластичности), а также БИОК-6КМ (6% костной муки через 20%-ный концентрат) на основе ПЭВД обеих марок.

Как показывают результаты испытаний, после фотоокислительного старения отмечается

снижение прочности при растяжении у всех композиций, кроме БИОК-2ДМ (2% древесной муки через 20%-ный концентрат) и БИОК-2КДМ (1% костной + 1% древесной муки через 20%-ный концентрат) на основе марки ПЭВД 10803-020 (повышение на 23% и 36% (отн.), соответственно). Максимальное снижение прочности (до 100%) наблюдается у следующих композиций:

- на основе ПЭВД 15313-003 – это БИОК-2ПМК, -6ПМК (2% и 6% полимолочной кислоты), БИОК-2КДМ (1% костной + 1% древесной муки через 20%-ный концентрат), БИОК-2ДМ-1 (2% древесной муки через 10%-ный концентрат) и БИОК-8ДМ (8% древесной муки в чистом виде);

- на основе ПЭВД 10803-020 – это все композиции с добавками в количестве 6% и 8%.

Относительное удлинение при разрыве после фотостарения отсутствует почти у всех композиций (снижение показателя на 100%), кроме базового ПЭВД марки 15313-003 – для него снижение этого показателя составляет 95% - в продольном направлении и 94% - в поперечном.

Так как биоразлагаемые полимеры должны разлагаться не только под воздействием УФ - излучения, но и под воздействием микроорганизмов почвы, для проверки способности к биоразложению, пленки из опытных композиций были помещены в почву на 30 дней, после чего были проведены физико-механические испытания образцов.

Для композиций на основе ПЭВД марки 15313-003 наибольшее снижение прочности при растяжении в продольном направлении наблюдается у образцов БИОК-8ПМК (27% отн.) и БИОК-2ПМК (26% отн.), а в поперечном направлении – также у БИОК-2ПМК (100% отн.), БИОК-2ДМ (2% древесной муки через 20%-ный концентрат) (19% отн.) и БИОК-6КМ (6% костной муки в чистом виде) (14% отн.). При этом аналогичные показатели в обоих направлениях для базового ПЭВД 15313-003 составляют 8% и 2%, соответственно. Максимальное снижение эластичных свойств отмечено у пленки БИОК-2ПМК – 60% отн. – в продольном направлении, 35% - в поперечном. При этом у базового полимера наблюдается снижение эластичности только в продольном направлении на 3%.

В композициях на основе марки ПЭВД 10803-020 для всех добавок так же наблюдается эффективное влияние на биоразложение (по сравнению с базовым полимером).

Снижение прочности и эластичности данных образцов говорит о том, что композиции при закапывании в почву становятся более хрупкими, так как происходят структурные изменения в

матрице полимера. Однако для достаточной степени деградации полимера необходимы более длительные сроки экспонирования.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что процессы фото- и биодеструкции лучше всего протекают в композициях с полимолочной кислотой и в композициях с большим содержанием костной и древесной муки (6% и 8%). Однако эти добавки ослабляют физико-механические показатели полимеров. Композиции с полимолочной кислотой позволяют ускорить процессы деструкции полимера и не оказывают при этом значительного влияния на исходные физико-механические свойства.

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований, учитывая одновременно эксплуатационные свойства образцов и их склонность к фоторазложению и биодеструкции, оптимальными можно считать следующие рецептуры композиций:

- на основе ПЭВД марки 15313-003 – все композиции с полимолочной кислотой, а также БИОК-2КМ-1 (2% костной муки через 10%-ный концентрат), БИОК-2ДМ-1 (2% древесной муки через 10%-ный концентрат) и БИОК-6КМ (6% костной муки в чистом виде);

- на основе ПЭВД марки 10803-020 – это все 2- и 6%-ные композиции с полимолочной кислотой, БИОК-2ДМ, -2КМ (2% древесной муки, 2% костной муки через 20%-ный концентрат) и БИОК-6КМ (6% костной муки через 20%-ный концентрат). При этом наилучшими показателями обладает пленка БИОК-2ПМК (2% полимолочной кислоты) на основе ПЭВД 15313-003.

Литература

1. В.А. Фомин Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В.А. Фомин, В.А. Гузев // Пластические массы. – 2001. - №2. - С.42-48.
2. В.В.Глухих, А.Е.Шкуров, Т.А. Гуда, О.В. Стоянов Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно-полимерных композитов (обзор)./ В.В.Глухих, А.Е.Шкуров, Т.А. Гуда, О.В. Стоянов// Вестник КГТУ-2012.-№ 9-С. 75-82
3. Ф.Р. Гариева, В.И. Гаврилов, Р.З. Мусин, А.В. Кашапова Поиск путей синтеза молочной кислоты./ Ф.Р. Гариева, В.И. Гаврилов, Р.З. Мусин, А.В. Кашапова// Вестник КГТУ-2012.-№10.-С 177-179
4. Пономарева В.Г. Использование пластмассовых отходов за рубежом / В.Т. Пономарева, Н.Н. Лихачева, З.А. Ткачик // Пластические массы. - 2002. - №5. - С. 44-48.
5. Гусева Л. Биоразлагаемые полимеры: мир иллюзий? / Л. Гусева // Пластик. – 2007. - № 7-8. – С. 19-23