

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 $T=1400\text{C}$ в течение 7-10 минут. Пленочные образцы получали прессованием при $T=1400\text{C}$, 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 $(190 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ 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 гидрофибизации 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*. а б

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.