

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 сэвилена 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 концентраторами 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 ПЭВД15313-003 и 81% - для ПЭВД10803-020), 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 ПЭВД10803-020 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 био-деструкции лучше всего протекают в композициях с полимолочной кислотой и в композициях с бóльшим 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.