

11. Буният-заде А.А., Кахраманов Н.Т., Щаринский Е.А. Исследование селективного влияния длины привитых цепей на процесс изотермической кристаллизации несовместимых бикомпонентных систем на основе ПЭВП и акрилонитрила. // Высокомолекул. соедин., 1981г., т.23(А), №5, с.1017-1021.
12. Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В. и др. Новые подходы к созданию гибридных нанокмпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям. // Успехи химии, 2013 г., 82(4), 303-392.
13. Мак-Юан Д.М.К., В кн. Рентгеновские методы изучения структуры глинистых материалов (под ред. Брауна), Москва, 1965, 177с.

14. Салахов И.И., Борейко Н.П., Батыршин А.З. и др. Влияние нуклеатора на основе кальциевой соли 1,2-циклогександикарбоновой кислоты на теплофизические и физико-механические свойства полипропилена. // Пластические массы, 2012, №12, с.9-12.
15. Kakhramanov N.T., Arzumanova N.B. The problematic questions of mechanochemical synthesis of polymer compositions during their processing. // Международный Научный Институт "Educatio", г.Новосибирск, Ежемесячный научный журнал, 2015, №3(10), с.147-148.

УДК 678.05

Изучение влияние факторов окружающей среды на свойства полимерных композитов на основе полимолочной кислоты

С.И. МИШКИН¹, Н.Н. ТИХОНОВ², А.А. ЕВДОКИМОВ¹

¹ ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ, Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
mishkin007@yandex.ru

Целью работы является оптимизация содержания крупнотоннажного полимера и модификаторов в полимолочной кислоте, при котором материал не теряет способности разлагаться при воздействии факторов окружающей среды (УФ излучения, влаги, микроорганизмов почвы).

Ключевые слова: полимолочная кислота, полиэтилен высокой плотности, дивинилстирольный термоэластопласт, ультрафиолетовое излучение, гидролитическое разложение, разложение в почве, смеси полимеров, физико-механические свойства

The aim of this work is the identification of polyethylene and modifier in polylactic acid, in which the material will not lose the ability to decompose when exposed to environmental factors (UV radiation, moisture, soil microorganisms).

Keywords: polylactic acid, high density polyethylene, thermoplastic divinylstyrolny ultraviolet radiation, hydrolytic decomposition, decomposition in soil, a mixture of polymers, physical-mechanical properties

Введение

На сегодняшний день трудно представить область жизнедеятельности человека, где не используются полимерные материалы. Однако, полимеры и их остатки долгое время сохраняются в окружающей среде, нанося значительный экологический вред. В связи с этим, особую актуальность приобретает разработка современных биоразлагаемых полимерных материалов с применением возобновляемого сырья [1, 2, 3, 4].

Полимолочная кислота (ПМК) является в настоящее время одним из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров. Это обусловлено тем, что производство ПМК возможно как синтетическим способом, так и ферментативным брожением сырья биологического происхождения (кукурузы, сула зерна, и т.д.). Полимолочная кислота разлагается в условиях компостирования, а также усваивается микроорганизмами морской воды, поэтому создание композиций на её основе и дальнейшая их переработка в изделия позволит сократить потребление невозобновляемых природных ресурсов, а также значительно улучшить экологическую обстановку в мире. Однако, относительно высокая стоимость материала делает в настоящее время его применение в России в качестве упаковки экономически невыгодным [4].

Поэтому представляет интерес создание биоразлагаемых полимерных материалов для производства упаковки со сниженной себестоимостью и улучшенными технологическими

и эксплуатационными свойствами на основе крупнотоннажных полимеров и полимолочной кислоты.

Ранее было установлено [5, 6], что наилучшие результаты при совмещении с полимолочной кислотой показал полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) [7].

Для улучшения свойств исследуемых полимерных композитов был использован метод структурной модификации ПМК. В качестве модификатора исследуемой системы был выбран дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ) [8, 9].

Сравнительный анализ результатов исследования модифицированных композитов и необходимость минимизации их себестоимости для получения экономически доступных материалов показали, что добавление ДСТ в количестве 5 мас.% в смесь 70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП являлся оптимальным.

На основании проведенных исследований для смешения компонентов в расплаве при получении биодеструктурируемых композитов было рекомендовано использовать как более эффективные двухшнековые смесители.

Экспериментальная часть

На ранних этапах работы было показано [10, 11], что введение в полимолочную кислоту 0,5 мас.% низкомолекулярного маленизированного полибутадиена (ПБН-М) стабилизирует ПМК при переработке. Однако, добавление в разработанную композицию (70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП + 5 мас.% ДСТ) оптимального количества ПБН-М не оказало

заметного влияния на деформационно-прочностные свойства полимерного композита (табл. 1). Однако, будет необходимо проверить, как ПБН-М влияет на биоразлагаемость полимерных смесей.

Таблица 1. Влияние ПБН-М на физико-механические свойства композиции 70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП + 5 мас.% ДСТ.

	Прочность на изгиб, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %	Ударная вязкость, кДж/м ²
70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП + 5 мас.% ДСТ	60,8	63,9	29,3	18,0
70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП + 5 мас.% ДСТ + 0,5 мас.% ПБН-М	58,2	62,1	28,4	18,2

Целью работы является создание биоразлагаемых полимерных композитов, которые могут быть рекомендованы промышленности для изготовления упаковочных материалов, поэтому для проведения комплексных исследований с помощью экструдера с плоскощелевой фильерой были получены пленки толщиной 60–80 микрон из ранее разработанных материалов.

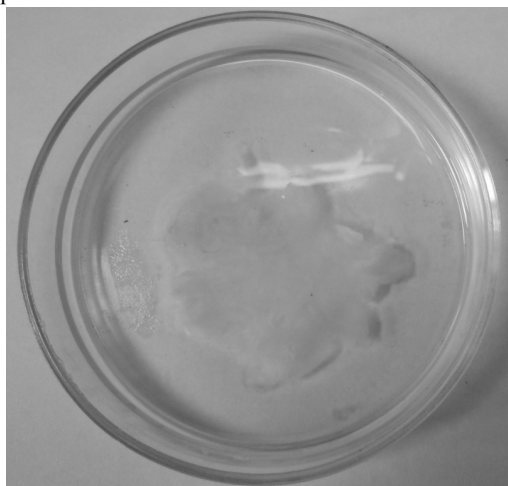


Рис. 1. Пленка 70 мас.% ПМК + 30 мас.% ПЭ после действия растворителя (хлороформ).



Рис. 2. Пленка 50 мас.% ПМК + 50 мас.% ПЭ после действия растворителя (хлороформ).

Двухфазный характер структуры полимерных композитов ПМК:ПЭВП наглядно демонстрируют фотографии пленок (рис. 1 и рис. 2) разного состава, полученных после травления их в хлороформе. Этот растворитель является избирательным, так как он хорошо растворяет ПМК и не влияет на ПЭ. Видно, что при содержании до 30 мас.% полиэтилен находится в пленках в виде отдельных окклюзий и не образует непрерывной фазы. Увеличение содержания ПЭВП в смеси приводит к тому, что пленки сохраняют свою структуру после действия растворителя; это делает невозможным их распад в естественных условиях даже после полного разложения полимолочной кислоты.

Для изучения скорости распада полимерных композитов на основе ПМК и ПЭВП полученные из них пленки подвергли влиянию различных климатических факторов: ультрафиолетовому (УФ) излучению, влаге и почвы [12].

Старение полимерных материалов в условиях окружающей среды можно смоделировать двухстадийным процессом. На первой стадии полимер подвергается воздействию ультрафиолетового излучения, атмосферной влаги и температурных перепадов, т.е. тех факторам, которые снижают его молекулярную массу. На втором этапе ПМК подвергается действию микроорганизмов, которые усваивают и перерабатывают низкомолекулярные продукты распада.

Изучение процессов старения и деградации разработанных полимерных материалов было организовано по следующей схеме:

- 1) Изучение изменения структуры и свойств полимерных композитов в условиях воздействия ультрафиолетового излучения.
- 2) Изучение изменения структуры и свойств полимерных композитов в условиях действия воды.
- 3) Моделирование поведения полимерных композитов при их захоронении в почву.

Ускоренный процесс старения полимера под действием ультрафиолетового излучения моделировали на лабораторной установке с кварцевыми УФ лампами. Влияние ультрафиолета на полимерные пленки изучали по изменению деформационно-прочностных характеристик и молекулярной массы ПМК.

Под действием УФ излучения происходит резкое снижение прочности и относительного удлинения при растяжении (рис.3 и рис.4) полимерных композитов. С увеличением содержания полимолочной кислоты в составе композиции этот процесс усиливается.

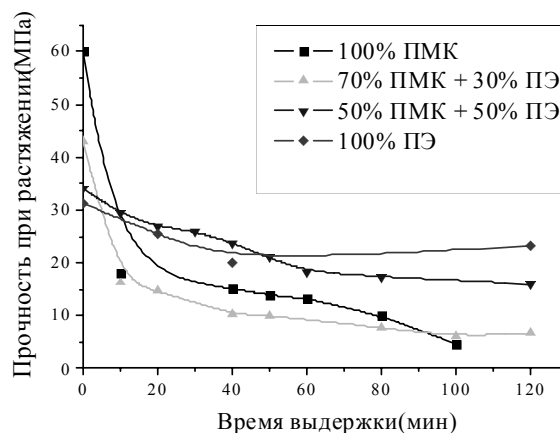


Рис. 3. Зависимость прочности пленок при растяжении от времени выдержки в УФ камере.

У пленок, содержащих 70 мас.% ПМК и 30 мас.% ПЭ, уже после 1 часа УФ облучения прочность уменьшается более

чем в 4 раза, а относительное удлинение падает практически до нуля. Необходимо отметить, что характер изменения свойств этого композита в условиях действия УФ аналогичен 100% полимолочной кислоте.

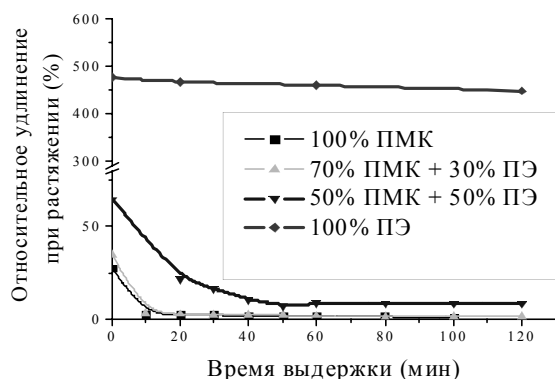


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения пленок при растяжении от времени выдержки в УФ камере

С помощью метода вискозиметрии было показано (рис.5), что эти изменения обусловлены резким снижением молекулярной массы полимолочной кислоты в результате реакции разрыва цепи. После действия УФ излучения в течение 10 минут молекулярная масса ПМК уменьшается практически на 40%, а после 60 минут – в 4 раза от исходной. Это показывает, что ПМК неустойчива к действию ультрафиолета и уже на первых этапах разложения может подвергаться значительным изменениям вплоть до полного разрушения целостности пленок.

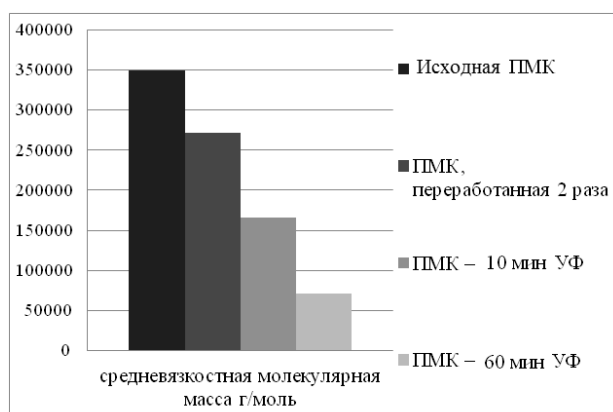


Рис. 5. Изменение средневязкостной молекулярной массы ПМК при действии УФ излучения (хлороформ, 25°C).

Результаты исследования УФ старения полимерных смесей ПМК-ПЭ хорошо коррелируют с ранее сделанными выводами о том, что пленки, полученные из композита с 30 мас.% содержанием ПЭ, после деградации ПМК теряют свою структуру и необратимо разрушаются.

Влияние влаги и процессов деструкции на композиты, которые могут происходить в воде под действием микроорганизмов и растворенных в ней веществ, изучали путем погружения образцов пленки в дистиллированную воду и воду из реки Москвы.

Представляет интерес тот факт, что характер изменения деформационно-прочностных свойств (рис.6 и рис.7) композиций практически не зависит от чистоты водной среды: наблюдаются одинаковые зависимости изменения прочности и относительного удлинения при растяжении во времени, как после погружения в дистиллированную воду, так и в воду из реки Москвы. Так, прочность всех пленок снижается незначительно в течение исследуемого периода времени (90 су-

ток). Относительное удлинение, в свою очередь, для полимолочной кислоты и для композита с содержанием 70 мас.% ПМК уменьшается во времени, что, по-видимому, связано со структурированием матрицы за счёт преимущественного гидролиза аморфной фазы ПМК.

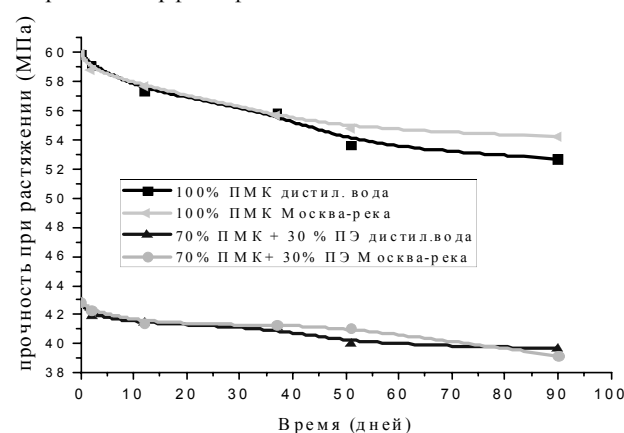


Рис. 6. Зависимость прочности пленок при растяжении от времени выдержки в воде.

Данное предположение подтверждается с помощью исследования полимолочной кислоты методом ДСК (рис.8). Результаты показывают, что экспонирование ПМК более 50 суток в воде приводит к увеличению содержания в полимере кристаллической фазы. Это объясняется тем, что при гидролизе полимолочной кислоты рвутся её эфирные связи, в результате чего уменьшается молекулярная масса полимера, что облегчает процесс кристаллизации.

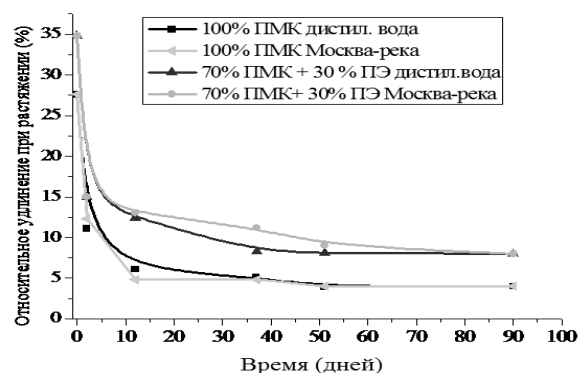


Рис. 7. Зависимость относительного удлинения пленок при растяжении от времени выдержки в воде.

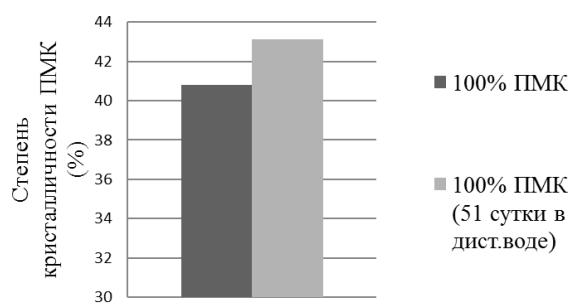


Рис. 8. Изменение степени кристалличности ПМК до и после выдержки в дистиллированной воде.

Сравнительный анализ результатов исследований пленок при различных воздействиях факторов окружающей среды подтверждает, что материалы, содержащие ПМК от 70 мас.%, подвержены быстрому охрупчиванию: их относительное удлинение при растяжении в процессе старения падает практически до нуля. Пленки и изделия, полученные из полимер-

ных композитов такого состава, будут достаточно быстро разрушаться в природных условиях при воздействии незначительных механических нагрузок.

Аналогичные комплексные исследования изменения свойств в процессе старения были проведены для пленок, изготовленных из полимерных композитов ПМК-ПЭ, модифицированных дивинилстирольным термоэластопластом и низкомолекулярным малеинизированным полибутadiеном.

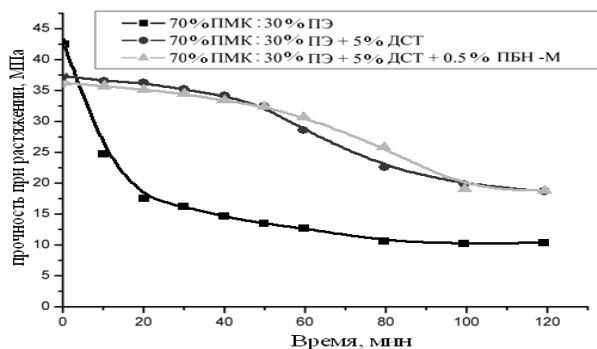


Рис. 9. Зависимость прочности пленок при растяжении от времени выдержки в УФ камере.

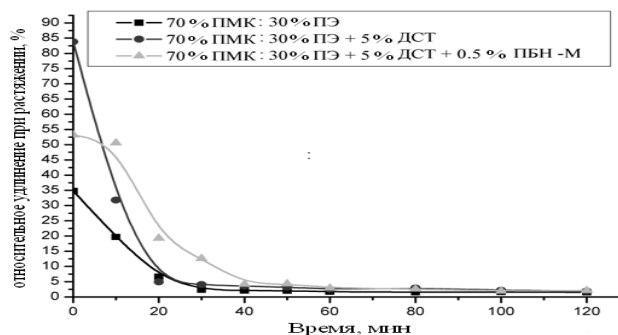


Рис. 10. Зависимость относительного удлинения пленок при растяжении от времени выдержки в УФ камере.

Сравнительный анализ результатов старения показывает, что для пленок, изготовленных из композитов на основе ПМК, модифицированной ДСТ, характерны:

- сравнительно более высокая устойчивость к фотодеструкции (рис. 9 и рис. 10). Это связано, по-видимому, с возможностью фенильных структур, присутствующих в молекуле ДСТ, перераспределять некоторое количество энергии квантов света без разрушения основной цепи макромолекулы;

- значительно более высокая скорость падения деформационно-прочностных характеристик в воде (табл. 2 и табл. 3), по сравнению с пленками из немодифицированных полимеров. Это связано с формированием в модифицированном полимерном композите за счет объемных заместителей ДСТ относительно более "рыхлой" структуры с меньшей плотностью упаковки и большим свободным объемом, что облегчает проникновение воды во внутреннюю структуру композита и интенсифицирует процессы гидролитического разложения ПМК.

Некоторое замедление скорости снижения деформационно-прочностных характеристик в процессе старения композитных материалов, модифицированных низкомолекулярным малеинизированным полибутadiеном, можно объяснить его стабилизирующим действием в отношении ПМК: ПБН-М способен блокировать активные концевые группы макромолекул ПМК и продуктов их распада, уменьшая тем самым влияние деструктирующих факторов на свойства полимера.

Известно, что при разложении ПМК в среде компоста, протекают два последовательных процесса:

- на начальной стадии происходит гидролитическое разложение высокомолекулярных цепей ПМК с образованием макромолекул с меньшей молекулярной массой за счет влаги, содержащейся в почве;
- на втором этапе микроорганизмы почвы катализируют дальнейший процесс разложения низкомолекулярных продуктов до CO_2 и H_2O .



Рис. 11. Изменение относительного удлинения пленок при растяжении 70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП + 5 мас.% ДСТ от времени выдержки в почве при 25°C.

Таблица 2. Прочность пленок при растяжении после выдержки в воде.

Состав композита		Время, сутки					
		0	2	12	37	51	90
		Прочность при растяжении, МПа					
70% ПМК: 30% ПЭ	Дистиллированная вода	42,9	41,9	41,4	41,1	40,0	39,7
70% ПМК: 30% ПЭ + 5% ДСТ		37,1	36,7	35,4	35,3	34,5	33,5
70% ПМК: 30% ПЭ + 5% ДСТ + 0,5% ПБН-М		35,9	35,4	35,2	35,3	35,5	34,8
70% ПМК + 30% ПЭ	Вода из Москвы-реки	42,9	42,3	41,4	41,3	41,1	39,2
70% ПМК: 30% ПЭ + 5% ДСТ		37,1	36,1	35,5	35,0	34,3	32,2
70% ПМК: 30% ПЭ + 5% ДСТ + 0,5% ПБН-М		35,9	35,1	34,6	34,4	34,1	33,7

Таблица 3. Относительное удлинение пленок при растяжении после выдержки в воде.

Состав композита		Время, сутки					
		0	2	12	37	51	90
		Относительное удлинение при растяжении, %					
70% ПМК: 30% ПЭ	Дистиллированная вода	34,8	15,0	12,4	7,5	7,1	7,0
70% ПМК: 30% ПЭ + 5% ДСТ		83,8	70,5	45,1	27,1	12,2	10,2
70% ПМК: 30% ПЭ + 5% ДСТ + 0,5% ПБН-М		53,2	43,3	34,2	24,4	15,1	13,5
70% ПМК + 30% ПЭ	Вода из Москвы-реки	34,8	15,1	12,8	12,1	10,0	7,2
70% ПМК: 30% ПЭ + 5% ДСТ		83,8	65,2	44,5	19,0	8,1	6,7
70% ПМК: 30% ПЭ + 5% ДСТ + 0,5% ПБН-М		53,2	35,7	32,1	29,5	25,8	16,7

В работе были изучены процессы старения пленок из полимерного композита, оптимизированного состава, модифицированного дивинилстирольным термоэластопластом в почве.

Изменения свойств пленок оценивали по результатам физико-механических испытаний и ДСК.

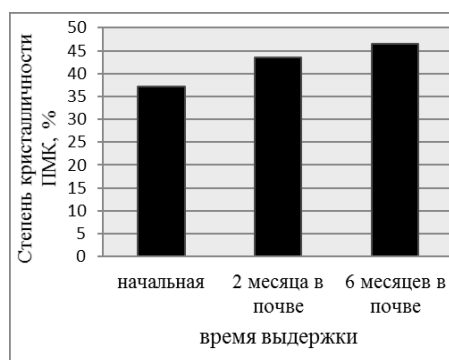


Рис. 12. Изменение степени кристалличности ПМК в композиции 70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП + 5 мас.% ДСТ от времени выдержки в почве при 25°C.

Установлено, что в исследуемом временном интервале (6 месяцев) при разложении в почве прочность пленок практически не изменилась. Характер изменения относительного удлинения пленок при растяжении в процессе старения в почве (рис.11) аналогичен изменениям после старения в воде, что связано с действием влаги почвы на ПМК. Процесс старения носит явно выраженный гидролитический характер. Можно предположить, что на данном временном этапе исследований и условиях процесса (25°C) не были достигнуты условия, необходимые для реализации второй стадии разложения ПМК. То есть, не образовалось большого количества низкомолекулярных продуктов распада, которые могли бы ассимилировать микроорганизмы почвы.

Оценка структурных изменений в материале в процессе старения в почве методом ДСК показала (рис.12), что в ПМК увеличивается содержание кристаллической фазы. Это является следствием изменений, проходящих в процессе старения в аморфной фазе полимера, вероятно, в результате гидролитического разложения и действия условий среды почвы.

Выводы

В результате исследований влияние факторов окружающей среды на свойства полимерных композитов на основе полимолочной кислоты:

1) Изучены процессы старения пленочных материалов на основе смесей ПМК-ПЭ под действием различных природных факторов: УФ, влаги, а также микроорганизмов почвы.

2) Установлено, что пленочные материалы, полученные из смесей ПМК-ПЭ, характеризуются низкой стойкостью к действию УФ облучения. В результате фотодеструкции уменьшается молекулярная масса ПМК, прочность и относительное удлинение композитов при растяжении.

3) Показано, что ПМК и пленочные материалы на ее основе имеют низкую влагостойкость. В результате процессов гидролитической деструкции ПМК уменьшаются прочность и относительное удлинение пленок при растяжении.

4) Показано, что модификация композитных материалов на основе смесей ПМК- ПЭ дивинилстирольным термоэластопластом позволяет ускорить процессы деструкции ПМК под действием природных факторов.

5) Исследованы особенности старения композитных материалов в почве. Показано, что в процессе старения имеет место изменение кристаллической структуры полимера за счет гидролитической деструкции.

6) В результате проведенных исследований можно рекомендовать для биоразлагаемых пленочных материалов полимерную композицию следующего состава: 70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП + 5мас.% ДСТ.

Литература

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП "ВИАМ" ГНЦ РФ по реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3-33;
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники //Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520-530;
3. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения //Редкие земли. 2014. №3. С.
4. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Под ред. Лонг Ю. Пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 464 с.
5. Крамарев Д.В., Мишкин С.И., Тихонов Н.Н. Полимерные композиционные материалы на основе полимолочной кислоты и полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии.- 2012.- XXVI (№ 4) XXV (№ 2) .С.15-19
6. Мишкин С.И., Крамарев Д.В. Тихонов Н.Н. Изучение структуры и свойств полимерных материалов на основе полимолочной кислоты и полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии.- 2014.- XXVIII (№ 3).С.52-54
7. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства //Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 29-33;
8. Грязнов В.И., Петрова Г.Н., Юрков Г.Ю., Бузник В.М. Смесевые термоэластопласты со специальными свойствами //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 25-29;
9. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Перфилова Д.Н., Бейдер Э.Я., Грязнов В.И. Термоэластопласты - новый класс полимерных материалов //Авиационные материалы и технологии. 2010. №4. С. 20-25;
10. Мишкин С.И., Тихонов Н.Н., Кириллов В.С., Осипчик В.С. Разработка материалов на основе полимолочной кислоты с улучшенными технологическими свойствами // Пластические массы, № 9. 2013. С.61-64
11. Мишкин С.И., Тихонов Н.Н., Запорников В.А., Крамарев Д.В. Изучение процессов деструкции и регулирование технологических свойств полимолочной кислоты // Успехи в химии и химической технологии.- 2012.- XXVI (№ 4).С.47-52
12. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 41-45.