

2005

На правах рукописи

Шериева Мадина Леонидовна

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И КРАХМАЛА**

Специальность 02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

НАЛЬЧИК 2005

Работа выполнена в Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова.

- Научный руководитель:** заслуженный деятель науки
Кабардино-Балкарской Республики,
доктор химических наук, профессор
Шустов Геннадий Борисович
- Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор
Данилова-Волковская Галина Михайловна
доктор технических наук, профессор
Каскулов Мусабий Хабасович
- Ведущая организация –** Северо-Кавказский
горнометаллургический институт
(государственный технологический
университет)

Защита состоится « 23 » декабря 2005 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Автореферат разослан «22» ноября 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Т.А. Борукаев

2006-4
26625

2246581

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Объем производства полимерных материалов в последние годы непрерывно и быстро возрастает. Как следствие, большое значение приобретают вопросы как повышения качества, надежности и долговечности получаемых из них изделий, так и вопрос их уничтожения и захоронения после истечения срока эксплуатации. Одним из наиболее приемлемых способов решения этих важных вопросов является создание биodeградируемых материалов. Достигается это при развитии трех основных направлений: создание биodeградируемых полиэфиров, создание пластических масс на основе воспроизводимых природных полимеров, придание биоразлагаемости промышленным высокомолекулярным синтетическим материалам.

Важное место в исследованиях занимает проблема придания свойств биоразложения хорошо освоенным многотоннажным промышленным полимерам: полиэтилену, полипропилену, поливинилхлориду, полистиролу, полиэтилентерефталату. Так как, перечисленные полимеры и изделия из них при захоронении могут храниться «вечно», то вопрос придания им способности биоразлагаться стоит особенно остро.

В лабораториях Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова разрабатывается одно из направлений получения биоразлагаемых полимеров, а именно получение композиций многотоннажных полимеров с биоразлагаемыми природными добавками, способными в определенной степени инициировать распад основного полимера — полиэтилена. В качестве источника питательной среды для микроорганизмов в композициях служит крахмал. Выбор именно этого природного полимера обусловлен наличием его производства в республике, что является важным экономическим аспектом. Крахмал производится на территории ОАО «Кабардинский крахмальный завод» (КБР, Майский район, ст. Александровская).

В связи с изложенным выше, автору представляется очевидной актуальность и перспективность работы, которая посвящена созданию биоразлагаемых композиций на

- исследование стойкости композиций «полиэтилен + крахмал» в различных агрессивных средах и анализ поведения композиций в воде;
- исследование воздействия микроорганизмов почвы и УФ-облучения на полученные композиции;

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем: проведенные исследования позволили установить определяющую роль крахмала в формировании надмолекулярной структуры смесей полиэтилена и крахмала. Впервые была показана зависимость диэлектрических характеристик от содержания крахмала в полиэтилене, которая позволяет в перспективе определять легко разрушаемый состав. Определено пороговое значение содержания крахмала в композициях (20 масс. %), выше которого наблюдается резкое изменение физико-механических свойств исследуемых образцов композиций. Изучено влияние соотношения компонентов в исходной полимерной композиции на физико-механические и физико-химические свойства конечного продукта. Исследованы биодеструкция при захоронении в почву (тип почвы – светло-серые лесные и серые лесные) и фоторазрушение под воздействием УФ-облучения ($\lambda \geq 300$ нм) полученных композиций.

Практическая значимость работы В результате выполнения работы получены композиции на основе полиэтилена и крахмала, способные сохранять исходные физико-механические и физико-химические свойства и биоразлагаться под действием микроорганизмов почвы и УФ-облучения после истечения срока эксплуатации.

Сохранение комплекса заданных физико-механических свойств полиэтилена в процессе хранения, переработки и эксплуатации является одним из основных требований предъявляемых промышленностью и народным хозяйством. На основе показателей текучести расплава полученных композиций установлено, что все они могут перерабатываться на традиционном для синтетических пластмасс оборудовании методом экструзии. Полученные результаты позволили выделить несколько рецептурных состава оптимально согласующихся с требованиями предъявляемыми к полимерным пленочным материалам, которые могут подвергаться био- и фоторазрушению. Использование природных полимеров в разумных пределах для придания биоразлагаемости ПЭ после истечения срока его эксплуатации позволяет решить проблему утилизации полимерных отходов. В перспективе результаты работы могут быть

2001 г.); научно-практической конференции «Химия в технологии и медицине» Дагестанского госуниверситета (Махачкала, 2001 г.); Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Перспектива – 2002 (Нальчик, 2002 г.); Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Перспектива-2003 (Нальчик, 2003 г.); II Всероссийской научно-технической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик 2005 г.)

Публикации. Основные результаты исследований изложены в 9 научных работах.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы из 160 наименований. Она изложена на 116 страницах машинописного текста и включает 16 таблиц и 33 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы исследования, цель работы, научная новизна и практическая ценность работы.

Глава 1. Литературный обзор. В данной главе приведен обзор и анализ литературы, посвященной вопросам создания биodeградируемых материалов, а также утилизации и захоронению полимерных отходов. Обоснован выбор материалов в качестве объектов исследования композиций на основе полиэтилена и крахмала, приведены характеристики методов исследования биоразлагаемости полимеров. Дано описание свойств и областей применения биоразлагаемых полимерных материалов.

Глава 2. Экспериментальная часть. Включает краткое описание используемых в работе реактивов и материалов, а также методов исследования: реологических, физико-механических, диэлектрических и морфологических исследований образцов, а также методов исследования био- и фоторазложения полученных композиций.

Глава 3 посвящена обсуждению полученных результатов.

серые лесные). Так как по своим основным параметрам эти два типа почв очень близки, а при исследовании реологических и физико-механических показателей образцов до и после закапывания в почву значения практически совпадают, то на обсуждение выносятся результаты, полученные при захоронении композиций и исходного полиэтилена в серые лесные почвы. Полученные композиции после определения показателя текучести расплава представляют собой твердый белый (иногда серый или желтоватый) продукт с тонкой пенообразной структурой. Из полученных экструдированных образцов при прессовании образуются прочные эластичные пленки.

В качестве реологических характеристик исследовались значения показателя текучести расплава (ПТР), основные физико-механические свойства — на примере напряжения и деформации разрушения при одноосном растяжении. Результаты выполненных исследований представлены в табл. 1.

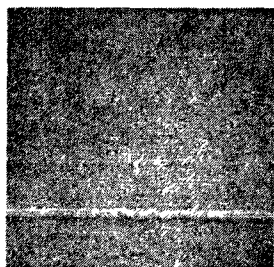
Таблица 1

Физико-механические свойства прессованных образцов композиций на основе полиэтилена и крахмала

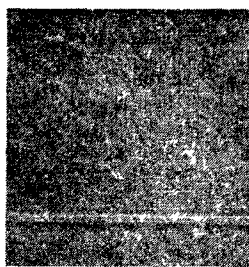
№	Состав композиций, %		ПТР ¹⁹⁰ _{21,6}	ПТР ¹⁹⁰ _{2,16}	σ_{p_i} , МПа	$\epsilon_{отн}$, % при разрыве
	полиэтилен	крахмал				
1	100	0	6,36	0,11	36,3	>500
2	98,5	1,5	17,57	0,30	17,7	35
3	97	3	34,87	0,58	17,7	53
4	95	5	45,93	0,77		

предположить, что происходит распределение крахмала между надмолекулярными образованиями, ослабление связи между ними и повышение их подвижности. Одновременно с увеличением содержания крахмала повышается жесткость образцов, они становятся более хрупкими.

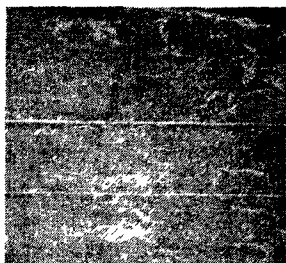
Следует отметить, что исследование ИК-спектров исходного полимера и полученных смесей показало, что в процессе термической обработки происходят некоторые изменения в области $1300\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Это по видимому, свидетельствует об образовании полиэтилена с крахмалом, соединений включения и Н-комплексов. Кроме того, исследования, выполненные с использованием рентгеноструктурного анализа, электронной и сканирующей зондовой микроскопии также показали влияние крахмальной компоненты на формирование морфологических особенностей композиций «полиэтилен + крахмал». Рентгеноструктурный анализ показал, что степень кристалличности композиций при введении крахмала меняется незначительно и позволяет заключить, что крахмал не входит в кристаллические области полиэтилена. Данные полученные методом электронной и сканирующей зондовой микроскопии позволяют говорить о неоднородности распределения крахмальной фазы в поверхностных слоях композиций (рис.1).



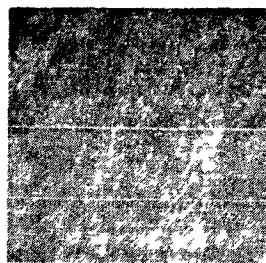
ПЭ-273



ПЭ-273 + 7 % крахмала



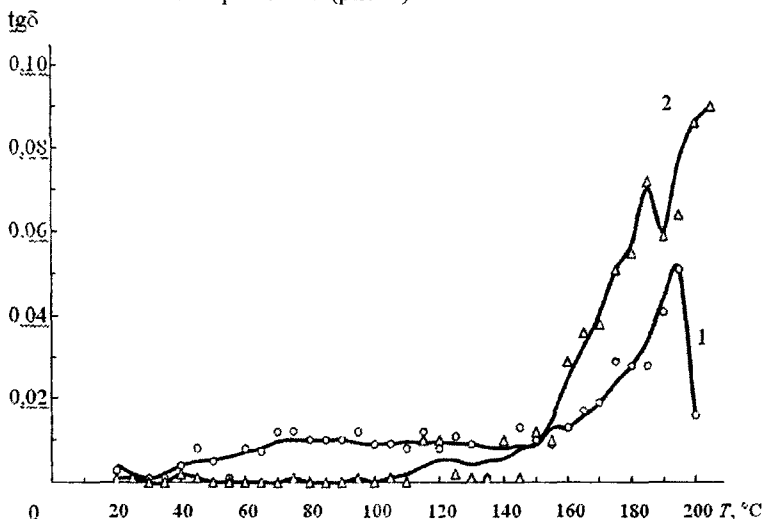
ПЭ-273 + 10 % крахмала



ПЭ-273 + 15 % крахмала

3.2. Исследование диэлектрических свойств композиций «полиэтилен + крахмал»

При термической обработке полученных композиций происходят изменения диэлектрических свойств. Так, показана зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры T для исходного полиэтилена (рис. 2). На рис. 2 видно, что значения $\text{tg}\delta$ неизменны до 120°C , значения тангенса $\text{tg}\delta$ с учетом этой частоты 10^4 Гц ($10^{-3} - 10^{-2}$) соответствуют приводимым в литературе. Это соответствие важно с той точки зрения, что затем наблюдения и выводы, относящиеся к композиции «ПЭ + крахмал» можно распространить (обобщить) в большей степени на другие полиолефины. При температуре выше 120°C наблюдается подъем зависимости тангенса $\text{tg}\delta$ от T с возможным пиком при 190°C (рис. 2).



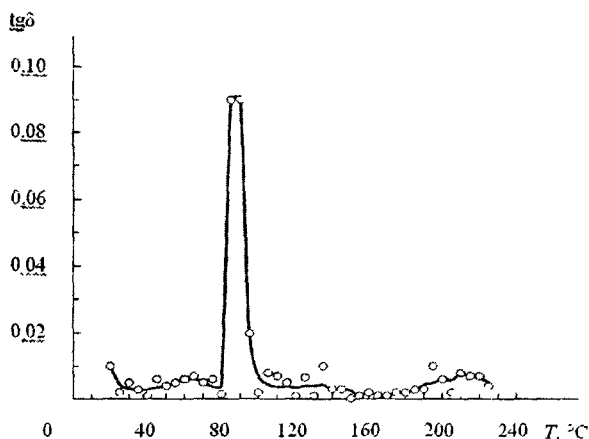


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры T для композиции ПЭ-273 + 1,5% крахмала.
Частота – 10 кГц

Так как этот пик для исходного ПЭ не имел места, его появление можно отнести или к крахмалу, или к свойствам собственно композиции ПЭ + К. Это предположение подтверждается при рассмотрении графика зависимости $\text{tg}\delta$ от T композиций ПЭ + 3 и 5 масс. % К (рис. 4, 5).

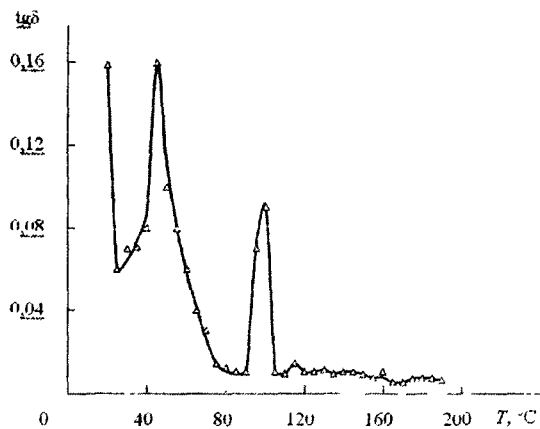


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры T для композиции ПЭ-273 + 3% крахмала.
Частота – 10 кГц

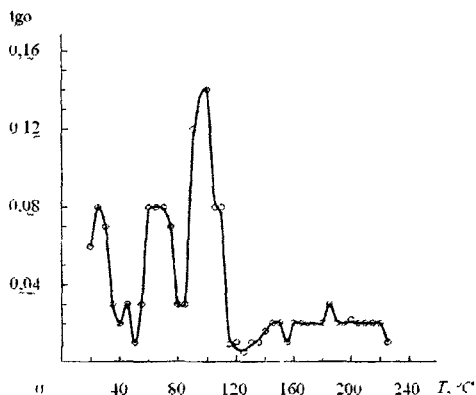


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры T для композиции ПЭ-273 + 5 % крахмала. Частота — 10 кГц

В первом случае имеются уже 2 низкотемпературных пика: примерно при 45 $^{\circ}\text{C}$ и 100 $^{\circ}\text{C}$. Во втором, появляется уже 3-4 низкотемпературных пика, притом, что общий фон значений $\text{tg}\delta$ растет и на всем температурном интервале $\text{tg}\delta$ не меньше, чем 10^{-2} (рис. 4, 5). Эти наблюдения позволяют предположить усиление влияния добавки на свойства композиции уже при этих концентрациях.

Это усиление вклада крахмала в свойства композиции интересным образом проявляется при изучении составов с более высоким содержанием крахмала (рис. 6). При 10 %-ном содержании крахмала резко увеличивается (в 5-50 раз по

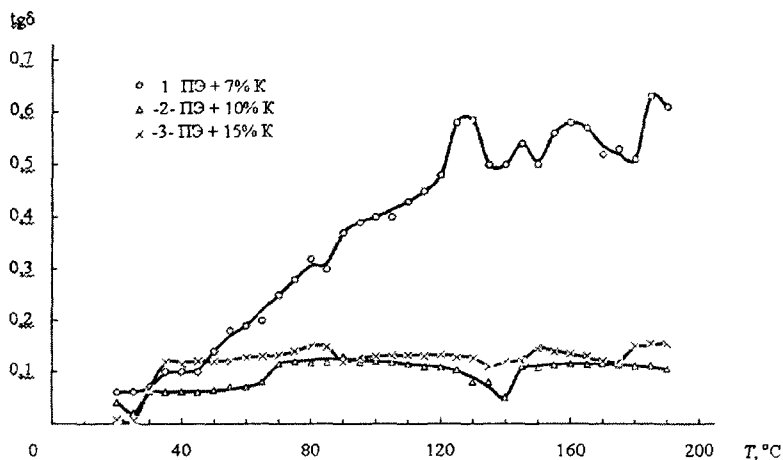
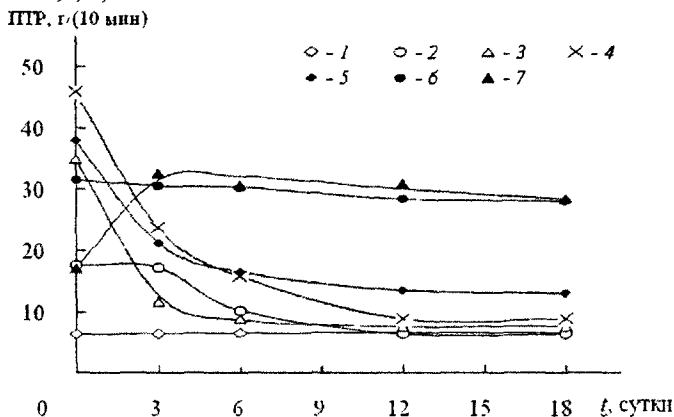


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры T для композиций ПЭ + крахмал.
Частота – 10 кГц

Итак, если судить в целом по исходным реологическим, диэлектрическим и прочностным характеристикам, то наиболее подходящими нам как по эксплуатационным характеристикам, так и в плане возможности утилизации являются составы с 1,5; 3; 5; 10 масс. % крахмала (табл. 1, рис. 2-6).

3.3. Химическая стойкость композиций ПЭ + К

нием 15 масс. % крахмала показатель текучести расплава увеличивается в 2 раза. Наиболее стабильным в этом отношении является состав с содержанием 10 масс. % крахмала. Следует отметить, что после выдерживания всех композиций в растворе соляной кислоты начиная с 6 суток ПТР практически не меняется вплоть до 18 суток. Однако, независимо от этого ПТР композиций выше ПТР расплава чистого полиэтилена (рис. 7), кроме составов с содержанием 1,5, 3, 5 масс. %.



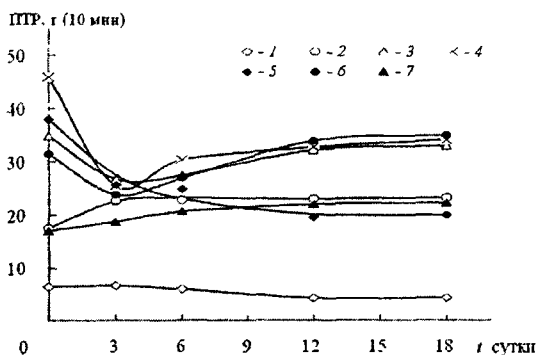
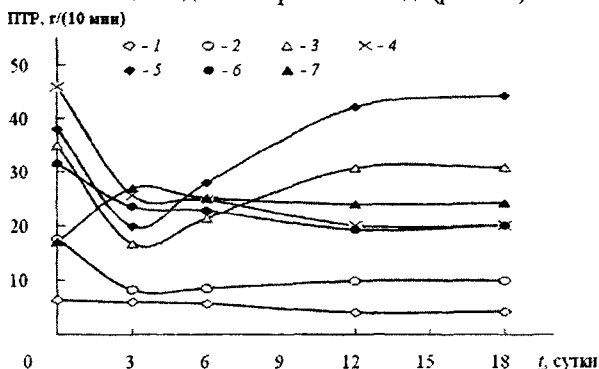


Рис. 8. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от времени экспозиции t в щелочной среде для образцов ПЭ и его композиций с крахмалом. Содержание крахмала, масс. %.
1 - 0; 2 - 1,5; 3 - 3; 4 - 5; 5 - 7; 6 - 10; 7 - 15

Наряду с исследованием воздействия агрессивных сред на образцы полученных композиций было изучено влияние на них дистиллированной воды. Основной процесс набухания образцов происходит на 6-е сутки экспозиции, а на 12-е сутки экспозиции в дистиллированной воде практически наступает равновесие в системе. При этом изменение ПТР после экспозиции в дистиллированной воде для 4-х композиций на 3-е сутки проходит через минимум (рис. 9). Установлено, что, как и в случае воздействия растворов соляной кислоты и щелочи, наблюдается стабилизация ПТР образцов исходного полиэтилена и композиций после 12 суток экспозиции в дистиллированной воде (рис. 7-9).



Отметим также, что ПТР исследуемых композиций сохраняет более высокие значения, чем исходный полиэтилен после воздействия на них агрессивных сред и воды в течение 18 суток (рис 7-9). Можно предположить, что, так как любая почва является определенной химической средой, то и поведение полученных композиций при закапывании в почву может быть аналогичным.

3.4. Исследование воздействия ультрафиолетового излучения на полученные композиции.

Ускоренные испытания малой длительности проводились в устройстве для облучения (везерометре) согласно ГОСТ 11279.2-83. В везерометре образцы в виде пластинок устанавливают на наружной стороне вертикального цилиндрического барабана, вращающегося вокруг ультрафиолетовой лампы. Облучение образцов происходит при температуре 40 °С и длине волны $\lambda \geq 300$ нм. Известно, что облучение в течение 100 ч в везерометре эквивалентно приблизительно одному году экранирования в природных условиях. В везерометр устанавливались образцы в виде полосок размером 100*10*1 мм. Изменение физико-механических характеристик исходного полиэтилена и композиций на его основе наблюдали в течение 12 суток (288 часов). Результаты представлены в табл. 2, 3. и на рис. 10, 11.

Образцы исходного полиэтилена подвергаются разрушению уже после 42 часов облучения, при облучении в течение 96 часов удлинение возрастает, а нагрузка при разрыве снижается (рис 10, табл. 3)

Таблица 2

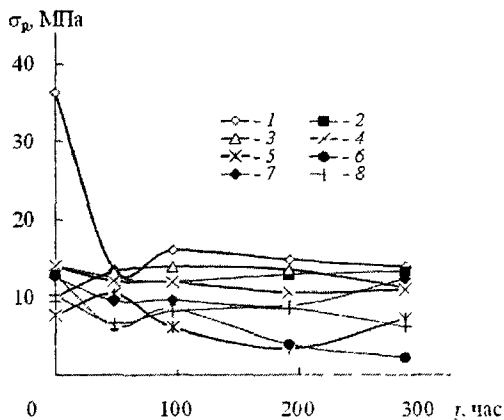
Физико-механические и реологические показатели исходного ПЭ-273 и композиций на основе ПЭ-273 + крахмал (2 партия материалов)

№	Состав, масс. %		ПТР _{21,6} г/10 мин	ПТР _{2,16} г/10 мин	$\sigma_{р\text$
---	-----------------	--	------------------------------	------------------------------	------------------

Таблица 3

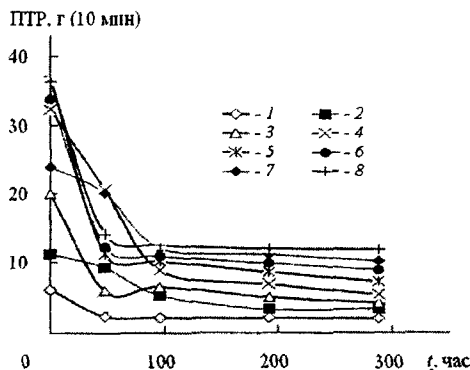
Изменение относительного удлинения при разрыве исходного ПЭ-273
и композиций на основе ПЭ-273 + крахмал при фотооблучении
(2 партия материалов)

№	Состав, масс. %		$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$	$\epsilon_{\text{отн}}, \%$
	ПЭ	крахмал	исх	42 ч.	96 ч.	192 ч.	288 ч.
1	100	0	>600	30	46	38	35
2	98,5	1,5	23	23	25	21	17
3	97	3	29	28	28	23	18
4	95	5	34	23	23	23	20
5	93	7	20	21	18	16	17
6	90	10	35	16	18	18	11
7	85	15	31	24	20	18	18
8	80	20	28	23	17	15	14



при облучении в течение 288 часов разрывное напряжение уменьшается только в 2,5 раза. Показатель текучести расплава при содержании 10 масс. % крахмала стабильно снижается. Следует отметить, что для композиций с содержанием крахмала 1, 5, 3, 5 масс. % не наблюдается такого резкого снижения ни относительного удлинения, ни прочности. Показатель текучести расплава для всех композиций «полиэтилен + крахмал» резко уменьшается к моменту 96 часов облучения, а дальнейшее фотооблучение (до 288 часов) не приводит к значительным изменениям вязкости расплава (рис. 11). Из полученных составов можно выделить состав содержащий 5 масс. % крахмала, как состав практический не теряющий своих деформационно-прочностных характеристик в процессе фотооблучения.

Таким образом, при облучении полиэтилена и композиций «полиэтилен + крахмал» происходят сложные структурные изменения. В целом действие УФ-излучения на исследуемые композиции вызывает модификации, частично обусловленные механизмом с участием свободных радикалов. Разложение в результате поглощения УФ-излучения связано с наличием флюоресцентных хромофоров в крахмале и нефлюоресцентных хромофоров в глюкозидных группах (рис. 10, 11).



Биоразложение в почве определялось при выдерживании полученных прессованных образцов в почве на протяжении 42 суток. Тип почвы: серые лесные и светло-серые лесные (наиболее распространенные на территории КБР). Предварительно были измерены почвенные характеристики: рН (водная вытяжка) = 6,5; рН (солевая вытяжка) = 6; гумус = 3,5 %; емкость поглощения 25-30 мг-экв/100 г почвы. Затем проводилось изучение их реологических и деформационно-прочностных характеристик. Результаты представлены в табл. 4, 5 и на рис. 12, 13.

При биодеструкции в почве ярко выражено следующее: разрывное напряжение полученных композиций намного ниже разрывного напряжения образцов исходного полиэтилена (рис. 12, табл. 4), который даже после закапывания в почву не деструктурирует (относительное удлинение более 600 %). Прочность образцов композиций «полиэтилен + крахмал» после 14 суток биодеструкции в почве практически не меняется, а относительное удлинение уменьшается для всех полученных композиций, за исключением композиций с содержанием крахмала 1,5 и 3 масс. %. С увеличением времени биодеструкции относительное удлинение продолжает снижаться. Например, для композиции с содержанием крахмала 7 и 15 масс. % относительное удлинение уменьшается в 2,5 раза, а прочность в 2 раза. Следует отметить, что для композиций с 5, 7, 10, 15, 20 масс. % крахмала при нахождении в почве до 14 суток биодеструкции ПТР снижается, соответственно увеличивается вязкость расплава данных композиций.

Таблица 4

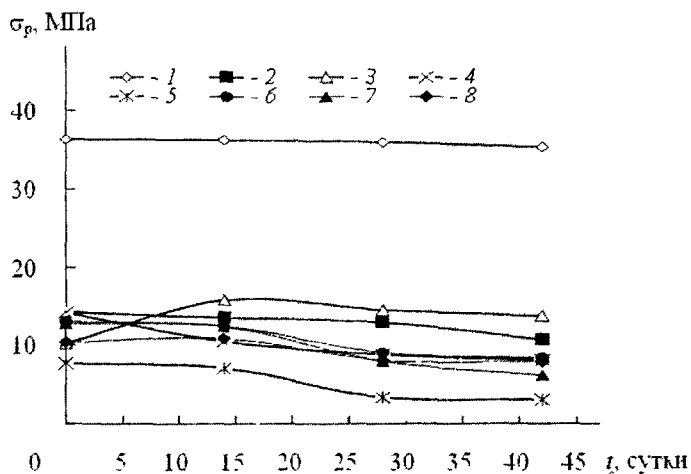
Изменение разрывного напряжения прессованных образцов композиций на основе полиэтилена и крахмала при биодеструкции

№	Состав композиции, масс. %		σ_p , МПа исх.	σ_p , МПа 14сут.	σ_p , МПа 28 сут.	σ_p , МПа 42 сут.
	ПЭ					

Таблица 5

Изменение относительного удлинения при разрыве прессованных образцов композиций полиэтилена и крахмала при биодеструкции

№	Состав композиции, масс. %		$\epsilon_{\text{отн.}}, \%$ исх.	$\epsilon_{\text{отн.}}, \%$ 14 сут.	$\epsilon_{\text{отн.}}, \%$ 28 сут.	$\epsilon_{\text{отн.}}, \%$ 42 сут.
	ПЭ	крахмал				
1	100	0	>600	>600	>600	>600
2	98,5	1,5	23	27	28	28
3	97	3	29	38	38	39
4	95	5	34	18	11	10
5	93	7	20	18	8	7
6	90	10	35	25	17	8
7	85	15	31	16	15	12
8	80	20	28	24	22	18



ПТР, г.(10 мин)

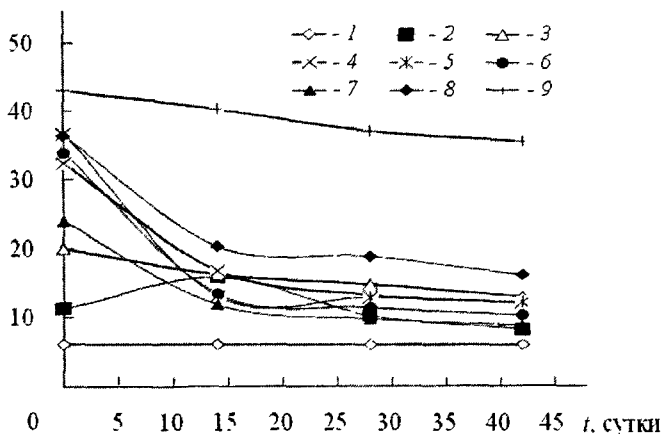


Рис. 13. Зависимость показателя текучести расплава образцов исходного (1) и модифицированного крахмалом ПЭ от времени биодеструкции. Содержание крахмала: 1,5 (2); 3 (3); 5 (4);

ВЫВОДЫ

Выполненные исследования по получению и изучению свойств композиций на основе полиэтилена высокой плотности и крахмала дают основания сделать следующие выводы:

1. Получены термопластичные композиции на основе полиэтилена и кукурузного крахмала (1,5-30 %), обладающие необходимым комплексом эксплуатационных свойств, а также склонностью к биоразложению и фоторазрушению. Изучены их физико-механические свойства и способность к биодegradации и фоторазложению.

2. На основе показателя текучести расплава образцов композиций полиэтилена и крахмала установлено, что все они могут перерабатываться на традиционном для синтетических пластмасс оборудовании методом экструзии.

3. Исследования деформационно-прочностных характеристик показали, что крахмал не способствует упрочнению композиционного материала. При содержании крахмала от 1,5 до 20 % деформационно-прочностные показатели соответствуют требованиям, предъявляемым к упаковочным материалам.

4. Исследование электрических свойств показало сложную зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от содержания крахмала в композиции и температуры, которая позволяет в перспективе определить легко разрушаемый состав.

5. Исследовано влияние агрессивных сред на композиции. Установлено, что наиболее стабильными в отношении реологических характеристик в агрессивных средах являются композиции с 1,5, 10, 15 масс. % крахмала.

6. Использование комплекса методов позволило более объективно оценить степень биологической деструкции и фоторазрушения исследуемых полимерных композиций. Показана зависимость глубины биологической деструкции и фоторазрушения от состава композиций, типа почвы и продолжительности захоронения.

7. Проведенный комплекс исследований позволяет выделить 4 рецептурных состава (1,5, 3, 5, 10 % крахмала) оптимально согласующих с требованиями, предъявляемым к полимер

3. Шериева М.Л., Султанова М.М., Бамбетова М.М. Биоразрушаемые композиции // Матер. Всерос. научн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2002». Т. IV. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2002. – С. 212-214.
4. Шериева М.Л. Биоразрушаемые композиции на основе крахмала и синтетических полимеров // Матер. Всерос. научн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2003». Т. IV. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2003. – С. 130-133.
5. Шериева М.Л., Шустов Г.Б. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала // Вестник КБГУ. Серия: Химические науки. Вып. 5. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2003. – С. 30-33.
6. Шериева М.Л., Шустов Г.Б., Шетов Р.А. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала // Пласт. массы. – 2004. – № 10. – С. 29-31.
7. Шустов Г.Б., Шериева М.Л., Мирзоев Р.С., Канаметова И.К., Бештоев Б.С. Биологически утилизируемые пластики: состояние и перспективы // Матер. II Всерос. научн.-техн. конф.: Новые полимерные композиционные материалы. – Нальчик, 2005. – С. 34-38.
8. Шериева М.Л., Шустов Г.Б., Мирзоев Р.С., Бештоев Б.З., Канаметова И.К. Получение и исследование свойств модифицированного крахмала // Матер. II Всерос. научн.-техн. конф.: Новые полимерные композиционные материалы. – Нальчик, 2005. – С. 117-120.
9. Шериева М.Л., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Бештоев Б.З., Канаметова И.К. Исследование смесей на основе кукурузного крахмала и полиэтилена // Матер. II Всерос. научн.-техн. конф.: Новые полимерные композиционные материалы. – Нальчик, 2005. – С. 266-273.

В печать 22.11.2005. Тираж 100 экз. Заказ № 4638.
Типография КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

•

1.

2.

3.

4.

5.

№ 24383

РНБ Русский фонд

2006-4

26625