whole

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

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)

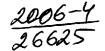
Защита состоится « 23 » декабря 2005 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

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

Автореферат разослан «22» моское 2005 г.

диссергационного совета доктор химических наук, профессор **Торкуссов** Т.А. Борукаев

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 биодеградируемых материалов. Достигается это при развитии трех основных направлений: создание биодеградируемых полиэфиров, создание пластических масс на основе воспроизводимых природных полимеров, придание биоразлагаемости промышленным высокомолекулярным синтетическим материалам.

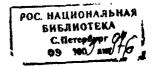
Важное место в исследованиях занимает проблема придания свойств биоразложения хорошо освоенным многотоннажным промышленным полимерам: полиэтилену, полипропилену, поливинилхлориду, полистиролу, полиэтилентерефталату. Так как, перечисленные полимеры и изделия из них при захоронении могут храниться «вечно»,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

В лабораториях Кабардино-Балкарского государственного университета им X.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 производиться 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 основе полиэтилена высокой плотности и кукурузного крахмала.

**Цель работы:** основная цель состояла в придании полиэтилену высокой плотности биоразлагаемости без существенного влияния при этом на его эксплуатационные свойства. В связи с этим были сформулированы следующие основные задачи работы:

- приготовление композиций «полиэтилен + крахмал», исследование их деформационно-прочностных и диэлектрических показателей;
- изучение реологических свойств полученных композиций;
- исследование методами ИК-спектроскопии, электронной и сканирующей зондовой микроскопии и рентгеноструктурный анализ используемых материалов и композиций на их основе;



- исследование стойкости композиций «полиэтилен + крахмал» в различных агрессивных средах и анализ поведения композиций в воде;
- исследование воздействия микроорганизмов почвы и Уфоблучения 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 (  $\lambda \ge 300$  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 пленочном 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 использованы для создания биоразлагаемых полимеров на территории республики.

**Личный вклад автора:** все исследования спланированы и проводились автором лично или при непосредственном его участии.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на: десятой международной конференции «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений», Вторые Кирпичниковские чтения (Казанский государственный технологический университет Министерства образования Российской Федерации, Казань,

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.); ІІ 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 биодеградируемых 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.

3.1. Исследование реологических и физико-механических свойств исходного ПЭ-273 и композиций ПЭ-273 + крахмал.

Под биоразлагаемыми полимерами следует понимать полимеры, разлагаемые под влиянием микроорганизмов (бактерий, грибков, морских водорослей) в аэробных и анаэробных условиях

Для придания полиэтилену высокой плотности биоразлагаемости к нему добавляли природный полимер — крахмал. Следует отметить, что, несмотря на предварительную подготовку крахмала в процессе исследования, приготовить удалось смеси, содержащие от 1,5 до 30 масс. % крахмала, пластифицированные глицерином (на 100 г смеси 10 мл глицерина). Композиции готовились из двух партий и были захоронены в двух различных типах почв, наиболее характерных для территории КБР (серые лесные и светло-

серые лесные). Так как по своим основным параметрам эти два типа почв очень близки, а при исследовании реологических и физико-механических по-казателей 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.

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

Nº	Состав композиций,%					ε <sub>οτη</sub> ,%
	полиэтилен	крахмал	$\Pi TP_{21,6}^{190}$	ПТР <sup>190</sup>	σ <sub>p,</sub> ,ΜΠα	при разрыве
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	17,7	27
5	93	7	37,94	0,63	15,1	15
6	90	10	31,5	0,53	10,8	9
7	85	15	17,06	0,28	16,7	12
8	80	20	36,36	0,61	12,3	19
9	70	30	43,02	0,71	*	

<sup>\*</sup> композиция настолько хрупкая, что разрушается без внешнего воздействия.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с увеличением процентного содержания крахмала в композициях происходит возрастание показателя текучести расплава (ПТР), а прочность и удлинение при разрыве снижаются, т.е. композиции становятся более хрупкими. При содержании в композициях 30 масс. % крахмала теряются все эксплуатационные характеристики, а ПТР соответственно выше по сравнению с ПТР остальных составов. Наиболее легко разрушаемыми из полученных композиций являются композиции с содержанием крахмала 10 и 20 масс. %. Так как введение уже небольших количеств крахмала до 1.5 масс. % приводит к резкому падению прочности почти в 2 раза, а ПТР при этом возрастает в 3 и более раз, можно

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 1300-900 см<sup>-1</sup>. 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).

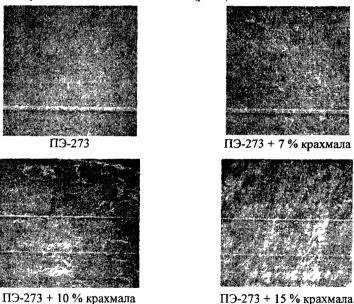


Рис. 1. Фотографии поверхности пленок ПЭ-273 и композиций на основе ПЭ-273 и крахмала. Получены на оптическом микроскопе МБС-1 с разрешением 10 мкм

### 3.2. Исследование диэлектрических свойств композиций «полиэтилен + крахмал»

При термической обработке полученных композиций происходят изменения диэлектрических свойств Так, показана зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  от температуры T для исходного полиэтилена (рис 2). На рис.2 видно, что значения  $tg\delta$  неизменны до  $120\,^{\circ}\mathrm{C}$ , значения тангенса  $tg\delta$  с учетом этой частоты  $10^4\,\mathrm{Fu}$  ( $10^{-3}-10^{-2}$ ) 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  $120\,^{\circ}\mathrm{C}$  наблюдается подъем зависимости тангенса  $tg\delta$  от T с возможным пиком при  $190\,^{\circ}\mathrm{C}$  (рис. 2).

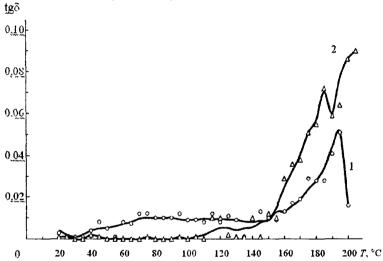


Рис.2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta$  от температуры T для образцов исходного нестабилизированного ПЭ-273. Режимы предварительной термообработки: T = 100°C, вакуум, 5 часов (1) и T = 100°C, без вакуума, 1 час. (2). Частота - 10 к $\Gamma$ ц

Указанная температурная зависимость существенно изменяется при введении крахмала. Например, при его содержании 1,5 масс. % фоновые значения  $tg\delta$  несколько повышаются. Сама фоновая область расширяется. Намечавшийся пик при температуре 190 °C исчезает, зато обнаруживается четкий максимум при 85-90 °C (рис. 3).

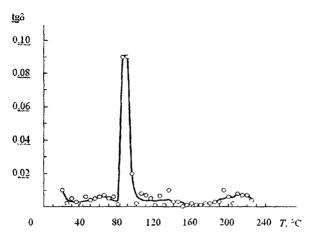


Рис. 3. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  от температуры  $T \partial$ ля композиции  $\Pi$ 3-273 + 1,5% крахмала. Частота – 10 к $\Gamma$ ц

Так как этот пик для исходного ПЭ не имел места, его появление можно отнести или к крахмалу, или к свойствам собственно композиции ПЭ + K. Это предположение подтверждается при рассмотрении графика зависимости K0 to K1 композиций ПЭ + 3 и 5 масс. K3 (рис. 4, 5).

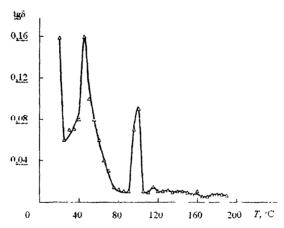


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  от температуры T для композиции  $\Pi$  3-273 + 3% крахмала. Частота – 10 к $\Gamma$ и

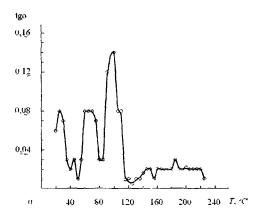


Рис. 5. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  от температуры T для композиции  $\Pi$ 3-273 + 5% крахмала. Частота – 10 к $\Gamma$ ц

В первом случае имеются уже 2 низкотемпературных пика: примерно при 45  $^{6}$ С и 100  $^{6}$ С. Во втором, появляется уже 3-4 низкотемпературных пика, притом, что общий фон значений tg $\delta$  растет и на всем температурном интервале 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 сравнению с 5 %-ным содержанием) фон значений  $tg\delta$ . Низкотемпературные пики сливаются в один широкий интервал ( $25-130\,^{\circ}$ C) пик. Очевидно, что этот состав, а в еще большей степени и состав с  $15\,\%$ -ным содержанием крахмала, обнаруживает свойства рыхлой, возможно максимально полярной, легко разрушаемой в перспективе.

Отдельно стоит рассмотреть в сравнении композиции с высоким содержанием крахмала. На рис.6 приведена зависимость tgб от Т для композиций с содержанием 7, 10, 15 масс. %. Довольно неожиданно, было обнаружено, что состав с 7 масс. % крахмала даже на фоне значений tgб от 0,05 до 0,15 (10-15 масс. % К) имеет очень высокие диэлектрические потери во всём температурном интервале, начиная от 35 °C и выше. По этой причине композиции такого состава непригодны для эксплуатации. Дальнейшее повышение содержания крахмала до 10 масс. % повышает показатель текучести расплава и понижает прочность на разрыв. При содержании крахмала 15 масс. % потери составляют не более 0,15 %, т.е. отношение той доли тепла которое рассеялось в три раза меньше, оставшегося в полимере. По всей видимости, это наиболее разрушаемая в перспективе композиция. Аналогично поведение композиции с 20 % крахмала.

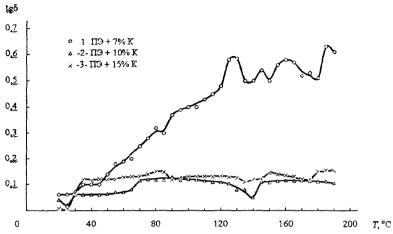


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  от температуры T для композиций  $\Pi' \ni +$  крахмал.

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.

Было изучено также действие агрессивных сред на полученные образцы по ГОСТ 12020-72. В качестве агрессивных сред использовались: HCl – 10%-й раствор, NaOH – 10 %-й раствор. Кроме этого, изучалось поведение композиций при контакте с дистиллированной водой.

Химическая деструкция, которая наблюдается при контакте полимеров с агрессивными веществами, представляет собой сложный физико-химический процесс. При этом могут происходить самые различные изменения в структуре полимера.

При рассмотрении изменения массы в зависимости от времени в кислой среде для образцов полиэтилена и его композиций с крахмалом не наблюдается резких потерь массы или набухания образцов. Значения находятся в интервале от -0.4 до 2%. Причем после 12 суток испытаний изменения массы не происходит.

В тоже время следует отметить более резкие изменения ПТР композиций уже после 3-х суток экспозиции образцов в кислой среде. Так при действии раствора соляной кислоты на композиции с содержанием крахмала 3, 5 и 7 масс.% значение ПТР уменьшается в 2-3 раза, а для композиции с содержа-

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. %.

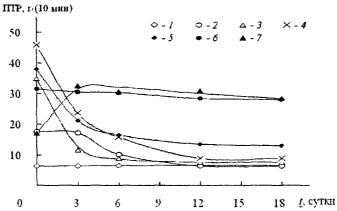


Рис.7. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от времени экспозиции t в кислой среде для образцов ПЭ и его композиций с крахмалом. Содержание крахмала, масс %: 1-0; 2-1,5; 3-3; 4-5; 5-7; 6-10; 7-15

Следовательно, происходят структурные преобразования молекул крахмала, что является причиной снижения значений ПТР, т.е. увеличения вязкости расплава полимера.

Полиэтилен не реагирует со щелочами любой концентрации. Но в тоже время известно, что разные виды крахмала адсорбируют большое количество щелочи (до 35-60 %). Кроме того, растворы щелочей понижают температуру клейстиризации крахмала.

В целом значение ПТР полученных композиций значительно выше ПТР исходного полиэтилена (рис. 8). Наиболее стабильными в этом отношении являются композиции с содержанием крахмала 1,5 и 15 масс. %. Если в первый момент, при экспозиции в щелочной среде образцов до 3 суток, ПТР композиций понижается, то начиная с 6 до 18 суток практически не меняется, оставаясь, несмотря на это выше ПТР чистого полиэтилена в 3-6 раз, что говорит о понижении вязкости расплава полученных композиций по сравнению с вязкостью расплава исходного полиэтилена.

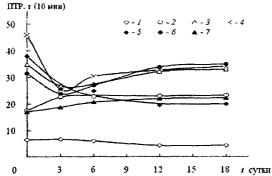


Рис. 8. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от времени экспозиции t в щелочной среде для образцов ПЭ и его композиций с крахмалом. Содержание крахмала, масс. %. 1-0; 2-1,5; 3-3; 4-5; 5-7; 6-10; 7-15

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).

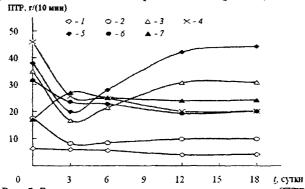


Рис. 9. Зависимость показателя текучести расплава (ПТР) от времени экспозиции t в воде для образцов ПЭ и его композиций с крахмалом Содержание крахмала, масс %. 1-0; 2-1.5; 3-3; 4-5; 5-7; 6-10; 7-15

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 λ≥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\*1мм. 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 <sub>21,6</sub> г/10	TTD 7/10		
N₂	пэ	крахмал	111 F <sub>21,6</sub> 1/10 МИН	ПТР <sub>2,16</sub> г/10 мин	σ <sub>рι</sub> , МПа	ε <sub>οτΗ</sub> ,%
1	100	0	5,98	0,10	36	>600%
2	98,5	1,5	11,24	0,19	14	23
3	97	3	20,01	0,33	10	29
4	95	5	32,33	0,54	14	34
5	93	7	36,63	0,61	7,7	20
6	90	10	33,80	0,56	13	35
7	85	15	23,96	0,40	13	31
8	80	20	36,40	0,61	10	28
9	70	30	43,02	0,72	разруш.	~

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

№	Состав, масс. %		$\epsilon_{\text{oth}}$ ,%	ε <sub>отн</sub> ,%	ε <sub>οτιι</sub> ,%	ε <sub>οτΗ</sub> ,%	$\epsilon_{\text{отн}},\%$
	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

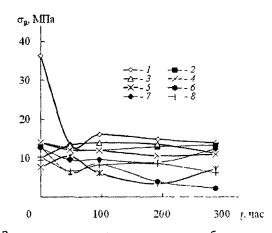


Рис. 10. Зависимость разрывного напряжения образцов исходного (1) и модифицированного крахмалом ПЭ от времени фотооблучении. Содержание крахмала: 1,5 (2); 3 (3); 5 (4); 7 (5); 10 (6); 15 (7) и 20 (8) масс. %

Вначале облучения до 42 часов при содержании в композициях 10 масс. % крахмала снижается относительное удлинение и разрывное напряжении почти в 2 раза, а к окончанию экспозиции (после 288 часов облучения) разрывное напряжение снижается в 6 раз, а относительное удлинение понижается в 3 раза (табл. 3, рис. 10). Тогда как для исходного полиэтилена

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 фотоблучения.

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

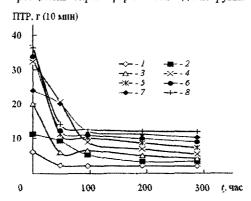


Рис. 11. Зависимость показателя текучести расплава образцов исходного (1) и модифицированного крахмалом ПЭ от времени фотооблучении. Содержание крахмала: 1,5 (2); 3 (3); 5 (4); 7 (5); 10 (6); 15 (7) и 20 (8) масс. %

### 3.5. Биоразложение в почве композиций ПЭ + К

Биоразложение полимера является сложным процессом, на скорость и завершенность которого влияют не только строение и свойства полимера и полимерного материала, но и окружающие условия. Из окружающих условий первостепенное влияние оказывают влажность, температура, рН, свет, а также такой комплексный фактор как контакт с почвой и тип почвы. В свою очередь тип почвы — это комплекс соответствующих факторов и соответствующее сообщество микроорганизмов.

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 деформационнопрочностных 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 деструктирует (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 уменьщается 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 <sub>р</sub> , МПа	σ <sub>p</sub> , МПа	σ <sub>p</sub> , ΜΠα	σ <sub>р</sub> , МПа
	ПЭ	крахмал	исх.	14сут.	28 сут.	42 сут.
1	100	0	36,3	36,2	36,2	35,3
2	98,5	1,5	14,2	13,5	13,0	10,6
3	97	3	10,2	15,8	14,5	13,7
4	95	5	14,1	10,4	8,8	8,0
5	93	7	7,8	7,1	3,4	3,0
6	90	10	13,0	12,4	9,0	8,3
7	85	15	12,7	12,3	7,9	6,1
8	80	20	10,4	10,8	8,1	7,9

Таблица 5 Изменение относительного удлинения при разрыве прессованных образцов композиций полиэтилена и крахмала при биодеструкции

№	Состав композиции, масс. %		€ отч ,%	ε <sub>отн</sub> .,%	ε <sub>οτμ</sub> .,%	ε <sub>στι</sub> .,%
	ПЭ	крахмал	исх.	14сут.	28 сут.	42 сут.
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

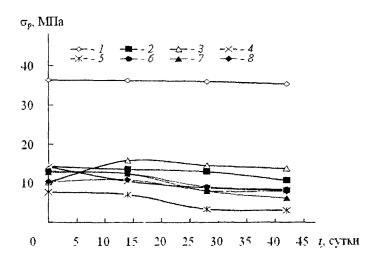


Рис 12 Зависимость разрывного напряжения образцов исходного (1) и модифицированного крахмалом ПЭ-273 от времени биодеструкции. Содержание крахмала: 1,5 (2); 3 (3); 5 (4); 7 (5); 10 (6); 15 (7) и 20 (8) масс. %

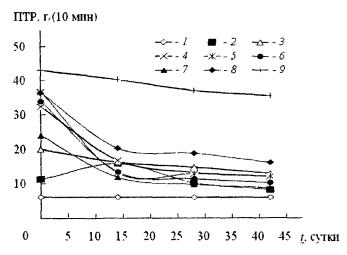


Рис. 13. Зависимость показателя текучести расплава образцов исходного (1) и модифицированного крахмалом ПЭ от времени биодеструкции Содержание крахмала: 1,5 (2); 3 (3); 5 (4); 7 (5); 10 (6); 15 (7) и 20 (8) масс. %

Последующее пребывание композиций в почве не приводит к резким изменениям ПТР, хотя значения остаются выше ПТР исходного полиэтилена (рис. 12, 13, табл. 4, 5). По эксплуатационным свойствам и по способности к бноразложению следует выделить составы с содержанием 5 и 10 масс. % крахмала.

Анализ полученных результатов показал, что при биодеструкции в почве разрывное напряжение меняется незначительно, тогда, как относительное удлинение при разрыве у образцов, содержащих от 5 масс. % крахмала и более уменьшается в 1,5-4 раза. Это говорит о том, что композиции при закапывании в почву становятся более хрупкими, так как происходят структурные изменения в матрице полимера, в результате чего композиции подвергаются большему разрушению, чем исходный полиэтилен.

Таким образом, введение крахмала в качестве добавки к синтетическому полимеру позволяет, с одной стороны, ускорить процесс деструкции полимера под действием микроорганизмов и не оказывает при этом значительного влияния на исходные физико-механические свойства. Это приводит к тому, что ряд исследованных смесей на основе полиэтилена и местного кукурузного крахмала имеют улучшенные реологические характеристики, хорошие физико-механические свойства и способны подвергаться био- и фоторазрушению.

#### 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 биодеградации 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 полимерным пленочным материалам, а также изделиям разового назначения, обладающим свойствами био- и фоторазрушения.

### По теме диссертации опубликованы следующие работы:

- 1. Шериева М.Л, Шустов Г.Б. Биоразрушаемые композиции // Матер. Всерос. научн.-практ. конф.: Химия в технологии и медицине. Махачкала: ДГУ, 2001. С.165-167.
- 2 Давришев Р Р., Шериева М.Л., Шустов Г.Б. Биоразлагаемые композиции // Тез. докл. десятой Международной конф студентов и аспирантов: Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений. Вторые Кирпичниковские чтения (22-24 мая). Казань, 2001. С. 78

- Щериева М Л., Султанова М.М., Бамбетова М.М. Биоразрушаемые композиции // Матер. Всерос научн. конф студентов, аспирантов и молодых ученных «Перспектива-2002». Т IV. – Нальчик: Каб.-Балк ун-т, 2002. – С. 212-214.
- Щериева М.Л. Биоразрушаемые композиции на основе крахмала и синтетических полимеров // Матер. Всерос. научн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученных «Перспектива-2003». Т. IV. Нальчик Кааб -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.
- 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., Канамстова 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.



# Nº 24383

РНБ Русский фонд
2006-4
26625