УДК 544.77, 661.18

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ИХ ОТХОДОВ И ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА

© М. В. Базунова*, В. В. Чернова, Р. Б. Салихов, Е. И. Кулиш, В. П. Захаров

*Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.**Тел.: +7 (347) 229 97 24.***Email: mbazunova@mail.ru*

Изучено влияние компонентного состава на физико-химические свойства полимерных композиционных материалов на основе первичных и вторичных полипропилена и полиэтилена и природного наполнителя растительного происхождения – лузги подсолнечника. Установлено, что при повышении содержания гидрофильного наполнителя – лузги подсолнечника – краевой угол смачивания полимерных композиционных материалов на основе первичных и вторичных полипропилена и полиэтилена закономерно уменьшается, что свидетельствует о повышении гидрофильности образцов и коррелирует с данными по протеканию биодеструкции. Доказано, что содержание лузги подсолнечника повышает среднеквадратичную шероховатость, что, в свою очередь, приводит к формированию более развитой поверхности композиционных материалов и повышает их способность к биодegradации. Следовательно, введение гидрофильного наполнителя увеличивает способность наполненных растительными компонентами полиолефинов к биоассимиляции микроорганизмами как за счет изменения химической природы образцов, так и за счет изменения топографии поверхности.

Ключевые слова: полипропилен, полиэтилен, биодegradация, биоразлагаемые полимеры, краевой угол смачивания.

Введение

В настоящее время разработка и создание композиционных полимерных материалов, в т.ч. на основе полиолефинов (полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) и др.) – одно из наиболее перспективных направлений современного полимерного материаловедения [1]. Причиной этого является наметившаяся в последние годы устойчивая тенденция замены традиционных пластиков на композиции из термопластичных полимеров с различного рода наполнителями, в т.ч. и природного происхождения. Их свойства можно варьировать в широких пределах в зависимости от используемой основы-матрицы, типа наполнителя, его дисперсности, концентрации и др.

Например, вводя природные наполнители растительного происхождения (природные полисахариды, целлюлозосодержащие растительные отходы и пр.) в композиты на основе полиолефинов, можно добиться придания полимерам антистатических свойств или улучшения их адгезии к гидрофильным поверхностям. Необходимость придания таких свойств связана с тем, что химическая инертность, являющаяся обычно в эксплуатационных условиях положительным свойством и преимуществом изделий из полиолефинов, в ряде случаев (например, при декорировании) проявляется как недостаток, поскольку обуславливает невосприимчивость поверхности к покрытиям. В этом случае для повышения адгезионной способности поверхности изделий требуются дополнительные операции по ее активированию, например, за счет введения гидрофильных наполнителей. Но, наверное, самым главным из достоинств полимерных композитов с природными наполнителями растительного происхож-

дения – это возможность получения материалов с регулируемыми сроками эксплуатации за счет придания композитам биоразлагаемости [2–3].

Модифицирование синтетического полимера природным может быть достигнуто при их совмещении в условиях упруго-деформационного воздействия при высокотемпературном сдвиговом измельчении (ВТСИ), которое может привести к химическому модифицированию макромолекул синтетического полимера блоками природного полимера за счет процессов рекомбинации образующихся макрорадикалов, а, следовательно, обеспечить процесс биоразложения полимерного материала [4–5].

В данной работе в качестве компонентов при получении биоразлагаемых полимерных композитов использованы: крупнотоннажный синтетический полимеры полипропилен (ПП) полиэтилен (ПЭ) и их отходы и растительный наполнитель природного происхождения – лузга подсолнечника (ЛП).

Поскольку структура полимерного композиционного материала задается не только условиями смешения и формования, но и видом, формой и дисперсностью частиц наполнителя [6–7], регулирование соотношения компонентов композиции позволяет, путем изменения морфологии материала и топографии поверхности, регулировать эксплуатационные свойства и скорость биодegradации [8].

В связи с этим, в данной работе поставлена задача изучения влияния компонентного состава на физико-химические свойства полимерных композиционных материалов на основе первичных и вторичных ПП и ПЭ и природного наполнителя растительного происхождения – ЛП.

Экспериментальная часть

В работе использовали первичный ПП (ППП) марки 01030 и первичный ПЭ (ППЭ) высокого давления марки 10803-020 и соответствующие им вторичные полимеры (ВПП и ВПЭ), представляющие собой дробленый материал из некондиционных изделий.

Высокодисперсные порошки смесей первичных и вторичных полимеров и ЛП получали методом высокотемпературного измельчения (упруго-деформационного измельчения (УДИ)) в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации в аппарате экструзионного типа с диаметром шнека 32 мм конструкции ИХФ РАН. Температура в зонах сжатия, пластикации и измельчения составляли 120 °С – 120 °С – 70 °С для ПЭ и 180 °С – 180 °С – 70 °С для ПП соответственно. Дозировка древесной муки рассчитывалась в массовых частях (масс. ч.) на 100 масс. ч. полиолефина.

Образцы композитов в виде листового материала толщиной 1 мм получали прессованием порошков на автоматическом гидравлическом прессе «AutoMN-NE» (Carver, США) при 210 °С и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3 мин.

Гидрофильность поверхности полимерных материалов исследовали измерением краевого угла смачивания, образующегося между поверхностью материала и каплей воды, с помощью цифровой камеры с функцией макросъемки и дальнейшей обработкой в программе CorelDRAW X3 (Corel Corporation, USA).

Плотность образцов определена в соответствии с ГОСТ 15139-69 методом обмера и взвешивания (по объему и массе).

Для проведения исследований по изучению биодеструкции в почве образцов полимерных материалов проводили почвенный тест на восстановленном грунте [9–10]. Грунт помещался в ящики, толщина слоя при этом составляла 30±5 см. Контроль влажности почвы (не менее 60%) осуществлялся измерителем влажности (влагомером) ЕТР-310. Кислотность используемого грунта составила 6.2.

Ящики с грунтом хранились в лабораторных условиях при комнатной температуре. Метод испытания заключался в погружении полимерных образцов вертикально в грунт с последующим экспонированием в течение 2, 3, 6 месяцев. Через определенные временные интервалы образцы извлекали из грунта, очищали от почвы и доводили до постоянной массы при температуре (80±5) °С, после чего проводилось определение потери массы.

Морфология и топография поверхности образцов полимерных композитов изучалась с помощью атомно-силового микроскопа NANOEDUCATOR II (NT MDT). Образцы сканировались на воздухе в полуконтактном режиме с использованием вольфрамовых кантилеверов с резонансной частотой 7.91 кГц. Обработка изображений и статистическая обработка результатов проводилась в программе Gwyddion.

Статистическая обработка экспериментальных результатов проведена с помощью программного пакета STATISTICA 10.0.

Обсуждение результатов

Известно, что, что адгезия микроорганизмов к поверхности полиолефинов увеличивается при увеличении гидрофильности поверхности и уменьшении плотности материала [11]. В связи с этим, исследовано изменение плотности и смачиваемости водой полученных образцов полимерных материалов на основе первичных и вторичных ПЭ и ПП (табл. 1). Необходимо отметить, что ненаполненные образцы первичных и вторичных полиолефинов уже отличаются смачиваемостью водой. Так, ВПП характеризуется меньшим значением краевого угла смачивания, чем первичный, что говорит о большей гидрофильности поверхности ВПП, обусловленной, вероятно, наличием кислородсодержащих функциональных групп, образовавшихся в результате термоокислительной деструкции, протекающей при переработке и эксплуатации полимерного материала. Повышение краевого угла смачивания, а, следовательно, повышение гидрофобности поверхности ВПЭ по сравнению с первичным может быть объяснено вымыванием полярных модифицирующих добавок в ходе эксплуатации материала. При введении гидрофильного наполнителя – ЛП – угол смачивания закономерно уменьшается при повышении его содержания, что свидетельствует о повышении гидрофильности образцов и коррелирует с данными по протеканию биодеструкции (табл. 1).

При этом, можно отметить, что изменения в плотности весьма незначительные, и фактически находятся в пределах ошибки.

Исследования, проводимые сканирующим зондовым микроскопом показали, что имеет место не только корреляция данных по биодеструкции с гидрофильностью образцов, но также и с шероховатостью их поверхности. Так, и на поверхности образцов ПП, и на поверхности образцов ПЭ отчетливо прорисован развитый рельеф. Глубина профиля в случае и первичного, и вторичного ПП составляет, в среднем, около 400 нм, в случае ПЭ – 200 нм. Введение наполнителя в обоих случаях приводит к некоторому выравниванию поверхности. Так, для наполненных композиций на основе первичного и вторичного ПП глубина профиля составляет 180 нм, а для композиций на основе ПЭ – 150 нм. Содержание наполнителя, при этом, повышает среднеквадратичную шероховатость поверхности (рис. 1). Увеличение среднеквадратичной шероховатости композиционных материалов приводит к более развитой поверхности (рис. 2), а следовательно, и к большей его смачиваемости, и к большей потере массы образцов при экспонировании в почве, т.е., наблюдается корреляция данных между собой.

Таблица 1

Физико-химические характеристики композиционных материалов
на основе первичных и вторичных полиолефинов

Полимер	Содержание ЛП, масс. ч.	ρ , г/см ³	Краевой угол смачивания θ , град.	Потеря массы через 6 месяцев экспонирования в грунте, %
ППП	0	0.90	75	0.02
	5	0.90	73	0.10
	10	0.90	65	0.65
	20	0.91	58	1.30
	30	0.91	53	2.10
	40	0.91	45	3.20
ВПП	0	0.92	69	0.05
	5	0.92	66	0.23
	10	0.92	61	0.95
	20	0.93	56	2.30
	30	0.93	49	3.10
	40	0.93	42	3.80
ППЭ	0	0.92	60	0.04
	5	0.92	57	0.15
	10	0.93	48	1.12
	20	0.93	42	2.30
	30	0.93	36	3.10
	40	0.93	35	3.85
ВПЭ	0	0.95	65	0.03
	5	0.05	63	0.10
	10	0.95	55	0.95
	20	0.94	47	2.10
	30	0.94	38	2.90
	40	0.94	36	3.70

Рис. 1. Зависимость среднеквадратичной шероховатости образцов композиционного материала на основе ВПП и ЛП от содержания наполнителя.

Рис. 2. Зависимость площади поверхности образцов композиционного материала на основе ВПП и ЛП от содержания наполнителя.

Таким образом, введение гидрофильного наполнителя увеличивает способность наполненных растительными компонентами полиолефинов к биоассимиляции микроорганизмами как за счет изменения химической природы образцов, так и за счет изменения топографии поверхности.

Выводы

1. Установлено, что при введении гидрофильного целлюлозосодержащего наполнителя – ЛП – краевой угол смачивания полимерных композитов на основе первичных и вторичных ПЭ и ПП закономерно уменьшается при повышении его содержания, что свидетельствует о повышении гидрофильности образцов.

2. Доказано, что содержание ЛП повышает среднеквадратичную шероховатость композитов, что, в свою очередь, приводит к формированию более развитой поверхности композиционных материалов.

3. Показано, что данные об уменьшении краевого угла смачивания полимерных композитов на основе первичных и вторичных ПЭ и ПП и увеличения шероховатости поверхности при увеличении содержания ЛП коррелируют с данными о потере массы в результате биодеструкции при экспонировании в восстановленном грунте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №17-43-020092).

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С. Баженов [и др.]. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 347 с.
2. Баунова М. В., Лаздин Р. Ю., Крупеня И. В., Ахметханов Р. М. Биоразлагаемые полимерные пленки на основе полиэтилена низкой плотности и хитозана // Перспективные материалы. 2014. №1. С. 33–36.
3. Штильман, М. И. Биодegradация полимеров // Журнал Сибирского федерального университета. Сер.: Биология. 2015. Т. 8. №2. С. 113–130.
4. Баунова М. В., Бабаев М. С., Вильданова Р. Ф., Прочухан Ю. А., Колесов С. В., Ахметханов Р. М. Порошково-полимерные технологии в создании сорбционно-активных композиционных материалов // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16. №3. С. 684–688.
5. Ахметханов Р. М., Минскер К. С., Заиков Г. Е. О механизме тонкого диспергирования полимерных продуктов при упруго-деформационном воздействии // Пластические массы. 2006. №8. С. 6–9.
6. Dikobe D.G. Comparative study of the morphology and properties of PP/LLDPE/wood powder and MAPP/LLDPE/wood powder polymer blend composites // Express Polym Lett. 2010. Vol. 4, No. 11, P. 729–741.
7. Galikhanov M. F., Ereemeev D. A., Deberdeev R. Y. Electret effect in Compounds Polystyrene with Aerosil // Russian Journal of Appl. Chem. 2003. №10. P. 1651–1654.
8. Shan A. A., Hasan F., Hameed A., et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review // Biotechnol Fdv. 2008. Vol. 26. P. 246–265.
9. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. М.: изд-во стандартов, 1975. 11 с.
10. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: изд-во стандартов, 1991. 15 с.
11. Shan A. A., Hasan F., Hameed A., et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review // Biotechnol Fdv. 2008. Vol. 26. P. 246–265.

Поступила в редакцию 27.02.2018 г.

**PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF POLYMER COMPOSITES
BASED ON PRIMARY AND SECONDARY POLYOLEFINS
AND SUNFLOWER HUSK**

© M. V. Bazunova*, V. V. Chernova, R. B. Salikhov, E. I. Kulish, V. P. Zakharov

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (347) 229 97 24.

**Email: mbazunova@mail.ru*

The influence of the component composition on the physicochemical properties of polymer composite materials based on primary and secondary polypropylene and polyethylene and a natural filler of plant origin (sunflower husk) is studied. It was found that when the content of the hydrophilic filler increases, the contact angle of wetting of polymer composite materials on the basis of primary and secondary polypropylene and polyethylene decreases regularly, which indicates an increase in the hydrophilicity of the samples and correlates with the data on the course of biodegradation. It is proved that the content of sunflower husk of increases the root mean square roughness, which, in turn, leads to the formation of a more developed surface of composite materials and increases their biodegradability. Consequently, the introduction of hydrophilic filler increases the ability of polyolefins filled with plant components to be biocompatible with microorganisms, both by changing the chemical nature of the samples and by changing the topography of the surface.

Keywords: polypropylene, polyethylene, biodegradation, biodegradable polymers, contact angle of wetting.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Polimernye kompozitsionnye materialy: prochnost' i tekhnologiya / S. Bazhenov [i dr.]. Dolgoprudnyi: Intellekt, 2010.
2. Bazunova M. V., Lazdin R. Yu., Krupenya I. V., Akhmetkhanov R. M. Perspektivnye materialy. 2014. No. 1. Pp. 33–36.
3. Shtil'man, M. I. Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Ser.: Biologiya. 2015. Vol. 8. No. 2. Pp. 113–130.
4. Bazunova M. V., Babaev M. S., Vil'danova R. F., Prochukhan Yu. A., Kolesov S. V., Akhmetkhanov R. M. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2011. Vol. 16. No. 3. Pp. 684–688.
5. Akhmetkhanov R. M., Minsker K. S., Zaikov G. E. Plasticheskie massy. 2006. No. 8. Pp. 6–9.
6. Dikobe D.G. Express Polym Lett. 2010. Vol. 4, No. 11, Pp. 729–741.
7. Galikhanov M. F., Ereemeev D. A., Deberdeev R. Y. Russian Journal of Appl. Chem. 2003. No. 10. Pp. 1651–1654.
8. Shan A. A., Hasan F., Hameed A., et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. Biotechnol Fdv. 2008. Vol. 26. Pp. 246–265.
9. GOST 9.060-75. Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Tkani. Metod laboratornykh ispytaniy na ustoichivost' k mikrobiologicheskomu razrusheniyu. Moscow: izd-vo standartov, 1975.
10. GOST 9.049-91. Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Materialy polimernye i ikh komponenty. Metody laboratornykh ispytaniy na stoikost' k vozdeistviyu plesnevnykh gribov. Moscow: izd-vo standartov, 1991.
11. Shan A. A., Hasan F., Hameed A., et al. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. Biotechnol Fdv. 2008. Vol. 26. Pp. 246–265.

Received 27.02.2018.