УДК 544.77

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ВТОРОГО ПОЛИМЕРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОЧВЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ

© М. В. Базунова*, Р. А. Мустакимов, А. А. Базунова,
А. Р. Садритдинов, 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

Исследована зависимость изменения физико-механических свойств композитов на основе вторичного полипропилена и рисовой шелухи (10 массовых частей) в присутствии второго полимера (тройного этилен-пропилен-диенового каучука, сверхвысокомолекулярного полиэтилена) от содержания последнего в условиях воздействия почвенных микроорганизмов. Показано, что после 5 месяцев экспонирования образцов в почве степень биодеструкции изделий сравнительно невысока, на что указывает незначительное изменение массы в результате деструкции. В целом для образцов композитов наблюдается сохранение физико-механических параметров после пребывания в почве, исключением может являться ряд образцов состава вторичный полипропилен-сверхвысокомолекулярный полиэтилен-рисовая шелуха 10 массовых частей, которые характеризуются меньшим модулем упругости (в среднем, на 7%).

Ключевые слова: вторичный полипропилен, биodeградация, полимерные композиты, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, тройной этилен-пропилен-диеновый каучук.

Введение

Радикальным решением проблемы накопления полимерных отходов является создание полимеров, способных при соответствующих условиях подвергаться биodeградации с образованием веществ, безвредных для живой и неживой природы, например, углекислого газа и воды. В настоящее время формируется новый подход к разработке полимерных материалов, состоящий в получении биodeградируемых полимеров, которые сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды и легко включаются в процессы метаболизма природных биосистем [1–2].

Под биodeградацией материалов понимают разрушение физического объекта под действием биологической среды, проявляющееся в уменьшении его массы и объема во время этого процесса [3].

В природной среде биodeструкции подвергаются практически все полимерные материалы, однако для большинства из них скорость разрушения чрезвычайно низка. Она зависит от природы полимера, а также вида пластификатора и наполнителя, используемого при изготовлении изделий. Скорость биodeструкции полимерных материалов в значительной степени зависит также от пространственной доступности макромолекул биологическим агентам, что определяется гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхности материалов, их надмолекулярной организацией и макроструктурой, а также природой реагента.

Проблема биоразлагаемости синтетических полимерных материалов, в т.ч. полипропилена (ПП),

может быть решена введением в материал на основе полиолефинов природных целлюлозосодержащих наполнителей типа древесной муки или отходов сельскохозяйственного производства (лузга гречихи, рисовая солома и др.) [4–6]. Высокая способность к ассимиляции наполнителей растительного происхождения микроорганизмами определяет интенсификацию их развития на полимерных материалах, что является, безусловно, нежелательным процессом при хранении и эксплуатации, но положительно влияет на способность к биоразложению. Наполнение полимера природными компонентами повышает межфазную границу контакта, через которую в полимер могут проникать влага и агрессивные химические вещества.

Известно, что недостатками ПП являются малая эластичность и низкая атмосферостойкость при отрицательных температурах [7], что может сказаться на эксплуатационных характеристиках композиционных материалов на его основе. Эффективным решением данных проблем является введение в полипропиленовую основу небольших количеств различных полимеров, которые обладают высокой атмосферостойкостью и способностью совершать большие обратимые деформации. В качестве таких модифицирующих наполнителей в данной работе использованы тройной этилен-пропилен-диеновый каучук (СКЭПТ) и сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

Таким образом, данная работа посвящена изучению закономерностей потери прочности полимерных композитов на основе вторичного полипропиленового сырья и природного целлюлозосодержащего наполнителя (рисовой шелухи (РШ)) в присутствии второго полимера (СКЭПТ или

СВМПЭ) в результате биодеструкции под действием почвенных микроорганизмов.

Экспериментальная часть

Композиционные материалы ПП-СКЭПТ-РШ и ПП-СВМПЭ-РШ были приготовлены из следующих полимеров: вторичный ПП марки «ПП 350 белый Мастербач 22», производство ООО «ЗПИ Альтернатива» (Республика Башкортостан, г. Октябрьский), тройной каучук этилен-пропилен-диеновый, ТУ 38.103252.92, (ОАО «Уфаоргсинтез») и СВМПЭ (ОАО «Казаньоргсинтез»).

РШ со средним размером частиц 0.5 мм и со следующим составом: 40–45% целлюлозы, 20–25% лигнина, 15% гемицеллюлозы предоставлена ООО «ПЛАСТ-СЕРВИС». РШ просеивали с отбором фракции 0.2 мм. Дозировка растительного наполнителя рассчитывалась в массовых частях (м.ч.) на 100 м.ч. полипропилена.

Ранее на кафедре высокомолекулярных соединений БашГУ была проведена работа по установлению оптимального содержания РШ, отвечающее составу композиций на основе вторичного полипропиленового сырья с удовлетворительным набором физико-механических, тепло- и электрофизических свойств и с регулируемыми сроками эксплуатации. Оптимальное количество РШ в композите составило 10 м.ч., данное кол-во наполнителя было использовано в композитах.

Получение полимерных материалов осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) "PlastographEC" (Brabender, Германия) в течение 15 мин при нагрузке 200 Н при температуре 180°C с последующим прессованием на автоматическом гидравлическом прессе "AutoMH-NE" (Carver, США) при 210°C и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3 мин. Количество загружаемого полимера составляло 25 г.

Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-80 на разрывной машине "Shimadzu AGS-X" (Shimadzu, Япония) при температуре 20°C и скорости движения подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли при 190°C и массе груза 2.16 кг. Деление композиции на отрезки производили каждые 30 с, полученные образцы взвешивали и рассчитывали среднюю массу.

Для проведения исследований по изучению биодеструкции под действием микроорганизмов в почве образцов полимерных материалов проводили почвенный тест на восстановленном грунте согласно [8]. Грунт для испытаний был приготовлен из конского навоза, садовой земли и песка, взятых в равных массовых соотношениях согласно [9]. Выбор садовой земли осуществлён в соответствии с физико-географическими особенностями Республики Башкортостан: использован преобладающий тип почвы – дерново-перегнойно-карбонатный.

Обсуждение результатов

Известно, что в мировых масштабах производство ПП выражается показателем в 20%, соответственно, отходы ПП составляют те же 20% от всех имеющихся полимерных отходов. Следовательно, разработка вторичных материалов на основе отходов ПП является актуальной задачей. Материалы на основе ПП характеризуются высокой динамической сопротивляемостью, стойкостью к механическим воздействиям, химической устойчивостью, низкой теплопроводностью и гидростойкостью. Главным недостатком ПП является слабая сопротивляемость низким температурам, что должно решаться путем введения соответствующих добавок, преимущественно, эластомеров.

Таблица

Потеря массы образцов полимерных композиционных материалов на основе вторичного полипропилена и РШ в присутствии второго полимера после разных периодов контактирования с восстановленным грунтом

Образец	Средняя потеря массы через 2 месяца, %	Средняя потеря массы через 3 месяца, %	Средняя потеря массы через 5 месяцев, %
ПП первичный	0	0	0.3
ПП 350 белый Мастербач 22	0	0.3	0.4
СВМПЭ	0	0	0.05
ПП 350 белый Мастербач 22 +РШ 10 м.ч.	0.15	1.0	1.3
ПП 350 белый Мастербач 22 + СВМПЭ 5 м.ч.+РШ 10 м.ч.	0	0	0.2
ПП 350 белый Мастербач 22 + СВМПЭ 10 м.ч.+РШ 10 м.ч.	0	0	0.18
ПП 350 белый Мастербач 22 + СВМПЭ 30 м.ч.+РШ 10 м.ч.	0	0	0.12
ПП 350 белый Мастербач 22 + СВМПЭ 50 м.ч.+РШ 10 м.ч.	0	0	0.2
ПП 350 белый Мастербач 22 + СВМПЭ 70 м.ч.+РШ 10 м.ч.	0	0	0.05
СКЭПТ	0	0	0.12
ПП 350 белый Мастербач 22 + СКЭПТ 5 м.ч. +РШ 10 м.ч.	0	0	0.3
ПП 350 белый Мастербач 22 + СКЭПТ 10 м.ч. +РШ 10 м.ч.	0	0	0.3
ПП 350 белый Мастербач 22 + СКЭПТ 30 м.ч. +РШ 10 м.ч.	0	0	0.4
ПП 350 белый Мастербач 22 + СКЭПТ 50 м.ч. +РШ 10 м.ч.	0	0	0.4
ПП 350 белый Мастербач 22 + СКЭПТ 70 м.ч. +РШ 10 м.ч.	0	0.03	0.5

Использование композиционных материалов на основе вторичного полимерного сырья и растительных наполнителей требует особого внимания к параметрам технологического процесса переработки. Это связано с тем, что такие материалы имеют нестабильные реологические свойства, вследствие протекания деструктивных процессов не только в ходе переработки, но и под действием факторов внешней среды, в т.ч. почвенных микроорганизмов. Также, несомненно, процессы биодеструкции должны оказывать влияние и на физико-механические свойства полимерных композиций.

В данной работе степень биодеструкции образцов полимерных композиционных материалов на основе вторичного ПП в присутствии рисовой шелухи и второго полимера после компостирования в почве оценена по двум основным позициям:

- оценка потери массы образцов путем взвешивания, проводимого с определенной периодичностью;

- определение физико-механических характеристик образцов (прочности при разрыве, модуля упругости).

Сведения о потере массы в почве для образцов полимерных композиционных материалов и полимеров без наполнителей представлены в *табл.*

Как следует из данных, приведенных в *табл.*, все исследуемые образцы характеризуются очень небольшой потерей массы после контактирования с восстановленным грунтом в течение 5 месяцев, причем значения средних потерь масс за 5 месяцев для образцов в присутствии второго полимера (СВМПЭ, СКЭПТ) и 10 м.ч. РШ уступают данным значениям для образца состава ПП 350 белый Мастербач 22 + РШ 10 м.ч., т.е. в отсутствии второго полимера.

Данные факты можно объяснить тем, что, во-первых, СВМПЭ, СКЭПТ и ПНД чрезвычайно устойчивы к воздействию большинства факторов окружающей среды, в т.ч. и микроорганизмов, в основном, благодаря высокой молекулярной массе [10].

Во-вторых, присутствие второго полимера при формировании полимерного композита может изменить условия кристаллизации ПП, а, следовательно, может измениться плотность упаковки элементов структуры материала. Следовательно, скорость биодеструкции полимерных материалов изменяется, т.к. этот параметр в значительной степени зависит также от пространственной доступности макромолекул биологическим агентам [11]. Так как для исследуемых образцов скорость биодеструкции уменьшилась, следовательно, все образцы характеризуются высокой плотностью упаковки.

Вид полимерного связующего на способность к биоразложению существенного влияния тоже не имеет, по крайней мере, при данном периоде экспонирования в почве.

Введение наполнителя в полимерную матрицу однозначно приводит к возникновению в системе фазовой гетерогенности. При увеличении содержания наполнителя увеличивается вероятность контакта частиц наполнителя друг с другом, а в част-

ном случае – агломерация частиц наполнителя, что очевидно, сопровождается существенным изменением перерабатываемости полимерной композиции и ее деформационно-прочностных характеристик. В результате биодеструкции фазовая структура полимерного материала изменяется, что скажется на физико-механических свойствах образцов.

На *рис. 1–6* представлены зависимости некоторых физико-механических параметров композитов (модуль упругости, разрывное напряжение, разрывное удлинение) от соотношения полимеров в смеси.

Рис. 1. Зависимость модуля упругости для композитов вторичный ПП-СВМПЭ-РШ от соотношения полимеров в смеси.

Рис. 2. Зависимость логарифма модуля упругости для композитов вторичный ПП-СКЭПТ-РШ от соотношения полимеров в смеси.

Рис. 3. Зависимость разрывного напряжения композиции вторичный ПП-СВМПЭ-РШ от соотношения полимеров в смеси.

Рис. 4. Зависимость разрывного напряжения композиции вторичный ПП-СКЭПТ-РШ от соотношения полимеров в смеси.

Установлено, что после пяти месяцев контакта с почвой образцы композиций ПП белый мастреба-СВМПЭ-РШ 10 м.ч. характеризуются меньшим модулем упругости. Вероятно, в случае данных образцов процессы биодеструкции приводят к аморфизации, разрыхлению структуры композита, уменьшению молекулярной массы ПП и СВМПЭ, и композиция теряет свои эластические свойства.

В случае же образцов композитов ПП белый мастреба-СКЭПТ-РШ 10 м.ч., контактировавших с почвой в течение 5 месяцев, модуль упругости практически не изменяется.

Рис. 5. Зависимость логарифма разрывного удлинения композиции вторичный ПП-СВМПЭ-РШ от соотношения полимеров в смеси.

Рис. 6. Зависимость логарифма разрывного удлинения композиции вторичный ПП-СКЭПТ-РШ от соотношения полимеров в смеси.

Таким образом, эксперименты по проведению физико-механических испытаний композиций на основе вторичного полипропилена марки «ПП белый Мастербач 22», растительного наполнителя – рисовой шелухи – с размером частиц 0.2 мм в присутствии второго полимера (СВМПЭ, СКЭПТ) показали, что общие закономерности влияния наполнителя на физико-механические свойства материалов после их контактирования с почвой аналогичны тем, которые были установлены для исходных образцов. В большинстве случаев существенных изменений в деформационно-прочностных свойствах композиций не наблюдается до 5 месяцев экспонирования в почве.

Выводы

1. Установлено, для материалов, произведенных из полимерных композиций на основе вторичного полипропиленового сырья и природных наполнителей растительного происхождения (рисовой шелухи, 10 м.ч.) в присутствии второго полимера (СВМПЭ, СКЭПТ) наблюдается невысокая степень биодеструкции изделий в условиях компостирования в почве по истечении 5 месяцев, что может быть объяснено невысоким содержанием растительного наполнителя.

2. Показано, что сохранение физико-механических параметров полимерного композита на основе вторичного полипропиленового сырья и рисовой шелухи в присутствии второго полимера при контактировании с почвенными микроорганизмами будет наблюдаться на протяжении 5 месяцев. Исключения наблюдаются лишь для ряда образцов композиций ПП-СВМПЭ-РШ 10 м.ч., которые характеризуются меньшим модулем упругости (в среднем, на 7%).

Статья подготовлена в рамках выполнения научно-исследовательской работы в ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор №03. G25.31.0275).

ЛИТЕРАТУРА

1. Филипович Т. А., Зубец И. В. Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы – альтернатива традиционным полимерам // Здоровье и окружающая среда. 2011. №19. С. 156–162.
2. Закирова А. Ш., Канарская З. А., Михайлова О. С., Василенко С. В. Биodeградируемые пленочные материалы. Ч. 1. Биodeградируемые пленочные материалы на основе синтетических и микробиологически синтезированных полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №9. С. 155–161.
3. Mikhail I. Shtilman. Biodegradation of Polymers // Journal of Siberian Federal University, Biology 2. 2015. №8. P. 113–130.
4. Шкуро А. Е., Глухих В. В., Кривоногов П. С., Стоянов О. В. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов (обзор) // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №21. С. 160–162.
5. Bazunova M. V., Salikhov R. B., Sadritdinov A. R., Chernova V. V., Zakharov V. P. E. I. The Surface structure of polymer composites based on recycled polypropylene and natural components of vegetable origin in the process of biodegradation // J. Pharm. Sci. & Res. 2018. Vol. 10. №2. P. 288–292.
6. Бабунова М. В., Хлобыстова Е. С., Васюкова А. С., Кулиш Е. И., Захаров В. П., Фахретдинов Р. К., Галиев Л. Р. Моделирование процесса биodeградации полимерных композитов на основе вторичного полипропилена и природных наполнителей растительного происхождения // Вестник Башкирского университета. 2018. Т. 23. №1. С. 56–60.
7. Полипропилен / под ред. В. И. Пилиповского и И. К. Ярцева. Л.: Химия, 1967. 364 с.
8. 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.
9. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Мат-лы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М.: изд-во стандартов, 1991. 15 с.
10. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) – материал для экстремальных условий эксплуатации. URL: www.catalysis.ru (дата обращения: 23.11.2018).
11. Прикладная эkoбиотехнология / под. ред. А. Е. Кузнецова и др. М.: Лаборатория знаний, 2012. 629 с.

Поступила в редакцию 25.01.2019 г.

STUDY OF THE PATTERNS OF CHANGES IN THE PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES BASED ON SECONDARY POLYPROPYLENE RAW MATERIALS IN THE PRESENCE OF SECOND POLYMER UNDER THE ACTION OF SOIL MICROORGANISMS

© M. V. Bazunova*, R. A. Mustakimov, A. A. Bazunova,
A. R. Sadritdinov, 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 problem of the degradability of synthetic polymeric materials can be solved by introduction into the material based on polyolefins of natural fillers such as wood flour or agricultural waste (buckwheat husk, rice straw, etc.). The high ability of microorganisms to consume vegetable fillers determines the intensification of development of filters based on polymeric materials, which is certainly an undesirable process during storage and operation, but has a positive effect on biodegradability. Filling the polymer with natural components increases the interfacial contact boundary, through which moisture and aggressive chemicals can penetrate into the polymer. Under the biodegradation of materials, the destruction of a physical object under the action of the biological environment is understood, which is manifested in the reduction of its mass and volume during the process. In this work, the authors studied the dependence of the physicomechanical properties of composites based on secondary polypropylene and rice husk (10 parts by mass) in the presence of a second polymer (ethylene propylene rubber and ultrahigh molecular weight polyethylene) on the content of the latter under the influence of soil microorganisms. It was shown that after 5 months of exposure of samples in the soil, the degree of biodegradation of products is relatively low, as it was indicated by a slight change in the molecular weight of the polymer due to destruction. In general, the preservation of physico-mechanical parameters after being in the soil was observed for the samples of composites.

Keywords: secondary polypropylene, biodegradation, polymer composites, ultrahigh molecular weight polyethylene, ethylene-propylene rubber.

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

REFERENCES

1. Filipovich T. A., Zubets I. V. *Zdorov'e i okruzhayushchaya sreda*. 2011. No. 19. Pp. 156–162.
2. Zakirova A. Sh., Kanarskaya Z. A., Mikhailova O. S., Vasilenko S. V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. No. 9. Pp. 155–161.
3. Mikhail I. Shtilman. *Biodegradation of Polymers*. Journal of Siberian Federal University, Biology 2. 2015. No. 8. Pp. 113–130.
4. Shkuro A. E., Glukhikh V. V., Krivonogov P. S., Stoyanov O. V. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. No. 21. Pp. 160–162.
5. Bazunova M. V., Salikhov R. B., Sadritdinov A. R., Chernova V. V., Zakharov V. P. E. I. *J. Pharm. Sci. & Res.* 2018. Vol. 10. No. 2. Pp. 288–292.
6. Bazunova M. V., Khlobystova E. S., Vasyukova A. S., Kulish E. I., Zakharov V. P., Fakhretdinov R. K., Galiev L. R. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2018. T. 23. No. 1. Pp. 56–60.
7. *Polipropilen*. Ed. V. I. Pilipovskogo i I. K. Yartseva. Leningrad: Khimiya, 1967.
8. 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.
9. GOST 9.049-91. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Mat-ly polimernye i ikh komponenty. Metody laboratornykh ispytaniy na stoikost' k vozdeistviyu plesnevnykh gribov*. Moscow: izd-vo standartov, 1991.
10. *Sverkhvysokomolekulyarnyi polietilen (SVMPE) – material dlya ekstremal'nykh uslovii ekspluatatsii*. URL: www.catalysis.ru (data obrashcheniya: 23.11.2018).
11. *Prikladnaya ekobiotehnologiya* / pod. red. A. E. Kuznetsova i dr. Moscow: Laboratoriya znaniy, 2012.

Received 25.01.2019.