УДК 544.77, 661.18

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.5

ИЗУЧЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ ГИДРОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С НАПОЛНИТЕЛЯМИ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

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

Бакирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (347) 229 97 24.

*Email: mbazunova@mail.ru

Изучено изменение деформационно-прочностных характеристик (модуля упругости, разрывного напряжения и относительного удлинения) полимерных композиционных материалов на основе вторичного полипропилена в присутствии природных наполнителей растительного происхождения (древесной муки и измельченной рисовой шелухи) на разных этапах гидродеградации в результате контакта с раствором ферментного препарата «Целлюлаза». Установлено, что процессы гидролитической деструкции в большей степени сказываются на упругих свойствах полимерной матрицы в случае образцов композиций вторичный полипропилен – древесная мука. При изучении прочностных характеристик показано, что для образцов полимерных композитов вне зависимости от содержания природного наполнителя растительного происхождения прочность после выдержки в растворе ферментного препарата в течение 30 и 50 суток, в целом, незначительно уменьшается. Пластичность образцов полимерных композитов на основе вторичного полипропилена и растительных наполнителей на разных этапах гидролитической деструкции с повышением содержания наполнителя изменяется неоднозначно.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, вторичный полипропилен, древесная мука, рисовая шелуха, гидролитическая деструкция.

Введение

Известно, что пластмассы на основе термопластов обладают комплексом ценных физико-химических и физико-механических свойств, а композиты на их основе в присутствии определенных типов наполнителей могут характеризоваться дополнительными свойствами, которые делают материал более привлекательным с точки зрения эксплуатации или регулирования сроков эксплуатации. Одной из главных целей использования наполнителей является снижение себестоимости полимерных материалов и изделий из них [1]. Получение полимерных композитов способствует существенному расширению ассортимента полимерных материалов и разнообразию их свойств уже на основе выпускаемых промышленностью крупнотоннажных синтетических полимеров, в т.ч. термопластов.

Наполнителями полимерных композиционных материалов могут служить практически все существующие природные, искусственные и синтетические материалы органической и неорганической природы после придания им заданной формы, структуры и размеров. Из наполнителей органической природы наиболее распространены целлюлозосодержащие материалы – древесная мука, некоторые виды сельскохозяйственных отходов (измельченная лузга подсолнечника, молотая скорлупа орехов, рисовая и гречишная шелуха, кукурузные початки, стебли сахарного тростника), а также некоторые полисахариды (крахмал, хитин, хитозан и их производные) [2–5].

Введение наполнителя в полимерную матрицу, вне зависимости от формы и размера и природы его частиц, приводит к возникновению в системе фазовой гетерогенности. При повышении степени наполнения равномерность распределения частиц наполнителя увеличивается, но структурная неоднородность может сохраняться вплоть до высоких степеней наполнения [6].

В последнее время большое внимание уделяется организации производства и применению биоразлагаемых полимерных композиционных материалов. Евросоюз принял целый ряд законов и нормативов по ограничению применения бионеразлагаемых полимерных материалов не только при создании упаковки, но и в автомобилестроении [7–8].

Одним из принципов повышения биоразлагаемости полимерных композитов является использование смеси синтетических полимеров со специальными добавками – агентами биодеструкции, например, природными дисперсными наполнителями растительного происхождения [9].

Для случая биодегradации отходов полимерных изделий, в т.ч. отходов изделий из полипропилена (ПП), в окружающей среде биологической средой является почвенный грунт, компосты, вода различных водоемов, и, соответственно, разной степени загрязненности, в которых, помимо других веществ, содержатся различные микроорганизмы, характерные для этой среды (почвенные бактерии, микроскопические грибы и водоросли и пр.). Следовательно, процессы биодегradации и гидродеградации изделий из полимерных материалов со-

путствуют друг другу. Несомненно, что процессы гидродеградации должны сказываться на физико-механических свойствах полимерных композитов.

В связи с этим, целью данной работы является изучение изменения деформационно-прочностных свойств (модуля упругости, разрывного напряжения и относительного удлинения) полимерных композиционных материалов на основе вторичного ПП в присутствии природных наполнителей растительного происхождения (древесной муки (ДМ) и измельченной рисовой шелухи (РШ)) на разных этапах гидродеградации.

Экспериментальная часть

В работе использовались образцы вторичного ПП, соответствующего ПП марки «Бален», представляющего собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (г. Октябрьский).

В качестве природных наполнителей растительного происхождения использована измельченная РШ, со средним размером частиц 0.2 мм, содержащая 40–45% целлюлозы, 20–25% лигнина, 15% гемицеллюлозы, остальное – минеральные вещества, и ДМ марки 180 хвоя (г. Дзержинск), соответствующая ГОСТу 16361-87 и ТУ 5386-001-87877379-2014, со средним размером частиц около 0.17 мм, содержащая 45–52% целлюлозы, 35% лигнина, 17–23% гемицеллюлозы, остальное – минеральные вещества, предоставленные ООО «ПЛАСТ-СЕРВИС».

Дозировка растительного наполнителя рассчитывалась в массовых частях (м.ч.) на 100 м.ч. ПП.

Получение полимерных композиционных материалов осуществляли в виде стандартных лопаток по ГОСТ 11262-80, «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» (тип образцов №5) литьем под давлением на инъекционной формовочной машине Babyplast 6/10P: температуры по зонам Н1 230 °С, Н2 235 °С, Н3 220 °С, давление впрыска 20 bar, скорость впрыска 30%, усилие смыкания 35 bar.; температура подачи охлаждающей воды подвижной и не подвижной частей – 12 °С; время охлаждения образцов 10 сек.

Для осуществления гидродеградации образцы полимерных композитов на основе вторичного ПП выдерживались в среде ферментного препарата в течение 50–60 сут., при этом с определенной периодичностью определялась масса поглощенной воды. Коэффициент водопоглощения образцов композитов ПП-растительный наполнитель определялся по формуле:

$$\hat{E} = \frac{m_{\text{погл. воды}} - m_{\text{образца}}}{m_{\text{образца}}} \times 100\%,$$

где $m_{\text{погл. воды}}$ – масса воды, поглощенной образцом, $m_{\text{образца}}$ – масса образца.

Скорость водопоглощения в растворе ферментного препарата определена графически путем проведения касательной к кривым водопоглощения по абсолютной величине тангенса угла наклона касательной.

Для предотвращения микробного заражения в раствор ферментного препарата добавлялся азид натрия. Каждые 3–4 дня на протяжении всего испытания раствор ферментного препарата менялся.

В качестве ферментного препарата использовали фермент «Целлюлаза» концентрацией 2 г/л (производства PHAYNO INDUSTRY LIMITED, КНТ). Выбор ферментного препарата обусловлен тем, что целлюлолитические ферменты относятся к классу гидролаз, ускоряющих гидролиз 1,4-гликозидных связей в целлюлозе с образованием набора олигосахаридов различной степени полимеризации вплоть до водорастворимого мономера – глюкозы.

Физико-механические свойства полимерных композитов до и после контактирования с раствором фермента определяли на стандартных лопатках толщиной 1 мм. Модуль упругости, разрывное напряжение и разрывное удлинение определяли согласно ГОСТ 11262-80 на разрывной машине "Shimadzu AGS-X" (Shimadzu, Япония) при температуре 20 °С и скорости движения подвижного захвата разрывной машины 1 мм/мин.

Обсуждение результатов

Наиболее важный тип химической деструкции полимеров, который наблюдается, наряду с окислительной, в т.ч. фотоокислительной, при воздействии факторов окружающей среды, это гидролитическая деструкция, включающая реакции расщепления полимерных цепей в результате гидролиза, алкоголиза, аминолита и ацидолиза. Водные среды, под действием которых может протекать гидролитическая деструкция отходов ряда полимерных материалов в условиях окружающей среды, представляют собой растворы различных веществ неорганической и органической природы и микроорганизмов, следовательно, процессы биодegradации и гидродеградации изделий из полимерных материалов сопутствуют друг другу [10].

Считается, что гидролитической деструкции подвергаются в большей степени гетероцепные полимеры; при этом разрываются связи углерод-гетероатом. Карбоцепные полимеры, в т.ч. полиолефины, устойчивы к такой деструкции [11]. Если молекулярная масса карбоцепного полимера все же уменьшается при действии гидролитических агентов, то причиной этого является, скорее всего, случайное включение в полимерную цепь некоторого количества связей углерод-гетероатом. Однако, если рассматривать отходы изделий из карбоцепных полимеров, например, вторичный ПП, то вероятность образования связей углерод-гетероатом в результате старения, являющегося следствием тер-

мической, фотохимической или окислительной деструкции, повышается.

Улучшение гидрофильности полиолефинов и вовлечение изделий, из которых они изготовлены, в процесс гидролитической деструкции, наблюдается и в результате наполнения полиолефинов гидрофильными компонентами, например, целлюлозосодержащими растительными отходами.

На начальных этапах процесса гидродеградации происходит набухание гидрофильного целлюлозосодержащего наполнителя в поверхностных слоях композиции за счет наличия пор в структуре материала. Затем происходит постепенное вымывание наполнителя и низкомолекулярных фракций из полимерной матрицы композита. При этом наблюдается увеличение пористости в структуре композита, что способствует более активному проникновению воды и, соответственно, диффузии фермента в свободный объем материала, поэтому наблюдается поэтапное изменение деформационно-прочностных свойств образцов, связанное с протеканием последовательных процессов набухания и вымывания.

Известны различные методики для определения степени и скорости биоразложения полимерных материалов, которые основаны на проведении процесса разложения материала в жидкой водной биологической среде, в твердой среде при его компостировании в почвенном грунте, а также в жидкой среде, содержащей частицы почвы и сточные воды [9; 12–13]. Однако, все эти методики требуют достаточно длительное время проведения исследования. В связи с этим, в данной работе поставлена задача моделирования процесса био- и гидродеградации полимерных композитов на основе вторичного ПП и природных наполнителей растительного происхождения – РШ и ДМ – в растворе ферментного препарата.

Следовательно, является целесообразной оценка изменения физико-механических свойств (прочности, пластичности) на разных этапах гидродеградации при выдержке в растворе ферментного препарата «Целлюлаза» полимерных композитов на основе вторичного ПП с разной степенью наполнения ДМ и РШ.

О протекании последовательных процессов набухания и вымывания растительного наполнителя при выдержке исследуемых композитов в рас-

творе ферментного препарата свидетельствуют данные, представленные в *табл. 1*.

Уменьшение скорости водопоглощения при длительной выдержке образцов с высоким содержанием растительного наполнителя (более 30–40 дней) (*табл.*) связана с потерей их массы, причем, чем больше содержание растительного наполнителя, тем больше коэффициент водопоглощения в ферментной среде и тем на более ранних сроках наблюдается снижение коэффициента водопоглощения, а затем – и потеря массы самих образцов. Данные факты можно понять, если учесть, что используемая в качестве ферментного препарата «Целлюлаза» способна к разрыву β -гликозидной связи, имеющейся в целлюлозе – основном компоненте выбранных растительных наполнителей.

На *рис. 1–6* представлены обобщенные зависимости деформационно-прочностных характеристик (модуля упругости, разрывного напряжения, удлинения при разрыве) образцов полимерных композитов от содержания природного наполнителя растительного происхождения (РШ, ДМ).

Рис. 1. Зависимость модуля упругости от содержания ДМ для композитов вторичный ПП-ДМ до и после выдержки в растворе ферментного препарата.

Таблица

Скорость водопоглощения (V) образцами полимерных композитов на основе вторичного ПП с разной степенью наполнения природными наполнителями растительного происхождения (РШ и ДМ) (20 °C)

Вид растительного наполнителя	Содержание растительного наполнителя, м.ч.	V водопоглощения с 3 по 7 сут. выдержки в растворе ферментного препарата, $\Delta m/(m_0 \cdot \tau)$	V водопоглощения с 7 по 14 сут. выдержки в растворе ферментного препарата, $\Delta m/(m_0 \cdot \tau)$	V водопоглощения с 30 по 45 сут. выдержки в растворе ферментного препарата, $\Delta m/(m_0 \cdot \tau)$
РШ	2	0.025	0	0.017
	5	0.425	0.28	0.006
	10	0.025	0.1	0.06
	15	0.3	0.14	0.173
	20	0.8	0.43	0.74
ДМ	2	0.04	0.05	0.08
	5	0.05	0.028	0.013
	10	0.3	0.128	0.033
	15	0.675	0.385	0.226
	20	0.825	0.585	0.473

Рис. 2. Зависимость модуля упругости от содержания РШ для композитов вторичный ПП-РШ до и после выдержки в растворе ферментного препарата.

Рис. 3. Зависимость разрывного напряжения от содержания ДМ для композитов вторичный ПП-ДМ до и после выдержки в растворе ферментного препарата.

Рис. 4. Зависимость разрывного напряжения от содержания РШ для композитов вторичный ПП-РШ до и после выдержки в растворе ферментного препарата.

Рис. 5. Зависимость удлинения при разрыве от содержания ДМ для композитов вторичный ПП белый мастребач-ДМ до и после выдержки в растворе ферментного препарата.

Рис. 6. Зависимость удлинения при разрыве от содержания РШ для композитов вторичный ПП белый мастребач-РШ до и после выдержки в растворе ферментного препарата.

Как следует из данных, представленных на рис. 1–2, результатом проведения гидролитической деструкции в модельных условиях являются незначительные изменения прочностных и пластических свойств композитов на основе вторичного полипропилена и природных наполнителей растительного происхождения. Установлено, что после 50 сут. выдержки в растворе ферментного препарата образцы композиций вторичный ПП-ДМ характеризуются меньшим модулем. Вероятно, в случае данных образцов процессы гидролитической деструкции приводят к вымыванию растительного наполнителя с поверхности и к разрыхлению структуры композита, и композиция теряет свои упругие свойства.

Об изменении прочностных характеристик свидетельствуют данные рис. 3–4. Хорошо видно,

что для образцов полимерных композитов вне зависимости от содержания природного наполнителя растительного происхождения, прочность после выдержки в растворе ферментного препарата в течение 30 и 50 сут., в целом, незначительно уменьшается.

Данные об изменении пластических свойств (удлинения при разрыве) представлены на рис. 5–6. Как следует из этих данных, пластичность образцов полимерных композитов на основе вторичного полипропилена и РШ на разных этапах гидролитической деструкции с повышением содержания наполнителя изменяется неоднозначно. В случае полимерных композитов, наполненных ДМ, характер изменения удлинения при разрыве и удлинения при растяжении аналогичен данным зависимостям для исходных образцов. При небольшом содержании ДМ (2–5 м.ч.) удлинение при разрыве ухудшается (в среднем на 20–25%), а при содержании ДМ более 5 м.ч. – практически равны значениям данных характеристик для исходных образцов.

Таким образом, влияние наполнителей на физико-механические свойства (прочность, пластичность) на разных этапах гидродеградации полимерных композитов на основе вторичного ПП с разной степенью наполнения природными компонентами растительного происхождения различного типа неоднозначно. Это может быть связано с тем, что введение в полимерную матрицу ПП наполнителей создает дополнительные перенапряжения (дефектные зоны) на границе раздела полимер – наполнитель.

Выводы

1. При разработке технологического процесса производства полимерных композитов на основе вторичного полипропилена и природных наполнителей растительного происхождения (древесной муки и рисовой шелухи) следует предусмотреть, что процессы гидролитической деструкции могут сказаться на упругих свойствах полимерной матрицы. Так, установлено, что после контакта с раствором ферментного препарата «Целлюлаза» образцы композиций вторичный ПП-рисовая шелуха и вторичный ПП-древесная мука характеризуются меньшим модулем упругости, причем в случае композитов с древесной мукой уменьшение составляет 25%. Вероятно, в случае данных образцов процессы биодеструкции и гидролитической деструкции приводят к аморфизации, разрыхлению структуры композита, уменьшению молекулярной массы ПП, и композиция теряет свои упругие свойства.

2. При изучении прочностных характеристик показано, что для образцов полимерных композитов вне зависимости от содержания природного наполнителя растительного происхождения прочность после выдержки в растворе ферментного

препарата в течение 30 и 50 сут., в целом, незначительно уменьшается..

3. Пластичность образцов полимерных композитов на основе вторичного полипропилена и РШ на разных этапах гидролитической деструкции с повышением содержания наполнителя изменяется неоднозначно. В случае полимерных композитов, наполненных ДМ, характер изменения удлинения при разрыве аналогичен данным зависимостям для исходных образцов. При небольшом содержании ДМ (2–5 м.ч.) удлинение при разрыве ухудшается (в среднем на 20–25%), а при содержании ДМ более 5 м.ч. – практически равны значениям данных характеристик для исходных образцов.

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. Марков А. В. Технология ориентированных многокомпонентных полимерных пленок: дисс. ... д-ра техн. наук: 05.17.06 Москва. 2006. 214 с.
2. Колосова А. С., Сокольская М. К., Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // *Фундаментальные исследования*. 2017. №10–3. С. 459–465.
3. Сафин Р. Г., Галиев И. М., Ахмадиев М. Г. Моделирование свойств высоконаполненных древесно-полимерных композиционных материалов, получаемых методом экструзии // *Вестник Казанского технол. ун-та*. 2014. Т. 17. №4. С. 152–154.
4. Бабунова 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.
5. Шериева М. Л., Шустов Г. Б., Шетов Р. А. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала // *Пластические массы*. 2004. №10. С. 29–31.
6. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Берлина А. А. СПб: Профессия. 2009. 560 с.
7. Alireza A. Wood plastic composites as promising greencomposites for automotive industries! // *Bioresource Technology*. 2008. V. 99. P. 4661–4667.
8. Satyanarayana. K.G., Arizaga G.G.C., Wypych F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – An overview // *Progr. Polym. Sci.* 2009. V. 34. P. 982–1021.
9. Штильман. М. И. Биодegradация полимеров // *Журнал Сибирского федерального университета. Сер.: Биология*. 2015. Т. 8. №2. С. 113–130.
10. Платэ А. Н. Итоги науки и техники. Т. 10. М.: Химия. 1976. 207 с.
11. Бабунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // *Вестник БашГУ*. 2008. Т. 13. №4. С. 142–156.
12. 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.
13. 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.

Поступила в редакцию 05.02.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.5

**THE STUDY OF CHANGES IN PHYSICAL AND MECHANICAL
PROPERTIES AT DIFFERENT STAGES OF HYDRODEGRADATION
OF POLYMER COMPOSITES BASED ON SECONDARY POLYPROPYLENE
WITH FILLERS OF PLANT ORIGIN**

© M. V. Bazunova*, A. A. Bazunova, A. R. Sadritdinov

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

Phone: +7 (347) 229 97 24.

**Email: mbazunova@mail.ru*

The authors studied the change in the physicomaterial properties (elastic modulus, tensile stress, and elongation) of polymer composites based on secondary polypropylene in the presence of vegetable fillers (wood flour and chopped rice husk) at different stages of hydrodegradation as a result of contact with the solution of the enzyme preparation "Cellulase". It was established that hydrolytic degradation processes have a greater effect on the elastic properties of the polymer matrix in the case of samples of secondary polypropylene – wood flour compositions. When studying the strength characteristics, it was shown that for samples of polymer composites, regardless of the content of the natural filler of plant origin, the strength after exposure to an enzyme preparation solution for 30 and 50 days, in general, slightly decreases. The plasticity of samples of polymer composites based on secondary polypropylene and plant fillers at different stages of hydrolytic destruction with increasing filler content varies ambiguously.

Keywords: polymer composite materials, secondary polypropylene, wood flour, rice husk, hydrolytic destruction.

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

REFERENCES

1. Markov A. V. Tekhnologiya orientirovannykh mnogokomponentnykh polimernykh plenok: diss. ... d-ra tekhn. nauk: 05.17.06 Moskva. 2006.
2. Kolosova A. S., Sokol'skaya M. K., Vitkalova I. A., Torlova A. S., Pikalov E. S. Fundamental'nye issledovaniya. 2017. No. 10–3. Pp. 459–465.
3. Safin R. G., Galiev I. M., Akhmediev M. G. Vestnik Kazanskogo tekhnol. un-ta. 2014. Vol. 17. No. 4. Pp. 152–154.
4. Bazunova M. V., Lazdin R. Yu., Krupenya I. V., Akhmetkhanov R. M. Perspektivnye materialy. 2014. No. 1. Pp. 33–36.
5. Sherieva M. L., Shustov G. B., Shetov R. A. Plasticheskie massy. 2004. No. 10. Pp. 29–31.
6. Polimernye kompozitsionnye materialy: struktura, svoystva, tekhnologiya [Polymer composite materials: structure, properties, technology]. Ed. Berlina A. A. Saint Petersburg: Professiya. 2009.
7. Alireza A. Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. Pp. 4661–4667.
8. Satyanarayana. K.G., Arizaga G.G.C., Wypych F. Progr. Polym. Sci. 2009. Vol. 34. Pp. 982–1021.
9. Shtil'man. M. I. Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Ser.: Biologiya. 2015. Vol. 8. No. 2. Pp. 113–130.
10. Plate A. N. Itogi nauki i tekhniki [Results of science and technology]. Vol. 10. Moscow: Khimiya. 1976.
11. Bazunova M. V., Prochukhan Yu. A. Vestnik BashGU. 2008. Vol. 13. No. 4. Pp. 142–156.
12. 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.
13. 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.

Received 05.02.2020.