





ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии
Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ
Зав. кафедрой
канд. хим. наук, доц.
 Ю.И. Матюшкина
19.06.2019г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ НАПОЛНЕННЫХ
ИЗМЕЛЬЧЕННЫМИ ОТХОДАМИ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО
КОМПЛЕКСА**

Автор бакалаврской работы 19.06.2019г.  А.И. Чичканов
Обозначение бакалаврской работы БР - 02069964-04.03.02-14-19
Направление подготовки: 04.03.02 "Химия, физика и механика материалов"
Руководитель работы: 18.06.2019г.  А. А. Шабарин
канд. хим. наук, доцент
Нормоконтролер: 18.06.2019г.  А. А. Шабарин
канд. хим. наук, доцент

Саранск 2019

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»


Институт физики и химии

Кафедра неорганической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

канд. хим. наук, доц.

 Ю.И. Матюшкина
23.04.2019г

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

Студент А.И. Чичканов

1 Тема: Получение и исследование физико-химических свойств полиолефиновых композитов, наполненных измельченными отходами агропромышленного комплекса

Утверждена по МордГУ № 10804-с от 29.12.2018

2 Срок представления работы к защите: 27.06.2019

3 Исходные данные для научного исследования: литературные данные изучения влияния окислителей на деградацию композиционных материалов на основе полиолефинов и подсолнечной лузги

4 Содержание бакалаврской работы

4.1 Теоретическая часть


4.2 Экспериментальная часть

4.3 Результаты и их обсуждение

Руководитель работы

канд. хим. наук, доцент

Задание к исполнению принял

 А. А. Шабарин

 А.И. Чичканов

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа «получение и исследование физико-химических свойств полиолефиновых композитов, наполненных измельченными отходами агропромышленного комплекса» представлена на 53 страницах, содержит 10 рисунков, 7 формул и 5 таблиц. Использован 31 литературный источник.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ПОЛИЭТИЛЕН, ПОДСОЛНЕЧНАЯ ЛУЗГА, ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ, КОМПОЗИТЫ

Объект исследования: полиолефины, подсолнечная лузга.

Цель работы: изучение физико-химических свойств полиолефиновых композитов, наполненных подсолнечной лузгой.

Методы работы: химические и физические методы.

Полученные результаты: по результатам проведенных исследований выявлены возможности полимеров на способность к биологическому и небιологическому разложению композиционных материалов на их основе

Степень внедрения: частичная.

Эффективность: композиционных материалов на основе полиолефинов и подсолнечной лузги имеют высокую степень биоразлагаемости.

Область применения: биоразлагаемые полимеры на основе полиолефинов и подсолнечной лузги имеют широкий спектр применения. В перспективе могут использоваться как аналог изделий из пластмасс.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 Теоретическая часть	8
1.1 Общая характеристика высоконаполненных полиолефиновых композитов	8
1.2 Свойства полиолефиновых композитов	10
1.2.1 Механические свойства	10
1.2.2 Динамические свойства	12
1.2.3 Реологические свойства композитов	13
1.2.4 Электрические свойства	14
1.3 Производство полиолефиновых композитов на основе натуральных волокон	16
1.4 Обработка армирующих волокон	17
1.4.1 Физическая обработка	18
1.4.2 Физико-химическая обработка	19
1.4.3 Химическая обработка	19
1.5 Стандарты испытаний биоразлагаемых композитов	20
1.6 Методы оценки биоразлагаемости полимерных композитов	22
1.6.1 Лабораторные методы	24
1.6.2 Натурные испытания	28
2 Экспериментальная часть	30
2.1 Исходные вещества	30
2.2 Методика измельчения подсолнечной лузги	30
2.3 Методика компаундирования компонентов композиционных	32

материалов на лабораторном смесителе периодического действия	32
PolyLab Rheomix 600 OS	32
2.4 Методика компрессионного формования пластин для физико-механических и реологических испытаний на лабораторном прессе GT-7014-H50C	34
2.5 Методики исследования технологических и эксплуатационных характеристик композитов	35
2.5.1 Методика исследования физико-механических характеристик	35
2.5.2 Методика испытаний на влагопоглощение	37
2.5.3 Методика исследования реологических характеристик расплавов композитов в режиме вынужденных колебаний	38
2.5.4 Методика определения химического потребления кислорода композиционными материалами	40
3 Результаты и их обсуждение	41
3.1 Получение и исследование физико-механических характеристик композитов на основе полиэтилена и подсолнечной лузги	41
3.2 Исследование реологических характеристик композитов на основе полиэтилена и подсолнечной лузги	43
3.3 Исследование водопоглощения композитов на основе полиэтилена и подсолнечной лузги	45
3.4 Исследование биодеструкционных свойств композитов на основе полиэтилена и подсолнечной лузги	46
3.5 Исследования зависимости ХПК композита от концентрации наполнителя	47
ВЫВОДЫ	49
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	50

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерные композиты получили широкое распространение во многих областях человеческой деятельности. Статистика мирового потребления конструкций и изделий из полимерных композитных материалов (ПКМ) показывает, что основной их объем сосредоточен в гражданских секторах экономики. Среди них следует выделить строительную индустрию, включая строительство объектов транспортной инфраструктуры (18% мирового объема потребления), энергетику и электронику (21%), транспортное машиностроение (15%), жилищно-коммунальное хозяйство (12%), ветроэнергетику (более 11%) [1]. Таким образом, основным драйвером роста выступает строительный сектор, на который с учетом транспортной и коммунальной инфраструктуры приходится 30% общего объема мирового потребления ПКМ и изделий из них.

Вместе с растущей экологической озабоченностью и внедрением экологической политики, поощряющей использование биоразлагаемых материалов для компостируемой упаковки, значительно возрос интерес к материалам, усиленным натуральными волокнами/наполнителями, которые были бы одновременно как экономически эффективными, так и экологически безопасными. Правила экологической безопасности оказывают значительное давление на критерии, предъявляемые как к самим материалам на стадии производства, так и к конечным продуктам с целью учета их экологического воздействия на всех стадиях цикла получения продуктов. По этим причинам, многие компании вынуждены искать более экологически безопасную альтернативу уже существующим стеклянным и углеродным композитам. Ярким примером такой альтернативы могут послужить термопластичные композиты, наполненные агрокультурными отходами, которые, благодаря своей способности к рециклингу, обеспечивают привлекательные экологические свойства [9]. Преимущества натуральных волокон / наполнителей по сравнению с традиционными: низкая стоимость, высокая

вязкость, низкая плотность, хорошие удельные прочностные характеристики, снижение износа инструмента (неабразивные к обрабатываемому оборудованию), повышение рекуперации энергии, биоразлагаемость. Большинство являются диэлектриками, обладают высокой эксплуатационной стойкостью при действии сильных физических полей, активных сред и других внешних воздействий.

Из-за их полой и клетчатой природы, естественные волокна показывают уменьшенную насыпную плотность. Как продукт на масляной основе полиолефины не могут быть классифицированы как биоразлагаемые полимеры, однако, с введением в них усилителей, увеличивающих их биоразлагаемость, полиолефины могут занять важную нишу среди прочих эко-композитов.

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств композиционных материалов на основе полиолефинов и агрокультурных отходов, представленных в виде подсолнечной лузги.

1 Теоретическая часть

1.1 Общая характеристика высоконаполненных полиолефиновых композитов

Полиолефины представляют собой синтетические полимеры олефиновых мономеров. Они являются наиболее широко используемым классом полимеров за счёт невысокой стоимости, способности подвергаться вторичной обработке, а также широким диапазоном эксплуатационных свойств. Свойства полиолефинов способны изменяться в зависимости от смешения их с другими компонентами и, следовательно, получения композитов.

В зависимости от природы мономеров, входящих в состав этих полимеров, а также на основании особенностей структуры полимерной цепи, все полиолефины могут быть разделены на полимеры на основе этилена, пропилена, высших полиолефинов, а также полиолефиновые эластомеры, представляющие собой комбинацию звеньев этилена и пропилена [4]. Композиты на основе полиолефинов представляют материалы на основе полиолефинов, содержащие, по крайней мере, одну функциональную неполимерную добавку органической или неорганической природы. Структура полиолефиновых композитов может быть сплошной, либо может содержать пустоты (поры); добавки могут распределяться в массе полимера упорядоченно, либо в случайном порядке. Все добавки, используемые в полиолефиновых композитах, могут классифицироваться в зависимости от выполняемых ими функций на модификаторы (например, наполнители, пластификаторы, осветляющие вещества), добавки, изменяющие свойства материалов, а также технологические добавки, улучшающие перерабатываемость материалов.

Свойства термопластичных композиционных материалов определяются свойствами полимерной матрицы и наполнителя, их концентрацией в композиции, характером распределения наполнителя в матрице, природой взаимодействия на границе полимер – наполнитель. При этом наполнитель, улучшая определенные свойства композиции, может одновременно ухудшать другие ее свойства. Поэтому в каждом конкретном случае во время выбора типа, концентрации и способа поверхностной модификации наполнителя, необходимо тщательно сбалансировать эффекты, обусловленные присутствием в составе термопластичных композиционных материалов наполнителя и других компонентов.

Деформационное поведение дисперсно-наполненных композитов определяется свойствами матричного полимера, концентрацией и размером частиц наполнителя. Размер частиц обуславливает форму пор, образующихся при отслоении частиц от матрицы. Вблизи мелких частиц формируются овальные поры, а вблизи крупных – микротрещины, ромбовидные поры, поперечный рост которых приводит к быстрому разрушению материала при небольших деформациях. Для предотвращения образования опасных дефектов при получении композитов желательно использовать частицы небольшого размера. Кроме того, было показано, что размер частиц наполнителя влияет на механические свойства: наполнитель способен оказывать усиливающее действие при малом размере его частиц [3].

Широкое распространение при наполнении полиолефинов получили минеральные наполнители, в том числе мел. Есть несколько причин для того, чтобы использовать минеральные наполнители:

- улучшение перерабатываемости
- направленное изменение свойств материалов готовых изделий
- снижение сырьевой себестоимости

При модификации свойств полимеров минеральные добавки увеличивают плотность и модуль упругости, увеличивают или уменьшают ударную прочность в зависимости от формы частиц и их взаимодействия с полимерной матрицей, увеличивают теплостойкость и уменьшают усадку.

1.2 Свойства полиолефиновых композитов

1.2.1 Механические свойства

Влияние длины волокна играет важную роль при определении механических свойств при растяжении композитов на основе полиолефинов и натуральных волокон. В полимерных композитах, армированных короткими волокнами, приложенные напряжения передаются от матрицы на волокна за счет действия усилия сдвига на границе раздела фаз полимер-волокно. Следовательно, значение предела прочности при растяжении таких композитов в значительной степени зависит от величины напряжений сдвига на границе раздела фаз (межповерхностная прочность при сдвиге). Такой межповерхностный сдвиг зависит от критической длины волокон или от критического соотношения размеров волокон, которое определяется с помощью следующего выражения:

$$L_c = \frac{\sigma_f r}{2\tau}, \quad (1.1)$$

где σ_f – сопротивление излому волокон, r – радиус, τ – сопротивление сдвигу, L_c – критическая длина волокна.

В случае композитов, армированных короткими волокнами, существует критическое соотношение размеров волокон, при котором механические свойства композита являются оптимальными. Однако существуют определенные условия, позволяющие добиться критического соотношения размеров волокон в композите [4]:

- волокна должны иметь цилиндрическую форму;
- все волокна должны ориентироваться в направлении приложения напряжения (в продольном направлении);
- в структуре композитов волокна не должны контактировать между собой.

Было выявлено, что для композитов на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и волокон сизаля значения предела прочности при растяжении увеличиваются при возрастании длины волокон и достигают своего максимума при длине волокон в 6-8 мм. При дальнейшем увеличении длины волокон значение предела прочности при растяжении композита уменьшается. При увеличении длины волокон сизаля возрастает вероятность их скручивания. Вьющаяся природа волокон не позволяет добиться выравнивания волокон в продольном направлении.

Армирующее действие натуральных волокон в значительной степени зависит от пластичности матрицы, т. е. от степени сопротивления распространению трещин. Таким образом, для достижения максимального армирующего действия волокон необходимо в качестве матрицы композита использовать высокопластичные полимеры. Однако большинство коммерческих типов пластмасс не обладают достаточной пластичностью и при введении в них 40-50% волокон становятся хрупкими, а прочностные свойства композиционных материалов значительно ухудшаются. Пластичность полиэтилена (ПЭ) превышает пластичность терморезистивных полимеров, поэтому при использовании ПЭ матрицы можно добиться более выраженного армирующего действия волокон. Помимо этого, соотношение прочности и модуля упругости волокон и матрицы в системе ПЭНП-волокна сизаля значительно превышает соответствующий показатель для систем на основе терморезистивного полимера и волокон сизаля. Поэтому при введении волокон сизаля в полиэтиленовую матрицу может быть достигнут существенный армирующий эффект [13].

1.2.2 Динамические свойства

На данный момент изучена зависимость динамико-механических свойств композитов на основе полипропилена (ПП), армированного короткими волокнами сизаля, от количества введенных волокон, длины волокон, химической обработки и температуры [8]. Наличие волокон сизаля в чистом ПП вызывает увеличение динамического модуля упругости E' от $2,54 \cdot 10^8$ Па для чистого ПП до $3,13 \cdot 10^8$ Па для композитов, содержащих 20% волокон. Объясняется это армирующим действием волокон, приводящим к передаче напряжений от матрицы на волокна. Значение модуля потерь E'' также возрастает с увеличением количества вводимых волокон. Оптимальная длина волокон, обеспечивающая максимальные значения динамического модуля упругости и модуля потерь, составляет 2 мм. Значения E' и E'' химически обработанных композитов превышают значения E' и E'' , характерные для композитов, не подвергшихся обработке, что объясняется улучшением адгезии между волокнами и матрицей полимера. Для композитов, содержащих 20% волокон, значение E' составило $3,83 \cdot 10^8$ Па при обработке их малеиновым ангидридом и KMnO_4 . Значения динамического модуля упругости и модуля потерь с увеличением температуры уменьшаются, что обусловлено размягчением матрицы под действием более высоких температур. Значения температуры стеклования и динамического модуля упругости возрастают с увеличением частоты, что объясняется снижением подвижности сегментов.

Значения динамического модуля упругости и модуля потерь композита на основе ПП и древесных волокон превышают значения этих параметров, характерные для чистого ПП, в широком диапазоне температур (от -60 до 160 °С), в особенности при повышенных температурах [30]. Обусловлено это тем, что прочность древесных волокон превышает прочность ПП, однако транскристалличность (процесс перекристаллизации) и ориентация волокон могут оказывать влияние на прочность композита. Обработка плазмой

оказывает более существенное влияние на свойства композита. Значение динамического модуля упругости композитов, наполненных древесными волокнами, обработанных плазмой, превышает соответствующие значения, характерные для композитов, содержащих необработанные волокна. При этом обработка воздушной плазмой сильнее улучшает свойства композита по сравнению с обработкой аргоновой плазмой. Помимо этого, на данный момент не выявлено существенного изменения значений температуры стеклования при изменении значений динамического модуля упругости и модуля потерь.

1.2.3 Реологические свойства композитов

Химическая обработка волокон увеличивает вязкость гибридного композита на основе волокон сизаль/стекловолокна и ПЭНП, что обусловлено увеличением взаимодействия между волокнами и матрицей полимера. С увеличением температуры величина вязкости снижается, за исключением композитов, обработанных пероксидом, вязкость которых при повышении температуры увеличивается, что объясняется образованием привитых связей между волокнами и ПЭНП матрицей, а также поперечной сшивкой цепочек полимерной матрицы [14]. Также имеются исследования, показывающие, что вязкость композитов на основе ПЭНП возрастает с увеличением количества введенных волокон [11]. Увеличение вязкости является более выраженным при низких значениях скорости сдвига, чем при высоких скоростях сдвига. При этом системы, наполненные волокнами, характеризуются более высокой вязкостью по сравнению с чистым полимером при любой скорости сдвига. В системах, содержащих наполнители, волокна нарушают нормальный режим течения полимера и ограничивают подвижность участков цепи в потоке. При более низких значениях скорости сдвига происходит дезориентация волокон.

В случае беспорядочно ориентированных волокон существенно увеличивается вероятность соударения волокон. Частота таких соударений

возрастает с увеличением количества введенных волокон, а также при увеличении вязкости системы. Однако при увеличении скорости сдвига большая доля сдвиговых усилий волокон смещается в сторону стенки канала, а волокна выравниваются и располагаются вдоль оси потока, т. е. в центре потока расплава. Вследствие этого вероятность соударения волокон существенно снижается. При этом увеличение вязкости системы при возрастании содержания волокон при более высоких значениях сдвиговых усилий является более выраженным. Вязкость системы незначительно возрастает при увеличении длины волокон от 2 до 10 мм. Специалисты не рекомендуют использовать длинные волокна. При их применении существенно затрудняется ориентация волокон в направлении потока из-за того, что при увеличении содержания волокон образуются их скопления. Целесообразнее использовать более короткие волокна, поскольку они намного легче выравниваются в направлении течения расплава. Вязкость композита возрастает при увеличении граничной адгезии, вызванной более сильной межфазной адгезией. Кроме того, вязкость композита увеличивается при его обработке пероксидом или NaOH, что объясняется образованием привитых связей между волокнами и полимерной матрицей, а также протеканием явлений сцепления компонентов.

1.2.4 Электрические свойства

Результаты исследований обработанных и необработанных композитов на основе ПЭНП и волокон сизаля указывают на то, что необработанные композиты характеризуются более высокими значениями диэлектрической постоянной при любом содержании волокон по сравнению с чистым ПЭНП или необработанными композитами на его основе [21]. Для волокон, обработанных NaOH, такое явление может объясняться снижением полярности волокон. При ацетилировании волокон их гидрофильный характер ослабевает, что приводит к снижению ориентационной поляризации вследствие наличия молекул воды.

Целлюлозные волокна, обработанные стеариновой кислотой, обладают гидрофильными цепочками молекул стеариновой кислоты, что придает композиту водостойкость. Вследствие уменьшения количества полярных молекул воды при обработке стеариновой кислотой снижается интенсивность ориентационной поляризации, и значение диэлектрической постоянной уменьшается. При обработке пероксидом снижается гидрофильность волокон, что вызывает снижение количества полярных молекул воды и замедляет процесс ориентационной поляризации волокон и, следовательно, приводит к снижению значения диэлектрической постоянной.

Значение диэлектрической постоянной композита на основе ПЭНП и волокон сизаля, обработанных 1%-ным раствором перманганата, превышает значение диэлектрической постоянной для композита, наполненного необработанными волокнами, при любом значении частоты. Прививка ПЭ на волокна сизаля осуществляется благодаря обработке волокон сизаля перманганатом [4]. При обработке волокон сизаля перманганатом их гидрофильный характер ослабевает, что приводит к снижению интенсивности их водопоглощения. Уменьшение ориентационной поляризации, вызванное снижением количества полярных молекул воды, приводит к снижению значения диэлектрической постоянной композитов на основе ПЭНП и волокон сизаля, обработанных перманганатом. Однако обработка более концентрированным раствором KMnO_4 может вызвать деструкцию целлюлозных волокон, что приведет к образованию полярных групп. Степень ориентационной поляризации возрастает с увеличением концентрации KMnO_4 . Следовательно, значение диэлектрической постоянной возрастает с увеличением концентрации KMnO_4 .

1.3 Производство полиолефиновых композитов на основе натуральных волокон

Процесс производства композитов на основе термопластов и натуральных волокон, как правило, включает в себя стадии смешения в растворе или в расплаве полимера с последующим формованием композитов либо изделий) методом экструзии, прессования и/или литья под давлением. При смешении в расплаве волокна вводятся в расплав термопласта. Далее осуществляется смешение компонентов с использованием специального смесителя при определенной температуре смешения и скорости вращения элементов смесителя. Затем смесь извлекается из смесителя, после чего горячий материал подвергается формованию с использованием литьевой машины, управляемой вручную, с получением длинных толстых прутков. При смешении в растворе волокна вводятся в специальный резервуар из нержавеющей стали, оснащенный мешалкой из нержавеющей стали и заполненный вязким раствором термопласта в растворителе. Смесь перемешивается при определенной температуре в течение заданного промежутка времени, а затем переносится на плоский поддон и помещается в вакуум-сушильный шкаф для удаления растворителя. В процессе смешения в растворе не происходит повреждения волокон, что обычно наблюдается при смешении волокон и термопласта в расплаве [25]. На следующем этапе осуществляется формование образцов литьем под давлением или прессованием.

Основной трудностью при переработке композитов на основе термопластов и древесных волокон является склонность необработанных древесных волокон к образованию крупных скоплений, что обусловлено высоким межмолекулярным взаимодействием волокон между собой [12]. Поэтому волокна довольно плохо распределяются в полимерной матрице, что приводит к значительному снижению армирующего действия волокон. Чем лучше будет степень распределения волокон в полимерной матрице, тем более однородным будет по своим характеристикам получаемый композит.

Длительность смешения при этом может в некоторой степени сокращаться, поскольку в 16 процессе механического смешения компонентов происходит повреждение (разлом) волокон (под действием сдвиговой деформации) [6] [23] [24] [25] [26] [27]. Распределение древесных волокон может улучшаться за счет их предварительной обработки смазками (лубрикантами) или термопластичными полимерами. Пропитывание или инкапсуляция частиц древесины химическими веществами, совместимыми с полимерной матрицей, позволяет получить на поверхности частиц изоляционную полимерную гидрофобную пленку, что предотвращает скопление частиц и в некоторых случаях приводит к повышению степени термопластичности древесины [10].

Другая трудность получения композитов на основе натуральных волокон заключается в том, что доля лигноцеллюлозы, подвергаемой деструкции под действием повышенных температур, экспоненциально возрастает при увеличении температуры. При нормальных температурах процесса переработки (180—200 °С) достигаются критические значения степени разложения. Разложение компонентов целлюлозы вызывает образование полостей в структуре композита, что приводит к ухудшению его механических свойств. Таким образом, требуется оптимизация значений температуры продолжительности процесса. Рекомендуемая температура смешения и формования композита на основе древесных частиц составляет 170 °С.

1.4 Обработка армирующих волокон

Для использования волокон целлюлозы в качестве армирующего элемента в полиолефиновых композитах используются следующие методы обработки волокон:

- методы физической обработки, например, экстракцию растворителем;

- методы физико-химической обработки, например, использование коронного и плазменного разряда или лазера, воздействие рентгеновского и ультрафиолетового излучения;
- методы химической модификации, включающие в себя прямую конденсацию связующей добавки на поверхности целлюлозы, а также различные методы прививки, в том числе и реакции полимеризации и поликонденсации.

1.4.1 Физическая обработка

К физическим или механическим методам модификации поверхности относятся такие методы, как растяжение [31], каландрование [22], термическая обработка [28] и получение гибридных нитей [7]. Эти методы не оказывают влияния на химический состав волокон. Однако они позволяют изменить структуру и свойства поверхности волокон и вследствие этого влияют на образование механической связи волокон с полимерами. Так, некоторые исследователи в таких целях осуществляли простую обработку лигноцеллюлозы растворителем.

Целлюлозные волокна, полученные из различных растений, подвергались экстракции растворителем, при этом в качестве растворителей использовали ацетон, смесь этанола и толуола, диэтиловый эфир, а также горячую и холодную воду. Результаты сопоставления данных о характеристиках поверхности волокон после экстракции растворителем указывают на то, что, по меньшей мере, часть алифатических и ароматических примесей, присутствующих на поверхности целлюлозы, может довольно легко удаляться за счет такой обработки. Поверхностная энергия волокон, определенная с помощью обращенной газовой хроматографии, увеличилась с 32 до 47 МДж/м², что обусловлено удалением небольших молекул с низкой поверхностной

энергией [29]. Также было установлено, что обработанные волокна обладают более выраженными кислотно-основными характеристиками.

1.4.2 Физико-химическая обработка

К методам физико-химической модификации волокон относятся такие методы, как обработка коронным разрядом, фибрилляция поверхности, обработка гамма-излучением, ультрафиолетовым излучением и т.д. Эти методы основаны на очистке, окислении и последующей активации поверхности растительных волокон. Такие методы физико-химической обработки приводят к изменению структуры и свойств поверхности волокон и вследствие этого оказывают влияние на образование механической связи с полимерами.

1.4.3 Химическая обработка

При химической обработке происходит удаление примесей с поверхности волокон, что улучшает адгезионные характеристики поверхности. Самым старым методом, используемым для модификации поверхности натуральных волокон, является их обработка щелочью. При обработке волокон щелочью с их поверхности удаляются природные и искусственные примеси, что приводит к улучшению поверхностного натяжения и смачиваемости волокон, а, следовательно, и к усилению адгезии между полимерной матрицей и волокном. Обработка щелочью оказывает различное влияние на разные типы волокон.

Было выявлено влияние концентрации щелочи на свойства поверхности волокон при различной продолжительности процесса обработки. Как правило, влияние мерсеризации (обработки волокон щелочью) на свойства натуральных волокон зависит от типа и концентрации раствора щелочи, а также от температуры и длительности обработки [16].

Было установлено, что при щелочной обработке происходит удаление и вымывание из воскового слоя оболочки волокон жирных кислот и их конденсированных продуктов [19]. В ходе исследований волокон сизаля, подвергнутых обработке щелочью методом сканирующей электронной микроскопии, были получены весьма интересные результаты. Было установлено, что паренхима клеток удаляется лишь частично, при этом изменение морфологии волокон зависит от условий их обработки [17]. Свойства волокон, обработка которых проводилась в более мягких условиях, изменились значительно сильнее, чем свойства волокон, подвергнутых обработке в более жёстких условиях. Такая особенность была выявлена для всех типов исследованных волокон при различных условиях мерсеризации, что указывает на возможность использования менее интенсивных и менее затратных режимов обработки волокон. Результаты гравиметрического анализа, проведенного после мерсеризации волокон, указывают, на то, что потеря массы в большей степени зависит от температуры, чем от продолжительности обработки.

1.5 Стандарты испытаний биоразлагаемых композитов

Несмотря на то что в настоящее время на рынке биоразлагаемых материалов существует самая разнообразная продукция, мнения по биоразлагаемым полимерам противоречивы. На сегодня разработана маркировка для биоразлагаемых материалов, утверждены стандарты испытаний [2].

- DIN 54900 «Проверка полимеров на способность к компостированию». Тест показывает, может ли полимерный материал при условиях контролируемого компостирования быть биологически разложен или превращен в составляющие компоста. Стандарт основывается на идее многоступенчатой схемы тестирования и разделен на три части.

- DIN 54900-1 «Химическая проверка полимеров». Материалы считаются непригодными, если массовая часть всех органических компонентов составляет менее 50%. Содержание потенциально вредных веществ должно быть на таком низком уровне, чтобы это не препятствовало переработке в компосте.

- DIN 54900-2 «Проверка на полную биологическую разложимость полимеров в лабораторном опыте». Можно говорить об однозначном разложении, если минимум 60% органического углерода перерабатывается в течение максимум 6 месяцев.

- DIN 54900-3 «Испытания в практических условиях». Исследуемый материал должен подвергаться тестированию по вышеописанным методикам при условиях, близких к практике. Тест производится в биокомпосте по методике, предусматривающей проветривание и перелопачивание. Образцы смешиваются со свежими отходами и помещаются в мешки. Содержимое мешков регулярно анализируют, сначала просеивают на 10-миллиметровых ситах, затем на ситах с отверстиями от 2 до 5 и в конечном итоге менее 2 мм. При этом отсортировывают и проверяют оставшиеся части биоразлагаемого материала. Отсортированные частички высушивают, взвешивают и определяют долю органики посредством прокаливания, при этом может быть определена максимальная толщина разлагаемого слоя материала.

- ASTM G 21-90 «Методика для определения устойчивости синтетических полимеров к грибам».

- DIN 40046 «Климатическое и механическое тестирование электрических компонентов и устройств техники связи». Образец подвешивается в области пара в закрытом стеклянном сосуде, дно которого покрыто водой. Появление плесени определяется визуально. При этом может быть определено уменьшение массы, а также прочность на растяжение.

- ISO 846 (1987) «Определение поведения при воздействии грибов и бактерий». Оценка производится посредством визуального контроля или измерения изменений массы либо физических свойств.

- В России действует ГОСТ 9.049–91 «Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов».

Разработан ряд требований, которым обязаны отвечать биоразлагаемые материалы:

- они не должны негативно влиять на технические и технологические процессы, газообмен, термофильную фазу и (или) фазу гигиенизации и др.;
- должны полностью разлагаться, т. е. не должны быть визуально различимы кусочки биоразлагаемых материалов и обнаружены части биоразлагаемых материалов при повторном выделении;
- должны влиять на качество компоста и его переработку.

1.6 Методы оценки биоразлагаемости полимерных композитов

Биоразлагаемые полимерные материалы сохраняют свои свойства практически неизменными в течение срока эксплуатации, по окончании которого претерпевают ускоренные физико-химические и биологические превращения в природной среде, легко включаясь в метаболизм полисистем. Утилизация биоразлагаемых полимерных материалов не требует дополнительных площадей под свалки, продукты их разложения в почве не оказывают вредного влияния на окружающую среду. БПМ активно внедряются в современное промышленное производство и постепенно захватывают рынок полимерной упаковки. В связи с расширением объемов выпуска БПМ важнейшую задачу представляет разработка нормативных требований, касающихся методологии испытаний и количественного определения параметров процесса биоразложения материалов.

Методы оценки биоразлагаемости разделяются по следующим классификационным признакам (рисунок 1): – условия проведения испытаний –

лабораторные и натурные (в естественных условиях); – продолжительность – длительные и экспресс-методы; – уровень регламентации – стандартные и нестандартные; – определяемый параметр биоразлагаемости – предусматривающий исследование кинетики изменения характеристик БПМ (биообращения, массы, деформационно-прочностных показателей, степени деградации макро-, микро- и молекулярной структуры образцов, молекулярно-массового распределения полимерного связующего и др.) либо состава и свойств биологической системы, в которой протекает биодеструкция (дыхательной активности, кислотности, химического и микробиологического состава почвы или другой биологической среды и т. п.).

Наиболее общим критерием классификации являются условия проведения испытаний БПМ на биоразлагаемость: лабораторные или естественные. Ниже приведены описания некоторых лабораторных и натуральных методов, которые объединены в группы по принципу адекватности экспериментальных подходов и условий испытаний либо определяемому параметру биоразлагаемости БПМ.

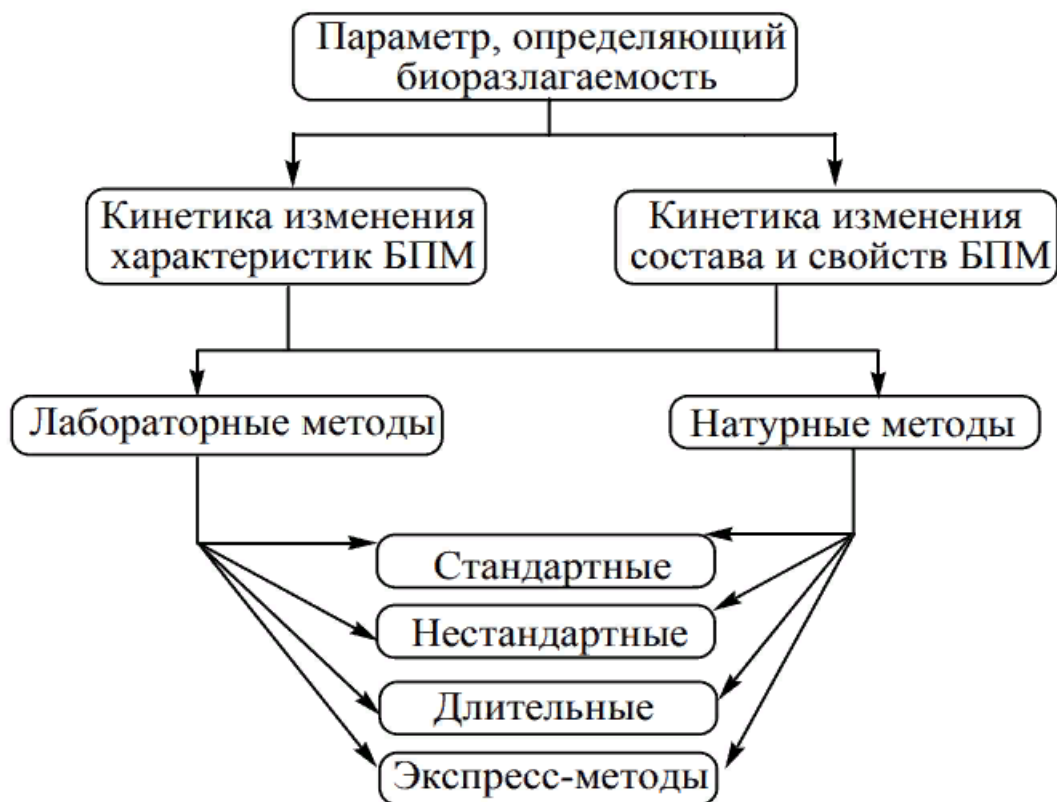


Рисунок 1.1 - Классификация методов оценки биоразлагаемости полимерных материалов

1.6.1 Лабораторные методы

- Испытание на грибостойкость. Полимерные образцы заражают водной суспензией спор грибов и выдерживают в условиях, оптимальных для развития грибов. Грибостойкость количественно характеризуют по визуальным признакам развития грибов на поверхности образцов через заданный промежуток времени. С использованием 6-балльной шкалы и тарифовочной таблицы делают заключение о свойствах материала: 1) стоек к воздействию микроскопических грибов; 2) содержит питательные вещества в количестве, обеспечивающем их незначительное развитие; 3) провоцирует интенсивный рост грибов. К недостаткам метода относятся его длительность (время

инкубирования до 30 суток) и экспериментальные трудности обнаружения биомассы на начальных стадиях роста грибов, когда ее количество на поверхности образцов достигает лишь нескольких миллиграммов на сантиметр квадратный. Грибостойкость полимерных материалов удобно оценивать количественным показателем:

$$K = L_0 / L_k , \quad (1.2)$$

где L_0 и L_k – продолжительность развития спор до момента появления стадии ветвления на исследуемом и контрольном (склонном к биодеструкции) образцах соответственно. Коэффициент K может изменяться в пределах от нуля до единицы. Чем он выше, тем сильнее выражена способность тестируемого материала к биодеструкции.

- Оценка газовыделения. Метод Штурма базируется на изучении кинетики выделения CO_2 из системы, содержащей погруженный в суспензию микроорганизмов-деструкторов образец испытываемого БПМ. В качестве поглотителя CO_2 используют $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Недостатки метода – низкая воспроизводимость, невозможность оценки воздействия на материал сложных ассоциаций микроорганизмов и биологических сред, моделирующих естественные условия, длительность испытаний. Метод определения дыхательной активности почвы предусматривает выдержку полимерного образца в водной суспензии почвы и регистрацию кинетических кривых выделения CO_2 почвенными микроорганизмами. В контрольном опыте исследуют почвенную суспензию, не содержащую полимер. Повышение в присутствии полимерного образца интенсивности выделения CO_2 указывает на доступность полимера для почвенного микробного сообщества, вызывающего его биодеструкцию. Количество выделяющегося газа измеряют, например, хроматографически. Преимуществами метода являются простота и надежность. Метод, обозначаемый в английской транскрипции аббревиатурой MSFB, регламентирует использование установки из 12 реакторов, снабженных неподвижными полками с помещенным на них компостным субстратом.

Последний смешивают с БПМ и регистрируют кинетические кривые выделения CO_2 и O_2 , по которым оценивают скорость биодеструкции материала. Метод отличается длительностью и трудоемкостью. Так, по результатам данного метода, 65%-ная степень деструкции образцов на основе полигидроксипропиридата достигается за 17 дней.

- Имитация естественных почвенных условий. Образцы БПМ помещают в почву определенного биохимического состава, температуры и влажности. Последние два параметра поддерживают постоянными в течение опыта. Скорость биодеструкции образцов оценивают по динамике изменения во времени их массы, физико-механических, молекулярных, микро- и макроструктурных характеристик, а также состава почвы – кислотности, удельного содержания микроорганизмов и др.

- Инкубирование с микроорганизмами. Образцы БПМ инкубируют с микроорганизмами-деструкторами, подвергая УФ-облучению для ускорения деструкции. Обычно расщепление материала на начальных сроках инкубации идет с ускорением, а затем замедляется. Биодеструкция сопровождается уменьшением массы образцов и изменением молекулярной массы полимера. Эти параметры являются оценочными. Так, в ходе эксперимента с одной из марок полиамидного материала через 40 суток испытаний его молекулярная масса снизилась с 32 до 6,5 кДа, а через 67 суток – до 4,2 кДа. Инкубирование с микроорганизмами в течение трех лет образцов ПЭ показало потерю массы последних лишь на 0,5%.

- Компостирование. Эти методы регламентируются рядом стандартов, в частности немецкими стандартами D 5338-98e1, D 5509-96, D 5988-96. Компост является чрезвычайно активной биологической средой, он обычно содержит более 2000 видов бактерий и не менее 50 видов грибов. Сущность метода заключается в экспозиции образцов БПМ в компосте, полученном из муниципальных твердых отходов, и регистрации количества выделяющегося CO_2 . Наряду с этим изучают влияние продуктов деградации БПМ на ценность и

качество компоста (стандарт D 6400-99e1). Группой по разработке пластмасс (Plastics Project Group), входящей в состав Международной ассоциации по исследованию процессов биоразложения – IBRG (International Biodeterioration Research Group), разработан стандарт ИСО 846, согласно которому образцы БПМ подвергают избирательному воздействию определенных штаммов бактерий и грибов или микробиологически активного грунта при определенных температурно-влажностных условиях. После заданного времени экспозиции оценивают степень микробиологического повреждения образцов (визуально, по 5-балльной системе), а также относительное изменение их массы или других физических свойств. Указанный стандарт включает методические положения стандартов ИСО 291, МЭК 68-2-10. Метод применим для непористых изделий из пластмасс с ровной поверхностью. Компост используется как активная биологическая среда и в методе MSFB, который был описан ранее.

- Радиоизотопный метод. Полимерные пластики заражают суспензией микроскопических грибов, выдерживают в атмосфере паров тритиевой воды и фиксируют накопление трития в образцах по интенсивности их радиоизлучения, измеряемой с помощью жидкостного счетчика. По приросту интенсивности рассчитывают увеличение сухой биомассы на единицу поверхности образца. Результаты можно получить уже через 30 ч.

Метод отрыва при центрифугировании. Биоразложение начинается с адгезионного закрепления на поверхности биоразлагаемого полимерного материала микробных клеток, которые выделяют экзоферменты, разрушающие материал. Количественные параметры адгезии клеток микроорганизмов на полимере являются определяющими для прогнозирования скорости биообращения и биодеструкции БПМ. Таким параметром служит, в частности, сила адгезии, которую измеряют методом отрыва при центрифугировании. Суспензию клеток микроорганизмов наносят на поверхность полимерной пленки и инкубируют в течение заданного времени. Затем образцы пленок закрепляют на металлических пластинах и центрифугируют в поле

нарастающих центробежных сил, действующих перпендикулярно к поверхности пленок. Под микроскопом считают количество клеток, оторвавшихся от пленочных образцов и перешедших в объем центрифужного стакана, заполненного дистиллированной водой. Несмотря на высокую скорость получения результатов, подготовка экспериментов и вычисления достаточно трудоемки.

1.6.2 Натурные испытания

- Испытание на микробиологическую стойкость. Микробиологическую стойкость образцов БПМ оценивают по биообрастанию (плесневыми грибами, бактериями, ктиномицетами). Образцы располагают на стендах, установленных на микологических площадках, на срок не менее 18 месяцев. По окончании испытаний образцы осматривают невооруженным глазом и под микроскопом. Определяют отношение поверхности, покрытой микроорганизмами, к общей площади поверхности образца в процентах.

- Тест при закапывании в почву (Burial test). О скорости биодеструкции материалов судят по изменению их внешнего вида после воздействия почвы определенной активности через заданные промежутки времени (2, 4, 6 и 12 месяцев). Недостатки метода – длительность испытаний и субъективность визуальной оценки степени биодеструкции полимера, которую не подтверждают другими количественными параметрами.

В соответствии с ГОСТ 9.060–75 образцы помещают в почву с заданной биохимической активностью на различные временные периоды с учетом смены времен года. Скорость биодеструкции оценивают по изменению массы, физико-механических, молекулярных и структурных характеристик образцов, а также по изменению состава почвы – кислотности, удельного содержания микроорганизмов и др. Немецкие стандарты D 3083 и D 5247–92, регламентирующие методы определения физико-механических свойств

(молекулярной массы, прочности и удлинения) материалов, экспонированных в почве в течение 90 дней, позволяют комплексно исследовать способность полимерных материалов к биоразложению.

Натурные методы, несмотря на их длительность и трудоемкость, позволяют получить наиболее достоверные данные о кинетике и механизме биодеструкции БПМ, так как в этом случае условия испытаний максимально приближены к реальным условиям утилизации твердых полимерных отходов. Сложность интерпретации результатов натурных испытаний состоит в том, что в естественной среде происходит непрерывное изменение ее химического и микробиологического состава, температуры, влажности, кислотности, условий аэрирования и т. п.

Таким образом, существует широкий спектр лабораторных и натурных методов исследования биоразлагаемости БПМ, которые имеют различные длительность, уровень регламентации, условия проведения испытаний и определяемые показатели. Наиболее продуктивным, очевидно, следует считать комплексный подход к изучению биодеструкции полимерных материалов. Для определения достоверных кинетических параметров и выяснения механизма этого процесса необходим сравнительный анализ результатов ряда независимых физико-химических, биохимических, микробиологических экспериментов, реализуемых как в лабораторных, так и в естественных условиях.

2 Экспериментальная часть

2.1 Исходные вещества

В работе были использованы следующие реактивы (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Реактивы и их классификация

Название	Формула	Показатель качества
1 Полиэтилен	$(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	ГОСТ 16338-85
2 Полиэтиленгликоль	$\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}+2\text{O}_{n+1}$	ГОСТ 10136-77
3 Дихромат калия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	ч.д.а.
4 Соль Мора	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ч.д.а.
5N-фенилантраниловая кислота	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$	х.ч.
6 Серная кислота	H_2SO_4	ч.д.а.

2.2 Методика измельчения подсолнечной лузги

Предварительное измельчение подсолнечной лузги до фракции 0,5...5 мм проводили на роторно-ножевой мельнице РМ – 120 фирмы «Вибротехник», г. С.-Петербург (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Внешний вид ножевой мельницы РМ 120 и камеры с ротором, решеткой, режущими ножами и контрножами

На второй стадии измельченный наполнитель подавался в реконструированный измельчитель ИЗ-14М (рисунок 2.2), в котором измельчение производилось до требуемой дисперсности с производительностью до 5 кг/час.



Рисунок 2.2 – Внешний вид реконструированной мельницы ИЗ-14М

Для выделения фракций размером 100...200 мкм был использован вибрационный ситовый анализатор А-20 с 6 ситами с размером ячеек 100, 140,

200, 250, 315, 400 мм (рисунок 2.3.)



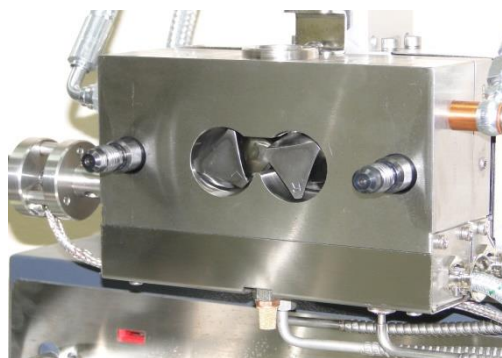
Рисунок 2.3 - Анализатор вибрационный лабораторный А

2.3 Методика компаундирования компонентов композиционных материалов на лабораторном смесителе периодического действия PolyLab Rheomix 600 OS

Смешение компонентов производили в лабораторном смесителе НААКЕ PolyLab Rheomix 600 OS с роторами Roller (рисунок 2.4) при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$.



а



б

Рисунок 2.4 – Общий вид смесителя НААКЕ PolyLab Rheomix 600 OS (а),
камеры смешения с роторами (б)

Операция смешения проходила в два этапа.

I этап – плавление смеси полимеров (50 об/мин, 5 мин.);

II этап – ввод наполнителя (50 об/мин, 10 мин.).

Полученный компаунд выгружался в лоток и охлаждался до комнатной температуры.

2.4 Методика компрессионного формования пластин для физико-механических и реологических испытаний на лабораторном прессе GT-7014-H50C

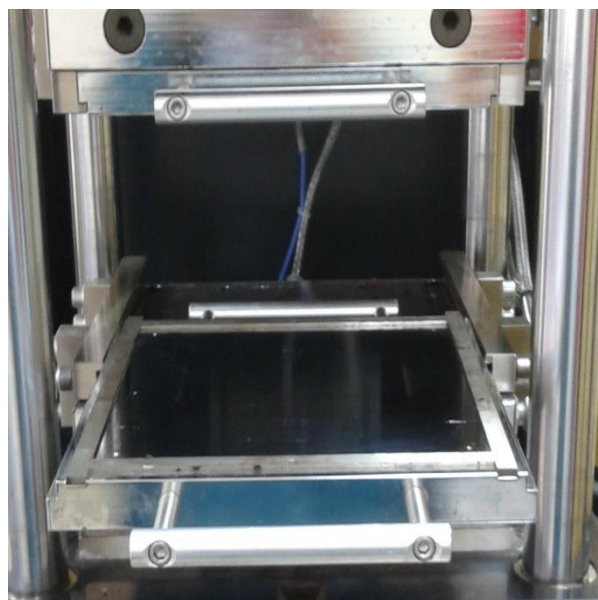
Внешний вид пресса представлен на рисунке 2.6 (а). Внешний вид пресс-формы – на рисунке 2.6 (б).

Технологический процесс компрессионного формования пластин включает следующие стадии:

- взвешивание компаунда композитов;
- нагрев пресс-формы до температуры 150°C;
- закладка гранулята в полость пресс-формы и смыкание пресса;
- плавление гранулята при усилии 5 кН в течение 6 мин;
- формование пластины при усилии 100 кН в течение 5 мин;
- охлаждение пресс-формы до 50°C проточной водой, подаваемой в каналы нагревательных плит, при усилии пресса 100 кН.
- размыкание пресса и пресс-формы, выемка изделия и удаление облоя.



а



б

Рисунок 2.6 – Внешний вид лабораторного гидравлического пресса фирмы «Gibitre» (а) и смонтированной на прессе двухплитной (б) пресс-формы для формования тонкостенных ($200 \times 20 \times 1,1$ мм) пластин

2.5 Методики исследования технологических и эксплуатационных характеристик композитов

2.5.1 Методика исследования физико-механических характеристик

Для испытаний на растяжение (ГОСТ 11262-80) использовались образцы размером $150 \times 15 \times 1,1$ мм, вырубленные штанцем из формованных пластин $200 \times 200 \times 1,1$ мм. Образцы имели гладкую ровную поверхность, без сколов, трещин, раковин и других видимых дефектов. Образцы согласно требованиям ГОСТ 12423-66 кондиционировались в течение 24 часов при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности 50 ± 5 %.

Испытание образцов на растяжение проводили на разрывной машине *UAI-7000 M* (рисунок 2.7) при температуре 23 ± 2 °С и скорости движения зажимов 10 мм/мин. Клиновидные захваты *UMBIT* машины обеспечивали

надежное крепление образцов и совпадение продольной оси образца с направлением растяжения (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – Внешний вид захватов машины при испытаниях образцов на растяжение

Перед испытанием толщину и ширину образцов измеряли в трех местах (в середине и на расстоянии 5 мм от крайних меток), находили средние арифметические значения, по которым вычисляли значение площади поперечного сечения A_0 . Образцы закрепляли в испытательной машине с равномерной затяжкой захватов для исключения их проскальзывания при испытаниях, не допуская при этом разрушения образцов в местах закрепления.

Расчет значений вели по пяти образцам. Образцы, которые в процессе испытания разрушались за пределами рабочей части, или у которых в процессе испытания были обнаружены дефекты (пузыри, включения, внутренние трещины и т.п.), в расчет не принимались.

Значения предела прочности (МПа) вычисляли по формуле:

$$\sigma = F_{\max} / A_0 , \quad (2.1)$$

где F_{\max} – максимальная нагрузка при испытании на растяжение, Н; A_0 – начальное поперечное сечение образца, мм².

Относительное удлинение (%) при максимальной нагрузке (ε_{\max}) вычисляли по формуле:

$$\varepsilon_{\max} = 100\Delta l_{\max} / l_0 , \quad (2.2)$$

где Δl_{\max} – изменение расчетной длины образца в момент достижения максимальной нагрузки, мм; l_0 – начальная расчетная длина образца, мм.

Модуль упругости при растяжении (МПа) определяли по формуле:

$$E_p = \frac{(F_2 - F_1) \cdot l_0}{A_0 \cdot (\Delta l_2 - \Delta l_1)} , \quad (2.3)$$

где F_2 – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,3%, Н; F_1 – нагрузка, соответствующая относительному удлинению 0,1%, Н; l_0 – расчетная длина образца, мм; Δl_2 – удлинение, соответствующее нагрузке F_2 , мм; Δl_1 – удлинение, соответствующее нагрузке F_1 , мм.

Статистическую обработку результатов испытаний проводили с использованием программы *Microsoft Excel*.

2.5.2 Методика испытаний на влагопоглощение

Влагопоглощение композитов определили по ГОСТ 4650-80 (метод А) образцы композитов, изготовленные экструзией и прессованием из гранулята.

Образцы для испытаний в форме квадрата со стороной, равной (50 ± 1) мм, и толщиной 1...1,1 мм вырезались из листового материала, полученного прессованием.

Перед испытанием образцы высушивали в термостате при температуре

(50 ± 2) °С в течение (24 ± 1) ч., а затем охлаждали в эксикаторе при температуре (23 ± 2) °С. После охлаждения образцы вынимали из эксикатора и через 5 мин взвешивали на аналитических весах с точностью ± 0,0005 г.

Согласно вышеуказанного стандарта на 1 см² поверхности образца берут не менее 8 мл воды. Испытуемые образцы при испытаниях не должны соприкасаться друг с другом, со стенками сосуда и должны быть полностью покрыты водой.

Подготовленные образцы быстро погружали в емкость с дистиллированной водой и выдерживали при температуре 23 ± 2 °С в течение 24 ± 1 ч. После этого образцы вынимали из воды, вытирали фильтровальной бумагой и через 1 мин взвешивали.

Массовую долю воды (%), поглощенную каждым образцом, вычисляли по формуле:

$$X_{1,2} = 100(m_2 - m_1) / m_1, \quad (2.4)$$

где m_1 - масса образца перед погружением в воду, мг; m_2 – масса образца после извлечения из воды, мг

2.5.3 Методика исследования реологических характеристик расплавов композитов в режиме вынужденных колебаний

Реологические испытания были проведены для расплавов полиэтилена низкого давления марки ПЭНД 273 - 85 и композитов различного состава.

Для исключения нарушения сплошности расплава в рабочем зазоре измерительной системы реометра *Haake MARS III* (рисунок 2.8) испытания проведены в динамическом режиме с использованием измерительной системы «плоскость-плоскость» с диаметрами ротора и плоскости 20 мм. Амплитуда осцилляций ротора составляла 0,001 рад., диапазон частот – 0...80 Гц, диапазон температур расплава – 150...180 °С, рабочие зазоры между рифлеными плоскостями измерительной системы (рисунок 2.8) принимались в

соответствии с толщиной образцов (дисков диаметром 20 мм, толщиной 1,1 мм, вырубленных штанцем из пластин) и составляли 1 мм.

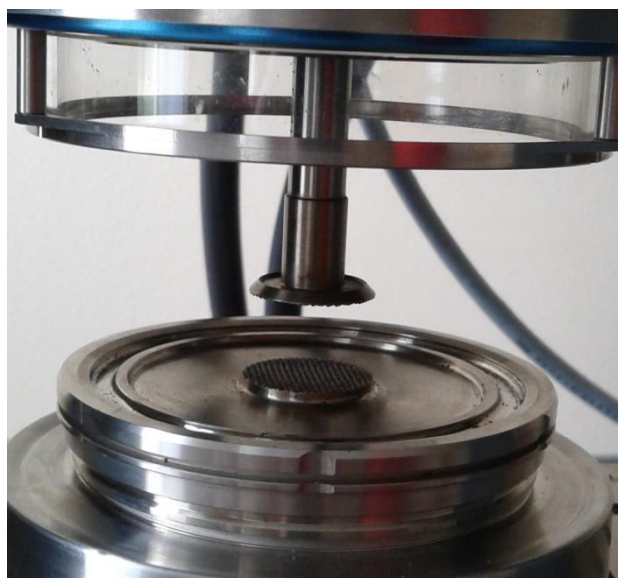


Рисунок 2.8 – Внешний вид измерительной системы реометра Хааке MARS III с рифлеными рабочими плоскостями

Согласно соотношениям Кокса-Мерца [20] указанные испытания эквивалентны испытаниям с вращающимся ротором, если угловая скорость осциллирующего ротора соответствует скорости сдвига расплава, достигаемой при вращении ротора. При обработке результатов, полученных для различных температур, использован принцип температурно-временной суперпозиции Больцмана, реализованный в программе *RheoWin TTS*. Эта программа позволила получить для исследованных полимеров приведенные к температуре 160 °С кривые зависимости комплексной вязкости η^* от угловой скорости ротора ω . Подбор уравнений трендов экспериментальных кривых и вычисление коэффициентов корреляции производились в программе *Microsoft Excel*.

2.5.4 Методика определения химического потребления кислорода композиционными материалами

Определение химического потребления кислорода (ХПК) единицей площади композита проводили следующим образом: из образца композита толщиной 1 мм вырезали пластину 20×40 мм, помещали ее в термостойкую колбу на 250 мл, добавляли 25 мл дихромата калия (0,1 моль-экв./л) и 5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы кипятили в течение 2 ч. Остаточную концентрацию дихромата калия после кипячения образца композиционного материала определяли титрованием солью Мора с N-фенилантрахиловой кислотой. ХПК рассчитывали по формуле:

$$\text{ХПК} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C \cdot 8}{S} \text{ мг О/ дм}^2, \quad (2.5)$$

где V_1 - объем соли Мора пошедший на титрования 25 мл 0,1 моль-экв./л раствора $K_2Cr_2O_7$ мл (холостой опыт); V_2 - объем соли Мора пошедший на титрования раствора $K_2Cr_2O_7$ после окисления полимера мл;
 C - концентрация соли Мора моль/л; 8- молярная масса эквивалента кислорода г/моль; S - площадь поверхности анализируемого образца $дм^2$.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Получение и исследование физико-механических характеристик композитов на основе полиэтилена и подсолнечной лузги

В работе были использованы полиэтилен ПЭНД 273-83, функционализированный методом алкоголиза сэвилен СЭВА 12206-007 [5]. В качестве пластификатора использовали полиэтиленгликоль ПЭГ-115 (4000), в качестве наполнителя – предварительно высушенную и измельченную на роторно-ножевой мельнице до размера частиц менее 200 мкм подсолнечную лузгу. Внешний вид измельченного наполнителя представлен на рисунке 3.1.



Рисунок 3.1 – Внешний вид измельченной подсолнечной лузги

Компаундирование компонентов проводилось на лабораторном двухроторном смесителе *HAAKE PolyLab Rheomix 600 OS* с роторами *Banbury* по методике, изложенной в разделе 2.3.

Получено 6 составов композитов с наполнением подсолнечной лузги от 5 до 30 %. При этом проводилось изменение содержания полиэтилена и наполнителя, ПЭГ и СЭВА (Ф) вводились на уровне 1 и 10 % соответственно.

Для проведения исследований методом прессования на гидравлическом прессе *Gibitre* формовали из компаунда пластины размером 200×200×1 мм, из которых вырубали штанцем стандартные образцы (полоски размером 150×15 мм) соответственно для упруго-прочностных (ГОСТ 11262-80).

Упруго-прочностные испытания подготовленных образцов проводили на разрывной машине *UAI-7000 M* при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и скорости растяжения 10 мм/мин. Предел прочности и модуль упругости вычислены по ГОСТ 11262-80 и ГОСТ 9550-81. Результаты исследований представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Механические характеристики образцов на основе, СЭВА(Ф) (10%), подсолнечная лузга (5-30%), ПЭГ (1%), ПЭНД:ПЭВД 1:1(Остальное) (n =5, P = 0,90)

Содержание подсолнечной лузги, %	Модуль упругости, МПа	Относительное удлинение, %	Предел прочности, МПа
5	214 ± 2	254	12,72 ± 0,15
10	248 ± 9	102	13,15 ± 0,25
15	238 ± 14	39	12,94 ± 0,11
20	242 ± 13	23	12,52 ± 0,15
25	245 ± 6	17	12,11 ± 0,21
30	239 ± 8	8	11,44 ± 0,26

Из таблицы видно, что по мере увеличения концентрации наполнителя относительное удлинение и предел прочности уменьшаются. Модуль упругости с изменением концентрации остается приблизительно одинаковым, а

наибольшее его значение наблюдается при 25 % концентрации наполнителя. Максимальное значение относительного удлинения получено при 5 % наполнении композита подсолнечной лузгой.

3.2 Исследование реологических характеристик композитов на основе полиэтилена и подсолнечной лузги

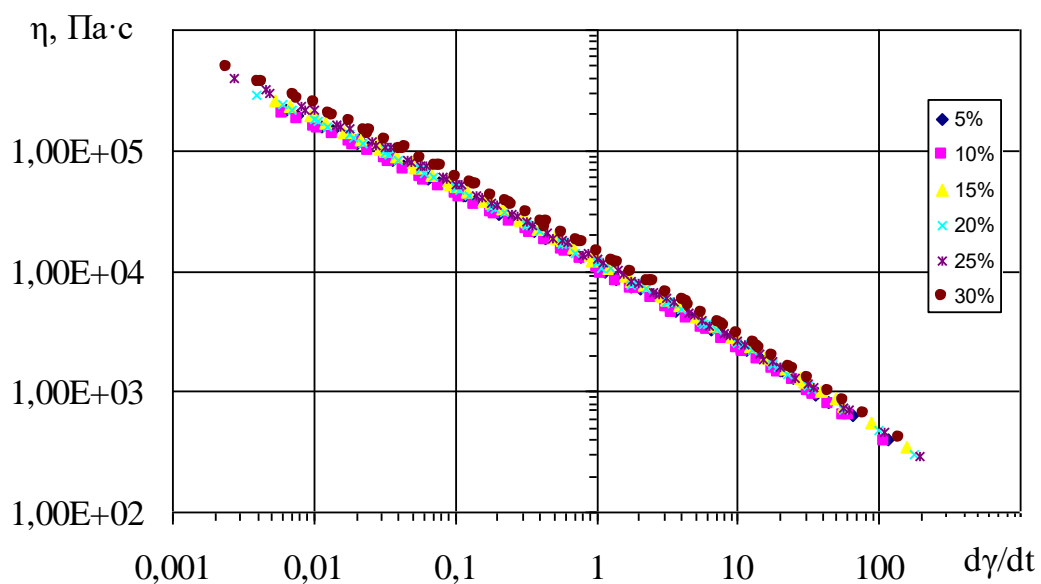
Реологические испытания проводились на реометре *Haake MARS III* в динамическом режиме. Предварительно из пластин, полученных методом горячего прессования, вырубались диски диаметром 20 мм.

Для сравнительной оценки технологичности полученных компаундов проведены реологические исследования при температурах 150, 160, 170, 180 °С, отвечающих процессам получения пленок методом плоскощелевой экструзии.

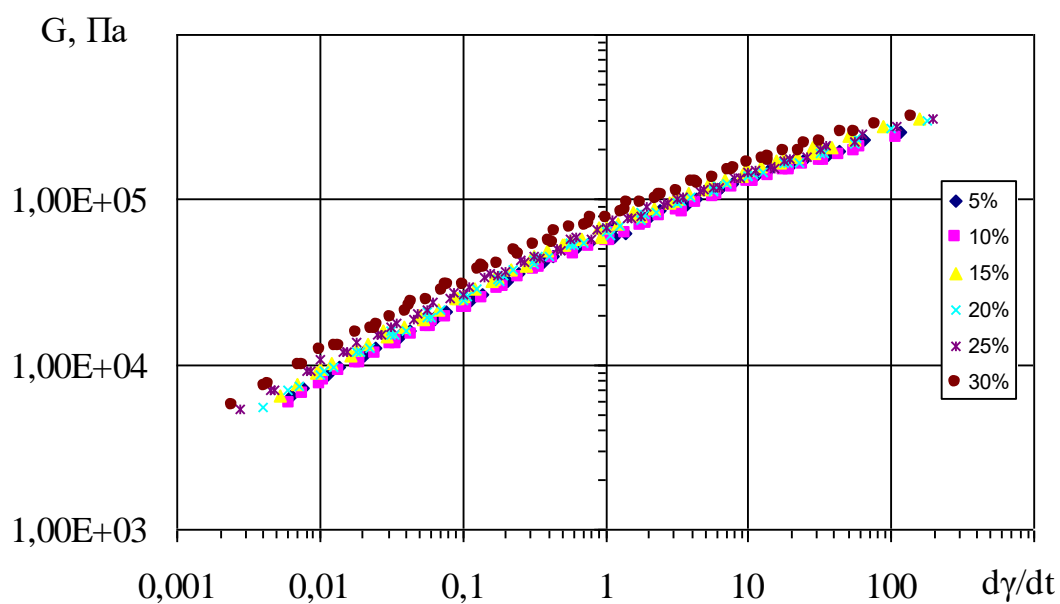
Методика реологических испытаний расплавов композитов в динамическом режиме на реометре *Haake MARS III* описана подробно в работе [18].

На рисунке 3.2 представлены зависимости комплексной вязкости и динамического модуля сдвига, характеризующего упругость расплава, при температуре приведения 150 °С от скорости сдвига (угловой скорости осцилляций ротора при амплитуде 0,001 рад.) для шести концентраций наполнителя и чистого полиэтилена.

Как следует из графиков введение подсолнечной лузги до 30 % и компатибилизатора (10 %) не оказывает существенного влияния на вязкость и упругость расплавов. Таким образом, данных композитов можно получать пленки методом плоскощелевой экструзии.



а



б

Рисунок 3.2 – Зависимости комплексной вязкости (а) и динамического модуля сдвига (б) расплавов композитов от угловой скорости ротора, приведенные к $T_0 = 150^\circ\text{C}$, для различных концентраций подсолнечной лузги (цифры у кривых, %); $d\gamma/dt$ – угловая скорость сдвига

3.3 Исследование водопоглощения композитов на основе полиэтилена и подсолнечной лузги

Испытание композиционных материалов на водопоглощение проводилось согласно ГОСТ 4650-80 (метод А). Методика проведения эксперимента подробно описана в разделе 2.5.2. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.2.

Из таблицы видно, что по мере увеличения содержания наполнителя в композите водопоглощения увеличивается.

Таким образом, присутствие в композите подсолнечной лузги способствует накоплению в нем воды и как следствие росту и развитию бактерий, которые способны питаться компонентами наполнителя, что благоприятствует протеканию процессов биodeградации упаковочных изделий из разрабатываемых композитов.

Таблица 3.2 – Водопоглощение образцов на основе, СЭВА(Ф) (10%), подсолнечная лузга (5-30%), ПЭГ (1%), ПЭНД:ПЭВД 1:1(Остальное) (n =5, P = 0,90)

Содержание подсолнечной лузги, %	Водопоглощение, %
5	0,24 ± 0,02
10	0,36 ± 0,03
15	0,38 ± 0,03
20	0,40 ± 0,05
25	0,53 ± 0,02
30	0,62 ± 0,04

3.4 Исследование биодеструкционных свойств композитов на основе полиэтилена и подсолнечной лузги

Для оценки способности полимерных материалов к деструкции применяются как методы, соответствующие реальным условиям деградации в окружающей среде, так и модельные эксперименты с воздействием на материал ограниченного числа факторов. При мониторинге деградации полимеров используются различные показатели, среди которых наиболее часто применяют потерю массы композита в единицу времени.

Для комплексного изучения биодеструкции материалов проводили почвенный тест на восстановленном грунте. Восстановленный грунт моделирует реальную почву, при этом нивелируется разница между различными типами грунтов, обеспечивается высокая воспроизводимость результатов. Наиболее подходящим российским стандартом, характеризующим разложение полимерных материалов в грунте, является ГОСТ 9.060 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению».

Эксперимент проводили следующим образом:

Из образцов композитов, полученных методом горячего прессования, вырубали пластины размером 150×15×1,1 мм (по пять образцов для каждого композита). Каждую пластину взвешивали на аналитических весах и затем помещали в лабораторный грунт. После 12 месяцев образцы доставали из грунта очищали и промывали от загрязнений, высушивали в эксикаторе в течении суток и взвешивали на аналитических весах. Результаты потери массы композита в единицы времени представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Величины и потери массы композитов, наполненных подсолнечной лузгой (СЭВА 10%, ПЭГ 1%, подсолнечная лузга 5 – 30%, остальное ПЭНД) (n=5, P=0,95)

Содержание подсолнечной лузги, %	Потеря массы в грунте, % (12 месяцев)
5	1,1±0,2
10	2,5±0,5
15	5,3±0,6
20	6,4±0,6
25	7,5±0,7
30	8,3±0,7

3.5 Исследования зависимости ХПК композита от концентрации наполнителя

Разложения полимерных композиционных материалов в окружающей среде в основном лимитируются процессами окисления. Поэтому склонность полимера к разложению целесообразно изучать исходя из его способности к взаимодействию с окислителями. В качестве окислителя нами выбран дихромат калия, поскольку его растворы устойчивы при кипячении. Так как важнейшим окислителем природы является кислород, то нами предложено способность композиционных материалов к окислению оценивать через поглощения кислорода единицей площади их поверхности.

Определение химического потребления кислорода (ХПК) единицей площади композита проводили следующим образом: из образца композита толщиной 1,1 мм вырезали пластину 20×40 мм, помещали ее в термостойкую колбу на 250 мл, добавляли 25 мл дихромата калия (0,1 моль-экв./л) и 5 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое колбы кипятили в течение 2

ч. Остаточную концентрацию дихромата калия после кипячения образца композиционного материала определяли титрованием солью Мора с N-фенилантраниловой кислотой. Величину ХПК рассчитывали по формуле (2.5).

В данной работе было исследовано влияние ХПК композитных материалов на содержание в них наполнителя. Содержание подсолнечной лузги варьировалось от 5 до 30 %. Из таблицы 3.4 видно, что по мере увеличения содержания подсолнечной лузги в композите ХПК увеличивается.

Таблица 3.4 – Зависимость ХПК композиционных материала от содержания наполнителя (n=3, P=0,95)

Содержание подсолнечной лузги, %	ХПК, мг О /дм ²
5	2,0 ± 0,7
10	5,3 ± 0,6
15	13,2 ± 2.2
20	19,3 ± 2,2
25	26,1 ± 1,2
30	31,9 ± 1,6

Таким образом, применение в качестве наполнителя полиолефиновых термопластов подсолнечной лузги дисперсностью менее 200 мкм при содержании до 30 % масс. позволяет получать биоразлагаемые композиционные материалы с хорошим комплексом эксплуатационных и технологических характеристик, достаточных для производства упаковочных пленок.

ВЫВОДЫ

1. Разработан технический процесс смешения и компандирования компонентов биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиолефинов и подсолнечной лузги в лабораторном смесителе периодического действия. Получено шесть композитов с различным наполнением подсолнечной лузги (от 5 до 30 %).
2. Исследованы их физико-механические свойства. Показано, что композиты наполненные подсолнечной лузгой до 30 % обладают высокими упруго-прочностными свойствами.
3. Установлено, что введение в композиционные материалы подсолнечной лузги (до 30 %) и компатибилизаторы (10 %) не оказывает существенного влияния на вязкость по сравнению с чистым ПЭНД.
4. Исследована динамика потери массы образцов композиционных материалов в лабораторном грунте. Установлено, что потери массы увеличиваются с увеличением массовой доли наполнителя.
5. Установлено, что ХПК единицей площади композиционных материалов являются достаточно воспроизводимой оценкой способности полимеров окисляться в естественных условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Андреева О.Ю. Перспективы создания и развития композитного кластера для Пермского края / О.Ю. Андреева, В.П. Постников // *Economic Analysis: Theory and Practice*, 2017, vol. 16, iss. 5, pp. 816–834.
2. Крутько Э.Т. Технология биоразлагаемых полимерных материалов / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук, А. И. Глоба // Минск : БГТУ, 2014. – 105 с.
3. Лин Н.З. Структурно-механические свойства высоконаполненных полиолефиновых композиций / Ней Зо Лин, М.Н. Аверьянова, В.С. Осипчик, Т.П.Кравченко // *Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXVIII. 2014. №3* – С. 55-57.
4. Нвабунма Д. Композиты на основе полиолефинов/ Д. Нвабунма, Т.Кю. - *Научные основы и технологии*, 2014 – 744 стр.
5. Шабарин А.А. Получение биоразлагаемых материалов на основе полиэтилена и функционализированного методом алкоголиза сополимера этилена с винилацетатом / А.А. Шабарин, А.А. Шабарин, В.Н. Водяков // *Вестник Мордовского университета*. 2016. Т. 26. № 2. С. 259-268.
6. Bataille P. Interfacial phenomena in cellulose/polyethylene composites / P. Bataille, P. Allard, P. Cousin, S. Sapieha // *Polym. Compos.*, 11, 5301 (1990).
7. Belgacem M.N. Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites / M. N. Belgacem P. Bataille S. Sapieha // *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 379 (1994).
8. Bledzki A.K. Composites reinforced with cellulose based fibres / A.K. Bledzki, J. Gassan // *Prog. Polym. Sci.* 24, 221-274 (1999).
9. Dimzoski B. Polypropylene-based Eco-composites Filled with Agricultural Rice Hulls Waste / B Dimzoski, G Bogoeva-Gaceva, G Gentile, M Avella, A Grozdanov // *Chemical and biochemical engineering quarterly* 23 (2), p. 225-230.
10. Gatenholm P. The effect of chemical composition of interphase on dispersion of cellulose fibers in polymers. I. PVC-coated cellulose in polystyrene / P. Gatenholm H. Bertilsson A. Mathiasson // *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 197 (1993).

11. George J. Melt rheological behavior of short pineapple fiber reinforced low density polyethylene composites / J. George, R. Janardhan, J.S. Anand, S.S. Bhagawan // *Polymer*, 37 (24), 5421-5431 (1996).
12. Joseph P.V. Dynamic Mechanical Properties of Short Sisal Fibre Reinforced Polypropylene Composites / P. V. Joseph, G. Mathew, K. Joseph, G. Groeninckx, and S. A. Thomas // *Comp.* 2003, A34, 275 – 290.
13. Joseph K. Influence of interfacial adhesion on the mechanical properties and fracture behavior of short sisal fiber reinforced polymer composites / K. Joseph, S. Varghese, G. Kalaprasad, S. Thomas, P. Koshi, C.Pavithran // *Eur. Polym. J.*, 32 (10), pp. 1243-1250.
14. Kalaprasad G. Melt rheological behavior of intimately mixed short sisal–glass hybrid fiber-reinforced low-density polyethylene composites. II. Chemical modification / G. Kalaprasad S. Thomas // *J. Appl. Polym. Sci.*, 89(2), 443-450, (2003).
15. Li Y. Sisal fiber and its composites: a review of recent developments / Y. Li, Y.-W. Mai and L. Ye // *Compos Sci Technol*, 60(11), pp. 2037-2055, (2000).
16. Martins M.A. Scanning electron microscopy study of raw and chemically modified sisal fibers / M.A. Martins, P.K. Kiyohara, I. Joekes // *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 2333 (2004).
17. Martins M.A. Tire rubber–sisal composites: Effect of mercerization and acetylation on reinforcement / M.A. Martins, I.Joekes // *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 2507 (2003).
18. Miller R. L. On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes / R. L. Miller // *Polym.* – 1960. – Vol. 1. – P.135-142.
19. Mwaikambo L.Y. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization / L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell // *J. Appl. Polym. Sci.*, 84, 2222 (2002).
20. Pantyukhov P.V. Destruction of composite materials made of LDPE and lignocellulosic fillers / P.V Pantyukhov, A. A. Popov, T. V. Monakhova, S. G. Nikolaeva // *J. Balk. Tribol. Assoc.* – 2013. – Vol. 19, №3. – P. 467-475.

21. Paul A. Effect of surface treatment on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers / A. Paul, K. Joseph, S. Thomas // *Compos. Sci. Technol.* 57, 67-79 (1997).
22. Ray P.K. Fine structure and mechanical properties of jute differently dried after retting / P. K. Ray A. C. Chakravarty S. B. Bandyopadhaya // *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 1765 (1976).
23. Raj R.G. Improving the mechanical properties of HDPE-wood fibre composites with additives/coupling agents / R.G. Raj, B.V. Kokta // *Society of plastics engineers* (1991).
24. Raj R.G. Compounding of cellulose fibers with polypropylene: Effect of fiber treatment on dispersion in the polymer matrix / R. G. Raj, B. V. Kokta, F. Dembele, B. Sanschagrain // *Journal of Applied Polymer Science*, 38, 1987–96.
25. Raj R.G. Wood flour as a low-cost reinforcing filler for polyethylene: Studies on mechanical properties / R. G. Raj, B. V. Kokta, and C. Daneault // *J. Mater. Sci.*, 25, 1851–1855 (1990).
26. Raj R.G. Use of wood fibers in thermoplastics. VII. The effect of coupling agents in polyethylene–wood fiber composites / R. G. Raj B. V. Kokta D. Maldas C. Daneault // *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 1098 (1989).
27. Sain M.M. Polyolefin–wood filler composite. I. Performance of m-phenylene bismaleimide-modified wood fiber in polypropylene composite / M.M. Sain, Kokta B.V. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 1545 (1994).
28. Shan A.N. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites / A.N. Shan, S.C. Lakkard // *Fiber Sci Technol.*, 15, 41 (1981).
29. Simonsen J. The properties of the wood-polystyrene interphase determined by inverse gas chromatography / J. Simonsen, Z. Hong, T.G. Rials // *Wood Fiber Sci.*, 29, 75 (1997).
30. Yuan X. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites / X. Yuan, K. Jayaraman, D.Bhattacharyya // *Composites: Part A* 35 (2004) p. 1363–1374.

31. Zeronian S.H. Factor affecting the tensile properties of nonmercerized mercerized cotton fibers / S.H. Zeronian, H. Kawabata, and K.W. Alger // Text. Res. Inst. 60, 179, 183 (1990).