

На правах рукописи



Мишкин Сергей Игоревич

**Материалы с улучшенными свойствами
на основе полимолочной кислоты**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева

Научный руководитель: Кандидат химических наук, доцент
Тихонов Николай Николаевич
доцент кафедры технологии переработки
пластических масс Российского химико-
технологического университета имени Д.И.
Менделеева

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Краснов Александр Петрович
главный научный сотрудник Института
элементоорганических соединений имени
А.Н.Несмеянова РАН

доктор химических наук, профессор
Шибряева Людмила Сергеевна
ведущий научный сотрудник Института
биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

Ведущая организация ОАО «Межотраслевой институт переработки
пластмасс - Научно-производственное объединение
«Пластик»

Защита диссертации состоится 18 декабря 2013 г. в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 в Российском химико-технологическом университете имени Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Д 212.204.01



Биличенко Ю.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Около 99% всех пластмасс производится из невозобновляемых источников сырья: природный газ, сырая нефть, уголь. В настоящее время в мире остро стоит вопрос уменьшения потребления нефтегазовых ресурсов. Совокупность различных факторов: увеличение цен на нефть, повышение интереса в мире к возобновляемым ресурсам, рост обеспокоенности в связи с выбросами парниковых газов, особое внимание к утилизации отходов и охране окружающей среды - определяют интерес к биополимерам и эффективным способам их производства, переработки и применения.

Полимолочная кислота (ПМК) является в настоящее время одним из наиболее перспективных биоразлагаемых полимеров. Это обусловлено тем, что производство ПМК возможно как синтетическим способом, так и ферментативным брожением сырья биологического происхождения (кукурузы, суслу зерна, и т.д.). Полимолочная кислота биоразлагается в условиях компостирования, а также усваивается микроорганизмами морской воды, поэтому создание композиций на её основе и дальнейшая их переработка в изделия позволит сократить потребление невозобновляемых природных ресурсов, а также значительно улучшить экологическую обстановку в мире.

Важным достоинством ПМК является и то, что это прозрачный, бесцветный термопластичный полимер, который может быть переработан всеми способами, как и известные термопласты. Из него можно производить одноразовую посуду, получать пленки, волокно, упаковку для пищевых продуктов, имплантаты для медицины.

Несмотря на широкий спектр возможностей применения полимолочной кислоты, её использование ограничивают сравнительно высокая цена и низкие технологические и физико-механические свойства: ударная вязкость, относительное удлинение и др.

Цель работы. Разработка эффективных методов регулирования свойств полимолочной кислоты и создание на её основе материалов целевого назначения с высоким комплексом технологических и эксплуатационных характеристик.

Основные направления работы

1. Разработка методов регулирования технологических и физико-механических свойств полимолочной кислоты.
2. Разработка полимерных композиционных материалов целевого назначения на основе полимолочной кислоты.

3. Комплексное изучение влияния факторов окружающей среды на свойства полимерных композитов на основе полимолочной кислоты.

Научная новизна. Разработан метод повышения устойчивости полимолочной кислоты к действию деструктирующих факторов в процессе переработки, основанный на увеличении структурной подвижности полимера и блокировании активных концевых групп макромолекул ПМК и продуктов их распада, за счёт введения в полимерную матрицу реакционноспособных олигомерных соединений: низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена и лапрола 3603-2-12 – которые позволяют максимально уменьшить воздействие деструктивных факторов на полимер в процессе переработки и сохранить тем самым его молекулярную массу.

Показаны закономерности регулирования структуры и свойств полимолочной кислоты наноразмерными наполнителями. Созданы на основе ПМК материалы с улучшенным комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик за счёт формирования в процессе переработки энергетически устойчивых лабильных структур с низким уровнем внутренних напряжений.

Разработан метод регулирования межфазного взаимодействия в полимерных композитах на основе полимолочной кислоты и полиэтилена высокой плотности, основанный на создании межфазных структур, способствующих совместимости ПЭ и ПМК, за счёт использования компатибилизирующего эффекта при введении дивинилстирольного термоэластопласта, который позволил получить биодеструктируемые полимерные композиты с высоким комплексом технологических и эксплуатационных характеристик.

Изучены процессы биоразложения ПМК и композитов на её основе в условиях действия факторов окружающей среды (УФ излучение, влага, микроорганизмы почвы). Показано, что композитные материалы на основе ПМК и ПЭ, разработанные с использованием методов межфазного регулирования и структурной модификации, быстро стареют под действием природных факторов окружающей среды и при длительных экспозициях могут окончательно разрушаться, теряя целостность.

Практическая значимость. Предложены новые высокоэффективные, комплексные модификаторы технологических свойств для полимолочной кислоты: лапрол-3603 и ПБН-М – которые позволяют уменьшить воздействие на полимер деструктивных факторов и максимально сохранить молекулярную массу и свойства

полимера при переработке.

Разработаны метод и технология комплексного регулирования свойств полимолочной кислоты при переработке добавками дивинилстирольного термоэластопласта и наноразмерных модификаторов.

Созданы экономически доступные биоразлагаемые композитные материалы целевого назначения на основе ПМК и полиэтилена с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Это значительно расширит области применения ПМК и уменьшит последствия экологической проблемы утилизации упаковочных полимерных материалов.

Разработана высокоэффективная энергосберегающая технология переработки ПМК и композитных материалов на её основе при пониженных температурах, которая позволяет уменьшить затраты энергии и создать максимально щадящий режим в условиях действия температурно-деформационных факторов в процессе переработки полимера на современном оборудовании.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на VII и VIII Международных конгрессах молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ-2011» и «МКХТ-2012» (Москва, 2011, 2012), конкурсе Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе У.М.Н.И.К. «Современные материалы и технологии их создания» (Москва, 2012).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристики объектов и методов исследования, экспериментальной части, состоящей из четырех глав, общих выводов, списка использованной литературы из 107 наименований. Работа изложена на 137 страницах, содержит 54 рисунка и 28 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе представлен обзор научных работ и патентов, посвящённых биоразлагаемым полимерам и композитам, а также полимолочной кислоте как наиболее перспективному представителю биополимеров. Обоснована постановка задачи исследования.

Во второй главе представлена характеристика объектов и методов исследований.

В качестве основного объекта исследования была использована полимолочная

кислота (ПМК) марки 4032D производства компании NatureWorks (США) с $M_w = 1.7 \cdot 10^5$, $M_w/M_n=1.74$. При разработке полимерных композитов использован полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) «Ставролен» (марка 20108-001). В качестве структурных модификаторов ПМК и смесей на её основе использованы низкомолекулярный малеинизированный полибутадиен (ПБН-М 15), лапрол 3603-2-12 – продукт алкогольной полимеризации окиси пропилена и окиси этилена с глицерином, дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ-25), природный монтмориллонит марки Cloisite® Ca⁺⁺, модифицированный монтмориллонит марки Cloisite® 30B, углеродная детонационная шихта, алюмосиликатные нанотрубки марки ANT –PD и органомодифицированные алюмосиликатные нанотрубки марки ANT M-«Polymerization».

Композиции смешивали в расплаве на одношнековом и двухшнековом экструдерах. Образцы изготавливали методами литья под давлением, экструзией через плоскощелевую головку и прессованием.

Физико-механические характеристики определяли по стандартным методикам.

Структурные и физико-химические превращения ПМК и композитов на её основе изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на микрокалориметре NETZSCH DSC 204 F1 (Германия), ИК спектроскопии на Фурье-спектрометре фирмы Nicolet IR-380 (США), термомеханического анализа (ТМА), динамического механического анализа (ДМА). Структурную однородность композитов изучали методом микротвердости образцов (ГОСТ 9450-76).

Технологические свойства (ПТР) и термостабильность полимеров определяли с помощью прибора ИИРТ-М (ГОСТ 11645-73).

Оценку изменения молекулярной массы полимера при переработке проводили с помощью вискозиметрического метода с использованием в качестве растворителей диоксана и хлороформа (ХЧ).

Морфологию поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью сканирующего зондового микроскопа MultiMode V (США).

Влияние факторов окружающей среды оценивали по изменению физико-механических свойств пленок после выдержки в УФ-камере ORMALAB, климатической камере (ISO 11341) SUNTEST XXL и воде. Для изучения скорости биоразложения и воздействия микроорганизмов на свойства композитов пленки помещали в почву.

Глава 3. Экспериментальные данные и обсуждение результатов

3.1. Деструкция и стабилизация полимолочной кислоты при переработке

Переработка полимолочной кислоты (ПМК) методами экструзии и литья под давлением сопровождается снижением вязкости полимера (увеличивается ПТР) и ухудшением его деформационно-прочностных свойств (табл.1). Такой результат можно объяснить влиянием деструктивных процессов, которые протекают в расплаве под действием термомеханических факторов и приводят к разрыву полимерных цепей и уменьшению молекулярной массы полимера. Об этом свидетельствует значительное снижение характеристической вязкости растворов полимера в диоксане после переработки (табл.1).

Таблица 1

Изменение свойств полимолочной кислоты при переработке

Свойство	Исходный полимер	Кратность переработки		
		1	2	3
ПТР, г/10мин (190 °С, 2.16 кг)	2,4	3,2	3,7	3,8
Ударная вязкость, кДж/м ²	11,4	9,9	9,6	8,2
Относительное удлинение при растяжении, %	18,2	18,0	17,5	17,0
$\eta_{\text{характ.}}$, Г. р-ра/г. раств. в-ва (при 25 °С в диоксане)	470	350	310	260

Исследования ПМК методом ИК-спектроскопии показывают, что при переработке ПМК новые химические соединения не образуются: на спектрах не отмечено появление новых полос поглощения, свидетельствующих об образовании новых химических продуктов. Поэтому, с большой долей вероятности, можно предположить, что изменение свойств ПМК при переработке связано с уменьшением молекулярной массы полимера в результате разрыва основных цепей макромолекул.

Для регулирования технологических свойств ПМК был использован комплексный метод структурно-химической модификации полимера добавками олигомерных продуктов с реакционно-способными группами, которые, увеличивают структурную подвижность полимера и блокируют активные концевые группы макромолекул ПМК и продукты их распада под действием температуры, кислорода и сдвиговых деформаций в расплаве, уменьшая тем самым влияние деструктирующих факторов на переработку полимера. В качестве модификаторов были использованы: 1) низкомолекулярный

полибутадиен с реакционно-способными группами (ПБН-М); 2) лапрол, представляющий собой продукт алкоголятной полимеризации окиси пропилена и окиси этилена с глицерином.

Оценка эффективности влияния модифицирующих добавок на свойства ПМК реологическими методами (рис.1, рис.2) показала, что модификация позволяет значительно уменьшить влияние деструктивных факторов переработки на молекулярную массу полимера и его свойства. В результате этого реализуется возможность сохранения молекулярно-массовых характеристик полимера при переработке.

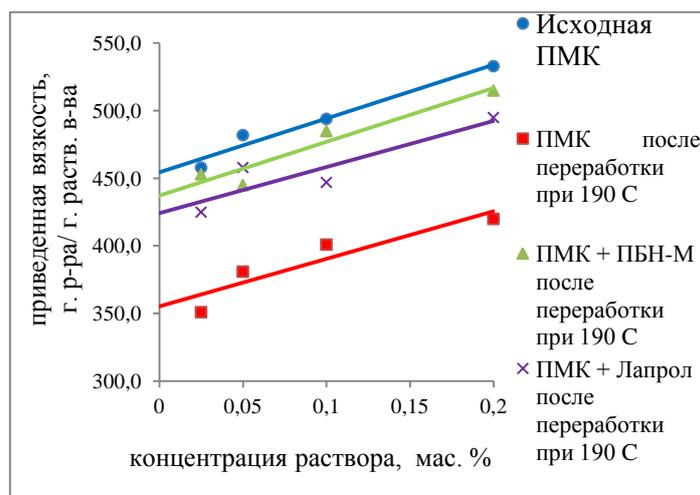
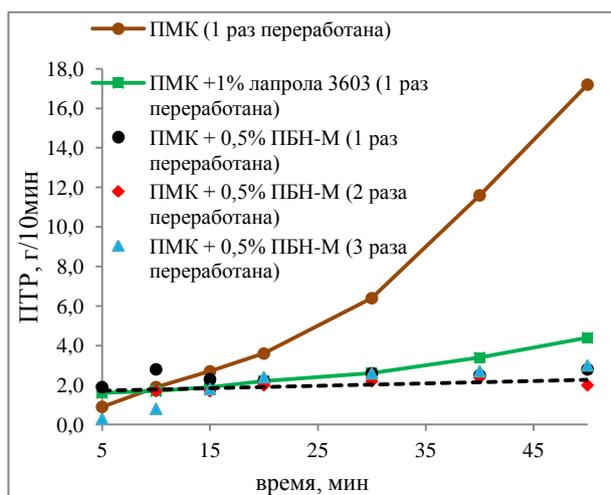


Рис. 1. Зависимость ПТР от времени термостатирования полимера (190°C)

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости растворов ПМК в диоксане (25°C)

Оптимальное содержание модификаторов составляет: для ПБН-М-0,5 мас.%, для лапрола - 1 мас.%. Увеличение содержания модификаторов выше 1 мас.% ведёт к некоторому ухудшению физико-механических свойств полимера, что связано, по-видимому, с их ограниченной совместимостью с полимолочной кислотой.

Исследование структуры модифицированной ПМК выполнено с использованием методов термомеханического и динамического механического анализа. Оценка экспериментальных результатов показывает, что введение в ПМК лапрола и ПБН-М приводит к заметному увеличению подвижности структурных элементов полимера.

3.2. Разработка материалов на основе полимолочной кислоты с улучшенными физико-механическими свойствами

Несмотря на широкий спектр возможностей применения ПМК, её использование для производства упаковки ограничивают сравнительно низкие физико-механические свойства: относительное удлинение, ударная вязкость и др..

Для улучшения деформационно-прочностных характеристик ПМК был выбран

метод модификации полимера наноразмерными наполнителями различной природы, в качестве которых были использованы слоистые и трубчатые алюмосиликаты, а также детонационная углеродная шихта. В исследованиях были использованы наномодификаторы как без предварительной обработки, так и поверхностно модифицированные для лучшего совмещения с полимерной матрицей.

Для введения наноразмерных модификаторов в ПМК была разработана специальная технология, основанная на озвучивании низкочастотными ультразвуковыми (УЗ) колебаниями предварительно приготовленной суспензии наноразмерного модификатора в лапроле. Подготовленная таким образом суспензия смешивалась с ПМК в расплаве с последующей грануляцией на двухшнековом экструдере. Наноразмерные модификаторы вводились в полимерную матрицу в количестве до 1 мас. %.

На микрофотографиях шлифа композита на основе ПМК, модифицированного детонационной углеродной шихтой (рис.3), видно, что наполнитель, подготовленный с использованием разработанной технологии, распределяется в матрице полимера достаточно равномерно с образованием частиц размерами от 15 нм до 100 нм.

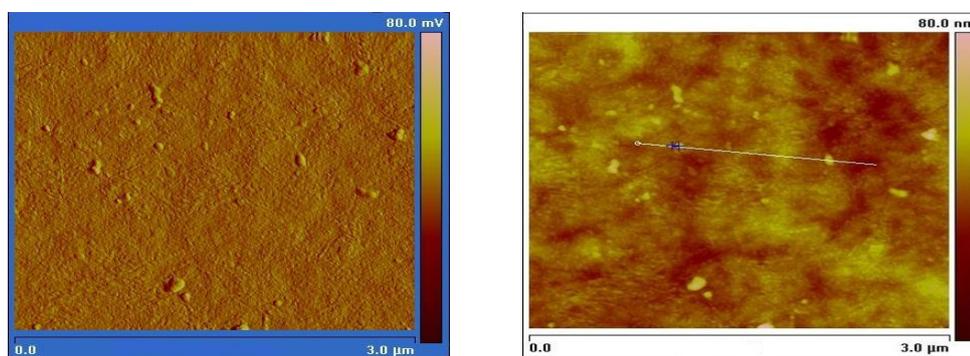


Рис. 3. Микрофотографии шлифа композита на основе ПМК, модифицированного 1 мас.% детонационной углеродной шихтой

Результаты исследования микротвердости модифицированных материалов подтверждают сделанные ранее выводы о распределении частиц в полимере. Наибольшая микротвердость по глубине наблюдается у композитов, полученных с использованием озвученной УЗ детонационной углеродной шихты, что свидетельствует о получении более плотной и однородной структуры.

Важным положительным эффектом использования наноразмерных модификаторов является улучшение технологических свойств и снижение технологической усадки ПМК (табл. 2). Так, например, при использовании алюмосиликатов различной природы

удается снизить технологическую усадку материала в 2 раза с 0,4% до 0,2 %.

Исследование структуры наномодифицированных композитов методом дифференциально-сканирующей калориметрии показывает, что модификация наноразмерными наполнителями приводит к смещению температуры стеклования ПМК в область более высоких температур и увеличению содержания её кристаллической фазы, что можно объяснить высокоразвитой активной поверхностью и высоким уровнем диспергирования наполнителя в полимерной матрице.

Таблица 2

Влияние формы частиц, способа введения и поверхностной обработки наноразмерных модификаторов (1 мас.%) на свойства ПМК (после УЗ-обработки – в числителе; без УЗ-обработки - в знаменателе. Остальные значения приведены с УЗ-обработкой)

Вид модификатора ПМК	Наличие поверхн. обработки	Свойства ПМК			
		Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при растяж. МПа	Относ. удлинение, %	Усадка, %
Природный монтмориллонит + лапрол	–	9	89,9	22	0,2
модифицированный монтмориллонит + лапрол	+	$\frac{12}{9}$	$\frac{94,3}{90,0}$	$\frac{33}{22}$	0,2
Алюмосиликатные трубки + лапрол	–	16	92,5	25	0,2
Алюмосиликатные трубки + лапрол	+	17	93,3	27	0,2
Углеродная шихта детонационная + лапрол	–	$\frac{19}{12}$	$\frac{93,0}{88,7}$	$\frac{31}{21}$	0,3
ПМК + лапрол		9	90	20	0,4

Таким образом, показана возможность существенного повышения деформационно-прочностных и технологических свойств ПМК за счёт комплексной модификации полимерной матрицы наноразмерными наполнителями, и разработана поэтапная технология введения наноразмерных наполнителей в полимолочную кислоту с использованием низкочастотного ультразвукового воздействия.

3.3. Разработка материалов на основе полимолочной кислоты и полиэтилена

ПМК – перспективный биоразлагаемый полимер, но сравнительно высокая цена ПМК делает её использование в производстве упаковочных изделий в настоящее время экономически невыгодным. Поэтому в работе были проведены исследования, направленные на разработку биоразлагаемого полимерного композита с высоким

комплексом эксплуатационных свойств на основе смеси ПМК и полиэтилена (ПЭ), который может сейчас широко использоваться в производстве упаковки.

Были изучены свойства смесей ПМК и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) в интервале концентраций полиэтилена от 10 до 50 мас.%. Комплексную оценку полимерных композитов проводили на основании анализа физико-механических характеристик, в качестве которых были выбраны: прочность и относительное удлинение при растяжении, прочность при изгибе, ударная вязкость. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость физико-механических свойств материалов на основе ПМК и ПЭВП от состава

Свойство	Содержание ПЭВП, мас.%					
	0	10	20	30	50	100
Прочность на изгиб, МПа	102,5	84,4	68,2	62,4	40,3	-
Ударная вязкость, кДж/м ²	12,9	11,9	10,7	10,2	5,1	-
Удлинение при растяжении, %	34	30	26	24	21	228
Прочность при растяжении, МПа	94,4	81,2	69,5	67,8	52,5	31,3

Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что при увеличении содержания полиэтилена в исследуемом диапазоне концентраций физико-механические характеристики материала снижаются. Значительно уменьшаются такие важнейшие показатели, которые определяют качество полимерного материала, как прочность и относительное удлинение при растяжении и ударная вязкость.

Ухудшение деформационно-прочностных характеристик композитов свидетельствует о плохой совместимости полимолочной кислоты с полиэтиленом. Это связано в первую очередь с разным химическим строением и температурой плавления полимеров, а также различием в реологических характеристиках их расплавов.

Исследование структуры материалов было выполнено методами термомеханического анализа (ТМА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Анализ полученных результатов показывает, что ПМК не совмещается с ПЭВП

Метод ДСК (табл.4) показывает, что с увеличением содержания ПЭ в составе композита наблюдается уменьшение степени кристалличности ПМК. Также снижается температурное значение пика плавления полимолочной кислоты, которое свидетельствует об образовании в системе более дефектных кристаллов меньшего

размера, что обусловлено снижением сегментальной подвижности макромолекул ПМК и затруднением процесса кристаллизации.

Таблица 4

Структурные свойства ПМК в полимерных смесях с ПЭВП

Структурный показатель	Содержание ПЭВП, мас.%			
	0	30	50	90
Степень кристалличности, %	40,8	39,9	39,3	33,5
Пик плавления, °С	172,6	172	171,4	169,8

Для улучшения деформационно-прочностных характеристик смеси ПМК-ПЭВП в качестве структурного модификатора был использован дивинилстирольный термоэластопласт (ДСТ).

Оценка эффективности влияния модификатора на свойства исследуемых смесей проводилась комплексно – по влиянию на деформационно-прочностные и технологические свойства полимерных композитов, а также по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии.

Сравнительный анализ результатов исследований модифицированных композитов показывает, что использование ДСТ в качестве модификатора позволяет увеличить значения ударной вязкости и относительного удлинения при растяжении (рис. 4) в 2 раза. При этом прочность материала при изгибе и растяжении существенно не меняется.

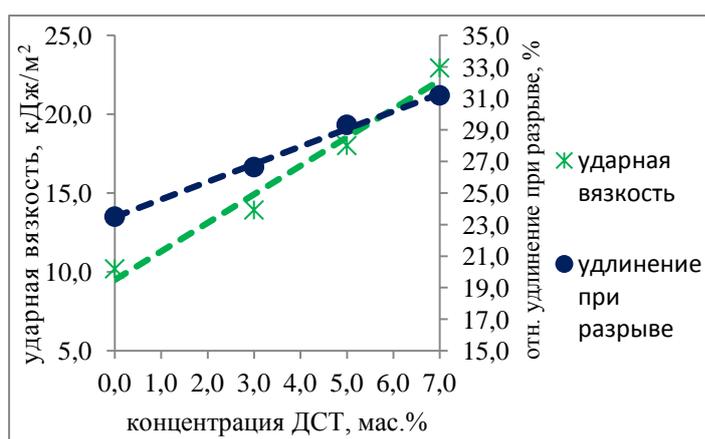


Рис. 4. Зависимости относительного удлинения при растяжении и ударной вязкости материалов от содержания ДСТ в смеси ПМК 70 мас.% : ПЭВП 30 мас.%

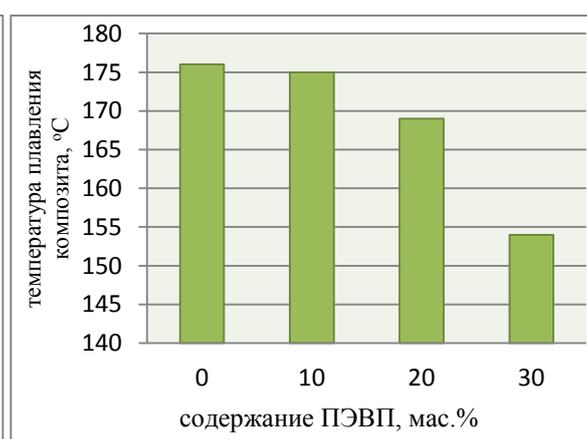


Рис. 5. Изменение температур плавления композитов от содержания ПЭВП

Такое значительное увеличение ударной вязкости и относительного удлинения материалов обусловлено, по-видимому, тем, что ДСТ имеет в своем составе эластичные блоки, которые рассеивают энергию удара и уменьшают внутренние напряжения на

границе раздела фаз ПМК-ПЭВП, а также аморфизацией композита за счёт создания стерических затруднений для кристаллизации ПМК.

Также представляет практический интерес снижение температуры плавления полимерного композита (рис. 5) с увеличением содержания полиэтилена в смеси. Присутствие фазы с более низкой температурой плавления приводит к увеличению необратимой подвижности в полимере при более низких температурах. Эти эффекты позволяют снизить температуру переработки смеси и уменьшить нагрузки на оборудование.

На основании комплексного анализа результатов исследований в качестве материала для изготовления упаковки может быть рекомендован полимерный композит следующего состава: 70 мас.% ПМК : 30 мас.% ПЭВП + 5 мас.% ДСТ.

Учитывая многокомпонентный состав исследуемой системы и значительные отличия реологических характеристик основных компонентов ПМК и ПЭ, в данной работе была решена задача оптимизации технологии смешения компонентов в расплаве в целях максимально возможной гомогенизации структуры получаемого материала и повышения деформационно-прочностных свойств композитов.

Изучение технологических свойств разработанных композитов показало, что они могут быть успешно переработаны методом экструзии с использованием современного высокотехнологичного оборудования.

3.4 Изучение влияния факторов окружающей среды на свойства полимерных композитов на основе полимолочной кислоты

Исследования физико-механических свойств и структуры полимерных композитов на основе ПМК и ПЭ показало, что такие материалы представляют собой двухфазные системы с дискретной структурой, морфология которых определяется взаимным содержанием компонентов.

В полимерной смеси полиэтилен при концентрации от 30 мас.% и ниже распределяется в матрице ПМК в виде отдельных окклюзий. Пленка, полученная из композита с таким содержанием ПЭ, после растворения ПМК полностью теряет свою структуру и разрушается. Увеличение содержания ПЭВП приводит к тому, что фаза полиэтилена в композите становится непрерывной. При этом образуются структуры типа «взаимопроникающих» сеток, которые обеспечивают целостность плёнок даже после растворения одной из фаз, что делает невозможным их распад в естественных

условиях даже после полного разложения полимолочной кислоты.

Целью настоящей работы является создание биоразлагаемых полимерных композитов, поэтому были проведены комплексные исследования особенностей поведения пленок из разработанных материалов в условиях действия различных климатических факторов: ультрафиолетовое излучение, влаги и биологической среды.

При старении в природных условиях окружающей среды полимерные материалы подвергаются воздействию ультрафиолетового излучения солнца, атмосферной влаги, температурных перепадов и микроорганизмов.

Моделирование процесса старения полимера под действием ультрафиолета проводили на лабораторной установке с кварцевыми генераторами УФ излучения. Влияние ультрафиолета на полимерные пленки изучали по изменению деформационно–прочностных характеристик, молекулярной массы ПМК, а также по результатам исследований ДСК.

Под действием УФ излучения происходит разрушение макромолекул ПМК. Это приводит к резкому снижению прочности и охрупчиванию полимерных композитов. С увеличением содержания ПМК в составе композиции этот процесс усиливается.

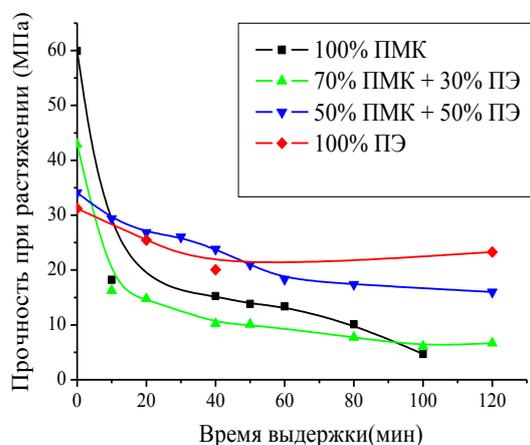


Рис. 6. Зависимость прочности при растяжении пленок от времени воздействия УФ излучения

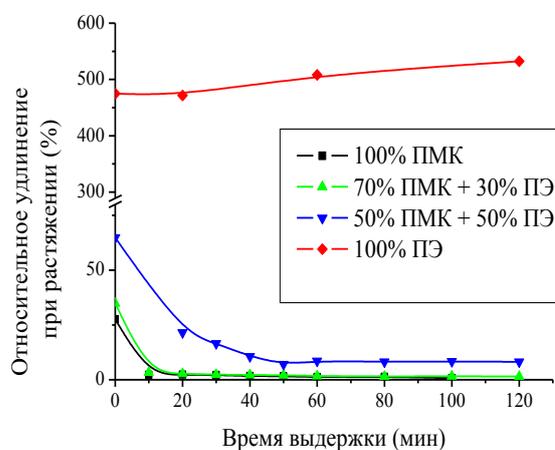


Рис. 7. Зависимость относительного удлинения при растяжении пленок от времени воздействия УФ излучения

Для композиций, содержащих 70 мас.% ПМК, уже после 1 часа облучения УФ прочность уменьшается более чем на порядок, а относительное удлинение падает практически до нуля (рис. 6 и рис. 7). С помощью метода вискозиметрии было показано, что эти изменения вызваны резким снижением молекулярной массы полимолочной кислоты в результате реакции разрыва цепи. После действия УФ излучения в течение 10

минут молекулярная масса ПМК уменьшается практически на 40%, а после 60 минут – до 25% от исходного значения.

Модификация полимерных смесей ДСТ существенного влияния на стойкость плёнок к УФ старению не оказывает (рис. 8).

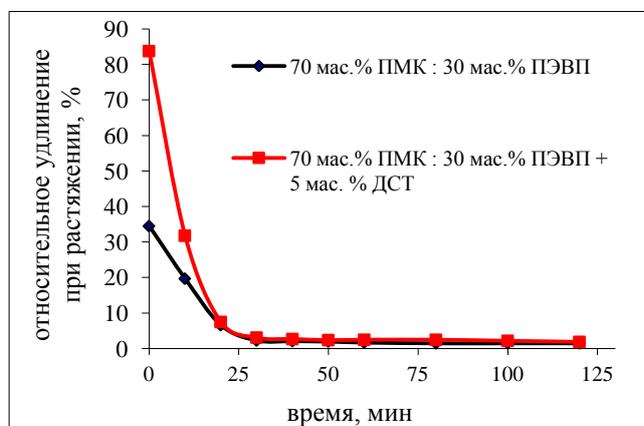


Рис. 8. Зависимость относительного удлинения пленок при растяжении от времени воздействия УФ излучения.

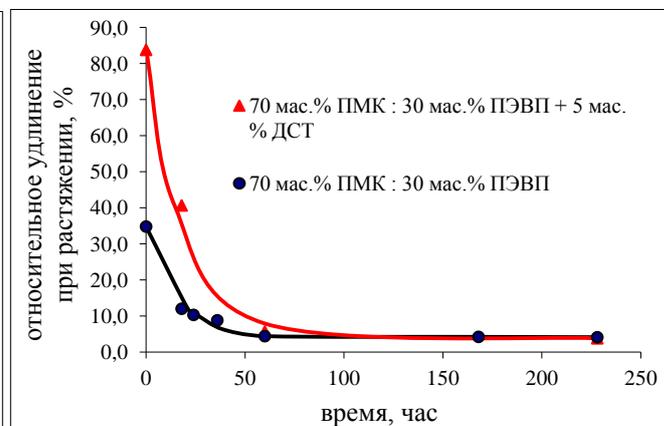


Рис. 9. Зависимость относительного удлинения пленок при растяжении от времени выдержки в климатической камере.

Влияние влаги и процессов деструкции, которые могут происходить в полимерных композитах в воде под действием микроорганизмов и растворенных в ней веществ, изучали путем погружения образцов в дистиллированную воду и воду из реки Москвы.

Исследования показали, что характер изменения деформационно–прочностных свойств композиций практически не зависит от чистоты водной среды. Наблюдаются одинаковые зависимости изменения прочности и относительного удлинения при растяжении во времени как после погружения в дистиллированную воду, так и в воду из реки Москвы:

- Прочность при растяжении плёнок всех составов в течение исследуемого периода времени (60 суток) изменяется незначительно.

- Относительное удлинение при растяжении для плёнок с содержанием ПМК от 100 до 70 мас.% снижается, что, по-видимому, связано с протеканием процессов гидролитического разложения в матрице полимера. Исследования композитов методом ДСК показали, что с ростом концентрации ПМК увеличивается содержание её кристаллической фазы в материале после выдержки в воде.

- Плётки из полимерного композита ПМК-ПЭВП, модифицированного дивинилстирольным термоэластопластом, характеризуются значительно более высокой скоростью гидролитической деструкции. Это связано, по-видимому, с формированием

относительно более «рыхлой» структуры за счет объемных заместителей ДСТ, что облегчает проникновение воды внутрь композита, интенсифицируя процессы гидролитического разложения ПМК.

Эти выводы хорошо согласуются со значением водопоглощения, которое для плёнок из модифицированных ДСТ композитов увеличивается в 3 раза (с 0,5% до 1,5%).

Результаты старения пленок из полимерных композитов в климатической камере в условиях комплексного действия всех факторов (УФ, влага, температура) позволяют получить целостное представление о характере изменения свойств исследуемых материалов при их старении в окружающей среде.

Сравнительный анализ результатов исследований пленок в климатической камере показывает (рис. 9), что образцы, полученные из материалов с высоким содержанием ПМК (от 70 мас.%), подвержены быстрому охрупчиванию: их относительное удлинение уже после двух суток старения в климатической камере падает практически до нуля. Это обусловлено падением молекулярно–массовых характеристик ПМК в результате деструкции полимера под действием агрессивных факторов. Пленки и изделия, полученные из полимерных композитов такого состава, будут достаточно быстро разрушаться в природных условиях при воздействии незначительных механических нагрузках.

Плётки, модифицированные ДСТ, характеризуются значительно более высокой скоростью падения относительного удлинения в климатической камере (рис. 9).

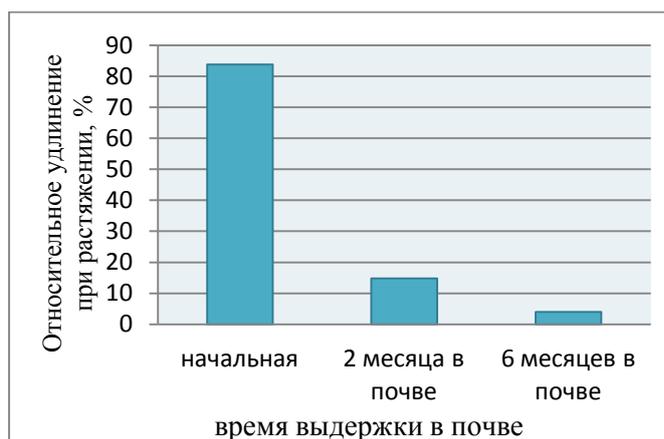


Рис. 10. Изменение относительного удлинения при растяжении композиции 70 мас.:%:30 мас.:% ПЭВП + 5мас.:% ДСТ от времени выдержки в почве



Рис. 11. Изменение степени кристалличности ПМК в композиции 70 мас.:%:30 мас.:% ПЭВП + 5мас.:% ДСТ от времени выдержки в почве

В работе было также изучено влияние на свойства пленок исследуемых композитов биологической среды почвы. Комплексная оценка процессов старения плёнок в почве

проводилась по результатам деформационно-прочностных испытаний и анализа структурных изменений в полимерах методом ДСК.

Полученные результаты показали, что при экспозиции плёнок в почве в течение 6 месяцев постепенно увеличивалось содержание кристаллической фазы в ПМК (рис. 11) и уменьшилось относительное удлинение композитов (рис. 10). Это является следствием изменений, проходящих в аморфной фазе полимолочной кислоты, в результате гидролитического разложения под действием влаги и кислотно-щелочного баланса почвы.

Выводы.

1. Разработан метод стабилизации молекулярной массы полимолочной кислоты в процессе переработки, основанный на увеличении структурной подвижности полимера и блокировании активных концевых групп макромолекул ПМК и продуктов их распада под действием температуры, кислорода и сдвиговых деформаций в расплаве за счёт введения в полимерную матрицу добавок реакционно-способных олигомерных соединений: низкомолекулярного малеинизированного полибутадиена и лапрола – которые позволяют максимально уменьшить воздействие деструктивных факторов на полимер при переработке.

2. Показана возможность высокоэффективного регулирования структуры и свойств ПМК наноразмерными наполнителями. Разработаны метод и технология комплексного регулирования физико-механических и технологических свойств ПМК при переработке наноразмерными наполнителями, основанные на использовании низкочастотных ультразвуковых колебаний, которые позволили увеличить ударную вязкость и относительное удлинение ПМК ~ в 2 и 1,5 раза соответственно.

3. Показана возможность регулирования межфазного взаимодействия в полимерных смесях на основе полимолочной кислоты и полиэтилена высокой плотности добавлением дивинилстирольного термоэластопласта, который позволил создать на основе несовместимых полимеров новые композиты, оптимизированные по составу, с высоким комплексом технологических и эксплуатационных характеристик.

4. Разработана эффективная энергосберегающая технология переработки материалов на основе полимолочной кислоты и полиэтилена при пониженных температурах (на 10-15 градусов), которая позволяет уменьшить затраты энергии на переработку полимера и создать максимально благоприятный режим в условиях

действия температурно-деформационных факторов в процессе переработки на современном оборудовании.

5. На основании проведенных исследований созданы экономически доступные биоразлагаемые композитные материалы целевого назначения на основе смесей ПМК и полиэтилена с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами, которые могут быть рекомендованы для производства одноразовой полимерной тары и упаковки. Это позволит значительно расширить области применения ПМК и уменьшить последствия экологической проблемы утилизации упаковочных полимерных материалов.

Список опубликованных работ по теме диссертации.

1. Мишкин С.И., Тихонов Н.Н., Кирин Б.С., Осипчик В.С. Разработка материалов на основе полимолочной кислоты с улучшенными технологическими свойствами // Пластические массы.- 2013.- № 9.- С.61-64.
2. Мишкин С.И., Тихонов Н.Н., Осипчик В.С., Кирин Б.С. Модификация полимолочной кислоты наноразмерными структурами // Пластические массы.- 2013.- № 11.- С.52-54.
3. Мишкин С.И., Тихонов Н.Н. Полимерные композиты на основе акрилонитрилбутудиенстирола и полимолочной кислоты // Успехи в химии и химической технологии.- 2011.- XXV (№ 3).- С. 19-24
4. Мишкин С.И., Тихонов Н.Н., Запорников В.А. Материалы на основе полимолочной кислоты с улучшенными физико-механическими свойствами // Успехи в химии и химической технологии.- 2012.- XXVI (№ 4) .С.42-46
5. Мишкин С.И., Тихонов Н.Н., Запорников В.А., Крамарев Д.В. Изучение процессов деструкции и регулирование технологических свойств полимолочной кислоты // Успехи в химии и химической технологии.- 2012.- XXVI (№ 4).С.47-52
6. Крамарев Д.В., Мишкин С.И., Тихонов Н.Н. Композиционные материалы на основе полимолочной кислоты и полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии.- 2012.- XXVI (№ 4).С.15-19
7. Мишкин С.И., Тихонов Н.Н. Армированные натуральными волокнами композиционные материалы на основе полимолочной кислоты // Успехи в химии и химической технологии.- 2013.- XXVII (№ 3). С.92-96

Заказ №

Объем п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева