

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНСУКЦИНАТА

А. Г. Потапов

Приготовлены композиты биоразлагаемого полиэтиленсукцината с рядом наполнителей – техническим углеродом, мелом и кукурузным крахмалом, с содержанием наполнителей от 5 до 40 % (до 33 % в случае технического углерода). Изучено влияние наполнителей на механические свойства и скорость разложения композитов в почве. Полиэтиленсукцинат характеризуется модулем упругости 650 МПа, относительным удлинением при разрыве 200 % и разрывной прочностью 18 МПа. В присутствии наполнителей модуль упругости увеличивается до 2-3 раз, а относительное удлинение при разрыве – до 1,5-2 раз по сравнению с полиэтиленсукцинатом. Наибольшее влияние на модуль упругости оказывает технический углерод. При высоких содержаниях наполнителей (33–40 %) относительное удлинение при разрыве снижается до 3-4 % в случае технического углерода и мела, и до 70 % в случае крахмала. Крахмал оказывает пластифицирующий эффект на полиэтиленсукцинат и способствует деформационному упрочению полимера. В отсутствие специфических бактерий полиэтиленсукцинат без наполнителей медленно разлагается в почве и теряет в течение года около 6 % исходной массы. Скорость разложения композитов в почве существенно замедляется в присутствии технического углерода и многократно ускоряется в присутствии крахмала. Мел слабо влияет на скорость разложения композитов.

Ключевые слова: полиэтиленсукцинат, биоразлагаемый, алифатические полиэфиры, наполнители, композиты, технический углерод, крахмал, механические свойства, модуль упругости, скорость разложения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует общемировая тенденция замены традиционных полимерных материалов полимерными материалами, разлагающимися в природных условиях за короткое время. В наибольшей мере это касается полимерной упаковочной продукции, которая после использования товаров зачастую бесконтрольно попадает в окружающую среду и накапливается там из-за высокой устойчивости традиционных полимеров (ПЭ, ПП, ПЭТ), применяемых в этой продукции, к природным факторам. На замену этим материалам предлагается использовать целый ряд полимерных материалов, среди которых есть как действительно биоразлагаемые полимеры, так и псевдобиоразлагаемые полимеры на основе ПЭ, содержащего добавки переходных металлов, инициирующих разложение ПЭ под воздействием солнечного света. Биоразлагаемым полимерам, особенно полигидроксиалканатам и алифатическим полиэфирам, присущи все основные потребительские и механические свойства традиционных полимеров. Однако они всё ещё не имеют широкого применения из-за значительного проигрыша в це-

новой конкуренции с традиционными полимерами. Тем не менее рынок биоразлагаемых полимеров постоянно увеличивается, и исследование процессов получения и изучение влияния разных факторов на свойства таких полимеров являются весьма актуальными. При изготовлении изделий полимеры преимущественно используются не в чистом виде, а с добавлением различных наполнителей, модифицирующих их свойства. Большинство исследований свойств биоразлагаемых алифатических полиэфиров связано с влиянием наполнителей на промышленные марки полибутилесукцината [1, 2], влиянием небольших количеств наполнителей (до нескольких весовых процентов в составе полимерного материала) [3] или влиянием наноразмерных наполнителей [4–13]. При этом в полимерной упаковке доля наполнителя может достигать 30–40 %, и данные по влиянию таких количеств наполнителей для алифатических полиэфиров вообще и полиэтиленсукцината в частности практически отсутствуют. Использование больших количеств наполнителей в составе биоразлагаемых композитов интересно также и с ценовой точки зрения. Так как основной причиной, замедляющей смену традиционных полимеров на биоразла-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 4 2018

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНСУКЦИНАТА

гаемые полимеры, является высокая стоимость таких полимеров, то разбавление этих полимеров недорогими наполнителями, помимо модифицирования свойств, снижает стоимость конечных полимерных композитов. Поэтому в данной работе приводятся результаты по исследованию влияния больших количеств (до 40 %) таких распространённых наполнителей, как технический углерод, мел (карбонат кальция) и крахмал, на свойства биоразлагаемого алифатического полиэфира – полиэтиленсукцината.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Янтарная кислота, этиленгликоль и катализатор буюксид титана (IV) приобретались из коммерческих источников, имели чистоту 99 % или выше и использовались в том виде, в каком были приобретены.

Полиэтиленсукцинат (ПЭС) был получен поликонденсацией янтарной кислоты и этиленгликоля. Для этого в реактор в среде инертного газа (аргона) загружали эквимольные количества янтарной кислоты и этиленгликоля, буюксид титана (IV) при мольном отношении кислота/Ti = 800. Реакционную смесь нагревали до 170 °С и выдерживали 1,5 часа при этой температуре при перемешивании под аргоновой шапкой. Затем температуру реакционной смеси поднимали до 200 °С и удаляли образующуюся воду потоком азота в течение 16 часов. Полученный полимер использовали без очистки.

Молекулярный вес и молекулярно-массовое распределение полимера определяли методом ГПХ.

Полимерные композиты с наполнителями (технический углерод (ТУ), мел, крахмал кукурузный) получали методом расплавного смешения с использованием двушнекового смесителя НААКЕ MiniCTW.

Образцы для механических испытаний (толщиной около 0,5 мм) готовили методом горячего прессования. Форма лопаток – тип № 5 ГОСТ-11262-80. Испытания проводили на испытательной машине EZTest (SHIMADZU) при комнатной температуре и постоянной скорости перемещения траверсы 50 мм/мин. Модуль упругости рассчитывали по линейному региону кривой «напряжение – удлинение» в области относительных удлинений 0,5-1,5 %. Образцы для испытаний на биоразложение готовили методом горячего прессования. Образцы (линейные размеры 40*5*0,5 мм*мм*мм) весом около 0,125 г помещали в почву с начальным рН 7,0 и выдерживали при комнатной температуре и

влажностью почвы 50–60 % в течение определённого времени. Степень биоразложения определяли как потерю веса образцом, разделённую на исходный вес образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе были приготовлены композиты на основе ПЭС ($M_n = 5.9 \cdot 10^4$ Да, $M_w = 14.6 \cdot 10^4$ Да), содержащие 5, 10, 20 и 40 % наполнителей за исключением технического углерода, в случае которого максимальное содержание наполнителя составило 33 % (таблица 1). На рисунке 1 показано влияние использованных наполнителей на деформационно-прочностные кривые композитов ПЭС на примере композитов, содержащих 20 % наполнителя. Деформационно-прочностная кривая ПЭС имеет предел текучести и область вязко текучего состояния (рисунок 1). ПЭС имеет достаточное высокое относительное удлинение при разрыве, однако при растяжении полимера не происходит его деформационного упрочнения, и прочность полимера на разрыв оказывается значительно ниже предела текучести полимера. При введении наполнителей в полимер характер кривой меняется только в случае крахмала, в присутствии которого появляется деформационное упрочнение полимера. В результате деформационного упрочнения величина прочности на разрыв композита с крахмалом значительно превышает величину предела текучести, чего нет ни в случае чистого ПЭС, ни других наполнителей.

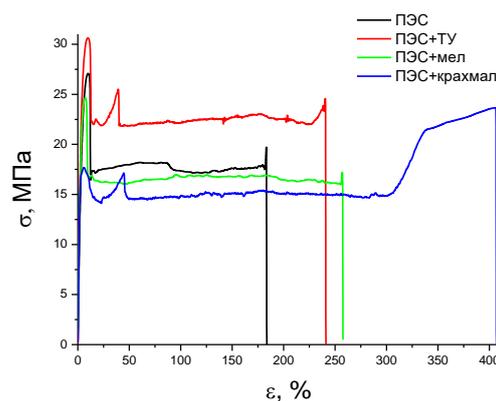


Рисунок 1 – Деформационно-прочностные кривые композитов ПЭС с 20 % наполнителя

Наполнители обычно оказывает большое влияние на свойства полимерных композитов. В случае ПЭС механические свойства полимера также значительно меняются при введении наполнителей. В таблице 1 пред-

ставлены данные о модуле упругости (E), относительном удлинении (δ), пределе текучести (σ_t) и прочности на разрыв (σ) исходного полимера ПЭС (образец 1) и композитов на основе ПЭС (образцы 2–13). Как показывают данные таблицы 1, модуль упругости композитов выше модуля упругости чистого ПЭС, и он увеличивается с увеличением содержания наполнителей. Наибольший эффект наблюдается в случае ТУ, при максимальном содержании которого модуль упругости увеличивается в три раза по сравнению с ПЭС. Мел и крахмал оказывают близкое по масштабу влияние на величину модуля упругости ПЭС. Относительное удлинение при разрыве увеличивается в присутствии всех наполнителей (при содержании наполнителя до 20 %). Это увеличение составляет 25–50 % в случае ТУ и мела и 100 % – в случае крахмала. При этом в случае ТУ и мела этот эффект связан, по-видимому, с некоторым уменьшением образования дефектов (каверн, трещин) в процессе растяжения образцов при

испытаниях. В свою очередь, крахмал, очевидно, оказывает пластифицирующий эффект на полимер. На это может указывать последовательное снижение предела текучести при увеличении содержания крахмала в композите. Превышение прочности на разрыв над пределом текучести тоже может говорить в пользу увеличения взаимной подвижности полимерных цепей в присутствии крахмала, приводящем к вытягиванию их в направлении действия растягивающей силы и, соответственно, к деформационному упрочнению полимера. В случае ТУ и мела предел текучести последовательно увеличивается с увеличением содержания наполнителя, при высоких содержаниях наполнителя относительное удлинение резко падает. При 40%-ном содержании крахмала относительное удлинение также падает, но всё ещё остаётся на порядок выше по сравнению с композитами, содержащими 33 % ТУ или 40 % мела.

Таблица 1 – Механические свойства исследованных образцов

Образец	Наполнитель		E, МПа	δ , %	σ_t , МПа	σ , МПа
	тип	%				
1	-	-	650	200	27	18
2	ТУ	5	740	250	28	20
3		10	850	250	30	21
4		20	1050	250	32	23
5		33	1800	3	33	33
6		мел	5	640	300	25
7	10		750	250	26	18
8	20		850	250	25	17
9	40		1250	4	24	24
10	крахмал	5	690	350	24	21
11		10	700	350	22	23
12		20	750	400	17	23
13		40	1150	70	16	11

Кроме влияния на механические свойства, используемые наполнители заметно влияют и на скорость разложения полимерных композитов в грунте. Скорость разложения чистого ПЭС в почве в отсутствие бактерий невысока и составляет около 6 % за 12 месяцев. Как показывают рисунки 2 и 3, влияние наполнителей на скорость разложения композитов в грунте зависит от вида наполнителя. Так, введение ТУ в состав композита значительно снижает скорость разложения композита, и при 33 % содержании ТУ в композите не наблюдается изменений в массе образцов композита, помещённых в почву. По-видимому, ТУ придаёт композитам гидро-

фобные свойства и тормозит разложение полиэфира (ПЭС) через его гидролиз (в отсутствие специфических бактерий) влагой почвы. Мел в качестве наполнителя не оказывает такого существенного влияния, как ТУ, на скорость разложения композитов. В противоположность ТУ и мелу, увеличение содержания крахмала в композите приводит к значительному увеличению скорости разложения композита (рисунок 3). При содержании крахмала 20 и 40 % композиты теряют большую часть своего веса за 12 месяцев. Таким образом, используя разные наполнители можно регулировать скорость разложения композитов на основе ПЭС и одновременно, как было

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНСУКЦИНАТА

показано выше, менять их механические свойства.

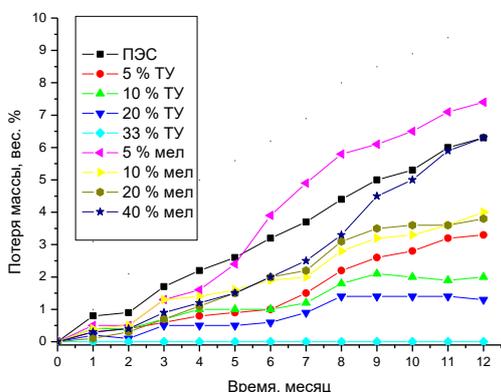


Рисунок 2 – Потеря массы образцами 1-9 (см. таблицу 1) при экспозиции в почве

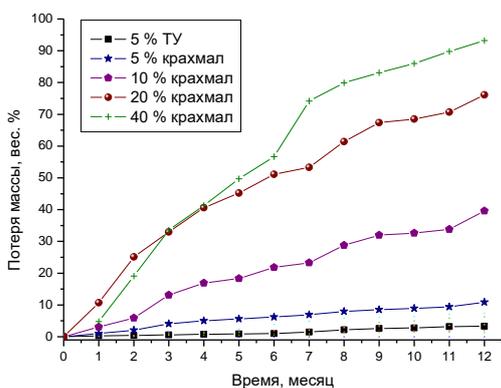


Рисунок 3 – Потеря массы образцами 1, 10-13 (см. таблицу 1) при экспозиции в почве

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект № АААА-А17-117041710082-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ratto J. A. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system [Text] / J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach and others // Polymer. – 1999. – Vol. 40. – P. 6777-6788.
- Calabia B. P. Biodegradable poly(butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent [Text] / B. P. Calabia, F. Ninomiya, H. Yagi and others // Polymers. – 2013. – Vol. 5. – P. 128-141.
- Potapov A. G. The Influence of Different Fillers on Mechanical and Physical Properties of High-Molecular-Weight Biodegradable Aliphatic Polyesters [Text] / A. G. Potapov, I. K. Shundrina // Polymer Science. Series A. – 2016. – Vol. 58(4). – P. 585-592.

- Vassiliou A. A. Effect of evolved interactions in poly(butylene succinate)/fumed silica biodegradable in situ prepared nanocomposites on molecular weight, material properties and biodegradability [Text] / A. A. Vassiliou, D. Bikiaris, K. Mabrouk and others // Journal of applied polymer science. – 2011. – Vol. 119. – P. 2010-2024.

- Ray S. S. Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites [Text] / S. S. Ray, K. Okamoto, M. Okamoto // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36(7). – P. 2355-2367.

- Someya Y. Thermal and mechanical properties of poly(butylene succinate) nanocomposites with various organo-modified montmorillonites [Text] / Y. Someya, T. Nakazato, N. Teramoto and others // Journal of applied polymer science. – 2004. – Vol. 91. – P. 1463-1475.

- Zhu S. Biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)/multiwalled carbon nanotube nanocomposites: preparation, morphology, and crystallization behavior [Text] / S. Zhu, Y. Zhao, Z. Qiu // Journal of applied polymer science. – 2012. – Vol. 124. – P. 4268-4273.

- Phua Y. J. Mechanical properties and structure development in poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under uniaxial cold rolling [Text] / Y.J Phua, W.S Chow, Z.A.M Ishak // eXPRESS Polymer Letters. – 2011. –Vol. 5(2). – P. 93-103.

- Zhou W. Enhanced mechanical and thermal properties of biodegradable poly(butylene succinate-co-adipate)/graphene oxide nanocomposites via in situ polymerization [Text] / W. Zhou, X. Wang, P. Wang and others // Journal of applied polymer science. – 2013. – Vol. 130. – P. 4075-4080.

- Zhao J. Graphene-reinforced biodegradable poly(ethylene succinate) nanocomposites prepared by in situ polymerization [Text] / J. Zhao, X. Wang, W. Zhou and others // Journal of applied polymer science. – 2013. – Vol. 130(5). – P. 3212-3220.

- Shih Y. F. Preparation and properties of biodegradable PBS/multi-walled carbon nanotube nanocomposites [Text] / Y. F. Shih, L. S. Chen, R. J. Jeng // Polymer. – 2008. –Vol. 49. – P. 4602-4611.

- Ray S. S. Structure and properties of nanocomposites based on poly(butylene succinate-co-adipate) and organically modified montmorillonite [Text] / S.S Ray, M. Bousmina, K. Okamoto // Macromolecular materials and engineering. – 2005. – Vol. 290. – P. 759-768.

- Chen G. X. Poly(butylene succinate)/twice functionalized organoclay nanocomposites: preparation, characterization, and properties [Text] / G. X. Chen, E. S. Kim, J. S. Yoon // Journal of applied polymer science. – 2005. – Vol. 98. – P. 1727-1732.

Потапов Александр Геннадьевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических процессов синтеза элементоорганических соединений, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (ИК СО РАН), potapov@catalysis.ru.