

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.66

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ ДОБАВКИ
ДЛЯ ОКСО-РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2019 г. Ю. К. Луканина^{1*}, Н. Н. Колесникова¹, А. А. Попов^{1,2}, А. В. Хватов¹

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

*E-mail: julialkn@gmail.com

Поступила в редакцию 30.05.2018;

после доработки 12.11.2018;

принята в печать 21.11.2018

Описаны полимерные добавки, ускоряющие термоокисление полиолефинов при умеренных температурах (оксо-разлагающие добавки) и повышающие способность полиолефинов к оксо-разложению. Оксо-разлагающая добавка включает в себя нанесенные на инертный носитель 2-этилгексаноаты металлов или их смеси.

Ключевые слова: полиэтилен, оксо-разлагающая добавка, металлы, прооксиданты.

DOI: 10.1134/S0207401X19040095

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с ростом производства и использования синтетических материалов в современных городах скопление мусора на гигантских свалках твердых бытовых отходов стало наиболее острой проблемой. Большая часть этих отходов — одноразовые полимерные изделия на основе полиолефинов, обладающие высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред [1].

Для придания материалам на основе крупнотоннажных полиолефинов (полиэтилена и полипропилена) способности к биоразложению наиболее «популярным» является введение в них природного наполнителя. Получаемый материал обладает способностью деструкции в условиях окружающей среды после истечения срока эксплуатации (на полигоне, свалке). Кроме того, введение натурального наполнителя снижает себестоимость материала в результате замены полимерной матрицы, получаемой из невозобновляемых сырьевых источников. Следует отметить, что в данном направлении создания биоразлагаемых полимерных материалов наиболее перспективно использование дешевых, не представляющих пищевой или кормовой ценности материалов, отходов производства. Так, для повышения скорости биоразложения в полиолефины вводят целлюлозу, крахмал, древесину, соевую муку и др. [2–8]. Согласно изобретению, описанному в патенте [9], биоразлагаемая термопластичная композиция в качестве полимерной основы содержит производственные, бытовые отходы полиэтилена, тех-

нологические добавки, а в качестве биоразлагающей добавки — отход пищевой промышленности — рисовую лузгу. Известна биоразлагаемая композиция, включающая содержащую полиэтилен полимерную основу, связующий агент — сополимер этилена и винилацетата и биоразлагаемую добавку — лигноцеллюлозный наполнитель, например костру льняную, лузгу подсолнечную, лигносульфонат натрия, а также растительные объекты, например листву или солому [10].

Одним из способов придания полимерным материалам на основе полиолефинов свойства биоразлагаемости является введение в полимерную матрицу оксо-разлагающих добавок, имеющих в своем составе инициаторы окисления [11, 12]. Благодаря их наличию в результате действия света или тепла происходит инициирование процесса окисления полимерной матрицы. Протекающие химические процессы способствуют деструкции макромолекул полимера, накоплению кислородсодержащих групп, снижению молекулярной массы и фрагментации всего материала. Широко известными добавками этой категории являются: добавка Reverte[™] фирмы “Wells Plastics Ltd.”, и добавка D₂W[®], которая производится компанией “Symphony Environmental Technologies plc.” и применяется во многих странах в производстве изделий из полиэтилена и полипропилена. Подобные добавки содержат соли переходных металлов (кобальта, железа, марганца, меди, цинка, церия, никеля), а также дополнительные компоненты, усиливающие биоразложение полимера на последующих этапах процесса разложения.

Таблица 1. Рецепттура суперконцентратов

| № смеси п/п | Содержание компонентов, мас.% | | | | | Общее содержание солей, мас.% |
|----------------|-------------------------------|---------------|------------------|---------------------|------------|-------------------------------------|
| | 2-ЭГ кобальта | 2-ЭГ цинка | 2-ЭГ циркония | карбонат кальция | полиэтилен | |
| 1 | 10 | — | — | 40 | 50 | 10 |
| 2 | — | 10 | — | 40 | 50 | 10 |
| 3 | — | — | 10 | 40 | 50 | 10 |
| 4 | 1.9 | 2.8 | — | 45.3 | 50 | 4.7 |
| 5 | 1.9 | — | 5.3 | 42.8 | 50 | 7.2 |
| 6 | — | 2.8 | 5.3 | 41.9 | 50 | 8.1 |
| 7 | 5 | 3.5 | 1.5 | 40 | 50 | 10 |
| 8 | 3.3 | 3.3 | 3.4 | 40 | 50 | 10 |
| 9 | 1.9 | 2.8 | 5.3 | 40 | 50 | 10 |

Примечание: 2-ЭГ – 2-этилгексаноат.

Широкое распространение в качестве прооксидантов (соединений, которые легко окисляются и образуют свободные радикалы) для полимеров получили стеараты металлов (кобальта, железа, церия, магния) [13, 14].

Задачами настоящего исследования являются получение и исследование оксо-разлагающей добавки, способной в малых концентрациях инициировать окислительные процессы (например, термоокисление) в полиолефиновых цепях. Прогнозируется, что процесс окисления приводит к охрупчиванию полимерных материалов на основе полиолефинов и, таким образом, увеличивается их способность к биоразложению в окружающей среде после окончания срока эксплуатации изделий.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение инициатора окисления

Инициатор окисления получали путем нанесения на инертный носитель (карбонат кальция) соли металлов переменной валентности (2-этилгексаноаты металлов). В качестве 2-этилгексаноатов металлов и их смесей использованы сиккативы фирмы ООО “ИНДЛАК”, представляющие собой растворы индивидуальных солей или их смесей в Нефрасе-С4-155/200. Нанокорбонат кальция (размер частиц – 70–90 нм), полученный путем измельчения на шаровой мельнице карбоната кальция марки Omyafilm 750-КА фирмы “Omya Madencilik A.S.”, тщательно смешивали с раствором соли или смеси солей в Нефрасе-С4-155/200 до получения гомогенной пастообразной массы. Полученную массу высушивали при температуре 90 °С в течение 24 ч до полного удаления растворителя и измельчали до получения однородного рассыпчатого порошка (80–100 нм).

Суперконцентрат получали путем смешения полиэтилена с инициатором окисления в лабораторном смесителе типа Брабендер для гомогенизации при температуре 140 °С (количество оборотов составляет 20–30 об/мин, общее время пребывания смеси в камере смесителя – 6 мин). Эту смесь охлаждали до комнатной температуры, измельчали до крошки. Полученная оксо-разлагающая термопластичная добавка может быть использована в качестве добавки к полимерным композициям на основе полиолефинов (полиэтилена) или их сополимеров. Составы суперконцентратов представлены в табл. 1.

Получение базового полимера с добавкой суперконцентрата

В качестве базового полимера использован ПЭНП марки 15803-020 (ПАО “Казаньоргсинтез”). Содержание суперконцентрата в базовом полимере составляло 1 и 3 мас.%. Рассчитанное количество базового полимера загружали в лабораторный смеситель типа Брабендер (20–30 об/мин) при (140 ± 2) °С, затем вносили требуемое весовое количество суперконцентрата, приготовленного, как описано выше, и продолжали перемешивание до полной гомогенизации смеси (6–8 мин). Составы базовых полимеров, приготовленных с добавлением суперконцентрата, представлены в табл. 2. Материал охлаждался до комнатной температуры, механически измельчался до частиц размером 2–3 мм и использовался для приготовления пленок.

Изготовление пленочных образцов

Образцы пленок толщиной 80–100 мкм получали методом прессования на лабораторном прессе при $T = 140$ °С (время – 60 с, давление – 50 кгс/см²).

Таблица 2. Рецепттура базовых полимеров, приготовленных с добавлением суперконцентрата (смесь № 9 в табл. 1)

| № смеси п/п | Содержание компонентов, мас.% | | |
|-------------|-------------------------------|-----------------|--|
| | ПЭ | суперконцентрат | общее содержание 2-ЭГ металлов в базовом полимере, мас.% |
| 10 | 100 | 0 | 0 |
| 11 | 99 | 1 | 0.1 |
| 12 | 97 | 3 | 0.3 |

Методы исследования

Для моделирования термоокисления образцы выдерживались в термощкафу в воздушной атмосфере при 90 °С в течение 15 ч. Способность полиолефинов к окислению исследовалась с помощью ИК-фурье-спектроскопии. Эта способность охарактеризована динамикой изменения соотношения интенсивности полос поглощения $D_{1720}^{\text{отн}} = D_{1720}/D_{3640}$ в зависимости от времени экспозиции в условиях эксперимента.

Оптическая полоса при 1720 см⁻¹ соответствует карбонильным группам, накопление которых свидетельствует о протекании процесса окисления образцов в условиях эксперимента. Оптическая полоса при 3640 см⁻¹ является внутренним стандартом для образцов полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и отнесение к ней позволяет исключить влияние толщины образца на его ИК-спектр поглощения [15]. Спектрометрические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и технологии” ИБХФ РАН на ИК-фурье-спектрометре Spectrum 100 (Perkin Elmer) при $T = (23 \pm 2)$ °С в проходящем свете и диапазоне длин волн $4600 \leq \lambda \leq 450$ см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлена динамика изменения $D_{1720}^{\text{отн}}$ в процессе термоокисления образцов суперконцентратов, содержащих одиночные 2-этилгексаноаты металлов. Индивидуальные 2-этилгексаноаты кобальта, цинка и циркония на инертном носителе в составе суперконцентрата, содержащего 50 мас.% полимерной основы, проявляют выраженную прооксидантную активность по отношению к полиолефиновой цепи. Следует отметить, что 2-этилгексаноат кобальта (кривая 1) уступает солям цинка и циркония (кривые 2 и 3) в способности катализировать процессы термоокисления полиэтиленовых молекул.

На рис. 2 приведена динамика изменения относительной оптической плотности полосы при 1720 см⁻¹ для образцов суперконцентратов, содержащих двухкомпонентные (кривые 4–6) и трехкомпонентные комбинации (кривые 7–9) 2-этилгексаноатов кобальта, цинка и циркония в различных количественных соотношениях.

Как видно из этого рисунка, инициаторы окисления, в состав которых входят двух- и трехкомпонентные смеси 2-этилгексаноатов металлов также проявляют прооксидантную активность по отношению к полиолефиновым цепям. Так, смесь № 6 (табл. 1), в состав которой входят Zn и Zr в равных долях, наиболее эффективна по сравнению со смесями № 4 и № 5, которые содержат в своем составе Co. Подбирая эмпирически количественные соотношения компонентов, можно сбалансировать состав смеси таким образом, чтобы достигалась наибольшая прооксидантная активность.

На рис. 3 представлены данные, показывающие влияние инициаторов окисления на термоокислительную способность полиэтилена, а в табл. 3 – физико-механические характеристики образцов пленок, содержащих инициаторы окисления. При заданных условиях эксперимента чистый ПЭНП практически не подвергается термоокислению (рис. 3, кривая 10). Введение суперконцентратов (смесь № 9) приводит к ускорению протекания процессов окисления под действием температуры. Входящие в состав суперконцентратов металлы переменной валентности высту-

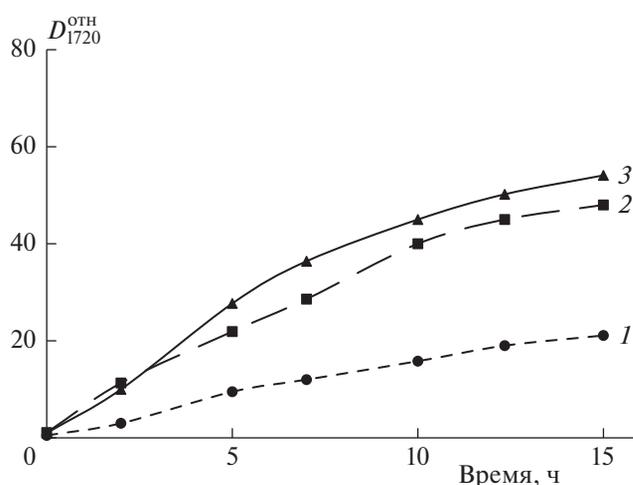


Рис. 1. Динамика изменения $D_{1720}^{\text{отн}}$ в процессе термоокисления образцов суперконцентратов, содержащих одиночные 2-этилгексаноаты металлов (цифры у кривых соответствуют номерам смесей из табл. 1).

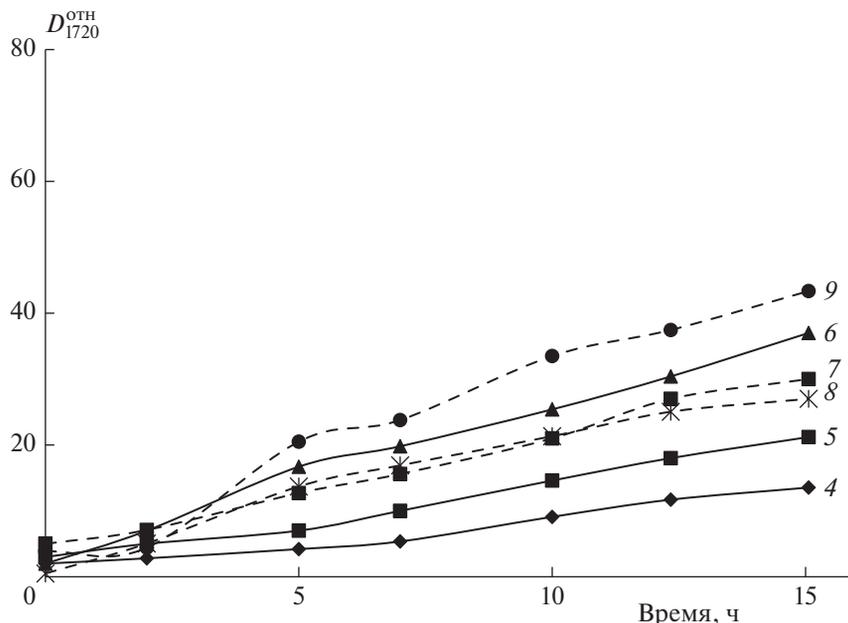


Рис. 2. Динамика изменения $D_{1720}^{\text{отн}}$ для образцов суперконцентратов, содержащих двухкомпонентные (кривые 4–6) и трехкомпонентные комбинации (кривые 7–9) 2-этилгексаноатов кобальта, цинка и циркония в различных количественных соотношениях (цифры у кривых соответствуют номерам смесей в табл. 1).

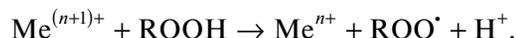
пают в качестве инициаторов процесса окисления в полимере.

На основании анализа приведенных зависимостей накопления карбонильных групп в результате термоокисления полимерных цепей полиэтилена (рис. 3) можно судить о том, что смесь 2-этилгексаноатов кобальта, цинка и циркония (смесь № 9, табл. 1) при их общем содержании в базовом полимере 0.1 и 0.3 мас.% проявляет выраженную прооксидантную активность. Также необходимо отметить, что введение 1 и 3 мас.% су-

перконцентрата не влияет на физико-механические характеристики пленочных образцов при сохранении прооксидантной активности.

ОБСУЖДЕНИЕ

Хорошо известно, что термоокислительная деструкция полиэтилена протекает по свободнорадикальному механизму аналогично окислению низкомолекулярных углеводородов [16]. Подвергнутые термическому старению полиэтиленовые пленки, содержащие прооксидантные добавки, демонстрируют более высокий уровень окисления, что фиксируется по увеличению количества карбонильных групп в ИК-спектрах. Присутствие металлов оказывает катализирующее действие на процессы окисления за счет протекания окислительно-восстановительных реакций [17, 18]:



В настоящее время широкое распространение в качестве прооксидантов для полимеров получили стеараты металлов [11, 12]. Главный недостаток их использования — относительно низкое содержание каталитически активных ионов металлов по отношению ко всей массе. Это, в свою очередь, приводит к необходимости повышения концентрации этих солей для достижения необходимого уровня каталитической активности.

Использование в качестве инициаторов окисления 2-этилгексаноатов металлов имеет преимущество перед стеаратами ввиду их меньшего кислот-

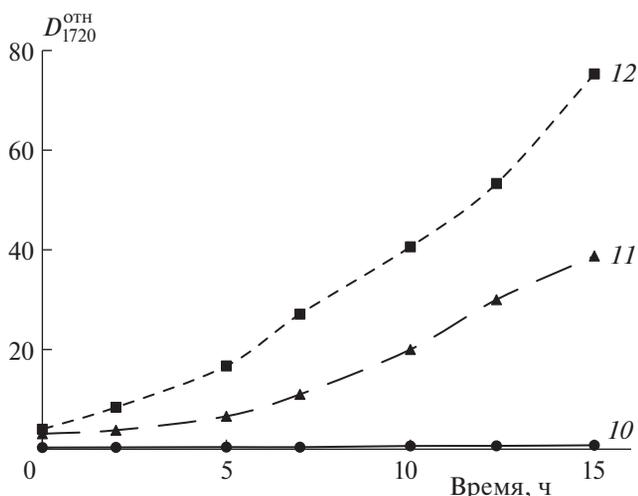


Рис. 3. Динамика изменения $D_{1720}^{\text{отн}}$ при термоокислении образцов базового полиэтилена при введении суперконцентрата — смесь № 9 (цифры у кривых соответствуют номерам смесей в табл. 2).

Таблица 3. Состав и физико-механические характеристики образцов пленок базовых полимеров, приготовленных с добавлением суперконцентрата (смесь № 9)

| № смеси п/п | Содержание компонентов, мас. % | | Физико-механические характеристики образцов пленок | |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--|-------------------------------|
| | ПЭ | суперконцентрат (смесь № 9) | разрушающее напряжение при растяжении, МПа | относительное удлинение, % |
| 10 | 100 | 0 | 20 | 320 |
| 11 | 99 | 1 | 20 | 322 |
| 12 | 97 | 3 | 19.5 | 319 |

ного остатка (почти в два раза). Это уменьшает общее количество вводимого инициатора окисления при сохранении необходимого уровня эффективности инициирования окислительного разрыва полимерных макромолекул. Используемые в данной работе 2-этилгексаноаты кобальта, цинка и циркония проявляют высокую каталитическую активность в отношении процессов термоокисления углеродных связей в длинноцепочечных полиэтиленовых макромолекулах, не влияя на физико-механические характеристики получаемых полимерных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате исследований показано, что полимерные материалы, содержащие прооксидантные добавки (2-этилгексаноаты кобальта, цинка и циркония) в малых концентрациях, демонстрируют более высокий уровень окисления по сравнению с полиэтиленом. Присутствие 2-этилгексаноатов кобальта, цинка и циркония приводит к росту концентрации карбонильных групп в полимерном материале при термоокислительном процессе и, как следствие, к увеличению полярности и адгезионных характеристик поверхности, что делает ее более доступной для воздействия микроорганизмов. Необходимо отметить, что для использования данного суперконцентрата в качестве коммерческого продукта необходимо введение стабилизаторов окисления с целью предотвращения преждевременного старения материала в процессе его хранения и эксплуатации.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования по теме госзадания (номер госрегистрации 01201253305).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринпис России. URL; <http://www.greenpeace.org/russia/ru/campaigns/waste/>
2. Луканина Ю.К. Роль химической структуры полипропиленов в биодegradации их композиций с целлюлозосодержащими материалами. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИБХФ РАН, 2011.
3. Студеникина Л.Н., Балакирева Н.А., Протасов А.В. и др. Полимерная композиция для получения биодegradируемых формовочных изделий из расплава: Пат. РФ 2446191 С1 // Б. И. 2012. № 9.
4. Кири И.А., Тихомиров А.А., Фролова Ю.В. и др. // Пищ. пром-сть. 2016. № 11. С. 46.
5. Розовина С.З., Алексанян К.В., Компаниец Л.В. и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2009. № 8. С. 28.
6. Mostafa N.A., Awatef A. Farag, Hala M. Abo-dief et al. // Arabian J. Chem. 2018. V. 11. Issue 4. P. 546; <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2015.04.008>
7. Луканина Ю.К., Пантюхов П.В., Хватов А.В. и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 1. С. 2.
8. Луканина Ю.К., Хватов А.В., Колесникова Н.Н. и др. // Биотехнология: состояние и перспективы развития. Матер. VIII Моск. Междунар. конгр. ЗАО "Экспо-биохим-технологии". М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. С. 369.
9. Ананьев В.В., Кири И.А., Губанова М.И. и др. Биологически разрушаемая термопластичная композиция: Пат. РФ 2363711 С1 // Б. И. 2009. № 22.
10. Pantyukhov P.V., Kolesnikova N.N., Popov A.A. // Polym. Compos. 2016. V. 37. Issue 5. P. 1461.
11. Еришова О.В., Мишурина О.А. // Успехи соврем. естествознания. 2016. № 11–2. С. 221.
12. Вихтинская А.Р., Резниченко О.Ю. // Матер. Междунар. науч.-технич. конф. молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2015. С. 445.
13. Garcia R.A., Gho J.G. Pat. US 5565503 A, 1996.
14. Пономарев А.Н. Биоразлагаемая гранулированная полиолефиновая композиция и способ ее получения: Пат. РФ 2352597 С1 // Б. И. 2009. № 11.
15. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. С. 100.
16. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
17. Scott G. // Degradable Polymers: Principles and Applications / Eds. Scott G., Gilead D. London, UK: Chapman and Hall, 1995. Ch. 1.
18. Wiles D.M. // Biodegradable Polymers for Industrial Applications / Ed. Smith R. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2005. Ch. 3. P. 57.