УДК 547.1

# ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИБИОРАЗЛАГАЕМОЙ ДОБАВКОЙ $D_2W$

**Ершова О.В., Мишурина О.А.**

*ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, e-mail: ovyr_58@mail.ru*

В статье приводятся результаты длительных испытаний деструкции полимерных плёнок, модифицированных оксибиоразлагаемой добавкой. Авторами проведены исследования изменения физико-механических свойств биоразлагаемых полимерных плёнок с добавкой $d_2w$ с течением времени при их выдержке в условиях повышенной влажности и температуры, а также в почве. Продолжительность исследования составила двадцать пять месяцев. Испытаниям были подвергнуты образцы шести биоразлагаемых плёнок различных производителей, которые были помещены в климатическую камеру (влажность 90%, температура 40°C) и в почву при комнатной температуре. Проводились испытания материалов на растяжение и на стойкость к проколу. По результатам были построены зависимости изменения прочностных характеристик плёнок во времени. С целью исследования изменения тепловых характеристик полимеров в процессе разложения был проведён синхронный термический анализ образцов. Установлено, что за период проведения исследований полностью разрушились три образца из шести исследуемых. Прочностные характеристики остальных образцов уменьшились, кроме образца, срок разложения которого не указан. Сделан вывод о том, что полимерные плёнки, содержащие добавку $d_2w$, находящиеся в естественных условиях на поверхности почвы, самопроизвольно разрушаются согласно рецептуре, в среднем в течение трех лет. При этом образуются углекислый газ, вода, гумус.

**Ключевые слова: полимеры, отходы, биоразлагаемые полимеры, деструкция, добавка $d_2w$, полиэтилен низкой плотности, сила прокола, прочность при разрыве**

# DESTRUCTION OF THE POLYMERIC FILMS MODIFIED BY OXYBIODEGRADABLE $D_2W$ ADDITIVE

**Ershova O.V., Mishurina O.A.**

*Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: ovyr_58@mail.ru*

Results of the long tests of destruction of the polymer films modified by the oxybiodegradable component are given in article. Authors conducted researches of change of physicomechanical properties of biodegradable polymer films with the component d2w eventually in case of their exposure in the conditions of the increased humidity and temperature, and also in the soil. Duration of a research made twenty five months. Samples of six biodegradable films of different vendors which were placed in the climatic cell (humidity of 90%, temperature of 40°C) and in the soil in case of indoor temperature were put on trials. Tests of materials on stretching and on resistance to a puncture were carried out. Dependences of change of strengthening characteristics of films in time were by results constructed. With a research objective of change of thermal characteristics of polymers in the course of expansion the synchronous thermal analysis of samples was carried out. It is set that during researches three samples from six researched completely failed. Strengthening characteristics of remaining samples decreased, except a sample which period of expansion isn't specified. The conclusion is drawn that the polymer films containing the component d2w, being under natural conditions on the surface of the soil spontaneously fail according to a compounding, on average within three years. At the same time carbon dioxide, water, a humus are formed.

**Keywords: polymers, waste, high-pressure polyethylene, degradation, d2w additive, polyethylene of low density, puncture strength, tensile strength**

В настоящее время производится примерно 150 видов различных пластиков, из которых в отходы попадает до 75% материалов от общего объема произведенных и использованных полимеров. В связи с этим проблема переработки отходов полимерных материалов обретает актуальное значение не только с позиций охраны окружающей среды, но и с экономических позиций [6, 7].

В общей массе полимерных отходов основной удельный вес занимает полиэтилентерефталат – 25%, затем полиэтилен высокой плотности и низкой плотности (ПЭВП, ПЭНП) – по 15%, полипропилен (ПП) – 13%, полистирол (ПС) – 6%, поливинилхлорид (ПВХ) – 5% и прочие полимеры, использование которых пока ограничено – 21% [8].

Значительная доля полимеров имеют очень короткий срок эксплуатации. Рост объемов производства полимеров приводит, соответственно, к росту их доли в отходах. По данным Союза европейских производителей пластмасс за последние 15 лет доля полимерных материалов в отходах выросла с 2 до 8–11%.

Полимерная упаковка выходит из оборота почти сразу же после того, как товар попал в руки покупателя. Отходы полиме-

ров, в том числе и упаковочных материалов, подвергают либо захоронению в земле, либо утилизации, которая осуществляется по одному из трёх направлений: сжигание, пиролиз, рециклинг [7].

Одним из наиболее эффективных способов решения проблемы полимерного мусора является получение новых композиционных материалов на основе вторичных полимеров [4, 9] и производство биоразлагаемых полимеров, способных разрушаться в природе с образованием безвредных веществ [3].

Процессы разложения отходов полимерных материалов в природных условиях являются малоизученными из-за их новизны, сложности и отсутствия быстрой экономической выгоды. Дело в том, что известные на рынке типы полимерных материалов с оксобиоразлагаемыми добавками разлагаются по-разному не только по скорости, но и по механизму деструкции.

Полимеры, изготовленные с применением добавки $d_2w$ (дитиокарбонат железа или никеля), относят к классу оксибиоразлагаемых, так как их разрушение происходит в два этапа: окисление и биоразложение. Сначала происходит процесс окисления, вызванный воздействием света, тепла и механических нагрузок; затем – процесс биоразложения полимера микроорганизмами. При этом действие добавки запускается не сразу после производства изделия, а через некоторое время, поскольку включение в рецептуру определенных стабилизаторов препятствует этому.

**Таблица 1**

Объекты исследования

| Номер образца | Название пленки | Производитель | Состав | Срок разложения, заявленный производителем |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Биопакеты для продуктов, 27×37 см | ООО «ПК УФА ПАК», Башкортостан | Полиэтилен низкого давления с добавлением оксодобавки $d_2w$ | 1,5–2 года под действием кислорода, воды и света |
| 2 | Биопакеты для мусора, 30×30 см | | | |
| 3 | Пакеты для мусора, особо прочные | ООО «Грифон», г. Новосибирск | | 3 года |
| 4 | Пакеты для замораживания биоразлагаемые | | | не указан |
| 5 | Пакеты для продуктов | г. Серпухов | | 8–18 месяцев |
| 6 | Биопакеты с затяжками, 51×53 см | ООО «КПД», Украина, Днепропетровский район, пгт. Юбилейный | | 3 года |

**Таблица 2**

Методики эксперимента

| Определяемая характеристика | Нормативный документ | Название методики |
|---|---|---|
| Угол смачиваемости | ГОСТ Р 54105-2010 Пленки и листы полимерные. Метод определения смачивания | Метод определения смачиваемости |
| Стойкость на растяжение | ГОСТ 14236-81 Плёнки полимерные. Метод испытания на растяжение | Метод определения стойкости на растяжение |
| Тепловые характеристики | ISO 11357 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия | – |
| Стойкость к проколу | ГОСТ 12.4.118-82 Плёночные полимерные материалы и искусственные кожи для средств защиты рук | Определение стойкости полимерной плёнки к проколу |

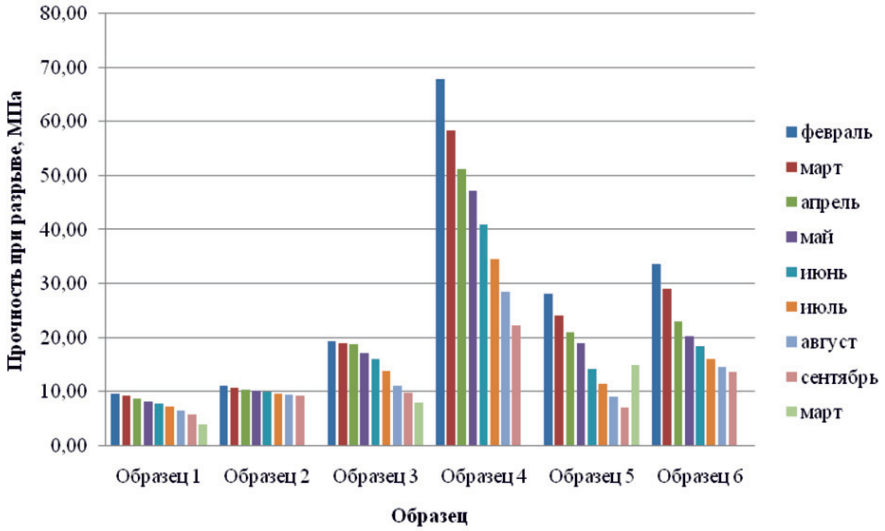



*Рис. 1. Прочность при разрыве (продольное направление), Н*

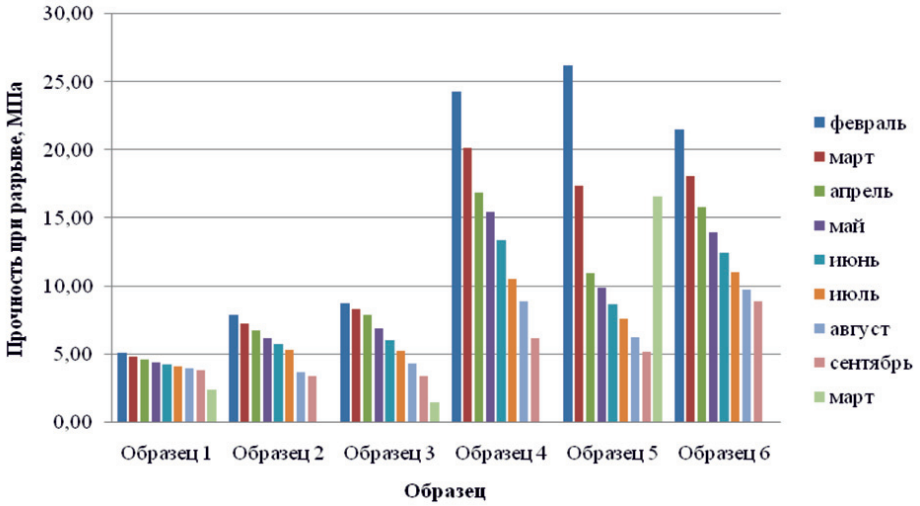



*Рис. 2. Прочность при разрыве (поперечное направление), Н*

После заданного периода стабильности, обеспечиваемого антиоксидантами, входящими в состав $d_2w$, добавка вызывает распад углерод-углеродных связей в молекулярной цепи, что приводит к расщеплению цепи и её разрыву. Полиолефины, которые подверглись окислительной деструкции, представляют собой молекулы с уменьшенной молекулярной массой и гидрофильными поверхностями. Уменьшение молекулярной массы полиолефина от 300 000 до 40 000 вместе с проникновением кислорода, который содержит функциональные группы (радикалы), ведет к биоразложению [1–3].

Сокращение размеров молекул позволяет кислороду связываться с углеродом с образованием $CO_2$. Пластмассовые изделия становятся хрупкими и разрушаются на мелкие хлопья. Процесс окисления может идти быстрее в присутствии света, тепла и механических воздействий.

К концу этапа материал фактически становится смачиваемым водой, и микроорганизмы могут получить доступ к углероду и водороду, это уже не пластик, а материал, способный к биоразложению, в результате которого получаем $CO_2$, воду и гумус [1]. Управление скоростью разложения полиолефинов осуществляется с помощью анти-

оксидантов и прооксидантов. **Антиоксиданты** определяют индукционный период до распада макромолекул в процессе пероксисления (induction period to peroxidation), **прооксиданты** определяют скорость биоразложения путем абиотического окисления. *Скорость разложения полиолефинов в этом случае аналогична скорости разложения природных материалов, таких как опилки или солома.*

Кроме того, исследования показали, что почвы, на которых ежегодно «перегнивает» такая пленка, являются более плодородными, что увеличивает урожай на 15–20 %, т.к. результатом работы микроорганизмов, кроме $CO_2$ и воды, является образование гумуса.

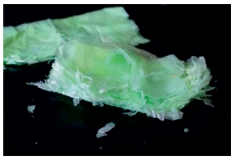
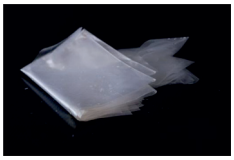
Сфера применения добавки $d_2w$ обширна: это может быть и упаковка из термоусадочной пленки, любые другие изделия, которым необходимо придать свойство «быстро исчезнуть».

На базе кафедры химии Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова в период с февраля 2014 г. по март 2016 г. проводились **исследования с целью** изучения влияния добавки $d_2w$ на деструкцию полиэтиленовых упаковочных пленок.

**Объекты исследования.** Для достижения цели были отобраны образцы шести оксибиоразлагаемых плёнок из полиэтилена различных производителей, которые доступны в Уральском регионе (табл. 1).

**Таблица 3**

Деструкция полимерных пленок

| Исходный образец (февраль 2014 г.) | Производитель | Заявленный срок разложения | Конечный образец (март 2016 г.) |
|---|---|---|---|
| | биопакеты для продуктов, 27×37 см: производитель – ООО «ПК УФА ПАК», Башкортостан | 1,5–2 года | |
| | биопакеты для мусора, 30×30 см: производитель – ООО «ПК УФА ПАК», Башкортостан | 1,5–2 года |  |
| | пакеты для мусора, особо прочные: производитель – ООО «Грифон», Новосибирск | 3 года | |
| | пакеты для продуктов: произведены в г. Серпухов | 8–18 месяцев | |
|  | пакеты для замораживания биоразлагаемые: производитель – ООО «Грифон», Новосибирск | Не указан | |
| | биопакеты с затяжками, 51×53 см: производитель – ООО «КПД», Украина, Днепропетровский район, пгт. Юбилейный | 3 года | |

## Материалы и методы исследования

Все образцы были помещены в климатическую камеру (влажность 90 %, температура 40 °С) и в почву при комнатной температуре. Было выяснено влияние факторов окружающей среды – влияние света, температуры, влажности на деструкцию полимеров с оксибиоразлагаемой добавкой.

С целью исследования изменения тепловых характеристик полимеров в процессе разложения был проведён синхронный термический анализ образца № 6 (как образца с существенным снижением прочностных свойств) в исходном состоянии и после пребывания в течение 8 месяцев в условиях повышенной влажности и температуры и в почве [5]. Результаты представлены в ранее опубликованных работах авторов [2].

О деструкции полимерных пленок судили по изменению прочностных характеристик, изменению молекулярной массы, смачиваемости, которые определялись по стандартным методикам (табл. 2).

## Результаты исследования и их обсуждение

Испытания полимерных материалов из полиэтилена низкой плотности с оксибиоразлагаемой добавкой на растяжение и на стойкость к проколу проводились в период с февраля 2014 г. по март 2016 г. В работах [2, 3] представлены результаты: исходные механические характеристики (февраль 2014 г.); промежуточные результаты (апрель 2015 г.); итоговые результаты (март 2016 г.).

С течением времени под действием условий внешней среды (температуры, света, влажности) деструктивные изменения произошли во всех испытуемых образцах. К марту 2016 года полностью разрушились образцы 2, 4, 6. Прочностные характеристики остальных образцов уменьшились, кроме образца 5, срок разложения которого не указан (рис. 1, 2).

Деструкция образцов, находившихся в климатической камере, на свету и в присутствии влаги, идет быстрее, чем деструкция образцов, находившихся в почве. Образцы, помещенные в почву, без света и влаги, практически не разрушились. Итоговые результаты эксперимента представлены в табл. 3.

## Заключение

Анализ полученных результатов позволил сделать вывод о том, что течением времени под действием условий внешней среды (температуры, света, влажности) деструктивные изменения произошли во всех испытуемых образцах. За период проведения исследований (25 месяцев) полностью разрушились три образца из шести исследуемых, прочностные характеристики остальных образцов уменьшились, кроме образца, срок разложения которого не указан (образец № 5).

Необходимо отметить, что деструкция образцов, находившихся в климатической камере, на свету и в присутствии влаги, идет быстрее, чем деструкция образцов, находившихся в почве. Образцы, помещенные в почву, без света и влаги, практически не разрушились.

Таким образом, полимерные термоусадочные плёнки, содержащие добавку $d_2w$, находящиеся в естественных условиях на поверхности почвы, самопроизвольно разрушаются согласно рецептуре, в среднем в течение трех лет. При этом образуются углекислый газ, вода, гумус.

## Список литературы

1. Бахаева А.Н., Ивановский С.К. Оксобиоразлагаемые полимеры как материал для создания современной упаковки // Молодой учёный. – 2015. – № 5 (85). – С. 122–124.

2. Ершова О.В., Бодьян Л.А., Пономарев А.П., Бахаева А.Н. Влияние химической деструкции на изменение физико-механических свойств упаковочных полимерных плёнок с добавкой $d_2w$ // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1–1; URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=18362.

3. Ершова О.В., Пономарев А.П., Бахаева А.Н. Влияние факторов окружающей среды на механические свойства полиэтилена низкого давления с оксо-биоразлагаемой добавкой d2w // Молодой ученый. – 2014. – № 20. – С. 125–128.

4. Ершова О.В., Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В. Исследование зависимости свойств древесно-полимерных композитов от химического состава матрицы // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 2.; URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=12363.

5. Идентификация полимерных упаковочных материалов с помощью синхронного термического анализа / Е.В. Тарасюк, А.П. Пономарев, ГОУ ВПО «Магнитогорск. гос. техн. ун-т». – Магнитогорск, 2010. – 13 с.

6. Пластиковая упаковка не должна жить вечно: о добавках для самопроизвольного разрушения полимеров [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.article.unipack.ru.

7. Физико-химические основы переработки полимеров / Н.Л. Медяник, В.В. Ананьев, О.И. Ершова, А.И. Суворова. – Магнитогорск, 2005. – 110 с.

8. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р. Технологические особенности производства упаковки из вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ) // Молодой учёный. – 2013. – № 5. – С. 123–125.

9. Чупрова Л.В., Муллина Э.Р., Мишурина О.В., Ершова О.В. Исследование возможности получения композиционных материалов на основе вторичных полимеров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 4.; URL: http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=14200,