
**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-123-134>



УДК 678

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Биокомпозиционные материалы на основе полиэтилена и амфифильного полимерного металлокомплекса железа

И.Ю. Васильев✉

Московский политехнический университет, Москва, 107023 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: iljanaras@yandex.ru

Аннотация

Цели. Получение и исследование свойств, а также способности к деградации полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), получаемых за счет введения экологически безопасной оксо-разлагающейся добавки (ОРД) на основе амфифильного полимерного металлокомплекса железа, ускоряющей процесс разложения полимеров.

Методы. ПКМ на основе ПЭНП и ОРД получали в лабораторных экструдерах в виде стренг, гранул и пленок. Термодинамические свойства определяли дифференциально-сканирующей калориметрией в интервале температур 20–130 °С. Для оценки эксплуатационных свойств (физико-механических характеристик) ПКМ определяли разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Способность к биоразложению ПКМ оценивали методом Штурма, определяя индекс биоразложения по количеству выделившегося CO₂ в результате жизнедеятельности микроорганизмов, а также путем компостирования, помещая ПКМ на полгода в биогаз. В процессе хранения определяли изменение физико-механических свойств, а также водопоглощение пленок. Способность ПКМ к фотохимической деградации определяли, подвергая образцы ультрафиолетовому излучению в отсутствие других источников света в течение 100 ч (эквивалентно приблизительно году экспозиции пленок в природных условиях). Внешний вид композиционных образцов после изъятия из биогаза определяли при помощи оптического микроскопа с увеличением ×50 в проходящем и отраженном свете.

Результаты. В процессе биоразложения методом компостирования до полугода физико-механические свойства снижаются, в среднем, на 40.6%, что связано со структурными изменениями, протекающими в композитах в процессе хранения в биогазуме: формированием более рыхлой структуры вследствие образования и продуцирования крупных кластеров микроорганизмов, влияющих на образование микротрещин, что приводит к стадии фрагментации полиэтиленовой матрицы и свидетельствует о протекании процесса биологической деструкции композиционных материалов. При этом водопоглощение композиционных образцов спустя 96 ч экспозиции изменилось на 63%. Индекс биоразлагаемости, определенный методом Штурма по истечении 28 суток барботирования, изменился на 82%, что свидетельствует об интенсивном протекании процесса биоразложения. Воздействие ультрафиолетового излучения в течение 96 ч показало полное разрушение ПКМ до образования мелких «хлопьев». Данный метод является наиболее эффективным для процесса разложения ПКМ на основе ПЭНП и ОРД.

Выводы. Исследование ПКМ, содержащих ОРД на основе амфифильного полимерного металлокомплекса железа, показало, что исследуемый наполнитель-модификатор можно рекомендовать для изготовления ПКМ с ускоренным сроком разложения.

Ключевые слова: биоразлагаемые композиции, полиэтилен, оксо-разлагающаяся добавка, амфифильный полимерный металлокомплекс железа, наполнитель, фотохимическая деструкция

Для цитирования: Васильев И.Ю. Биокомпозиционные материалы на основе полиэтилена и амфифильного полимерного металлокомплекса железа. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(2):123–134. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-123-134>

RESEARCH ARTICLE

Biocomposite materials based on polyethylene and amphiphilic polymer-iron metal complex

Илья Ю. Васильев✉

Moscow Polytechnic University, Moscow, 107023 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: iljanaras@yandex.ru

Abstract

Objectives. To obtain and study the properties including degradability of polymer composite materials (PCM) based on low-density polyethylene (LDPE) obtained by introducing an environmentally friendly additive comprising an oxo-decomposing additive (ODA) based on an amphiphilic polymer-iron metal complex, which accelerates the process of polymer degradation.

Methods. PCMs based on LDPE and ODA were produced by processing in laboratory extruders in the form of strands, granules, and films. Thermodynamic properties were determined by differential scanning calorimetry in the temperature range 20–130 °C. In order to assess the performance characteristics (physical and mechanical properties) of the PCM, tensile strength

and elongation at break were determined. The biodegradability of PCM was evaluated by Sturm's method, with the biodegradation index being determined by the amount of CO₂ gas released as a result of microorganism activity, as well as composting by placing the PCMs for six months in biohumus. Changes in physical and mechanical properties and water absorption of the films during storage were evaluated. The photochemical degradability of the PCM was determined by exposing it to ultraviolet radiation for 100 h (equivalent to approximately one year of exposure of the films under natural conditions). The appearance of the composite samples following removal from the biohumus was determined using an optical microscope with $\times 50$ magnification in transmitted and reflected light.

Results. Following biodegradation by composting, the physical and mechanical properties of PCMs decrease by an average of 40.6%. This is related to the structural changes that occur in composites during storage in biohumus, i.e., the formation of a looser structure due to the development of large clusters of microorganisms that affect the formation of microcracks. It leads to the stage of fragmentation of the polyethylene matrix and indicates the progress of biological degradation of composites. In this case, the water absorption of the composite samples was 63% after 96 h of exposure. The biodegradability index determined by the Sturm method after 28 days of bubbling had changed by 82%, indicating an intensive biodegradation process. Exposure to ultraviolet radiation for 96 h resulted in the complete destruction of the PCMs, which turned into small "flakes." This method is the most effective for the degradation of LDPE- and ODA-based PCMs.

Conclusions. According to the results of the study of ODA-containing PCMs based on an amphiphilic polymer-iron metal complex, the tested filler-modifier can be recommended for the production of PCMs offering an accelerated degradation period.

Keywords: biodegradable compositions, polyethylene, oxo-decomposing additive, amphiphilic polymer-iron metal complex, filler, photochemical destruction

For citation: Vasilyev I.Yu. Biocomposite materials based on polyethylene and amphiphilic polymer-iron metal complex. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(2):123–134 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-2-123-134>

ВВЕДЕНИЕ

Мировое производство синтетических пластмасс увеличивается с каждым годом. Полимерные материалы используют во многих отраслях легкой промышленности, и особенно в упаковочной индустрии [1]. Полимерные пленки, использованные для упаковки пищевых продуктов, пластиковую посуду, жесткую полимерную тару в большинстве случаев, используют одноразово и после применения утилизируют [2]. Такого рода «полимерный мусор» не разлагается в течение длительного времени и, накапливаясь на свалках или полигонах, загрязняет окружающую среду [3]. Одним из наиболее приемлемых и уже решаемых

способов устранения данной проблемы является создание и использование биоразлагаемых полимерных материалов на основе природных материалов, не причиняющих вреда окружающей среде и здоровью человека [4].

На сегодняшний день разработан новый подход к изготовлению биоразлагаемых полимерных материалов путем производства изделий, которые сохраняют физико-механические характеристики только в течение периода эксплуатации, а затем подвергаются физико-химическим, химическим, биологическим и деструктивным процессам под воздействием факторов окружающей среды, легко включаясь в процессы метаболизма природных биосистем [5–7].

Биоразлагаемые полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, способные разрушаться в присутствии активных биологических организмов и в соответствующих условиях. В активной среде биоразлагаемые полимеры претерпевают значительные структурные изменения молекулярной массы, а также механических характеристик, способствуя образованию питательной среды для роста микроорганизмов [8–10]. В таких средах обычно протекают процессы гидролиза и фотохимического разрушения биоразлагаемых полимеров. Материалы распадаются на компоненты, участвующие в естественном цикле: вода, углекислый газ, биомасса. Биоразлагаемые полимеры способны к биодegradации в течение короткого времени в отличие от традиционных полимеров, полученных из нефтехимического сырья [11–13].

Существует несколько подходов для создания биоразлагаемых материалов, среди них можно выделить следующие направления: использование природных полимеров, в частности полисахаридов. Авторы статей [14, 15] нашли применение нативному крахмалу и, модифицируя его в термопластичный крахмал [16], смешивали с полиэтиленом, получая биологически разрушаемые гибридные композиции [17], причем разработанные композиции характеризовались оптимальными физико-механическими свойствами и имели высокий индекс биоразложения [18–20].

Еще одним набирающим популярность направлением создания полимеров, способных к разложению, является технология введения в структуру полимеров молекул, содержащих в своем составе функциональные группы, способствующие ускоренному фото- или окси-разложению полимера [21]. Данный метод представляется наиболее простым и относительно дешевым способом решения части экологических проблем. Особенно важно, чтобы добавки, вводимые в полимер, были безопасны при использовании получаемых из композиции изделий [22]. Одним из главных требований, предъявляемых к биоразлагаемым полимерным материалам, является безвредность биоразлагаемых материалов для окружающей среды и человека, которая должна подтверждаться международными сертификатами на соответствие принятым в сфере компостирования и биодegradации международным нормам (EN 13432 – европейский стандарт, ASTM D 6400 – американский, Green PLA – японский) [23].

Желательно также, чтобы добавку можно было использовать для модификации ряда полимеров, поэтому для модификации полиэтилена в данной работе был выбран амфифильный полимер с комплексобразующими группами, способными

образовывать устойчивые комплексные соединения с ионами металлов, в частности амфифильный полимерный металлокомплекс (АПМ) железа. По сравнению с солями металлов переходного ряда (Mn, Co, Cu, Ni, Fe) токсичность полимерных металлокомплексов значительно снижена [24]. Амфифильные полимеры, благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и электролитов, завоевали прочное положение во многих областях промышленности, науки, техники и медицины [25]. Большое значение имеет применение полимерных металлокомплексов в качестве активаторов разложения, вводимых в полимерные пленки, в силу их низкой токсичности, хорошей совместимости с гидрофобной матрицей полиолефинов и окислительной активности [26].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали:

- полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 производства ПАО «Казаньоргсинтез» (Россия), со средней молекулярной массой $1.8 \cdot 10^4$ у.е.;
- оксо-разлагающую добавку (ОРД) на основе ПЭНП (50 мас. %) и АПМ (50 мас. %) (прооксиданты в виде карбоксилата железа);
- полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе полиэтилена и ОРД.

ПКМ получали на экструдере фирмы «МашиПласт» (Россия), оснащенном или стренговой, или плоскощелевой экструзионной головкой, при температурах по зонам экструдера от 100 (в зоне загрузки) до 125 °C (в зоне головки).

Температуру плавления композитов определяли по эндотермическому максимуму пика плавления с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 214 (PolymaNetzsch-Gerätebau GmbH, Германия) в интервале температур от 20 до 130 °C при скорости сканирования 5 град/мин и навеске образца 10 ± 1 мг.

Физико-механические свойства образцов при растяжении определяли с помощью испытательной машины РМ-50 производства компании «МашиПласт» (Россия), оснащенной компьютерным интерфейсом с программным обеспечением «StretchTest». Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) ПКМ измеряли при нормальных условиях, согласно ГОСТ 14236-81¹. Предел допускаемого значения

¹ ГОСТ 14236-81. Государственный стандарт Союза ССР. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. М.: Издательство стандартов, 1992. [GOST 14236-81. USSR State Standard. Polymer films. Tensile test method. Moscow: Izd. Standartov; 1992.]

погрешности измерения нагрузки не превышал $\pm 1\%$. Предельные отклонения по диаметру стренговых образцов и площадям поперечного сечения пленочных образцов составляли ± 0.2 мм и 2–3% соответственно. Среднее значение определяли по 3–5 измерениям. Испытания проводили при скорости деформации образцов 100 мм/мин. Образцы пленок для испытаний получали с помощью специального вырубного устройства, форма образцов соответствовала типу 1В (ENISO 527-3).

Для оценки динамики биоразложения ПКМ применяли метод компостирования. Образцы помещали в специальные лотки с биогумусом при температуре 23 ± 2 °С и влажности $70 \pm 10\%$ и выдерживали от месяца до полугода. Степень биоразложения полимерных композиций оценивали по изменению физико-механических свойств: разрушающему напряжению при растяжении и относительному удлинению при разрыве, согласно ГОСТ 54530-2011².

При определении срока биоразложения использовали также и метод Штурма по ГОСТ 32433-2013³. Метод Штурма заключается в измерение скорости ассимиляции исследуемого материала в водном растворе в присутствии бактериальной микрофлоры, регистрируемой по скорости выделения углекислого газа в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Время экспозиции составляло 28 суток. Для оценки биоразложения использовали критерий скорости биоразложения, который определяли, как первую производную индекса биоразлагаемости ПКМ.

Определение воздействия ультрафиолетового излучения (УФ) на исследуемые ПКМ проводили

при следующих условиях: пленки помещали в камеру, изолированную от внешних источников света. Использовали две PRK-4 кварцевые лампы, обеспечивающие излучение с длиной волны $\lambda = 185\text{--}315$ нм. Образцы пленки 100×100 мм помещали на расстоянии 30 см от УФ ламп. Известно, что 100-часовое излучение в таком устройстве эквивалентно приблизительно году экспозиции пленок в природных условиях.

Оптические исследования внешнего вида ПКМ после компостирования проводили с помощью микроскопа AxioImagerZ2m (Carl Zeiss, Германия) при увеличении $\times 50$ в проходящем и отраженном свете.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гранулы ПЭНП смешивали с гранулами ОРД при разных концентрационных соотношениях, где доля ОРД в пленочных композициях составляла 1–5 мас. %. Смешанный экструдат получали в виде стренг на двухшнековом экструдере при температурных режимах, представленных в таблице.

Диаметр шнеков экструдера – 16 мм. Частота вращения шнеков составляла от 60 до 80 об/мин. Стренги разрезали на гранулы размером около 2 мм при частоте вращения ножа от 80 до 100 об/мин. Принципиальная схема двухшнекового экструдера представлена на рис. 1.

Затем гранулы, полученные на двухшнековом экструдере, загружали в лабораторный одношнековый экструдер с диаметром шнека 12 мм и экструдировали через плоскощелевую головку

Таблица. Температурные диапазоны изготовления композиционных пленок

Table. Temperature ranges for composite film fabrication

Композиция Composition	Температура по зонам цилиндра, °С Temperature by extruder cylinder zones, °С				
	1 зона 1 zone	2 зона 2 zone	3 зона 3 zone	4 зона 4 zone	5 зона 5 zone
ПЭНП:ОРД LDPE:ODA	100	110	120	125	125

Примечание: ПЭНП – полиэтилен низкой плотности, ОРД – оксо-разлагающаяся добавка.

Note: LDPE – low-density polyethylene, ODA – oxo-degradable additive.

²ГОСТ 54530-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения. М.: Стандартинформ, 2019. [GOST 54530-2011. National Standard of the Russian Federation. Resources saving. Packaging. Requirements, criteria and test scheme through composting and biodegradation. Moscow: Standartinform; 2019.]

³ГОСТ 32433-2013. Межгосударственный стандарт. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Оценка биоразлагаемости органических соединений методом определения диоксида углерода в закрытом сосуде. М.: Стандартинформ, 2019. [GOST 32433-2013. Interstate Standard. Testing of chemicals of environmental hazard. Ready biodegradability — CO₂ in sealed vessels. Moscow: Standartinform; 2019.]

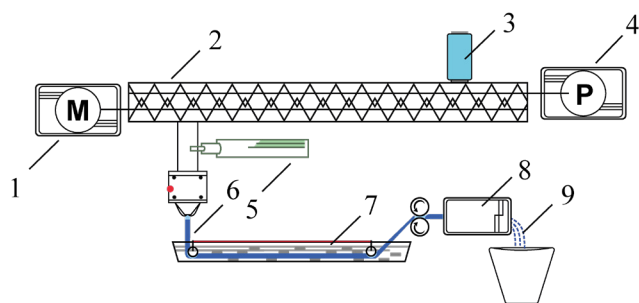


Рис. 1. Схема установки для получения гранул композита:
1 – двигатель, 2 – двухшнековый экструдер,
3 – загрузочный бункер, 4 – редуктор, синхронизированный
с двигателем, 5 – датчик давления, 6 – стренга,
7 – охлаждающая ванна, 8 – гранулятор,
9 – гранулы композита.

Fig. 1. Scheme of the device for obtaining composite granules:
1 – engine, 2 – twin-screw extruder, 3 – loading hopper,
4 – gearbox synchronized with the engine,
5 – pressure sensor, 6 – strand, 7 – cooling bath,
8 – granulator, and 9 – composite granules.

шириной 130 мм. При этом использовали барьерный шнек, который в процессе экструзии обеспечивал хорошую гомогенизацию смесей на основе ПЭНП и ОРД, а также высокое качество получаемых полимерных композиционных пленок. Частоту вращения шнека варьировали от 60 до 80 об/мин.

Выходящую из головки массу принимали на охлаждаемые приемные валы, протягивали при помощи протяжного устройства и сматывали в рулоны, получая композиционный пленочный материал. Схема плоскощелевого одношнекового экструдера представлена на рис. 2. При этом лабораторные образцы характеризовались равномерной матовой поверхностью без образования локальных отверстий или видимых дефектов. Края у образцов ровные и гладкие.

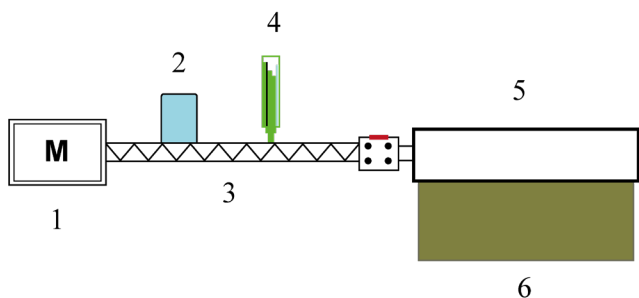


Рис. 2. Схема экструзионной установки:
1 – мотор, 2 – загрузочный бункер, 3 – шнек,
4 – датчик давления, 5 – плоскощелевая головка,
6 – расплав готовой композиции.

Fig. 2. Scheme of the extrusion device:
1 – engine, 2 – loading hopper, 3 – screw,
4 – pressure sensor, 5 – flat slot head,
and 6 – melt of the finished composite.

Используя ДСК, определили термодинамическое сродство компонентов, используемых для изготовления ПКМ (рис. 3). На диаграмме ДСК выбран интервал температуры, при которой осуществляли технологический процесс получения композитов. Видно, что на диаграмме присутствуют два «эндо» пика, один из которых имеет слабовыраженный характер и соответствует температуре плавления ОРД (102.3 °C), что можно объяснить невысокой концентрацией в составе композита. Второй пик соответствует температуре плавления для исходного полиэтилена (111.3 °C). Принимая во внимание, что основа модификатора – синтетический термопластичный неполярный полиэтилен, данный наполнитель характеризуется свойствами, присущими исходному полиолефину, что обуславливается близким интервалом температур плавления. Таким образом, в процессе экструзионной переработки формируется более гомогенная структура композита.

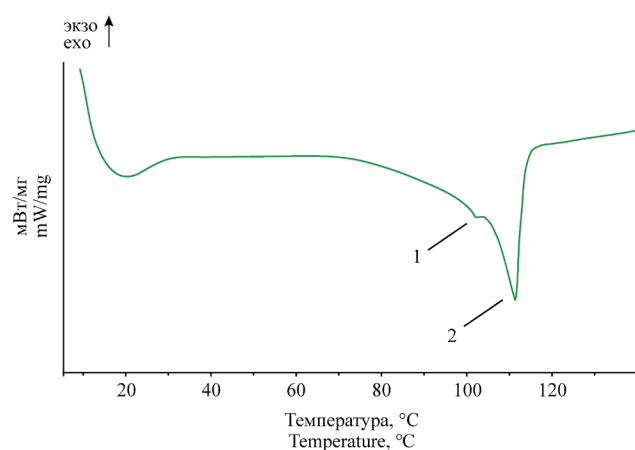


Рис. 3. Диаграмма ДСК для ПКМ на основе
ПЭНП:ОРД = 95:5 мас. %.

Fig. 3. Differential scanning calorimetry diagram of PCM
based on LDPE:ODA = 95:5 wt %.

Водопоглощение является одним из важных свойств биоразлагаемых композиций, так как косвенным образом характеризует способность ПКМ к биологической деструкции. На рис. 4. представлена кинетика водопоглощения в зависимости от концентрации ОРД в ПКМ.

Как видно, ПЭНП практически не поглощает воду. Для композитов, в которые введена ОРД в количестве 1–3 мас. %, водопоглощение изменяется незначительно, до 1%. Значительное изменение водопоглощения наблюдали для композита, где массовая доля ОРД составила 5%. Вероятно, это связано со структурными изменениями, протекающими в системе полимер/наполнитель: происходит образование более рыхлой структуры, которая формируется в присутствии ОРД.

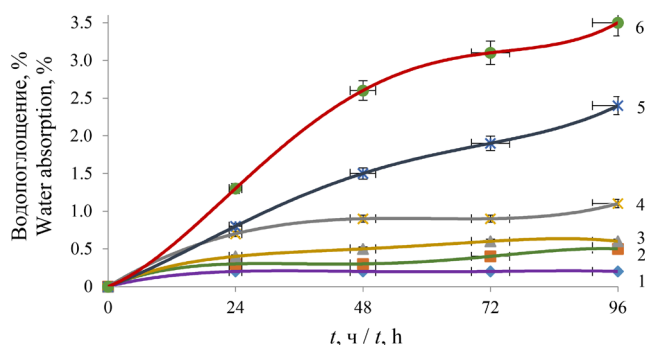


Рис. 4. Кинетика водопоглощения ПКМ на основе ПЭНП и ОРД. 1 – Исходный ПЭНП; содержание ОРД, мас. %: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5.

Fig. 4. PCM water absorption kinetics based on LDPE and ODA. 1 – Initial LDPE; ODA content, wt %: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5.

Комплексные исследования полимерных композиционных пленочных образцов для определения способности к биоразложению проводили методом компостирования и методом Штурма.

Определение процесса биоразложения в био-гумусе проводили при температуре 23 °С и влажности земли, соответствующей $70 \pm 10\%$ от ее максимальной влагоемкости. Использовали землю с почвенными микроорганизмами. Время компостирования составляло месяц, три месяца и полгода. Образцы ПКМ и контрольный образец помещали на подложку, предварительно заполнив небольшим количеством почвы, после чего покрывали полностью слоем почвы, при этом обеспечивали постоянный доступ воздуха к образцу во избежание подавления жизнедеятельности микроорганизмов. Степень биodeградации образцов в процессе хранения в био-гумусе оценивали по изменениям показателей физико-механических свойств.

Результаты определения разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве до и после биоразложения (месяц, три месяца, и полгода нахождения в био-гумусе) представлены на рис. 5 и 6. Из этих рисунков видно, что разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве для композитов, которые не подвергали биоразложению, снижаются незначительно и практически соответствуют исходному ПЭНП, что характеризуется образованием более гомогенной структуры композита.

Через один месяц биоразложения значения разрушающего напряжения при растяжении снижаются незначительно, что, скорее всего, связано с началом развития колоний микроорганизмов (рис. 7а). В данный период времени никаких структурных изменений в исследуемых ПКМ не происходит. С увеличением периода процесса

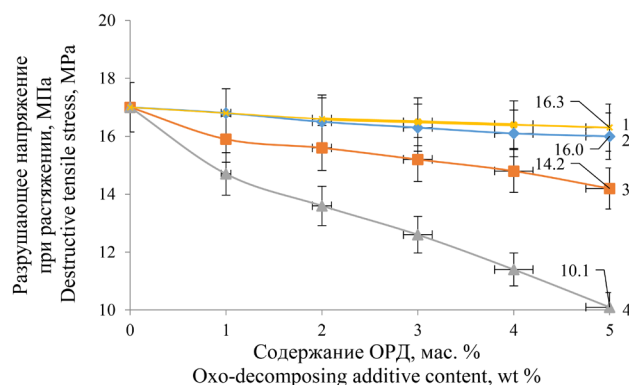


Рис. 5. Определение разрушающего напряжения при растяжении ПКМ на основе ПЭНП и ОРД до и после биоразложения: 1 – до биоразложения; 2 – месяц биоразложения; 3 – три месяца биоразложения; 4 – шесть месяцев биоразложения.

Fig. 5. Determination of tensile destructive stress of PCM based on LDPE and ODA before and after biodegradation: 1 – before biodegradation; 2 – a month of biodegradation; 3 – three months of biodegradation; 4 – six months of biodegradation.

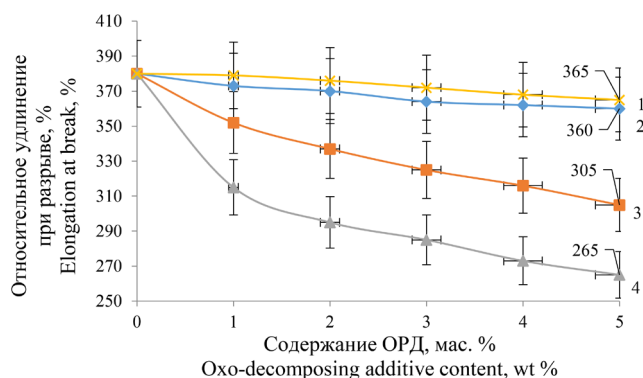


Рис. 6. Относительное удлинение при разрыве ПКМ на основе ПЭНП и ОРД до и после биоразложения: 1 – до биоразложения; 2 – месяц биоразложения; 3 – три месяца биоразложения; 4 – шесть месяцев биоразложения.

Fig. 6. Elongation at break of PCM based on LDPE and ODA before and after biodegradation: 1 – before biodegradation; 2 – a month of biodegradation; 3 – three months of biodegradation; 4 – six months of biodegradation.

биоразложения до трех месяцев наблюдали снижение механических свойств на 16.5%. Вследствие роста колоний микроорганизмов происходило образование более рыхлой структуры, которое сопровождалось начальным образованием микротрещин (рис. 7б), характеризующих биodeградацию полиэтиленовой матрицы. По истечении полугодия деформационные свойства снизились на 25.0%, а механические на 40.6%, что связано с активным ростом колоний микроорганизмов (рис. 7в). Кроме того, на исследуемых композиционных пленках

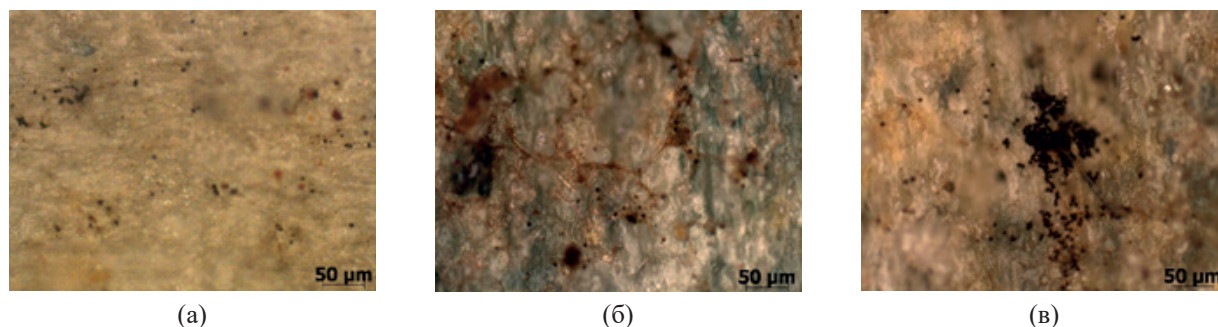


Рис. 7. Микрофотографии пленочных образцов ПКМ на основе ПЭНП:ОРД = 95:5 мас. % после изъятия из биогумуса при увеличении $\times 50$: (а) 1 месяц, (б) 3 месяца, (в) 6 месяцев.

Fig. 7. Photomicrographs of PCM film samples based on LDPE:ODA = 95:5 wt % after removal from biohumus with an increase of $\times 50$: (a) 1 month; (b) 3 months; (c) 6 months.

замечены не только следы микроорганизмов, но и кластеры, зараженные микроколониями бактерий. Таким образом, одна группа микроорганизмов продуцирует субстрат для другой, что характеризуется более интенсивной деструкцией композитов и способствует образованию большего количества микротрещин. Это указывает на начальную стадию фрагментации полиэтиленовой матрицы и свидетельствует о протекании процесса биологической деструкции композиционных материалов.

Индекс биоразложения определяли методом Штурма, который основан на оценке активности жизнедеятельности бактерий по выделению углекислого газа CO_2 . Чем больше выделяется CO_2 , тем выше скорость биоразложения. При проведении исследований за эталон принимали контрольную колбу с биогумусом без лабораторного образца, что исключало влияние питательной среды самого биогумуса. За скорость биоразложения принимали процент увеличения CO_2 , выделившегося в результате жизнедеятельности микроорганизмов в колбе с образцом по сравнению с эталоном. На рис. 8 представлена зависимость определения индекса биоразложения ПКМ от концентрации ОРД в ПКМ.

Видно, что за время проведения эксперимента для ПЭНП не происходит заметных изменений, что связано с отсутствием модификатора в его структуре, способствующего биологической деструкции полимера. Для исходной ОРД, наоборот, индекс биоразлагаемости после 28 суток барботирования характеризуется 5.9%, что связано с отсутствием синтетического полимера, на основе которого получали ПКМ. Следует отметить, что результаты эксперимента для всех исследуемых композитов на основе ПЭНП и ОРД по истечении недели барботирования характеризуются практически одинаковыми значениями. Это связано с периодом первоначаль-

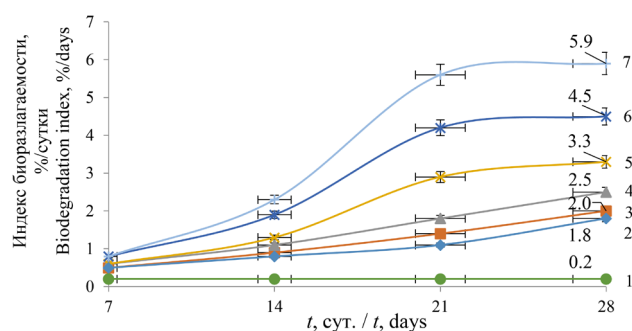


Рис. 8. Зависимость индекса биоразложения ПКМ на основе ПЭНП и ОРД от содержания ОРД.

1 – Исходный ПЭНП; содержание ОРД, мас. %: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; 7 – исходный ОРД.

Fig. 8. Dependence of the biodegradation index of PCMs based on LDPE and ODA on ODA content.

1 – Initial LDPE; ODA content, wt %: 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3; 5 – 4; 6 – 5; 7 – initial ODA.

ного размножения микроорганизмов, как в случае с биогумусом, которые до этого находились в неактивной форме. В период от 7 до 28 суток с увеличением концентрационного соотношения ОРД в композитах увеличивается индекс биоразложения, что предположительно связано с активным ростом колоний микроорганизмов вследствие протекания процесса биоразложения.

Провели ускоренное испытание воздействию УФ излучения на исследуемые ПКМ. Облучение исходной пленки на основе ПЭНП в течение 30 ч не привело к существенному изменению свойств образца, по внешним характеристикам пленка осталась прежней, механические свойства после облучения практически не изменились. Для ПКМ на основе ПЭНП и ОРД, содержащего 5% модификатора, снижение механических свойств после 30 ч облучения составило от 15–30% от исходной величины, при этом изменение внешнего вида не наблюдали (рис. 9а). Первые изменения

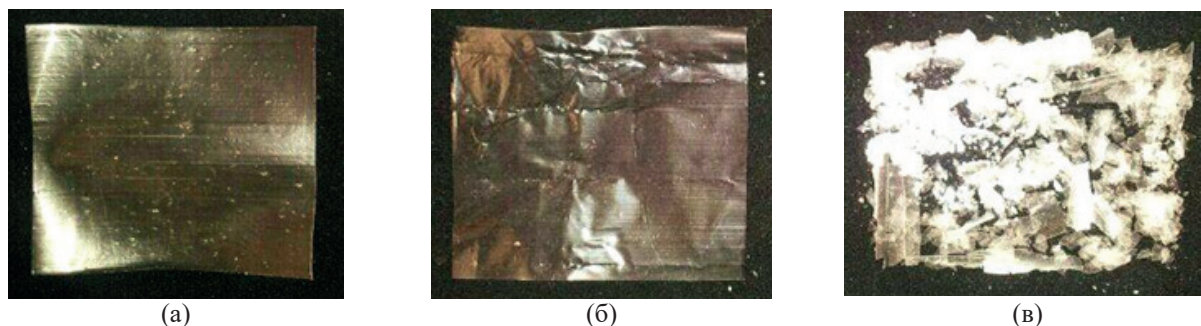


Рис. 9. Внешний вид ПКМ на основе ПЭНП:ОРД = 95:5 мас. % при воздействии УФ-излучения: (а) 30 ч; (б) 60 ч; (в) 96 ч.

Fig. 9. Appearance of PCM based on LDPE:ODA = 95:5 wt % under UV radiation during: (a) 30 h; (b) 60 h; (c) 96 h.

внешнего вида ПКМ на основе ПЭНП и ОРД при 5 мас. % наблюдали после 60 ч УФ-воздействия. Снижение механических свойств при этом составило 30–55% от исходной величины (рис. 9б). По истечению 96 ч облучения произошло полное разрушение образца (рис. 9в).

Таким образом, данный метод является наиболее эффективным для ускоренного процесса фотохимической деструкции разработанных ПКМ на основе ПЭНП и ОРД на основе АПМ железа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования, направленные на создание ПКМ на основе ПЭНП и ОРД из АПМ железа, при содержании ОРД в ПКМ 1–5 мас. %. Лабораторные образцы ПКМ на основе смесей ПЭНП и ОРД получены методом плоскощелевой экструзии при разных концентрационных соотношениях.

Исследованы физико-механические свойства до и после процесса биоразложения. До процесса биоразложения наблюдали оптимальные физико-механические свойства ПКМ, практически, на уровне ПЭНП, характеризующиеся термодинамической совместимостью используемых компонентов. После процесса биоразложения периодом до полугода наблюдали снижение механических свойств на 40.6%, деформационных свойств – на 25%, вследствие изменения структуры материала: формирования более рыхлой структуры, сопровождающемся образованием колоний микроорганизмов с последующим их репродуктированием, что влияло на образование микротрещин и указывало на начальную стадию фрагментации полиэтиленовой матрицы.

Определили водопоглощение ПКМ. Из результатов эксперимента следует, что введение ОРД до 5 мас. % увеличивает водопоглощение наполненных композиций на 63%.

Определили биоразложение ПКМ методом Штурма. Установили, что процесс биоразложения зависит от количества введенного модификатора. После 28 суток барботирования индекс биоразложения изменился на 82%, что позволяет сделать вывод о протекании процесса биоразложения.

Провели ускоренный процесс испытания на стойкость ПКМ к УФ излучению. Установили, что структурные изменения ПКМ на основе ПЭНП и ОРД при концентрации ОРД 5 мас. % начинаются по истечении 60 ч облучения: происходит изменение внешнего вида образца, а также снижение механических свойств до 55%. По истечению 96 ч образец полностью разрушается до образования мелких «хлопьев».

На основании полученных данных можно сделать вывод о перспективности использования ОРД на основе АПМ железа в качестве модификатора полиолефинов для создания биоразлагаемых упаковочных материалов.

Благодарности

Настоящее исследование проведено при финансовой поддержке Московского политехнического университета в рамках гранта имени В.Е. Фортова.

Acknowledgments

This work was supported by the Moscow Polytechnic University within the framework of the Vladimir Fortov grant.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвяк В.В. Перспективы производства современных упаковочных материалов с применением биоразлагаемых полимерных композиций. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2019;(2):84–94. URL: <https://journals.bsu.by/index.php/ecology/article/view/2711/2295> (Дата обращения 30.03.2023).
2. Kalia S. *Biodegradable Green Composites*. John Wiley & Sons; 2016. 368 p. ISBN 978-1-11891109-9
3. Skoczinski P., Chinthapalli R., Carus M., Baltus W., de Guzman D., Käh H., Raschka A., Ravenstijn J. *Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019 – 2024*. Hürth, Germany; 2020. 379 p. URL: <https://renewable-carbon.eu/publications/product/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2019-2024/> (Дата обращения 30.03.2023).
4. Nishat N., Malik A. Synthesis, spectral characterization thermal stability, antimicrobial studies and biodegradation of starch–thiourea based biodegradable polymeric ligand and its coordination complexes with [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)] metals. *J. Saudi Chem. Soc.* 2016;20(Suppl. 1):S7–S15. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.07.017>
5. Sudhakar Y.N., Selvakumar M. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2012;78:398–405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.032>
6. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Sena Neto A.R., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydr. Polym.* 2016;137:452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>
7. Nguyen D.M., Do T.V.V., Grillet A.-C., Thuc H.H., Thuc C.N.H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 2016;115:257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.004>
8. Tang X., Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydr. Polym.* 2011;85(1):7–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
9. Singh R., Sharma R., Shaqib M., Sarkar A., Dutt Chauhan K. Biodegradable polymers as packaging materials. In: *Biopolymers and their Industrial Applications. From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products*. 2021. Chapter 10. P. 245–259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00010-9>
10. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*. 2020;7–8:100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>
11. Tudorachi N., Cascaval C.N., Rusu M., Pruteanu M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test.* 2000;19(7):785–799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5)
12. Fonseca-García A., Jiménez-Regalado E., Aguirre-Loredo R.Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydr. Polym.* 2021;251:117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>

REFERENCES

1. Litvyak V.V. Prospects of manufacture of modern packaging materials with application of biodegradable polymer compositions. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya = Journal of the Belarusian State University. Ecology*. 2019;(2):84–94 (in Russ.). URL: <https://journals.bsu.by/index.php/ecology/article/view/2711/2295> (Accessed March 30, 2023).
2. Kalia S. *Biodegradable Green Composites*. John Wiley & Sons; 2016. 368 p. ISBN 978-1-11891109-9
3. Skoczinski P., Chinthapalli R., Carus M., Baltus W., de Guzman D., Käh H., Raschka A., Ravenstijn J. *Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019 – 2024*. Hürth, Germany; 2020. 379 p. URL: <https://renewable-carbon.eu/publications/product/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2019-2024/> (Accessed March 30, 2023).
4. Nishat N., Malik A. Synthesis, spectral characterization thermal stability, antimicrobial studies and biodegradation of starch–thiourea based biodegradable polymeric ligand and its coordination complexes with [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)] metals. *J. Saudi Chem. Soc.* 2016;20(Suppl. 1):S7–S15. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.07.017>
5. Sudhakar Y.N., Selvakumar M. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2012;78:398–405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.032>
6. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Sena Neto A.R., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydr. Polym.* 2016;137:452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>
7. Nguyen D.M., Do T.V.V., Grillet A.-C., Thuc H.H., Thuc C.N.H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. *Int. Biodeterior. Biodegradation*. 2016;115:257–265. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.004>
8. Tang X., Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydr. Polym.* 2011;85(1):7–16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
9. Singh R., Sharma R., Shaqib M., Sarkar A., Dutt Chauhan K. Biodegradable polymers as packaging materials. In: *Biopolymers and their Industrial Applications. From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products*. 2021. Chapter 10. P. 245–259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00010-9>
10. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*. 2020;7–8:100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>
11. Tudorachi N., Cascaval C.N., Rusu M., Pruteanu M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test.* 2000;19(7):785–799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5)
12. Fonseca-García A., Jiménez-Regalado E., Aguirre-Loredo R.Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydr. Polym.* 2021;251:117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>

13. Mittal A., Garg S., Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(3):1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>
14. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов. *Тонкие химические технологии*. 2020;15(6):44–55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>
15. Папахин А.А., Колпакова В.В., Бородин З.М., Сарджвеладзе А.С., Васильев И.Ю. Применение модифицированного пористого крахмала для создания биоразлагаемых композиционных полимерных материалов. *Техника и технология пищевых производств*. 2020;50(3):549–558. <http://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-3-549-558>
16. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Чернов М.Е. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полиэтилена низкой плотности, крахмала и моноглицеридов. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(3):231–241. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241>
17. Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Биоразлагаемые материалы на основе ПЭНП, крахмала и моноглицеридов. *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2021;(11):20–26. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2021-0-11-20-26>
18. Vasilyev I., Ananiev V., Sultanova Yu., Kolkakova V. Effect of the biodegradable compounds composition with monoglycerides on mechanical properties. In: *Materials Science Forum*. 2021;1031:7–16. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.7>
19. Vasil'ev I.Y., Anan'ev V.V., Sultanova Y.M., Kolkakova V.V. The influence of the composition of polyethylene, starch, and monoglyceride biodegradable compositions on their physicochemical properties and structure. *Polym. Sci. Ser. D*. 2022;15(1):122–127. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010257>
20. Лукин Н.Д., Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Васильев И.Ю. Модификация полимерных композиций с термопластичным крахмалом для биоразлагаемой упаковочной пленки. В сб.: *Биотехнология: состояние и перспективы развития: Материалы международного конгресса*. М.: ООО «РЭД ГРУПП»; 2019. С. 102–104.
21. Tabasum S., Younas M., Zaem M.A., Majeed I., Majeed M., Noreen A., Iqbal N.M., Zia K.M. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;122:969–996. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092>
22. Ren H., Ouyang G., Iyer S.S., Yang Y.-T. Mechanism and process window study for die-to-wafer (D2W) hybrid bonding. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021;10(6):064008. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac0a52>
23. Токарева Н.Е. Оценка скорости разложения полиэтилена с добавкой D2W. В сб.: *Инновационные факторы развития транспорта. Теория и практика. Материалы международной научно-практической конференции*. Новосибирск: СГУПС; 2018. С. 79–81.
24. Обыденнова А.А., Мясенко Д.М. Исследование физико-механических и органолептических характеристики биоразлагаемой полимерной упаковки на основе полиэтилена, модифицированного оксо-добавкой D2W. В сб.: *Пищевые инновации и биотехнологии. Сборник тезисов XI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых*. Т. 1. Кемерово: КемГУ; 2022. С. 298–300.
13. Mittal A., Garg S., Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(3):1577–1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>
14. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Kolkakova V.V., Sardzhveladze A.S. Development of technology for producing biodegradable hybrid composites based on polyethylene, starch, and monoglycerides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(6):44–55 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>
15. Papakhin AA, Kolkakova V.V., Borodina Z.M., Sardzhveladze A.S., Vasilyev I.Yu. Modified porous starch in development of biodegradable composite polymer materials. *Tekhnika i tekhnologiya pishchevykh proizvodstv = Food Processing: Techniques and Technology*. 2020;50(3):549–558 (in Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-3-549-558>
16. Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Chernov M.E. Biodegradable packaging materials based on low density polyethylene, starch and monoglycerides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):231–241 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-231-241>
17. Vasiliev I.Yu., Ananyev V.V., Kolkakova V.V., Sardzhveladze A.S. Biodegradable materials based on low-density polyethylene, starch and monoglycerides. *Vse Materialy. Entsiklopedicheski Spravochnik = All Materials. Encyclopedic Reference Manual*. 2021;(11):20–26 (in Russ.). <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2021-0-11-20-26>
18. Vasilyev I., Ananiev V., Sultanova Yu., Kolkakova V. Effect of the biodegradable compounds composition with monoglycerides on mechanical properties. In: *Materials Science Forum*. 2021;1031:7–16. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.7>
19. Vasil'ev I.Y., Anan'ev V.V., Sultanova Y.M., Kolkakova V.V. The influence of the composition of polyethylene, starch, and monoglyceride biodegradable compositions on their physicochemical properties and structure. *Polym. Sci. Ser. D*. 2022;15(1):122–127. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010257>
20. Lukin N.D., Kolkakova V.V., Usachev I.S., Sardzhveladze A.S., Solomin D.A., Vasil'ev I.Yu. Modification of polymer compositions with thermoplastic starch for biodegradable packaging products. In: *Biotechnologiya: sostoyanie i perspektivy razvitiya: Materialy mezhdunarodnogo kongressa (Biotechnology: State of the Art and Perspectives: Proceedings of the International Congress)*. Moscow: RED GROUP; 2019. P. 102–104 (in Russ.).
21. Tabasum S., Younas M., Zaem M.A., Majeed I., Majeed M., Noreen A., Iqbal N.M., Zia K.M. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;122:969–996. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092>
22. Ren H., Ouyang G., Iyer S.S., Yang Y.-T. Mechanism and process window study for die-to-wafer (D₂W) hybrid bonding. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2021;10(6):064008. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac0a52>
23. Tokareva N.E. Evaluation of the rate of decomposition of polyethylene with D₂W additive. In: *Innovatsionnye faktory razvitiya transporta. Teoriya i praktika. Materialy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii (Innovative Factors of Transport Development. Theory and Practice. Materials of the International Scientific and Practical Conference)*. Novosibirsk: STU; 2018. P. 79–81 (in Russ.).

25. Ершова О.В., Бодьян Л.А., Пономарев А.П., Бахаева А.Н. Влияние химической деструкции на изменение физико-механических свойств упаковочных полимерных пленок с добавкой D₂W. *Современные проблемы науки и образования*. 2015;1(1):1981.

26. Луканина Ю.К., Хватов А.В., Королева А.В., Попов А.А., Колесникова Н.Н. *Оксо-разлагающая добавка к полиолефинам*: Пат. 2540273 С1 РФ. Заявка № 2013155023/04; заявл. 12.12.2013; опубл. 10.02.2015.

24. Obydenova A.A., Myalenko D.M. Study of physical, mechanical and organoleptic characteristics of biodegradable polymer packaging based on polyethylene modified with oxo-additive D₂W. In: *Sbornik tezisev X Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh (Food Innovation and Biotechnology. Collection of Abstracts of the 10th International Scientific Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists)*. V. 1. Kemerovo: KemSU; 2022. P. 298–300 (in Russ.).

25. Ershova O.V., Bodyan L.A., Ponomarev A.P., Bakhaeva A.N. The effect of chemical destruction on the change in physical and mechanical properties of polymer films with D₂W additive. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* = *Modern Problems of Science and Education*. 2015;1(1):1981 (in Russ.).

26. Lukanina Yu.K., Khvatov A.V., Koroleva A.V., Popov A.A., Kolesnikova N.N. *Okso-razlagayushchaya dobavka k poliolefinam (Oxo-decomposing additive for polyolefins)*: RF Pat. 2540273 C1. Publ. 10.02.2015 (in Russ.).

Об авторе:

Васильев Илья Юрьевич, научный сотрудник, преподаватель кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии» Полиграфического института ФГАОУ «Московский политехнический университет» (107023, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, 38). E-mail: iljanaras@yandex.ru. Scopus Author ID 57195569317, ResearcherID ABW-6525-2022, SPIN-код РИНЦ 2038-4156, <https://orcid.org/0000-0001-8488-5907>

About the author:

Ilya Yu. Vasilyev, Researcher, Lecturer, Department of Innovative Materials for the Print Media Industry, Polygraphic Institute, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 107023, Russia). E-mail: iljanaras@yandex.ru. Scopus Author ID 57195569317, ResearcherID ABW-6525-2022, RSCI SPIN-code 2038-4156, <https://orcid.org/0000-0001-8488-5907>

*Поступила: 11.10.2022; получена после доработки: 14.02.2023; принята к опубликованию: 24.03.2023.
The article was submitted: October 11, 2022; approved after reviewing: February 14, 2023; accepted for publication: March 24, 2023.*