

На правах рукописи

Наташа

Ерофеева Наталья Владимировна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ОКСО-БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ»).

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Корчагин Владимир Иванович

Официальные оппоненты: **Успенская Майя Валерьевна**
доктор технических наук, профессор
(ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», профессор факультета прикладной оптики)
Ананьев Владимир Владимирович
кандидат технических наук, профессор
(ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», профессор кафедры «Инновационные материалы прайнтмедиаиндустрии»)

Ведущая организация: Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волжский

Защита состоится 13 февраля 2019 г. В 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.035.08 при ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий" по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО "ВГУИТ". Полный текст диссертации размещен в сети Интернет на официальном сайте ФГБОУ ВО "ВГУИТ" <https://www.vsuet.ru> «22» ноября 2018 г.

Отзывы об автореферате (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим направлять в адрес диссертационного совета университета.

Автореферат размещен в сети интернет на официальных сайтах Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ <https://vak3.ed.gov.ru/> и ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru/> «7» декабря 2018 г.

Автореферат разослан «9» января 2019 года.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций
на соискание ученой степени кандидата наук,
на соискание ученой степени доктора наук
Д 212.035.08, к.т.н.



Власова Л.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Синтетические термопласты и композиции на их основе получили широкое применение из-за их возможности перерабатываться в высокоскоростном экструзионном оборудовании и низкой себестоимости.

Синтетические полимеры накапливаются в окружающей среде (ОС) со скоростью 25 миллионов тонн в год. Доля полиэтилена (ПЭ) составляет 64 % от объема синтетических пластмасс, используемых при производстве пленки, упаковки и посуды кратковременного использования.

Не менее важной проблемой является утилизация соапстока – отхода со стадии рафинации растительных масел. При получении 1 т рафинированного масла образуется 10÷20 % (масс.) соапстока, содержащего до 40 % (масс.), омыленных жирных кислот (ЖК) и 15 % (масс.) биологически активных веществ.

Сочетание отходов производства растительных масел с ПЭ, путем его модификации прооксидантом (ПО), позволяет регулировать срок службы синтетических полимеров и снизить негативное воздействие на ОС. Однако, добавки ПО в виде карбоксилатов металлов переменной валентности являются высокоактивными каталитическими системами, активирующая способность которых сильно зависит от термомеханического воздействия, и которая может повлиять на их переработку в экструзионном оборудовании.

Использование в изделиях и материалах оксо-биоразлагаемого полиэтилена (ОБПЭ) целесообразно, когда вторичная переработка синтетических полимеров невозможна или экономически нерентабельна, а создание новых биоразлагаемых полимеров осложнено из-за их высокой стоимости.

Зарубежными фирмами организован выпуск добавок ПО, содержащих порядка 5,0 % (масс.) карбоксилатов металлов, преимущественно переменной валентности, применяемых в биоразлагаемых полимерах. Выпуск отечественных аналогов в промышленном масштабе отсутствует.

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Минобрнауки России по теме: «Разработка технологии утилизации отходов масложировой индустрии с получением импортозамещающих полифункциональных добавок» в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0205 от 27 октября 2015 г. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0205.

Степень разработанности темы. В настоящее время в зарубежных технических источниках широко представлены материалы по оксо-биоразлагаемым полимерам (ОБП). Исследованы механизмы деструктивных процессов, протекающих в ОБП с учетом различных факторов воздействия и их продолжительности. Зарубежными фирмами представлен большой ассортимент ПО для получения ОБПЭ.

Однако, в научно-технических источниках крайне недостаточно информации по составу и технологии создания добавок ПО, а также по экологической безопасности при получении и переработке ОБПЭ.

Цель работы: создание физико-химических основ модификации полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) смесью карбоксилатов железа (КЖ) и использование его в изделиях с регулируемым сроком службы.

Для достижения цели потребовалось решить следующие задачи:

- интенсификация синтеза ПО – карбоксилата железа с использованием ультразвукового воздействия;
- устранение деструктивных процессов в полиэтиленовой матрице при получении концентратов ПО при высоких скоростях сдвига и температуре;
- повышение способности к оксодеструкции ПЭНП при термическом и ультрафиолетовом воздействии в воздушной среде;
- обеспечение экологической безопасности при получении и переработке концентратов ПО и использовании оксо-биоразлагаемого ПЭНП;
- определение качественного и количественного состава выделяющихся веществ из пленок ОБПЭ при термическом и ультрафиолетовом воздействии в среде воздуха;
- выявление способности к биодegradации ОБПЭ;
- апробирование результатов исследования в производственных условиях.

Научная новизна. Разработан комплексный подход по модификации высокоактивными каталитическими соединениями ПЭНП, включающий синтез ПО в виде смеси карбоксилатов железа КЖ в ультразвуковом поле с использованием вторичных сырьевых ресурсов, получение концентратов ПО в экструзионном оборудовании при высоких скоростях сдвига и создание оксо-биоразлагаемого полимерного материала с регулируемым сроком службы.

Установлены критические параметры экструзионной переработки концентратов ПО, обладающих каталитической активностью, которые при скоростях сдвига не менее $1g\gamma = 2,7 (c^{-1})$ и температуре свыше $190\text{ }^{\circ}C$ способствуют термомеханической деструкции полимерной матрицы, а при

температуре ниже 160 °С проявлению неустойчивого течения при напряжениях сдвига - $\lg t = 5,3$ (МПа).

Показано, что термическое воздействие в воздушной среде на пленку из ПЭНП, модифицированного смесью КЖ, содержащую непредельные соединения, способствует образованию карбоксильных, гидроксильных, альдегидных и карбонильных групп, которые в дальнейшем способствуют развитию радикально-цепной деструкции в начале боковых ответвлений, а затем и главной полимерной цепи.

Выявлено, что ПЭНП, модифицированный смесью КЖ, после воздействия абиотических факторов в течении 3-х месяцев проявляет биодеградационную способность, при этом индекс биодеструкции в почве составит 5,74 \pm 6,04, а водоеме 3,20 \pm 3,42 при 6-ти месячном пребывании в природных средах.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем:

- созданы эколого-технологические подходы получения синтетических оксо-биоразлагаемых полиолефинов;

- при помощи программного обеспечения «CeastVIEW 5.94 4D» проведена коррекция Бэгли и получено регрессионное уравнение для концентратов ПО, описывающее зависимость изменения истинного давления от скорости сдвига, и определены коэффициенты с учетом их состава, что позволит спрогнозировать поведение материала в условиях реальной переработки;

- модификация синтетических термопластов добавками ПО в виде смеси КЖ позволит организовать производство полимеров с регулируемым сроком службы;

- определены критические параметры переработки добавок ПО и ОБПЭ в высокоскоростном экструзионном оборудовании при продолжительности не более 5,0 минут, что позволит исключить экологическую и производственную опасность;

- установлено максимальное содержание КЖ в концентрате ПО - 10,0 % мас. и в ОБПЭ – 1,0 % масс., которое способствует снижению деструкционных процессов при термомеханическом воздействии;

- выявлено, что ОБПЭ при деградации не оказывает влияние на рост биотестов, т.к. продукты разложения не проявляют фитотоксичность, при этом отмечается положительный эффект – мульчирование почвы;

- синтетические полимеры, модифицированные ПО, могут быть использованы при производстве укрывных материалов, а также изделий из пленок, что исключает их сбор после использования, сортировку и стадию обезвреживания, в результате снижается негативное воздействие на ОС;

- получены опытно-промышленные партии ПО и с их использованием ОБПЭ в производственных условиях ООО «БОР» и ООО «Векторполимир».

Методология и методы исследований:

- спектральный анализ пленок ОБПЭ проведен на Фурье спектрометре инфракрасном ИнфраЛюМ ФТ-08, с программным обеспечением СпектраЛюм;

- эффективная вязкость и термомеханическая деструкция добавок ПО исследована с использованием капиллярного реометра «SmartRHEO-1000» (диаметр капилляра 1 мм при длине 5 и 20 мм) в температурном интервале от 130 до 210 °С с программным обеспечением «CeastVIEW 5.94 4D»;

- определение показателя текучести расплавов - по ГОСТ 11645-73 (ISO 1133) с помощью прибора ИИРТ-5;

- термоокислительная деструкция ОБПЭ на Фурье-ИК спектрометре Tensor 27, совмещенного с прибором синхронного термического анализа модели STA 449 F5 Jupiter;

- ускоренное старение полимерных образцов - ГОСТ 32317 – 2012;

- изучение состава выделяющейся смеси легколетучих веществ проведено в НИЛ МИП ООО «Сенсорика – Новые Технологии» (ВГУИТ, Воронеж) на лабораторном анализаторе запахов «МАГ-8» с методологией «электронный нос»;

- установление класса гидрофобности образцов ОБПЭ с использованием классификаторов по ГОСТ Р 52082-2003;

- оценка экотоксичности ОБПЭ согласно ГОСТ Р ИСО 22030-2009;

- определение прочностных показателей пленок ОБПЭ - согласно ГОСТ 28840-90 на разрывной машине РМ – 50 с программным обеспечением StretchTest.

На защиту выносятся следующие основные положения:

– основные технологические параметры при реализации двухстадийного синтеза карбоксилатов металлов переменной валентности (прооксиданта) в расплаве смеси ЖК, выделенных из мыльного раствора, при использовании ультразвукового поля высокой интенсивности;

– методологический подход получения концентратов ПО в высокоскоростном экструзионном оборудовании и анализ результатов экспериментов по снижению термомеханической и термоокислительной деструкции в полимерной матрице концентрата ПО с различным содержанием СЖ и КЖ;

– анализ реологического поведения при получении и переработке ОБПЭ, содержащего высокоактивные химические соединения;

- результаты комплексного термического анализа по термоокислительной деструкции пленок из ОБПЭ при термическом и ультрафиолетовом воздействии в воздушной среде;
- результаты и их анализ по биодegradационной активности ПЭ, модифицированного смесью КЖ, после воздействия абиотических факторов в природных средах: водоеме и почве;
- эколого-технологические подход при получении ОБПЭ.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на конференциях: международной научно-практической конференции «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» (Воронеж, 2013 и 2016); конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инженерные технологии XXI века» (Воронеж, 2013 и 2014); региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых – УМНИК «Биотехнология», (Воронеж, 2015); Международной научно-практической конференции «Комплексные проблемы техносферной безопасности» (Воронеж, 2015); XII международной научно-практической конференции «Eurasiascience» (Москва, 2017).

Личный вклад автора. Диссертация является самостоятельной работой автора, а обобщающие результаты получены в соавторстве. Вклад автора состоит в проведении экспериментов, теоретических расчетов и анализе полученных результатов. Цель и задачи диссертационной работы сформулированы совместно с научным руководителем – Корчагиным В. И. Обсуждение результатов для опубликования в печати проводилось совместно с научным руководителем и соавторами. Анализ и обобщение данных, вывод по работе сформулированы автором работы.

Работа и сопутствующие публикации выполнены по тематическому плану научных исследований в рамках государственного задания от 27.10.2015 № 14.577.21.0205 «Разработка технологии утилизации отходов масложировой индустрии с получением импортозамещающих полифункциональных добавок», рук.: д.т.н., доцент Корчагин В. И., 2015-2017. Работа выполнена при поддержке Молодежного правительства Воронежской области в рамках конкурса премий молодежных программ и проектов «Синтез добавок для получения полимерных композиции с регулируемым сроком службы» 2014; при поддержке фонда содействия инноваций в рамках конкурса инновационных проектов по программе УМНИК «Разработка оксо-биодegradуемых полимеров на основе отходов масложировой промышленности».

Автор выражает **благодарность** к.т.н., технического директору ООО «БОР» Протасову Артему Викторовичу за помощь при получении экспериментальных образцов в промышленных условиях и обсуждении результатов при переработке ОБПЭ. Автор выражает благодарность к.х.н.

Калмыкову Виктору Васильевичу за полезные дискуссии по теме диссертации.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 18 печатных изданиях: 5 в журналах рекомендованных ВАК, в том числе 3 индексируемых в базах цитирования SCOPUS, и 11 в тезисах докладов конференций. Получены 2 патента РФ на изобретение.

Объем и структура работы.

Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы (166 источников) и приложения (2 акта о проведении испытаний по экструзионной переработке полиэтилена, модифицированного СЖ и КЖ; 1 акт испытания протектора, полученного из полиэтиленовой композиции с использованием в рецептуре добавки ПО; 2 протокола испытаний на токсичность). Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, включая 44 рисунков и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность, сформулирована научная новизна диссертационной работы, поставлена ее цель, а также приведены теоретическая значимость и практическая ценность.

В первой главе рассмотрены проблемы утилизации и уничтожения полимерных отходов, приведено современное представление по созданию и использованию оксо-биоразлагаемых полимеров, изложены теоретические основы создания ОБП на основе синтетических полимеров, дан анализ влияния абиотических и биотических факторов на деградацию ОБП, содержащего карбоксилаты металлов переменной валентности, а также представлены направления по устранению экологической опасности отходов со стадии рафинации растительных масел.

Во второй главе приведены объекты и методы исследования.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие марки серийного ПЭ: ПВД-15803-020; ПВД-10803-020 и ЛПВД F-03020-S. В табл. 1 приведены показатели предела текучести.

Таблица 1 – Показатели предела текучести расплава (ПТР) различных марок серийных ПЭ

Марка полиолефина	Условия испытаний	ПТР (г / 10 мин)
ЛПВД F-03020-S	2,16 кг; 190 °С	1,75
ЛПВД F-03020-S	5,0 кг; 190 °С	5,40
ПВД - 10803-020	2,16 кг; 190 °С	1,90
ПВД - 10803-020	5,0 кг; 190 °С	6,20

ПВД - 15803-020	2,16 кг; 190 °С	3,41
ПВД - 15803-020	5,0 кг; 190 °С	6,40

Смесь ЖК, выделенных из soapstocka – отхода со стадии производства растительных масел ОАО «Евдаковский масложировой комбинат».

Стеариновая кислота ГОСТ 6484-96.

Оценка технологического поведения и биодegradации ОБПЭ, содержащего ПО, проведена с использованием ПЭ марки ПДВ 15803, модифицированного СЖ или КЖ при содержании 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 % (масс.).

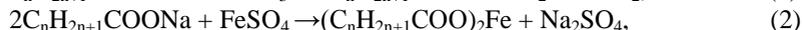
Методы исследования базируются на комплексе современных физико-химических и инструментальных методов, приведенных выше, позволяющих изучить физико-химические превращения в ПЭНП, модифицированном высокоактивными соединениями, деформирование при высоких напряжениях сдвига и температуре; выявить критические параметры при высокоскоростной экструзионной переработке; определить качественные и количественные характеристики выделяющихся соединений из пленок при абиотическом и биотическом воздействиях, а также установить способность к биодegradации ОБПЭ с учетом экотоксичности.

В третьей главе изложены результаты исследований, экспериментальные данные и их обсуждение.

Исходя из эколого-экономических соображений при получении ПО в виде КЖ целесообразно использовать смесь ЖК (без разделения), выделенных из soapstocka, вместо стеариновой кислоты, т.к. ИК-спектры ЖК, аналогичны ИК-спектрам стеариновой кислоты.

Синтез ПО осуществляли по химическим реакциям:

для насыщенных кислот:



где n – от 8 – 22;

для ненасыщенных кислот:



где n – от 8 – 22.

Процесс омыления проводили гидрокарбонатом натрия или карбонатом натрия при непрерывном перемешивании в области температур 200 ÷ 220 °С до получения смеси карбоксилатов натрия с кислотным числом 1 ÷ 1,3 мг КОН/г.

Синтез ПО осуществляли в расплаве карбоксилатов натрия в температурном интервале от 110 до 160 °С при использовании сульфата железа или гидроксида железа до превращения карбоксилатов натрия в КЖ с кислотным числом 0,7 ÷ 1,0 мг КОН/г.

Интенсификация процесса при двухстадийном синтезе КЖ достигается при использовании ультразвука (УЗ) с удельной мощностью $200 \div 500 \text{ Вт/дм}^3$. На первой стадии (омыления) при температуре $140 \div 170 \text{ }^\circ\text{C}$ продолжительность составляет не более 10 минут. На второй стадии при начальной температуре синтеза $110 \text{ }^\circ\text{C}$ продолжительность сокращается с 60 мин. до 10 мин., при этом отмечается повышение температуры на $10 \div 15 \text{ }^\circ\text{C}$ за счет ультразвукового воздействия.

Использование ультразвукового воздействия высокой интенсивности при двухстадийном синтезе ПО позволило достичь его максимального выхода - 99,4 % (масс.) и сократить продолжительность процесса более, чем в 5 раз, а также снизить газовыделение.

Снижения температуры на каждой стадии синтеза на $50 \text{ }^\circ\text{C}$ способствует уменьшению количества газовых выбросов более чем в 13 раз через неплотности фланцевых соединений оборудования.

Концентраты ПО получали на основе ПВД 15803-020 с различным содержанием СЖ или смеси КЖ - 5,0; 10,0 и 15,0 % масс. Получение концентратов ПО проводили опудривание ПЭ в роторном смесителе марки С-773 в течение $30 \div 60$ сек, с последующей экструзией в двухшнековом агрегате STR-50 через стренговую головку в температурном интервале $160 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Введение в состав ПЭ марки ПВД-15803-020 СЖ или КЖ способствует снижению ПТР (табл. 2), т.к. они оказывают пластифицирующий эффект.

Таблица 2 - ПТР добавок ПО на основе серийного ПВД - 15803-020 при различном их содержании

Содержание ПО в добавке, % масс.	Показатель текучести расплава (ПТР)*, г /10 мин		
	Добавка d2W	СЖ	Смесь КЖ
0	-	2,41	2,41
5,0	3,31	2,48	4,21
10,0	-	5,86	8,01
15,0	-	9,75	11,55

Примечание. Условия испытания: нагрузка 2,16 кг и температура $190 \text{ }^\circ\text{C}$.

Изучение реологического поведения добавок ПО при температуре $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ показало, что кривые течения инвариантны при содержании СЖ до 10 % мас. в ПЭ марки ПВД - 15803-020.

Однако, при содержании СЖ 15,0 % мас. в ПО отмечается резкое изменение угла наклона кривой течения (рис.1), что указывает на изменение механизма течения.

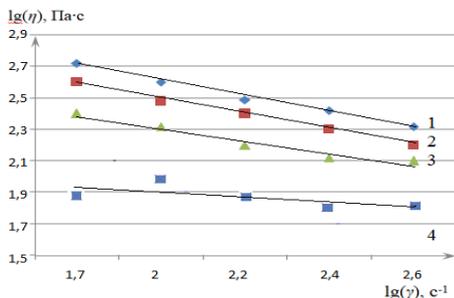


Рис. 1. Реологические кривые зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига при деформировании в капилляре длины 30 мм и температуре $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ПО, содержащего СЖ, % масс.: 1) - 0; 2) - 5,0; 3) 10,0 и 4) - 15,0.

Использование капиллярного реометра позволило провести изучение термомеханической деструкции полимерной матрицы добавки ПО, содержащей СЖ, при параметрах, соизмеримых с критическими параметрами, возникающими в экструзионном оборудовании (двухшнековом агрегате STR-50) при переработке.

В ходе проведения экспериментов выявлено, что при температуре ниже $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ на поверхности экструдатов добавки ПО на основе ПВД 15803-020 с содержанием СЖ 10 % мас. наблюдается дефект поверхности "акуля кожа", который характеризуется срывом струи при этом фиксируется максимальное давление. Повышение температуры при деформировании в круглом канале свыше $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует образованию вспененной структуры экструдата добавки ПО, которое сопровождается изменением цвета в сторону потемнения, что указывает на деструкцию в полимерной матрице добавки. Увеличение продолжительности деформирования свыше 10 минут сопровождается потемнением, неровностями на поверхности и увеличением диаметра экструдата добавки ПО, а также бурным газовыделением, что указывает на течение глубоких деструкционных процессов при термомеханическом воздействии.

По результатам реологических исследований были получены коэффициенты уравнений (см. таблицу 3), описывающих зависимости изменения истинного давления от скорости сдвига и позволяющих прогнозировать поведение материала в условиях реальной переработки (коррекция Бэгли).

Таблица 3 – Коэффициенты уравнения $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$, где $y = \log(PE)$, $x = \log(SR)$ описывающих зависимости изменения истинного давления от скорости сдвига

Содержание прооксиданта, %, мас.	Коэффициент уравнения		
	a_0	a_1	a_2
СЖ - 5,0	4,3203	0,6244	0,0199
СЖ - 10,0	3,1863	1,6999	-0,2555
КЖ – 10,0	2,3502	2,5993	- 0,4481

Изучение реологического поведения ОБПЭ на основе серийных марок ПЭ отечественного производства проводилось как с применением стандартного метода испытания термопластов – определения ПТР при использовании капиллярного вискозиметра постоянного давления, так и капиллярного вискозиметра постоянного расхода в широком диапазоне скоростей сдвига при помощи капиллярного реометра "Smart RHEO 1000" с программным обеспечением "CeastView 5.94.4D", испытания проводили при деформировании ОБПЭ через капилляры длиной 5 и 30 мм, диаметром 1 мм. Метод капиллярной вискозиметрии постоянного расхода представляется наиболее удобным для изучения поведения данного класса полимеров при высоких скоростях сдвига, характерных для процессов переработки в производственных условиях на двухшнековом агрегате STR-50 с диаметром шнека 50,5 мм и соотношением $L/D = 32-64$.

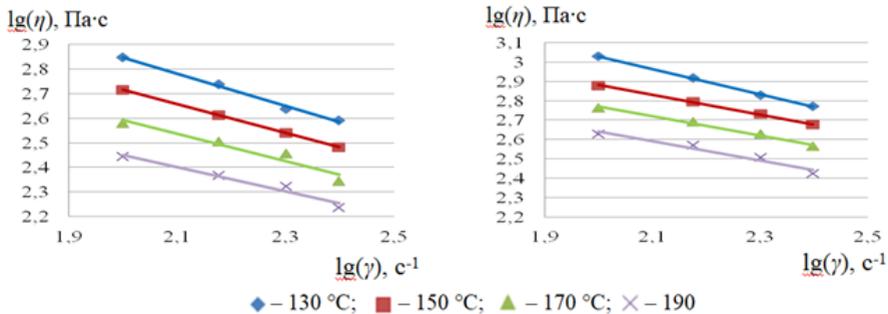
Отмечено снижение ПТР от 4,0 до 12,0 % для ОБПЭ в зависимости от условий испытания, которое указывает на пластифицирующую способность добавки, содержащую ПО в виде смеси КЖ - 1,0 % мас.

Серийные марки ПЭ проявляют способность к течению в широком диапазоне скоростей сдвига и температурном интервале $110 \div 190$ °С при деформировании в круглом канале длиной 5мм и диаметре 1мм.

Однако, при продавливании через капилляр длиной 30 мм и температуре $T = 190$ °С отмечены более низкие значения показателя эффективной вязкости для ПВД 15803-020, что связано с более глубоким разрушением за счет возникновения высокого давления на входе в длинный капилляр. При этом деформирование ПВД 15803-020 в круглом канале длиной 30 мм при температуре $T = 110$ °С сопровождается неустойчивым течением, которое возникает при напряжениях сдвига ($\lg \tau = 5,3$ Па), что ограничивает температурный интервал экструзионной переработки.

При деформировании ОБПЭ, содержащего смесь КЖ - 1,0 % масс., наблюдается линейная зависимость показателя эффективной вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах в широком скоростном и температурном диапазоне. С увеличением температуры зависимости снижаются синхронно, т.е. наблюдается полная инвариантность при течении по отношению к геометрическим параметрам капилляра, что представлено на рисунке 2.

Таким образом, гранулы или пленки из ОБПЭ могут быть получены на одношнековом экструдере в температурном диапазоне от 130 до 190 °С. При получении опытно-промышленных партий пленки из ОБПЭ был выявлен диапазон температур от 140 до 150 °С, в котором обеспечивается устойчивый режим переработки в одношнековом экструдере и снижается механотермическая деструкция полимера.

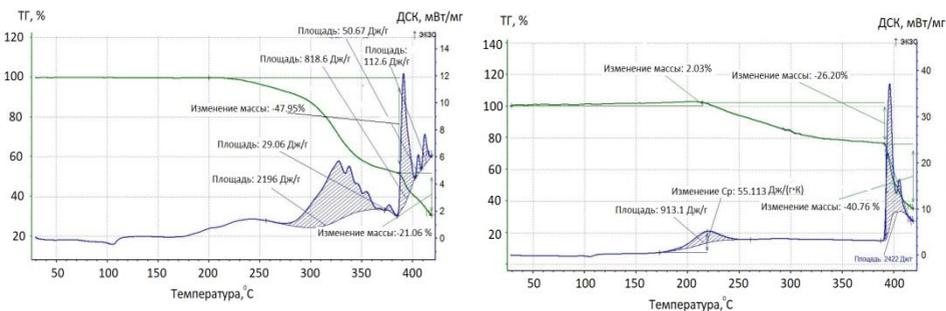


а)

б)

Рис. 2 – Реологические кривые изменения показателя эффективной вязкости ОБПЭ от скорости сдвига при деформировании через капилляры: а) $d=1$ мм и $l=5$ мм, б) $d=1$ мм и $l=30$ мм.

Исследование каталитической активности железосодержащих ПО на деструкционные процессы в пленке модифицированного ПЭ марки ПВД-15803-020, оценивали с использованием комплексного термического анализа с учетом состава газовой фазы в температурной области $25 \div 420$ °С. Пленки толщиной от 40 до 60 мкм получали на выдувном экструдере марки АЖ-60 при модификации ПЭ марки ПВД 15803-020 добавками ПО с содержанием СЖ и КЖ - 10 % (масс.), при этом содержание ПО в пленке составляло от 0,5 до 2,0 % (масс.). Образцы были исследованы на совмещенном ИК-спектрометре Фурье Tensor 27 с прибором синхронного термического анализа модели STA 449 FSJupiter.



1

2

Рис. 3. Термограммы исходного ПЭ - (1) и ОБПЭ с содержанием КЖ 1,0 % масс. - (2).

Исходя из комплексных термограмм (см. рисунки 3) можно сделать вывод о протекании структурных процессов, связанных с переходом аморфной фазы в высокоэластическое состояние при термическом воздействии на ОБПЭ в температурной области $102 \div 112$ °С, что несколько ниже, чем для исходного ПЭ. Снижение диапазона температуры плавления ПЭ связано с проявлением пластифицирующего эффекта при введении добавки ПО порядка 1,0 % (масс.).

Проявление глубокой деструкции исходного полимера (ПВД 15803-020) наблюдается при термическом воздействии в области температур свыше 270 °С, однако наличие в добавке КЖ, содержащей непредельные соединения, меняет механизм деструкции ПЭ. Для ОБПЭ, содержащего ПО в виде КЖ, отмечается потеря массы – 26,20 % (масс) в температурном диапазоне от 212 до 387 °С, при этом наблюдается более интенсивная потеря, чем для ОБПЭ, содержащего ПО в виде СЖ.

Окончательная деструкция основной цепи исходного ПЭ и ОБПЭ проявляется свыше температуры 385 °С, что сопровождается выделением газообразных продуктов.

Степень деструкции исходного ПЭ и ОБПЭ оценивалась с использованием ИК-спектров по индексам деструкции, расчетная формула которых имеет следующий вид:

$$\text{индекс кетонных групп} = I_{1715} / I_{1465},$$

$$\text{индекс альдегидных групп} = I_{1740} / I_{1465},$$

$$\text{индекс винильных групп} = I_{1640} / I_{1465},$$

где интенсивность групп: I_{1715} – кетонных; I_{1740} –альдегидных; I_{1640} –винильных; I_{1465} – интенсивность групп (-CH₂-) в полимере.

Результаты расчетов индексов деструкции исходного ПЭ и ОБПЭ представлены на рисунке 4.

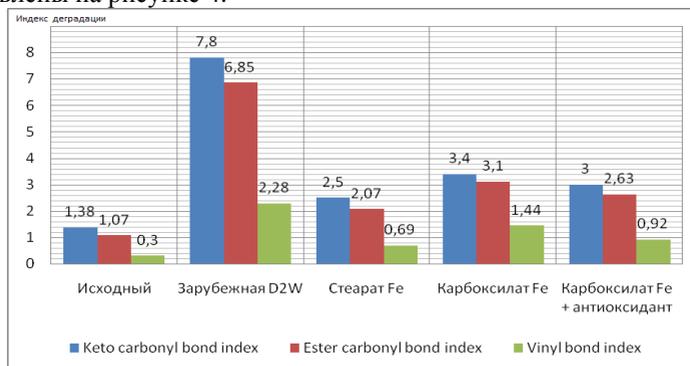


Рис. 4. Индексы окисления ОБПЭ в зависимости от качественного состава прооксидантов

Следует отметить более высокие индексы окисления для пленок ОБПЭ, содержащих КЖ, в сравнении СЖ.

Фотодеструкция ОБПЭ, полученного с использованием зарубежной добавки d2w и добавки ПО, содержащего смесь КЖ, показала идентичность проявления полос поглощения ИК спектров, но с различной интенсивностью.

Основным индикатором процесса окисления является появление карбонильных групп в фотоокисляемых пленках в области $1745 \div 1714 \text{ см}^{-1}$. Интенсивность проявления, которых отражена в табл. 4.

Следует отметить недостаточную эффективность деградации ПЭ, модифицированного железосодержащими ПО, в сравнении с добавкой d2w, что требует повышения содержания его при получении ОБПЭ.

Таблица 4 – Интенсивность полос поглощения кетонных групп в окисленных пленках ОБПЭ с содержанием ПО – 0,5 % масс. от продолжительности воздействия УФ – излучения.

Состав пленок ОБПЭ, содержащих ПО	Интенсивность кетонных пиков, после воздействия в течении (час)					
	0	24	36	48	96	144
СЖ	-	-	-	0,13	0,21	0,35
КЖ	-	-	0,01	0,24	0,32	0,42
добавка d2w	-	-	0,12	0,3	0,41	0,52

Увеличение содержания КЖ в ОБПЭ с 1,0 до 2,0 % (масс.) позволяет повысить индексы окисления почти в 3 раза (рис. 5). Ограниченное использование КЖ или СЖ в качестве модифицирующей добавки ПЭ снижает негативное воздействие на ОС, т.к. железо относится к микроэлементам, содержащимся в почве.

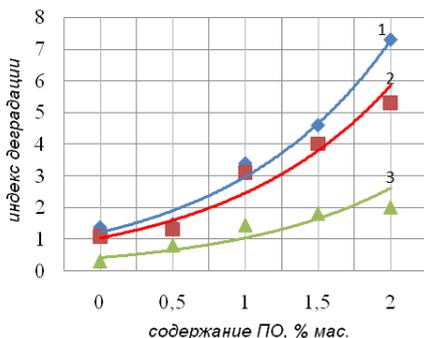


Рис. 5. Индексы окисления ОБПЭ в зависимости от содержания КЖ, % масс.: 1 – кетонных; 2 - альдегидных; 3 - винильных.

Состав выделяющейся смеси легколетучих веществ был исследован на лабораторном анализаторе запахов «МАГ-8» с методологией

«электронный нос». Метод пьезокварцевого микровзвешивания с чувствительностью до 10^{-12} г без пробоподготовки позволил получить оперативную информацию о интенсивности выделения летучих соединений. Диаграммы максимальных откликов сенсоров в равновесной газовой фазы над пленками ОБПЭ представлен на рис. 6.

По форме диаграмм максимальных откликов сенсоров в массиве установлены различия в химическом составе равновесной газовой фазы над пробами внутри каждой группы в определяемых пленках ОБПЭ, подвергнутых УФ-излучению мощностью 30 Вт с различной продолжительностью воздействия. Преимущественно выделялись следующие химические соединения из пленки ПЭ, модифицированного ПО:

- добавкой d_2w - пропанол-1,2, ацетон, смесь углеводородов, альдегиды;
- СЖ - примесь спиртов, альдегиды;
- смесью КЖ – альдегиды, смесь углеводородов.

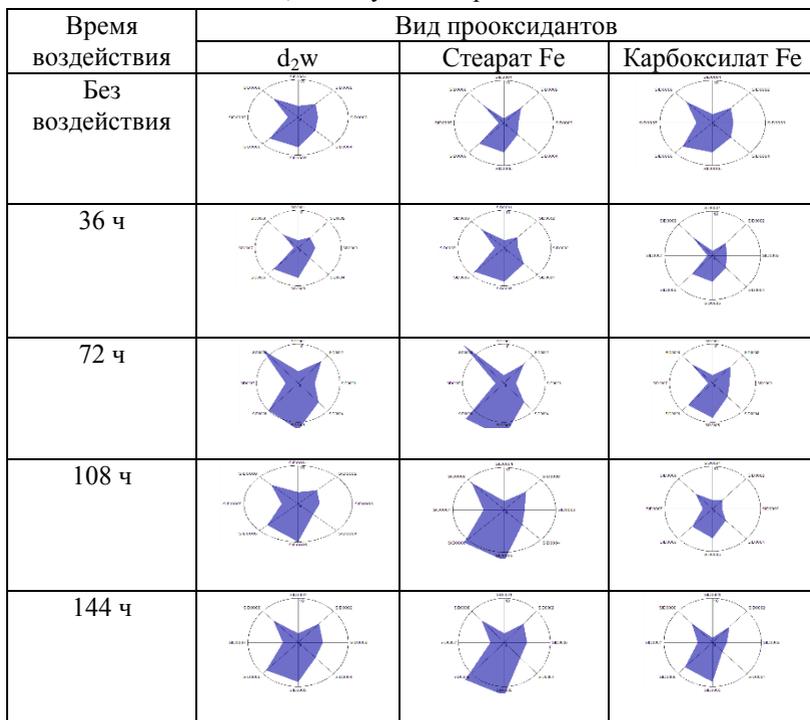


Рис. 6. Диаграммы максимальных сигналов сенсоров в равновесной газовой фазе над пробами ОБПЭ от продолжительности УФ-облучения мощностью 30 Вт.

Примечание. По осям указаны максимальные отклики каждого сенсора в РГФ над пробами (ΔF_{max} , Гц).

Деструкция ОБПЭ под воздействием абиотических факторов сопровождается повышением степени смачиваемости его поверхности от продолжительности воздействия, что способствует иммобилизации на поверхности микроорганизмов. После термического и ультрафиолетового воздействия ПЭ, модифицированный смесью КЖ, имеет 5-ый класс и 4-ый классы гидрофобности, что указывает на лучшую смачиваемость, чем у ПЭ, содержащего СЖ. Наличие непредельных соединений в смеси КЖ, способствуют образованию кислородосодержащих групп после воздействия абиотических факторов.

Исследование ОБПЭ на способность к биодеструкции проводили размещением в почве и естественном водоеме при длительности эксперимента 6 месяцев, что отражено в табл. 5.

Таблица 5 – Влияние воздействия объектов окружающей среды на индекс биодegradации ОБПЭ, предварительно подвергнутого естественными абиотическими факторами в течении 3-х месяцев

Продолжительность, мес.	Индекс биодegradации* ОПБЭ при внешних условиях					
	d2w			ПЭ с КЖ		
	Почва	Водный объект при рН, усл. ед		Почва	Водный объект, рН. усл. ед.	
		7,2	8,4		7,2	8,4
0	1	1	1	1	1	1
1	1,29 ÷	1,03 ÷	1,08 ÷	1,37 ÷	1,17 ÷	1,11 ÷
	1,39	1,09	1,18	1,49	1,29	1,23
2	1,56 ÷	1,59÷	1,12÷	1,72÷	1,71÷	1,19÷
	1,66	1,69	1,22	1,90	1,83	1,34
3	1,84÷	1,87 ÷	1,43÷	2,09÷	1,91÷	1,54÷
	2,10	1,99	1,53	2,33	2,16	1,72
6	5,32÷	3,05 ÷	2,16÷	5,74 ÷	3,20 ÷	2,19 ÷
	5,56	3,38	2,38	6,04	3,42	2,47

Примечание.* Индекс биодegradации определяется из соотношения показателя прочности при отн. удл. 100 % исходного образца к показателю прочности при отн. удл. 100% после воздействия объектов окружающей среды. Содержание ПО в ОБПЭ составляло – 1,0 % масс.

Из сравнительной оценки данных приведенных в табл. 5, можно сделать вывод о более высоком значении индекса биодegradации ОБПЭ предварительно подвергнутого естественными абиотическими факторами в течение 3-х месяцев, полученного с использованием карбоксилата Fe, что, по-видимому, обусловлено высокой гидролитической активностью соединений железа.

Гранулы ОБПЭ были исследованы на фитотоксичность. В качестве тест-объекта применяли овес посевной – *AvenasativaL.*, который высаживали

в смесь чернозема и гранул ОБПЭ в соотношении 100:100 мас.ч., контрольная почва – чистый чернозем. В результате исследования не было обнаружено отрицательного влияния ОБПЭ на рост тест-объекта, кроме того, биодеструкция способствовала мульчированию почвы, что сопровождалось интенсификацией роста овса.

Выводы:

- Модификация серийного ПЭ добавкой ПО, содержащей КЖ не менее 0,5 % масс., синтезированного с использованием смеси ЖК, выделенных из отходов масложирового производства, позволит получить ОБПЭ, способный к биодegradации после воздействия внешних факторов.

- Использование ультразвукового воздействия высокой интенсивности 200 – 500 Вт/дм³ при двух стадийном синтезе ПО позволит достичь максимальный его выход - 99,4 % (масс.) и сократить продолжительность процесса более чем в 5 раз, при этом уменьшить количество газовых выбросов не менее, чем в 13 раз через неплотности оборудования за счет снижения температуры на каждой стадии на 50 °С.

- Применение высокоскоростного экстракционного оборудования обеспечит переработку концентрата ПО с содержанием КЖ – 10 % масс. при оптимальных технологических параметрах: температура 160 ÷ 190 °С, продолжительность не более 5 минут, что способствует снижению негативного воздействия на ОС.

- Использование смесей ЖК, содержащих непредельные соединения, способствует образованию карбоксильных, гидроксильных, альдегидных и карбонильных групп, которые повышают гидрофильность поверхности синтетического полимера и обеспечивают иммобилизацию микроорганизмов.

- Проведение экспресс анализа пьезокварцевым микровзвешиванием легколетучих соединений выделившихся из пленки ОБПЭ при воздействии абиотических факторов позволило выявить, что выделяются альдегиды, спирты и смесь углеводов.

- Высокая степень биодegradации пленок ОБПЭ достигается после предварительного воздействия на них естественных абиотических факторов в течение 3-х месяцев.

- Исследования на фитотоксичность серийного ПВД, модифицированного смесью КЖ, показывают отсутствие негативного влияния на рост тест-объекта со стороны ОБПЭ, при этом дegradация полимера способствует мульчированию почвы.

- Выпущены на ООО «БОР» и ООО «Векторполимир» опытные партии добавок ПО, с использованием которых были получены пленки ОБПЭ. Получено положительное заключение «Роспотребнадзора» по токсичности пленки ОБПЭ на соответствие с государственным стандартом.

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК РФ и SCOPUS:

1. Корчагин, В.И., Протасов А.В., Ерофеева Н.В. Реологическое поведение в композициях прооксидантов на основе стеарата железа. Пластические массы. 2016, № 9-10, с. 37-42.
2. Kuchmenko T. A., Korchagin V. I., Drozdova E. V., Yerofeeva N. V., Protasov A. V. Assesment of the Degree of Degree of Destruction of Biodegradable Polyethylene Films Due to UV Radiation According to an «Electronic Nose». Moscow University Chemistry Bulletin, 2017, Vol. 72, No. 5, pp. 227-235. Allerton Press, Inc., 2017.
3. Корчагин В.И., Ерофеева Н.В., Протасов А.В. Биодegradация модифицированных прооксидантами полиэтиленовых пленок // Экология и промышленность России, 2018. Т. 22. № 1. С. 14–19.
4. Корчагин В.И., Суркова А.М., Протасов А.В., Гапеев А.А., Губин А.С., Ерофеева Н.В. Термоокислительная деструкция полиэтилена, модифицированного железосодержащим прооксидантом. // Фундаментальные исследования, 2018. № 1. С. 12 - 17.
5. Ерофеева Н.В., Корчагин В.И., Протасов А.В. Синтез прооксидантов на основе отходов масложирового производства с использованием ультразвуковой технологии. // Вестник ВГУИТ, 2018. Т.80. №3 С. 121 – 125.

Изобретения:

6. Патент № 2607207 Российская Федерация, МПК7 С 09 F 9/00. Способ получения карбоксилатов железа / В. И. Корчагин, А. В. Протасов, Н. В. Ерофеева, А. М. Суркова ; заявитель и патентообладатель ФГБОУВО «ВГУИТ» – № 2015126307 ; заяв. 02.07.2015 ; опубл. 10.01.2017. – 7 с.
7. Патент № 2618858 Российская Федерация, МПК7 С 09 F 9/00. Способ получения карбоксилатов металлов переменной валентности / В. И. Корчагин, Н. В. Ерофеева, А. В. Протасов, М. В. Енютина ; заявитель и патентообладатель ФГБОУВО «ВГУИТ» – № 2016116838 ; заяв. 28.04.2016 ; опубл. 11.05.2017. – 11 с.

Статьи и материалы конференций:

8. Влияние содержания солей железа на термоокислительную деструкцию полиэтилена. / Ерофеева Н. В., Корчагин В. И. / «Научная студенческая конференция 2012г.» [Текст]: материалы научно-практической конференции / Под общ. ред. проф. С.Т. Антипов: Воронеж. гос. ун-т инж. техн. - Воронеж: ВГУИТ, 2012.
9. Регулирование срока службы полиэтиленовых пленок / В. И. Корчагин, Н. В. Ерофеева, М. В. Енютина // «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» [Текст]: материалы научно-практической конференции / Под общ. ред. проф. С.Ю. Панов: Воронеж. гос. ун-т инж. техн. - Воронеж: ВГУИТ, 2013 - С. 63-64.
10. Модификация полиолефинов для получения биоразлагаемых высоконаполненных композиций / Ерофеева Н. В., Беляева И. А. // Материалы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инженерные технологии XXI века» [Текст] / Воронеж. гос. ун-т инженер. технол. – Воронеж, 2013. С. 50-53
11. Создание технологических основ утилизации отходов масложировой отрасли при получении добавок, инициирующих биодеструкцию полимеров. /А.В. Протасов, Н.В. Ерофеева, А.М. Суркова // Продовольственная безопасность: научное,

- кадровое и информационное обеспечение [Текст]. В 2 ч. Ч. 1.: матер. Междунар. науч.-техн. конф. / Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2014. – С. 185.
12. Утилизация отходов масложировой отрасли при получении добавок иницирующих биодеструкцию полимеров / Суркова А. М., Ерофеева Н. В. Протасов А. В., Тарасенко А. А. // Материалы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инженерные технологии XXI века» секция Энергоресурс [Текст] / Воронеж. гос. ун-т инженер. технол. – Воронеж, 2014.
 13. Получение окси-биоразлагающих добавок из отходов масложировой промышленности / Ерофеева Н. В., Суркова А. М., Протасов А. В., Паршина А. А. // Материалы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инженерные технологии XXI века» секция ЭкоПром [Текст] / Воронеж. гос. ун-т инженер. технол. – Воронеж, 2014.
 14. Создание добавок иницирующих биодеструкцию полимеров на основе отходов масложировой отрасли / Суркова А. М., Ерофеева Н. В. А.В. Протасов, В.И. Корчагин // Материалы региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УМНИК «Биотехнология», - 2015.
 15. Исследование процесса окислительной биодеструкции в термопластах содержащих биоразлагающую добавку на основе карбоксилатов железа Ерофеева Н.В., Протасов А.В., Степовая Т.М. / Комплексные проблемы техносферной безопасности: материалы Междунар. науч. - практ. конф. [Текст] / Воронеж: ФГБОУВО «Воронежский государственный технический университет», 2015. Ч. III. 123-129 с.
 16. Разработка оксибиодegradуемых полимеров на основе отходов масложировой промышленности / Н.В. Ерофеева, А.М. Суркова, А.В. Протасов, В.И. Корчагин// Материалы региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УМНИК «Биотехнология», - 2015.
 17. Анализ способов синтеза стеарата железа / А. В. Протасов, Н. В. Ерофеева, Ю. С. Демидова, В. Ю. Кобзарева / «Проблемы и инновационные решения в химической технологии» [Текст]: материалы международной научно- практической конференции / Под общ. ред. проф. И. Н. Пугачевой: Воронеж. гос. ун-т инж. техн. – Воронеж: ВГУИТ, 2016. – с. 4-5.
 18. Эффективные прооксиданты - смеси солей жирных кислот на основе побочных продуктов масложировой отрасли / В. И. Корчагин, А. В. Протасов, А. М. Суркова, М. С. Мельнова, Н. В. Ерофеева / Сборник статей XII международной научно-практической конференции «Eurasiascience», часть I / Москва: «Научно-издательский центр «Актуальность. РФ», 2017. – с. 98-99.

Подписано в печать 05.12.2018. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 124.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий» (ФГБОУ ВО ВГУИТ)

Отдел оперативной полиграфии

Адрес университета и отдела оперативной полиграфии
394036, Воронеж, пр. Революции, 19