Синтез, структура и свойства полимер–полимерных композиций на основе полиэтилена и биополимеров

Е.М. Харькова, Д. И. Менделеев, М. А. Гусева, В. А. Герасин

kharkova@ips.ac.ru *ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)*

Синтез

Настоящая работа является продолжением цикла исследований, посвященных синтезу нанокомпозитов полимеризацией *in situ* этилена.

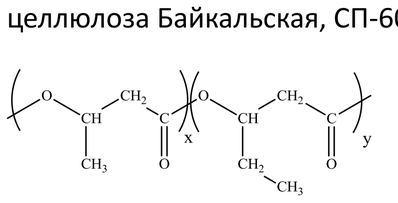
Полимерные наполнители:

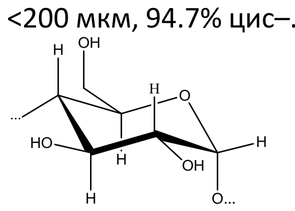
— бактериальный поли-3-гидроксибутират, M=1×10^6 Da, до 27 мас.% поли-3-гидроксивалерата (ИБФМ РАН).

Полисахариды $(C_6H_{10}O_5)_n$:

— крахмал кукурузный с содержанием амилозы 55-75%

— целлюлоза Байкальская, СП-600, <200 мкм, 94.7% цис–.





Полимер-полимерные композиты (ППК) на основе полиэтилена получены на традиционной системе Циглера-Натта [$TiCl_4$+ $(C_2H_5)_2Al$ Cl], [Al]:[Ti] = 10, в «мягких» условиях.

Табл. 1. Полимеризация этилена в присутствии биополимеров

№	Наполнитель масса, г		$C_{кат-ра}$, моль/л ×10^3	Время, час	Выход ППК, г	Активность, кг ПЭ/ г-ат. Ti/ч	Наполнение, %
1	—	0	2.3	6	2.4	4.3	0
2	ПГБ	0.4	2.7	4	4.3	10.6	10
3	Крахмал	0.4	2.7	6	4	8.6	10
4		0.5	2.7	5	3.2	6.5	19
5		0.6	2.7	9	2.1	2.4	29
6		0.6	5.4	3	4.2	5.8	14
7	Целлюлоза	0.3	2.7	5	3.1	8.1	10
8		0.4	2.7	7	2.9	4.2	14

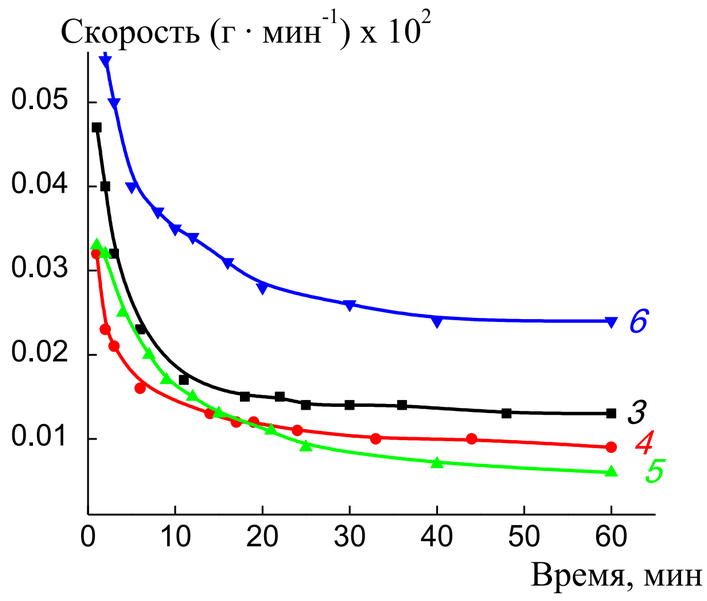


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации этилена. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Табл. 2. Теплофизические характеристики полимеров и ППК

№	ММ, млн.	$T_{пл}$, °C	ΔH, Дж/г	$\chi_{ДСК}$,%
1	1.64	143	220	77
ПГБ		180	103	60
2	1.20	143	191	67
		164	2	
3	1.42	138	144	50
4		138	156	54
6	1.38	139	164	56
7	1.65	143	205	72
8		141	155	53

Свойства

Рис. 2. ТГА ППК на воздухе

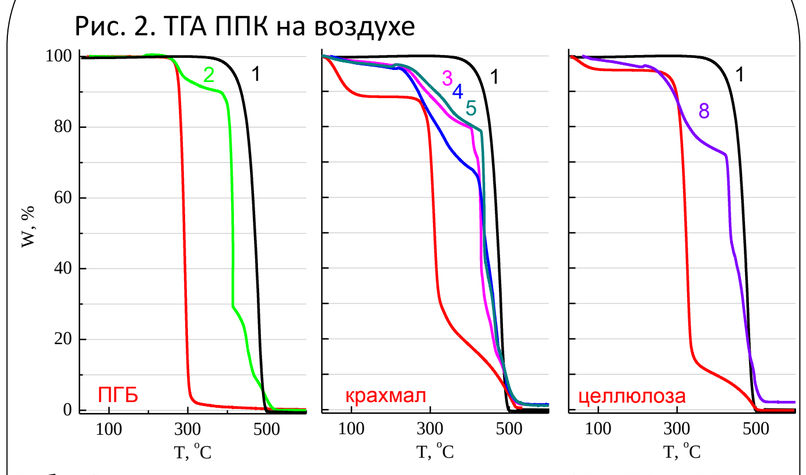


Табл. 3. Характеристика термодеструкции СВМПЭ и ППК

№	Т начала деструкции °C		Макс. скор. деструкции %/мин		Т макс. скорости деструкции °C		Изменение массы при деструкции %	
	1	2	1	2	1	2	1	2
1		425		60		432		100
ПГБ	280		47		292		100	
2	265	405	1.8	59	275	423	9.3	91
Крахмал	295		26		310		99	
3	237	417	1.5	49	266	426	18	81
4	252	432	2.7	61	274	433	30	69
6	247	425	1.5	40	247	435	19	80
Целлюлоза	307		32		326		96	
8	272	427	3	31	306	430	23	72

Цифрами обозначены этапы разложения составляющих ППК: 1 – биополимерной, 2 – полиэтиленовой.

Рис. 3. Дифрактограммы биополимеров и ППК на их основе
* — образец ППК подвергнут 4000ч естественного старения

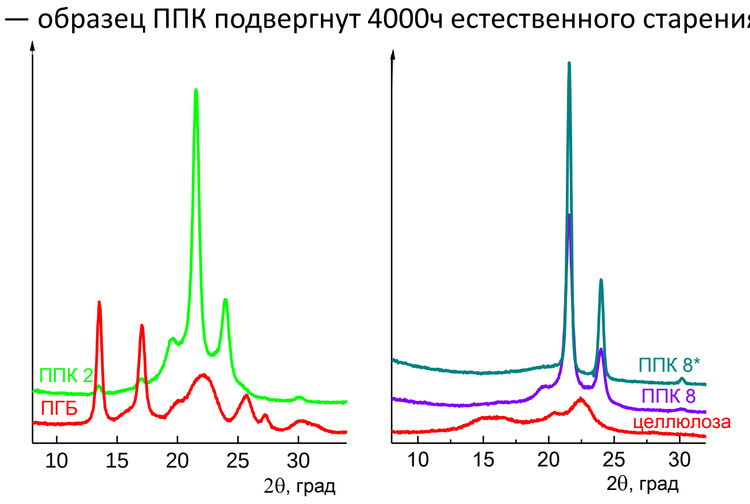


Табл. 4 .Механические свойства ППК

№	E, МПа	$\sigma_т$, МПа	$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %
1	515±15	16.7±0.5	26.2±0.7	320±40
2	390±35	17.5±0.5	19.0±0.8	200±30
3*	530±30	20.2±1.1	21.5±0.1	300±20
3	430±40	20.1±0.8	26.0±2.1	384±40
4	630±65	20.2±0.6	19.1±1.1	230±20
6	596±25	20.2±0.8	22.7±2.2	416±70
7	530±20	21.0±0.4	27.3±2.6	290±50
8	625±65	22.0±0.7	22.9±1.2	302±50

Температура прессования образцов 140°C, * — 160°C

Фотоокислительная деструкция

Рис. 5. ИК-спектры исходных и облученных ППК

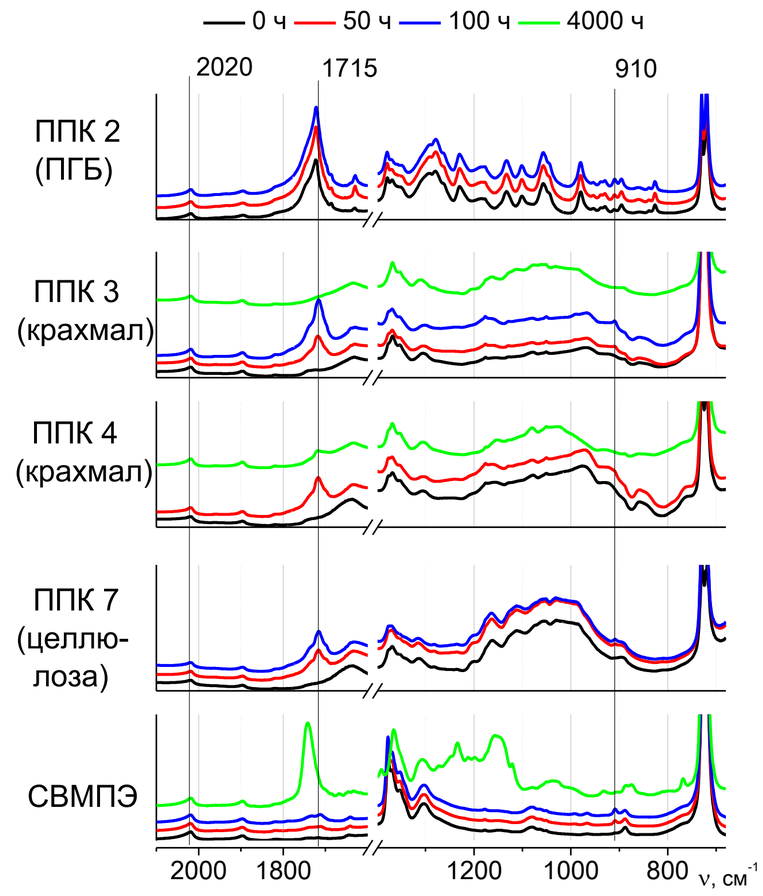


Табл. 5. Карбонильный индекс (A_{1715}/A_{2020}), СВМПЭ и ППК

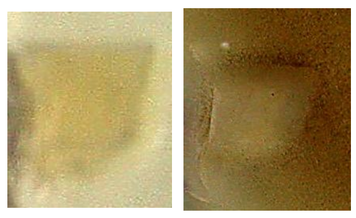
№	УФ-облучение, ч				Естественное старение, ч
	0	50	100	200	4000 ч
1	0.10	0.45	0.90	1.6	4.15
2*	11.1	13.0	13.9	15.1	—
3	0.29	4.3	7.1	8.9	0.58
4	0.37	4.9	6.5	9.9	1.20
6	0.13	4.1	6.8	10.2	—
7	0.65	5.2	7.6	10.5	1.76

* — суммарная интенсивность (со вкладом полосы 1720 см$^{-1}$ сложноэфирных групп ПГБ)

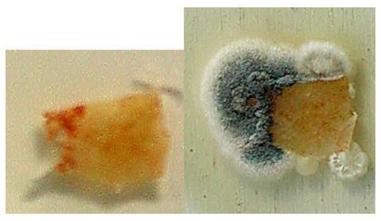
Биостойкость

Рис. 5. Микрофотографии облученных образцов ППК

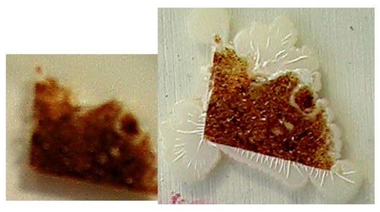
СВМПЭ (обр. 1)



ППК — ПГБ (обр. 2)



ППК — крахмал (обр. 3)



ППК — целлюлоза (обр. 7)

Образцы предварительно облучены в течение 4000 ч., подвергнуты биообрастанию спорами грибов на поверхности богатой органической среды Луриа-Бетани в течение 7 суток.
Испытания проведены в «ФИЦ Биотехнологии РАН»

Выводы

Методом полимеризационного наполнения в мягких условиях получены полимер-полимерные композиции, содержащие полиэтилен и биополимеры: крахмал, целлюлозу или поли-3-гидроксибутират.

Полимерная матрица синтезированных композитов представляет собой высококристаллический (60–70%) сверхвысокомолекулярный полиэтилен (1.4–1.6 млн., по принятой градации СВМПЭ-20) так же, как и полученных нами ранее в присутствии алюмосиликатного наполнителя в тех же условиях.

ТГА показывает уменьшение температуры разложения и максимальной скорости деструкции ППК по сравнению с ненаполненными полиэтиленом и биополимерами.

Наблюдается улучшение деформационно-прочностных характеристик полимерной матрицы, в частности увеличение модуля упругости и удлинения при разрыве.

Полученные ППК обладают значительно меньшей стойкостью к фотоокислительному старению (в 2–3 раза) по сравнению с ненаполненным полиэтиленом.

Появление полосы 910 см$^{-1}$ однозначно указывает на образование двойных связей при разрыве полимерной цепи ПЭ.

Таким образом, фотоокисление макромолекул полимерной цепи протекает с образованием карбонильных и винильных групп, вызывающих деструкцию, что облегчает дальнейшее разложение полимера под действием биологических агентов в условиях эксперимента и, возможно, в естественных.

Результаты опубликованы:

Высокомолек. соед. А, 2013, т.55, №8 с.1061–1070
Высокомолек. соед. А, 2014, т.56, №1 с.78–89
Высокомолек. соед. Б, 2014, т.56, №5, с 496–507
Росс. нанотех., 2016, т.11, №3–4, с.36–43
Высокомолек. соед. Б, 2017, т.59 (в печати)