

УДК 541.64

## БИОРАЗЛАГАЕМАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ДЕКОРА

Полякова Е.А., Коротнева И.С., Туров Б.С.

*ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», Ярославль, Россия (150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88), e-mail: [elizaveta.ponomareva.91@mail.ru](mailto:elizaveta.ponomareva.91@mail.ru)*

Широкое использование синтетических полимерных материалов наносит серьезный вред окружающей среде, поэтому в последние несколько десятилетий наблюдается заметное продвижение в разработке биоразлагаемых пластиков. Одним из перспективных путей создания биodeградируемых материалов является разработка полимерных композитов на основе синтетических и природных полимеров. Наиболее распространенным природным компонентом, используемым в качестве наполнителей композиционных материалов, является крахмал, так как он является недорогим, распространенным и доступным компонентом. В работе исследованы композиционные материалы на основе высокомолекулярных полисахаридов и синтетических водных дисперсий. Установлена эффективность их использования для изготовления элементов декора. Изучена структура полимерных композиций методом оптической микроскопии. Методом водопоглощения установлена способность композиционных материалов к биodeградации в условиях окружающей среды. Установлена возможность биodeградации композита под воздействием микромицетов.

Ключевые слова: биodeградируемость, крахмал, синтетический полимер, структура, водная среда, микромицеты.

## BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITION FOR MODELING ART

Polyakova E.A., Korotneva I.S., Turov B.S.

*Yaroslavl state technical university, Yaroslavl, Russia (150023, Russia, Yaroslavl, prosp. Moskovskij, 88), e-mail: [elizaveta.ponomareva.91@mail.ru](mailto:elizaveta.ponomareva.91@mail.ru)*

The widespread use of synthetic plastic materials causes serious hazards to the environment, therefore in the past few decades, there has been a marked advance in the development of biodegradable plastics. One of the perspective ways to create biodegradable materials is the development of polymer composites based on synthetic and natural polymers. Starch is one of the most studied and promising raw materials for the production of biodegradable plastics, because starch is quite cheap, abundant, and widely available. In this paper composite materials based on high molecular polysaccharides and synthetic aqueous dispersions and the efficiency of their use for the manufacture of decorative elements have been studied. The structure of polymeric compositions have been studied by method of optical microscopy. The method of water absorption established ability of composite materials to biodegradation in the environment. Biodegradability of the composite under the action of micromycetes have been established.

Keywords: biodegradability, starch, synthetic polymer, structure, water, micromycetes.

В настоящее время возрастающее количество полимерных отходов создает проблему загрязнения окружающей среды, а вторичная переработка полимерных материалов или их утилизация требует дорогостоящего оборудования. Одним из перспективных направлений снижения экологической нагрузки является создание биоразлагаемых полимерных материалов и композитов на их основе, которые сохраняют необходимые потребительские свойства только в период срока их эксплуатации, после окончания которого претерпевают физические, химические и биологические превращения под воздействием окружающей среды (химических, физических и биологических факторов) и включаются в процессы метаболизма природных биосистем[2].

В последние годы возрос интерес к пластичным материалам для изготовления элементов декора, преимуществами которых является простота в работе, отсутствие загрязнений на руках и одежде, возможность выполнения мелких деталей, широкая цветовая гамма. Такие материалы по внешнему виду и тактильному ощущению во время лепки напоминают пластилин, но затвердевают с сохранением формы при определенных условиях. Термозатвердевающие полимерные материалы обычно содержат в своем составе поливинилхлорид, пластифицированный фталатами, и имеют высокую температуру затвердевания (100-130°C), что приводит к выделению токсичных веществ, таких как хлористый водород, при нагревании материала выше рекомендуемой температуры. Наиболее популярные самозатвердевающие нетоксичные композиции отечественного производства практически отсутствуют на российском рынке, а зарубежные аналоги имеют высокую стоимость. С экологической точки зрения длительный срок их разложения в природных условиях наносит вред окружающей среде остаточными продуктами распада после утилизации. Таким образом, разработка биodeградируемых самозатвердевающих полимерных материалов для изготовления различных декоративных изделий, игрушек, украшений является актуальной задачей, направленной на импортозамещение и снижение экологической нагрузки.

**Цель исследования** – разработка полимерного композиционного материала для изготовления элементов декора, способного разлагаться в условиях окружающей среды после окончания срока его эксплуатации.

#### **Материалы и методы исследования**

Объектами исследования являются композиционные материалы, в состав которых входят следующие компоненты: синтезированные латексы карбоксилсодержащих бутадиен-метилметакрилатных сополимеров, крахмал (Гарнец, Россия), глицерин (Экрос, Россия), растительные масла (Тульская фармацевтическая фабрика, Россия).

Синтез латексов проводится гетерофазной эмульсионной полимеризацией до высокой конверсии мономеров, которая определялась гравиметрическим методом. Получение композиционного материала производится механическим смешением компонентов до образования однородной пластичной массы. Испытания полимерного композита проводятся в соответствии с ГОСТ Р 51555-99. Исследования поведения материала в водной среде производятся по ГОСТ 12020-72 с использованием дистиллированной воды, служащей модельной средой. Микроскопические исследования проводились на биологическом микроскопе Альтами БИО 2 с увеличениями 160х, 640х.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

Одним из возможных направлений получения биоразлагаемых материалов является создание полимерных композитов на основе синтетических и экологически безопасных природных полимеров, структура которых позволяет им участвовать в круговороте веществ и метаболизме простейших форм жизни[5]. Наиболее распространенными природными компонентами, используемыми в качестве наполнителей композиционных материалов, являются высокомолекулярные полисахариды, зерна которых за счет сил адгезии заключаются в матрицу синтетического полимера, что придает композициям новый набор свойств. В данной работе в качестве функционального наполнителя используется картофельный крахмал, выбор которого обусловлен высокой степенью биodeградируемости, а также невысокой стоимостью.

Ранее было установлено[6], что в качестве полимерной матрицы для нового композиционного материала может использоваться синтетическая дисперсия карбоксилсодержащего бутадиен-метилметакрилатного сополимера (БМК), синтез которой проводится эмульсионной полимеризацией до высокой конверсии мономеров. Для подтверждения эффективности полимерной матрицы в работе были синтезированы латексы БМК с различным соотношением мономеров в исходной шихте и апробированы в качестве связующего композиционного материала. Поскольку полимерные композиции предлагается использовать для изготовления элементов декора, образцы полученных композитов кубической формы после затвердевания были подвергнуты испытаниям падением, намачиванием и ударом в соответствии с ГОСТ Р 51555-99, регламентирующим общие требования к игрушкам, после чего анализировались проценты их разрушения (таблица 1).

Таблица 1

**Прочностные характеристики образцов с различным составом сополимеров**

Состав сополимера* (ММА:бутадиен-1,3)	Падение, % разрушения	Удар, % разрушения	Намачивание, % разрушения
20:80	0,04	0,08	0,1
30:70	0,01	0,06	0,07
40:60	0,03	0,07	0,09
50:50	0,02	0,04	0,03
60:40	0,03	0,08	0,06

\*Ввиду высокой конверсии мономеров (>98,5 %) состав сополимера принимается равным составу исходной мономерной шихты.

По результатам испытаний выявлено, что процент разрушений после испытаний падением, ударом и намачиванием не превышает 1% у всех образцов, что удовлетворяет требованиям ГОСТ Р 51555-99.

Для прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов на основе природных полисахаридов, водных дисперсий карбоксилсодержащих бутадиен-метилметакрилатных сополимеров и пластификаторов, в качестве которых используются растительные масла, проводились исследования структуры полимерного композита методом оптической микроскопии. На рисунке 1 представлен вид образцов полимерного композита с различными увеличениями.

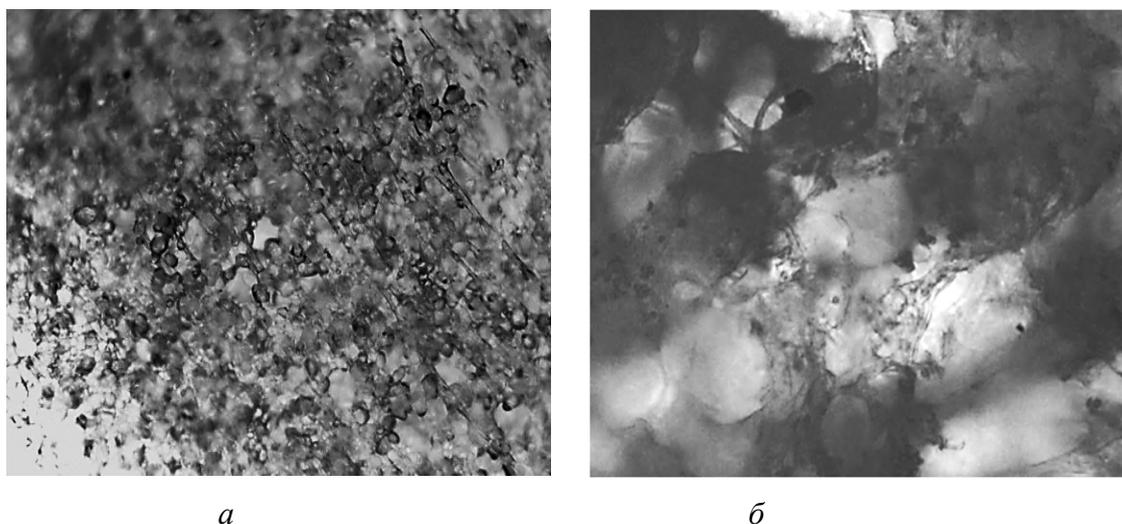
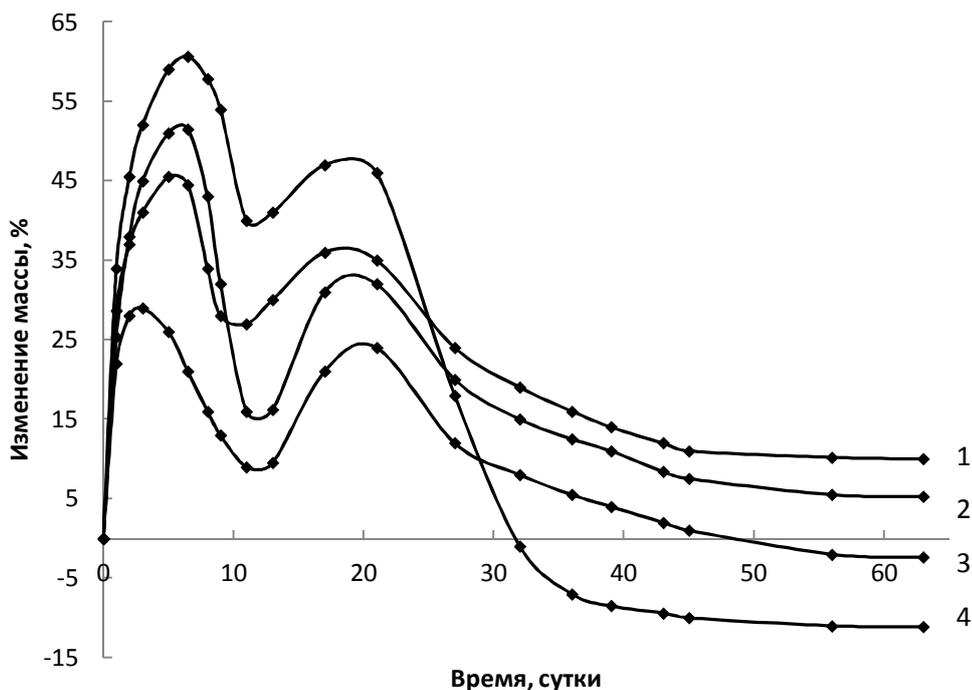


Рис. 1. Микрофотографии композиционного материала при увеличениях 160х (*a*) и 640х (*б*)

Из рисунка видно, что структура композита является гетерогенной: зерна крахмала пронизаны «нитьями» полимерного связующего, а в окружении каждого зерна (или агломератов зерен) расположена оболочка, образованная пленкой на основе синтетического полимера. Кроме того, в структуре материала присутствует достаточно большое количество пор, что делает материал потенциально доступным к воздействию влаги и микроорганизмов.

Все процессы биodeградации материалов под действием факторов окружающей среды протекают в присутствии влаги, поэтому одним из косвенных методов диагностики способности полимерных композитов к биоразлагаемости является изучение их поведения в водной среде, что даёт возможность сделать заключение о пригодности исследуемых систем для создания экологически безопасных материалов[7]. Влага находится в различных формах и со временем проникает в пористые материалы за счет процесса диффузии, пока в материале не будет достигнута равновесная концентрация влаги[4].

Испытания по водопоглощению композиционных материалов, содержащих различные пластификаторы (касторовое, вазелиновое, льняное масла, а также олеиновую кислоту), проводились в соответствии с ГОСТ 12020-72 с использованием дистиллированной воды, служащей модельной средой. Полученные кинетические кривые, представленные на рисунке 2, позволяют определить характер протекания процесса водопоглощения материала до установления равновесия в системе.



1 – вазелиновое масло; 2 – олеиновая кислота; 3 – касторовое масло; 4 – льняное масло

Рис. 2. Зависимость изменения массы образцов биокomпозиционного материала в водной среде

Для всех исследуемых композиций получены характерные зависимости изменения массы образцов от времени выдерживания их в водной среде. На начальной стадии процесса происходит максимальное увеличение массы, что связано с набуханием поверхностных слоев композиции за счет наличия пор в структуре материала и содержания в системе большого количества гидрофильного наполнителя. Затем происходит постепенное снижение массы образцов, связанное с вымыванием наполнителя и низкомолекулярных фракций из полимерной матрицы композита. При этом происходит увеличение пористости в структуре композита, что способствует более активному проникновению воды в межмолекулярное пространство композиции, поэтому наблюдается поэтапное изменение массы образцов, связанное с протеканием последовательных процессов набухания и вымывания до

установления равновесной концентрации влаги в системе. Наличие биodeградируемого компонента в системе и увеличение пористости материала в водной среде позволяет сделать вывод о потенциальной способности к биоразлагаемости композитов на основе крахмала и БМК.

Микроскопические грибы играют немаловажную роль в процессах деструкции материалов. Мощь ферментных систем, их разнообразие и лабильность позволяют этой группе живых организмов использовать в качестве источников питания различные полимеры как природного, так и синтетического происхождения[1]. При выдерживании композиционных материалов в открытых водных системах обнаружен рост микромицетов рода *Ascremonium* (рисунок 3) – бесхлорофильных многоклеточных растений – на образцах полимерного композита, рост и развитие которых обуславливается наличием в системе большого количества органического субстрата.

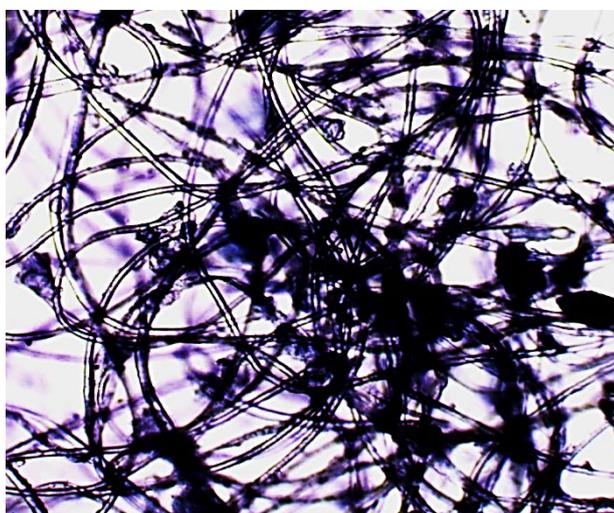


Рис. 2. Рост мицелия микромицетов рода *Ascremonium recifei* на поверхности композиционного материала. Увеличение 640х

Пористая структура композита обеспечивает активное проникновение спор и мицелия микромицетов в толщу композиционного материала, что приводит к нарушению целостности образцов. Дальнейшее развитие микромицетов обеспечивает протекание процессов биологической деградации до нетоксичных, безопасных для окружающей среды продуктов распада, способных включаться в процессы метаболизма простейших форм жизни.

Для предотвращения развития плесневых культур в течение периода эксплуатации материала в условиях повышенной влажности в состав полимерной композиции были введены консерванты сорбат калия и бензоат натрия в количестве 0,3 масс. ч., которые используются в косметической и пищевой промышленности. Сорбат калия (E 202) относится

к группе консервантов, разрешенных во всех странах мира, обладает способностью активно угнетать действие ферментов, рост бактерий, плесневых грибов и дрожжей. Бензоат натрия (Е 211) разрешен в России и странах Европы, оказывает сильное угнетающее действие на дрожжи и плесневые грибы, подавляет в клетках активность ферментов, ответственных за окислительно-восстановительные реакции. Бензоат натрия в сочетании с сорбатом калия оказывает более активное ингибирующее действие на микроорганизмы, чем каждый компонент в отдельности[3]. Повторный цикл испытаний, проведенный в открытых водных системах, подтвердил эффективность используемых консервантов для ингибирования развития микромицетов на поверхности композиционного материала, по окончании срока действия которых материал будет подвергаться биодegradации, не причиняя вред окружающей среде.

### **Выводы**

В работе установлена эффективность использования латекса БМК в качестве связующего композиционного материала для изготовления элементов декора. Анализ структуры композита и его поведения в водной среде подтверждает способность материала к биодegradации в условиях окружающей среды. Исследование поведения материала в открытых водных системах устанавливает возможность биоразложения композита под действием микромицетов после окончания срока его эксплуатации.

### **Список литературы**

1. Васнев В.А. Биоразлагаемые полимеры // Высокомолекулярные соединения, серия Б. – 1997. – Т.39, №12. – С. 2073-2086.
2. Клинков, А.С. Рециклинг и утилизация тары и упаковки: Учебное пособие. – Тамбов: Издательство ТГТУ, 2010. – 112 с.
3. Люк Э., Ягер М. Консерванты в пищевой промышленности. - 3-е изд. Пер. с нем. СПб: ГИОРД, 1998. - 256 с.
4. Полякова, Е.А. Биодegradируемый композит на основе крахмала и карбоксилсодержащего латекса для декоративно-прикладного искусства / Е.А. Полякова, И.С. Коротнева, Б.С. Туров, А.С. Данилова, А.В. Комин // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, №7. – С. 1002-1005.
5. Смирнова, Е.А. Термодинамика совместимости компонентов и реологические свойства смесей синтетических полимеров с полисахаридами: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2006. – 24 с.

6. Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина, кн.2. – М.: Машиностроение, 1988. – 581 с.
7. Суворова, А.И. Биоразлагаемые системы: термодинамика, реологические свойства и биокоррозия / А. И. Суворова, И. С. Тюкова // Высокомолекулярные соединения. Серия А и Серия Б. – 2008. – Т. 50, № 7. – С. 1162-1171.

**Рецензенты:**

Красников С.В., д.х.н., доцент кафедры «Химия и технология биологически активных веществ и полимерных композитов», ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», г. Ярославль;

Герасимова Н.П., д.х.н., профессор кафедры «Химия и технология органических веществ», ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», г. Ярославль.