



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО”

инж. Младен Младенов Такев

на тема

**Изготвяне и охарактеризиране на оксо-биоразградими
композити на база полипропилен**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна
специалност 5.10. Химични технологии
(Технология и преработка на пластмаси и стъклопласти)

Научен ръководител: доц. д-р инж. Петър Велев

Научно жури:

1. проф. д.т.н. инж. Николай Дишовски (ХТМУ) – председател. рецензент
2. проф. д.н. Румяна Величкова (ИП-БАН) - рецензент
3. доц. д-р Даринка Христова (ИП-БАН)
4. доц. д.н. инж. Галина Замфирова (ВТУ)
5. доц. д-р инж. Петър Велев (ХТМУ)

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 93 страници, съдържа 58 фигури и 7 таблици. Цитирани са 99 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедрен съвет на научното звено на катедра „Полимерно инженерство”, състояло се на 14.07.2015 год.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 24.11.2015 г. от 14.00 часа в зала 210, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Бих искал да се възползвам от възможността и да благодаря на проф. д-н инж. Николай Дишовски за оказаното доверие, съветите и конструктивните забележки при разработването на дисертационната работа!

Най-искрени благодарности на моя научен ръководител доц. д-р инж. Петър Велев за експертното ръководство, оказаната помощ, търпението и ценните напътствия при разработването на дисертационния труд!

Сърдечно благодаря на и на всички колеги от катедра “Полимерно инженерство”, които ми оказаха съдействие при реализирането на този научен труд!

Изказвам и най-искрени благодарности и на моето семейство, което винаги ми е давало кураж и подкрепа!

СЪДЪРЖАНИЕ

Използвани съкращения	5
Въведение	6
I. Теза, цел и задачи на дисертацията.....	8
II. Експериментална част	9
II.1. Оксо-разградим полипропилен- физикомеханични свойства.....	9
II.2. Композити от оксо-разградим полипропилен и отпадна хартия.....	11
II.3. Полипропиленови композити съдържащи D ₂ W и дървесно брашно.....	17
II. 4. Композити от оксоразградим полипропилен и нишесте	20
II.5. Физикомеханични свойства на облъчени с гама-радиация полиолефини	25
II. 6. Изследване върху биоразградимостта на полимерни смеси от полипропилен и полилактид	30
III. Изводи	40
IV. Приноси на дисертационният труд	42
Публикации, свързани с темата на дисертацията	43

Използвани съкращения

ДБ	Дървесно брашно
ДПК	Дървеснополимерен композит
ДВ	Дървесни влакна
МА	Малеинов анхидрид
ЛПЕНП	Линеен полиетилен ниска плътност
ПЕВП	Полиетилен висока плътност
ПЕНП	Полиетилен ниска плътност
ПП	Полипропилен
UV	Ултравиолетови лъчи
Pr	Продеградемент
КМЦ	Карбоксиметилцелулоза
ИЧ	Инфрачервена
ПЛА	Полилактид
ТПН	Термопластично нишесте
ПС	Полистирен

Въведение

Добре е известно, че в твърдите битови отпадъци присъстват значителни количества от пластмаса и хартия. Проучванията показват, че обемът на депата е запълнен с около 32 % хартия и 21 % пластмаси, като най-съществена част на потока от хартия са печатните материали, т.е. вестници, списания, рекламни брошури.

Естествените полимери, биополимери и синтетични полимери, базирани на ежегодно възобновяеми ресурси са в основата на устойчивите и екологично ефективните пластмаси на XXI век. Тези материали постепенно стават все по-конкурентноспособни и се очаква да заменят съществуващите в момента полимери от нефтен произход.

Един от най-широко използваните полимери като матрица за дървеснополимерни композити е полипропиленът. Широкото му използване се дължи и на това, че в композитите може да се използва и рециклиран полипропилен.

Естественото разграждане на полиолефините като полиетилен и полипропилен е дълъг процес, който обикновено се извършва в продължение на много десетилетия. Удобството на пластмасовите опаковки и нарастващото търсене на тези полимери е създадо нуждата те да бъдат превърнати в биоразградими материали, а разграждането да се осъществява за значително по-кратко време. За тази цел се използват добавки, които ускоряват реакцията между въглеродните атоми в полиолефиновата верига и атмосферният кислород.

Дървесните и други естествени влакна предизвикват значителен интерес като усилващ пълнител за термопласти. Някои предимства на естествените влакна, спрямо други усилващи материали са тяхната биоразградимост, ежегодна възобновяемост, както и тяхната относително ниска цена и плътност. Вестникарската хартия съдържа висок процент рециклирани дървесни влакна и минерални пълнители и следователно, използваните вестници са потенциален източник на усилващи влакна.

Интерес представляват и биоразградимите, компостируеми пластмаси на база възобновяеми, природни източници, като полилактида, както и смесите му с конвенционални термопласти, като полиолефини с и без придадена, чрез продеграцентна добавка, оксо-биоразградимост, а също и тяхната компостируемост.

В дисертацията са разработени композитни състави, в които полимерната матрица е оксо-разградим полипропилен. Изследвана е възможността за повишаване на биоразградимостта на композитните материали чрез въвеждането в състава на различни

органични пълнители от възобновяеми източници, като дървесно брашно, рециклирана вестникарска хартия и нишесте, както и възможността за използване като полимерна матрица на смес от оксо-разградим полипропилен и полилактид.

I. Теза, цел и задачи на дисертацията

Теза: Използването на естествени материали от растителен произход, като пълнители за оксоразградими полиолефини би довело до подобряване на биоразградимостта и понижаване на себестойността на получените композити.

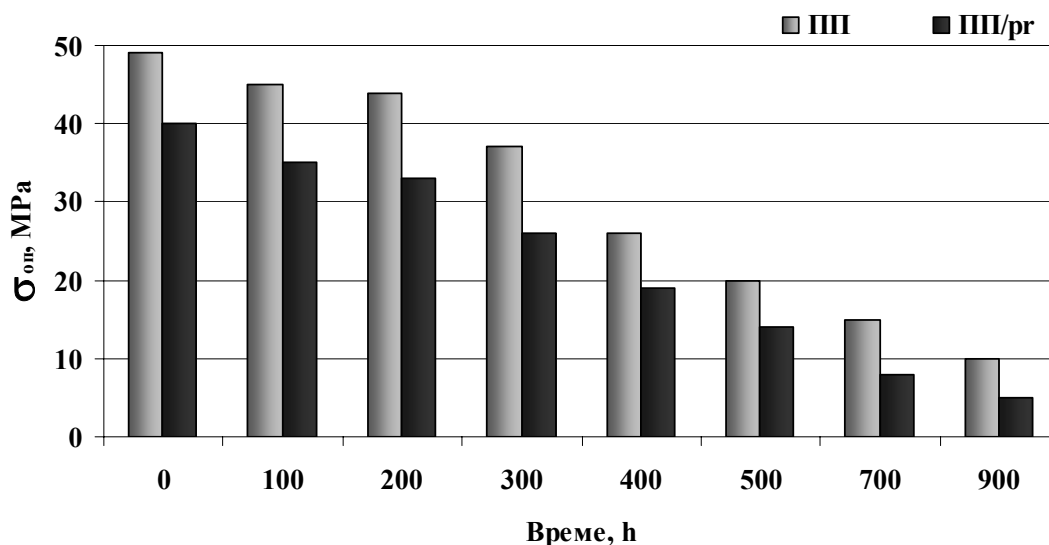
Целта на дисертационната работа е да се изготвят оксо-биоразградими полипропиленови композити с понижена биологична устойчивост, съдържащи различни пълнители от растителен произход и да се изследват техните експлоатационни свойства. За осъществяване на тази цел бяха поставени следните **задачи**:

1. Да се изследва влиянието на модифицирането с продеграцент върху физикомеханичните свойства на полипропилена.
2. Да се изследва влиянието на продеградента и напълването с хартия от стари вестници, дървесно брашно и нишесте на полипропилена върху свойствата и дълготрайността на получените композитни материали.
3. Да се подложат на облъчване с гама радиация до 500 kGy; образци от полипропилен, с и без продеграцент и да се установи влиянието на продеградента върху процесите, предизвикани от гама радиацията.
4. Да се изготвят полимерни смеси от полипропилен, полилактид и продеграцентна добавка, и да се изследват техните физикомеханични и реологични свойства преди и след атмосферно стареене и компостиране.

II. Експериментална част

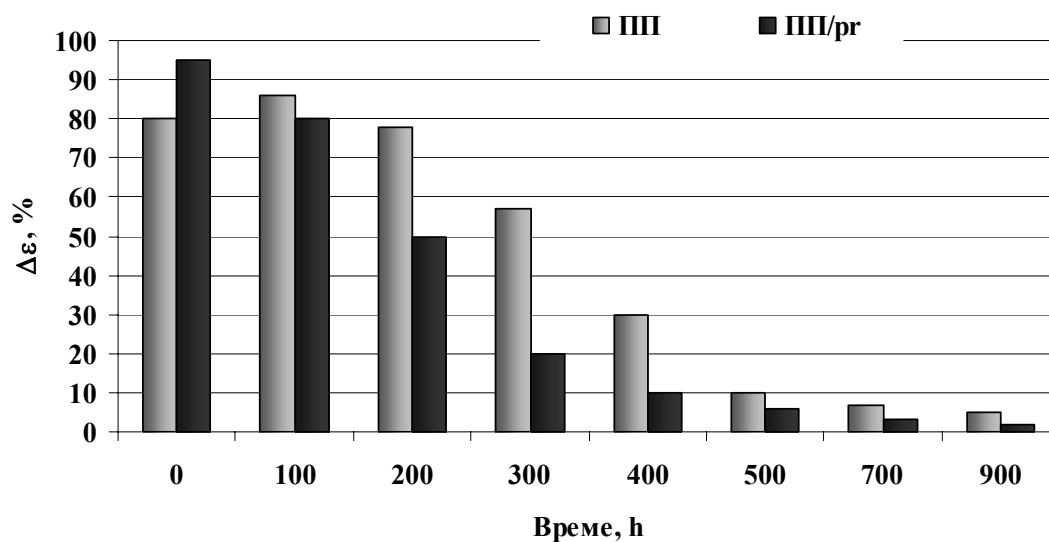
II.1. Оксо-разградим полипропилен- физикомеханични свойства

Опитни образци от свеж полипропилен и от такъв с добавен 1.5 % продеграцент D₂W са подложени на изкуствено стареене под действието на UVB и IR източници на светлина. Проследени са изменението на якостта на опън, относителното удължение при скъсване и индекса на стопилката в продължение на 900 h комбинирано облъчване. Получените резултати са представени съответно на фигури 1, 2 и 3:

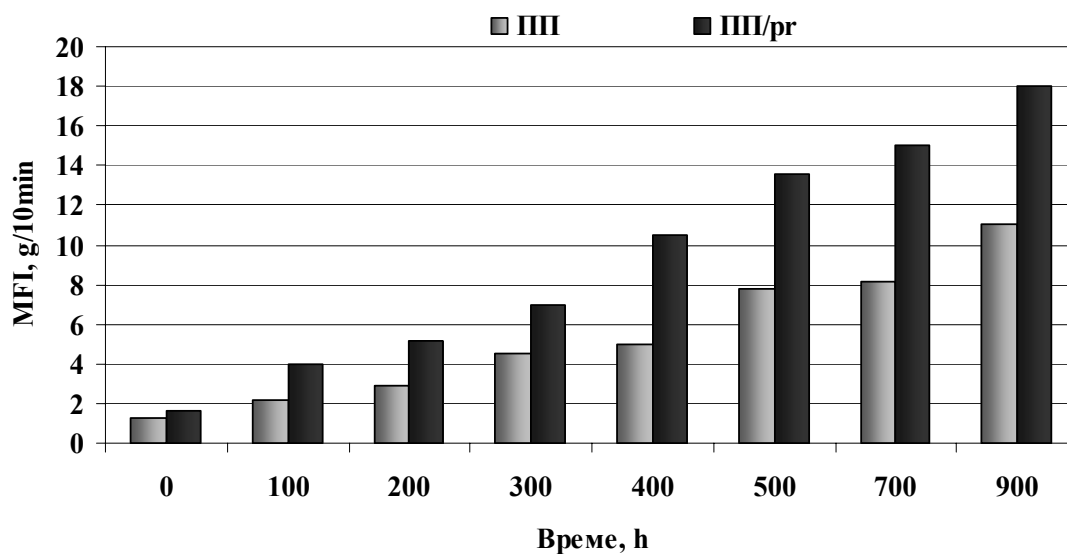


Фиг. 1. Промяна на якостта на опън (MPa) в зависимост от времето на изкуствено стареене за образци от ПП и ПП/pr

През първите 200 часа полипропиленовите образци остават почти непроменени, но между 400-500 -тния час промяната в якостта на опън и относителното удължение е повече от 50 %.



Фиг. 2. Промяна на относителното удължение при скъсване (%) в зависимост от времето на изкуствено стареене за образци от ПП и ПП/pr



Фиг. 3. Изменение на индекса на стопилката (g/10 min) в зависимост от времето на изкуствено стареене за образци от ПП и ПП/pr

При опитните образци, съдържащи продеграгент се наблюдава равномерно устойчиво влошаване на изследваните физикомеханични свойства с течение на времето на облъчване.

II.2. Композити от оксо-разградим полипропилен и отпадна хартия

Изследвани са основните физикомеханични свойства на старели и не старели полимерни композити, получени от напълнена с 10 % разvlakнена или раздробена хартия от стари вестници в оксо-разградима полипропиленова матрица. Изследвано е влиянието на модифицирането на пълнителя с поливинилацетатна водна дисперсия и с карбоксиметилцелулоза върху свойствата на екструдирано плоско фолио от разградимите състави.

Различните състави на смесите са представени в таблица 1:

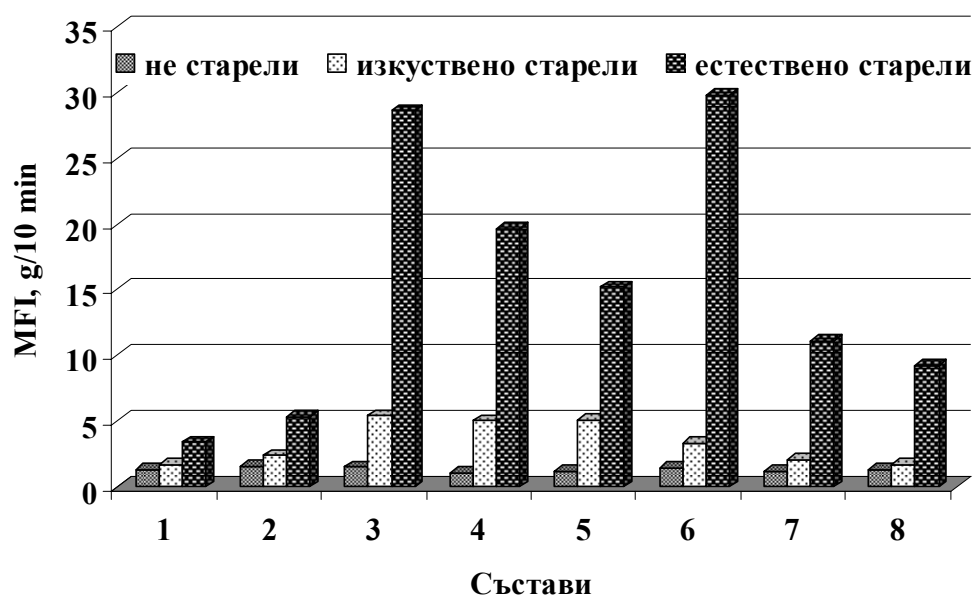
Таблица 1 Състав на изготвените полипропиленови композити

№	EP440G, %	D ₂ W, %	Раздробена хартия, %	Разvlakнена хартия, %	ПВА, % към пълнителя	КМЦ, % към пълнителя
1	100					
2	98.5	1.5				
3	88.5	1.5		10		
4	88.5	1.5		10	1	
5	88.5	1.5		10		1
6	88.5	1.5	10			
7	88.5	1.5	10		1	
8	88.5	1.5	10			1

Изследваните състави, представени в таблица 1 са подложени, съгласно описаната методика на ускорено изкуствено и на атмосферно стареене. Влиянието на естественото състаряване и на изкуственото стареене, в продължение на 300 h (100 UV + 200 h IR) върху индекса на стопилката на изследваните състави, може да се проследи на фигура 4.

В резултат на проведеното състаряване, индексът на стопилката увеличава стойността си, като основна причина за това е намаляването на молекулната маса на полимерите, поради техния разпад с времето. Добавянето на 10 % лигноцелулозен пълнител, независимо от неговата форма, значително понижава атмосфероустойчивостта на композитния материал.

Избраните методи на третиране на пълнителя с цел подобряване на механичните свойства на композита, удължават времето, необходимо за неговото разграждане.



Фиг. 4. Влияние на вида състаряване, приложен към съставите от табл. 2 върху индекса на стопилката



Фиг. 5. Изменение на якостта на опън при скъсване (MPa) на съставите от таблица 1, в зависимост от вида състаряване

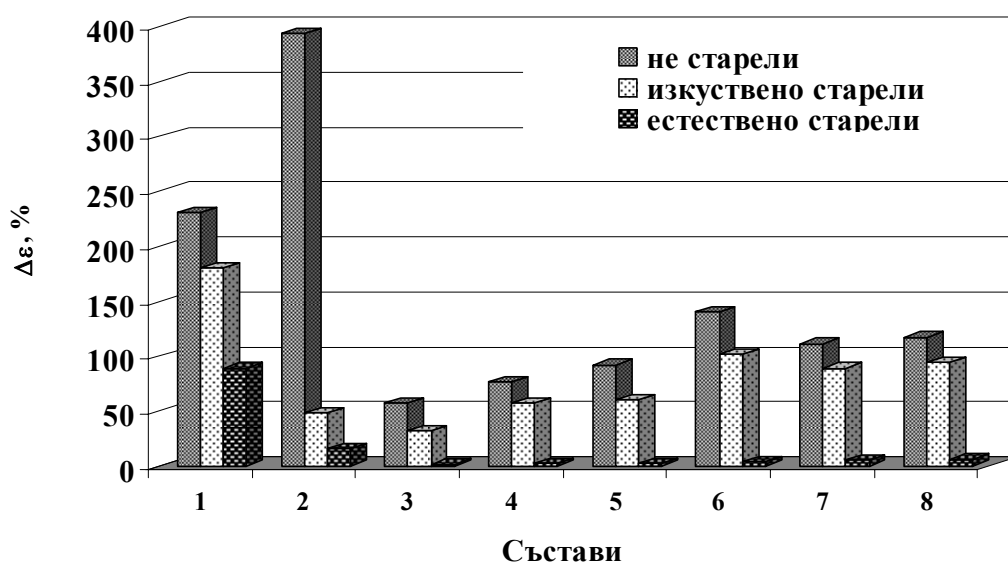
Що се отнася до разликите между методите на състаряване, наблюдава се, че атмосферно състарените проби имат много по-висок индекс на стопилката. Чрез увеличаване на продължителността на изкуственото състаряване и следене на физикомеханичните показатели, би могло да се установи точната продължителност на изкуственото стареене, която отговаря на 12 месеца естествено състаряване на изследваните състави.

Изменението на якостта на опън и на относителното удължение при скъсване на съставите от таблица 1, в зависимост от вида състаряване са представени на фиг. 5 и фиг. 6.

Добавянето на 1.5 % продеграцент d_2W съществено променя свойствата на полипропилен. Якостта на опън при скъсване се понижава с около 30 %, а относителното удължение нараства с 70 %.

Напълването с целулозен пълнител на матрицата от полипропилен и D_2W води до значително намаляване на необходимото време за деструкция на материала. С увеличаване на специфичната повърхност на частиците на пълнителя, якостните свойства се влошават, поради повишената хидрофилност на пълнителя, водеща до намаляване на междуфазовата адхезия.

Модификацията с ПВА (С 200) се оказва по-удачна за повишаване на якостта на опън, отколкото тази с КМЦ, докато за относителното удължение тенденцията е противоположна.



Фиг. 6. Изменение на относителното удължение при скъсване на съставите от таблица 1, в зависимост от вида състаряване

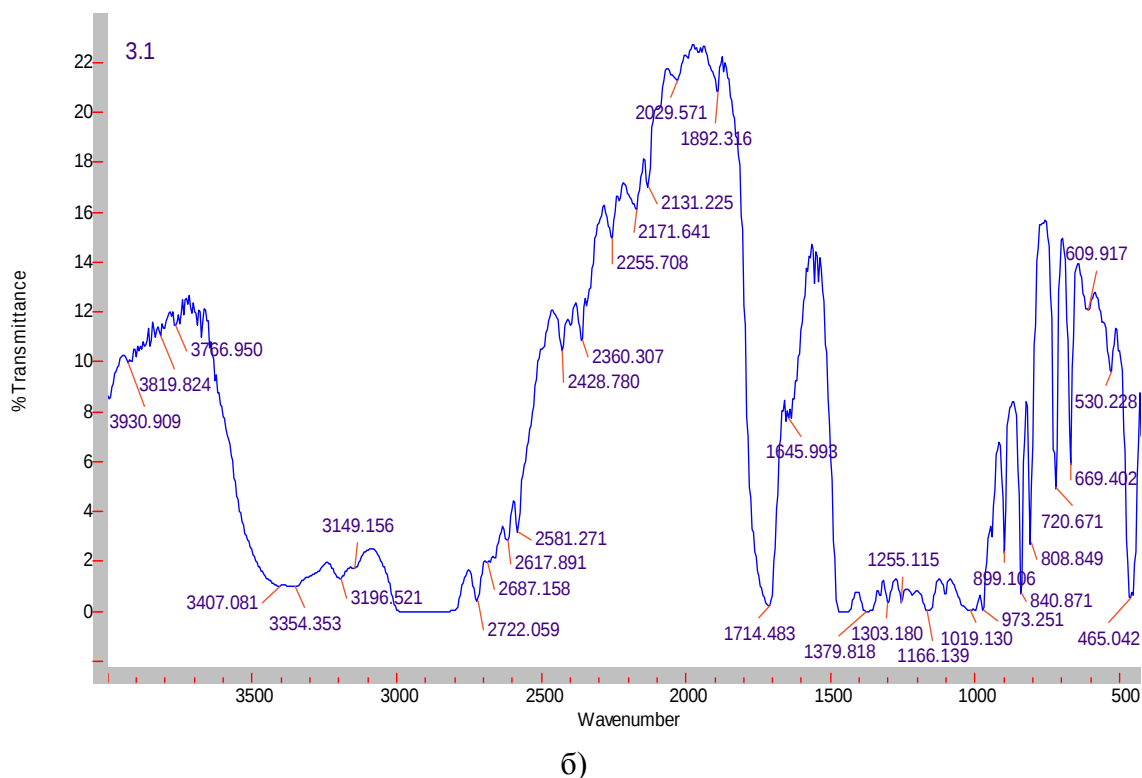
И двата модификатора удължават времето, необходимо за деградиране на композитните материали, като този ефект е по-ясно изразен при обработване на пълнителя с карбоксиметилцелулоза.

Най-бързо деградира композитът, напълнен с 10 % разvlakнена хартия (N 3). Не старели и атмосферно старели в продължение на 12 месеца образци от този състав са анализирани с ИЧ спектроскопия. Получените резултати са представени на фиг. 7.

От проведения ИЧ спектрален анализ на старелите атмосферно една година композитни състави се наблюдават промени в структурата и функционалните групи. Увеличените мултиплети в участъка около 1715 cm^{-1} , са сигнал за наличие на карбонилни групи, получени от окислението на полипропиленовите вериги (и разпадането им). А съдейки по мултиплектността най-вероятно се касае за алдехидни и карбоксилни групи, прикачени към вериги със сравнително голяма молекулна маса.



a)



Фиг. 7. ИЧ спектър на напълнен с 10 % разvlakнена хартия полипропилен, съдържащ 1.5 % D₂W: а) свеж композит; б) атмосферно старял в продължение на 12 месеца

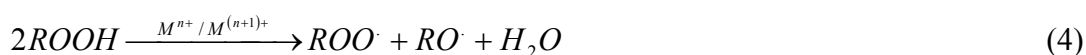
Синглетите и мултиплетите в зоната от 500 cm⁻¹ до 1000 cm⁻¹ са свидетелство за множество вериги на въглеродороди с различна хибридикация на орбиталите (основно sp²), основно резултат от оксо-разграждането на полипропилен. Множество пикове със сравнително голям интензитет на сигнала в областта от 1000 cm⁻¹ до 1500 cm⁻¹ са свидетелство за наличие на вериги с sp³ хибридикация, както на феноли и алкилови СО-съединения. Интензитетът на пиковите в областта от 1800 cm⁻¹ до 2700 cm⁻¹ свидетелства за понижаване на молекулната маса, което е свързано с увеличените карбонилни групи.

Участъкът от 3000 cm⁻¹ до 3500 cm⁻¹ свидетелства както за известни количества въглеродни вериги с sp и sp² хибридикация, но също така и за хидроксилни групи, от пълнителя и от известно количество влага в материала.

Химичните промени, настъпващи в материала по време на фотоокислителния процес са твърде комплексни и основно се приема, че те са в следствие от свободнорадикалов механизъм. При отсъствие на фотоинициатори, инициирането на деградивните процеси в полипропилен може да се дължи на откъсване на водороден

атом (предимно третичен) от свободни радикали, получени при разлагането на хромофорни примеси, като хидропероксиди.

Най-вероятният механизъм за разпадането на ПП в присъствието на фотоинициатори, като метални соли на карбоксилкови киселини е следният:



В първия етап, металните соли абсорбират енергия от УВ-светлина и от топлина, която води до формиране на свободен алкилов радикал.

Във втория етап, получените свободни алкилови радикали, формирани в полимерната матрица, водят до отцепване на лабилни третични водородни атоми от полипропилена.. Така в материала се образуват макроалкилови радикали. Тези макрорадикали взаимодействат с атмосферния кислород, като формират макропероксидни радикали. Така получените макропероксидни радикали се трансформират до хидропероксидни чрез вътрешномолекулен водороден преход. Поради слабата си стабилност, хидропероксидите под действие на УВ светлина и температурата се разлагат до алкокси и хидроксирадикали. Получените макроалкокси радикали водят до късане на основната верига и като резултат от това се получават кетони и се понижава молекулната маса на полипропилена.

Заклучение

В резултат на проведените изследвания може да се заключи, че добавянето на лигноцелулозен пълнител към модифициран с продеграцент D₂W полипропилен марка Morlen EP440G влошава физикомеханичните свойства на получените изделия, но значително ускорява деградирането на композитния материал. Поради слабата адхезия на граничната повърхност между полимерната матрица и използвания пълнител, увеличаването на неговата специфична повърхност, чрез намаляване на размера на частиците, засилва наблюдаваната закономерност.

Използваните модификатори на пълнителя - поливинилацетатна водна дисперсия или карбоксиметилцелулоза, подобряват изследваните физикомеханични показатели, но повишават атмосферороустойчивостта на фолийните изделия. Най-малко

са деградирали композитите, в които пълнителят е обработен с 1 % карбоксиметилцелулоза.

II.3. Полипропиленови композити съдържащи D₂W и дървесно брашно

Изготвени са оксо-биоразградими полипропиленови композити съдържащи D₂W и дървесно брашно и е изследвано влиянието на различните компоненти върху свойствата на композита.

Полимерните смеси бяха изготвени на 30-mm едношнеков екструдер, марка „TRUSIOMA”, с L:D = 25, при скорост на шнека 60 min⁻¹. Нагриването е електросъпротивително. Температурата се регулира с термодвойки и терморегулатор. Температурният режим на екструдиране е следния:

I зона – 175° C; II зона – 180° C; III зона – 195° C.

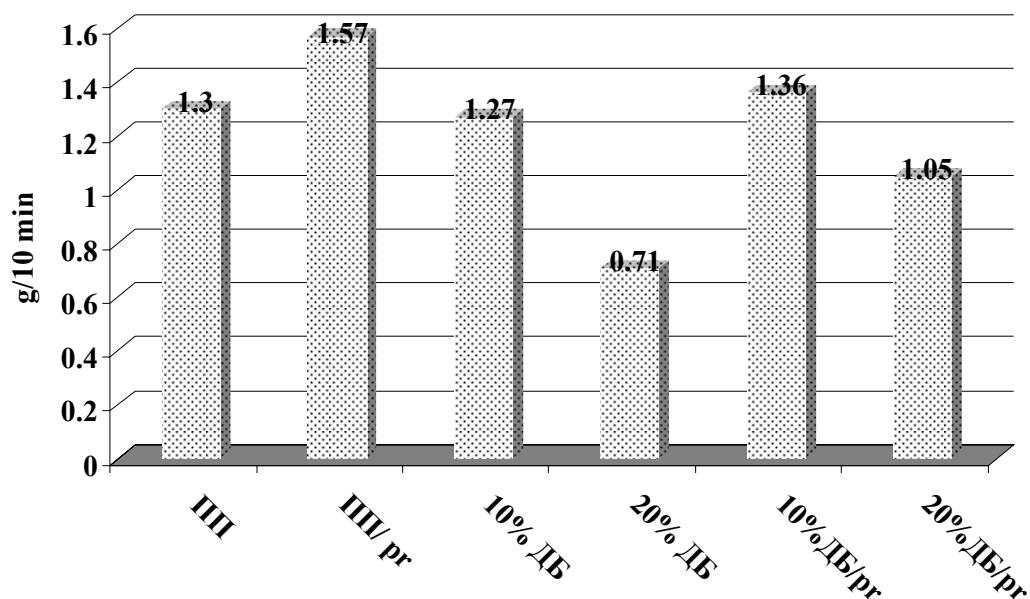
Различните състави на смесите са представени в таблица 2:

Таблица 2. Състав на изготвените полипропиленови композити

№	Полипропилен, %	D₂W, %	Дървесно брашно, %
1	100		
2	98.5	1.5	
3	90		10
4	80		20
5	88.5	1.5	10
6	78.5	1.5	20

Изработени са пробни образци от фолио с дебелина ≈ 0.45 mm и стандартни лопатки за определяне якост на опън. Установено е, че добавянето на D₂W не се отразява върху технологичния режим на екструзия и улеснява шприцоването на избраната марка ПП.

На съставите от табл. 2 е определен индекс на стопилката. Получените резултати са представени на фигура 8:

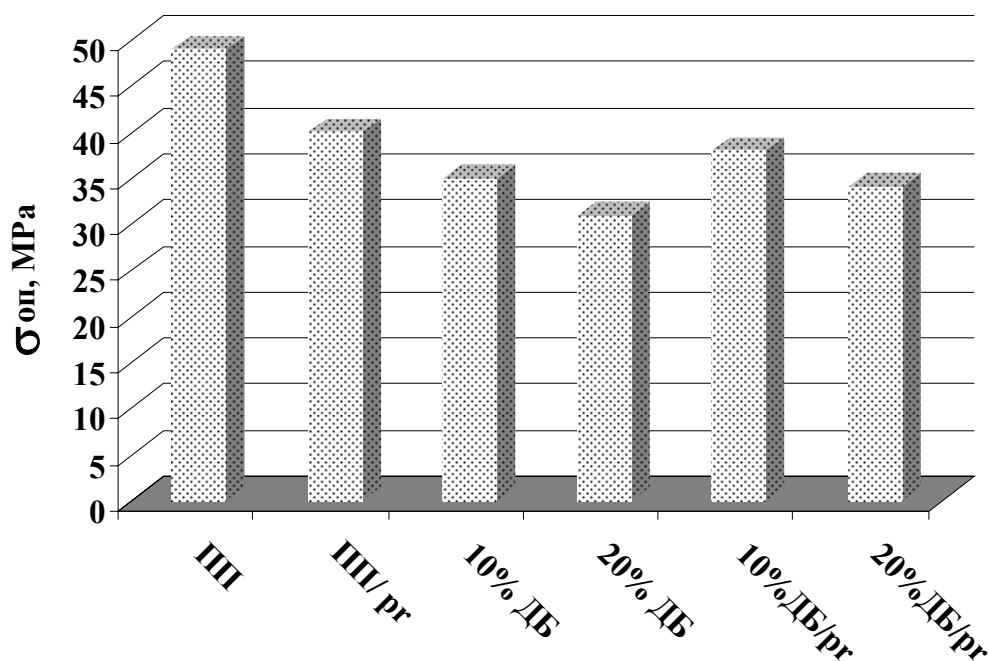


Фиг. 8. Промяна на индекса на стопилката в зависимост от състава на полипропиленовия композит

Добавянето на 1.5 % D_2W към полипропилен увеличава индекса на стопилката с 21 %.

Напълването на ПП с ДБ очаквано понижава индекса на стопилката. Полипропиленовият композит, съдържащ 10 % ДБ и 1.5 % D_2W притежава индекс на стопилката 1.36 g/10 min, който е близък до този на използвания полипропилен. Може да се очаква, че по-ниският вискозитет ще спомогне за по-добро омекряне на дървесните частици от полимерната матрица, което би довело до подобряване на механичните свойства на композита.

Получените резултати за якостта на опън на образци от фолио за изследваните състави, са представени на фиг. 9:



Фиг. 9. Якост на опън на пробни образци от фолио за съставите от табл.3

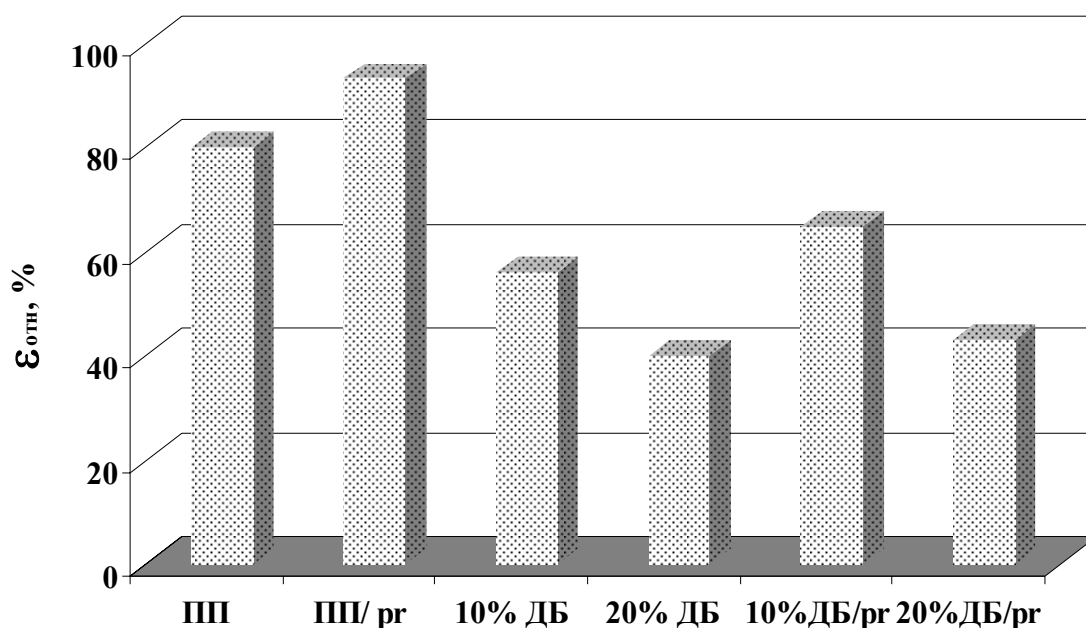
Напълването с ДБ очаквано понижава якостта на опън. Композитите, съдържащи ДБ и продеградепт притежават по-висока якост от тези съдържащи само дървесен пълнител. Най-вероятно това се дължи на по-доброто омокряне на пълнителя, тъй като добавянето на D₂W чувствително понижава индекса на стопилката.

Получените резултати за относителното удължение на изследваните състави са представени на Фиг. 10.

Относителното удължение се променя аналогично на якостта на опън. Образците съдържащи D₂W имат по-голямо относително удължение.

Част от изготвените състави са изследвани с помощта на ИЧ спектроскопия.

На спектъра се виждат характерните за полимера и на ДБ ивици на поглъщане. Например: 1750.65, 1255.91- C=O; 1161.16- O-C-O; 1638.22- СНО; 3410.15, 3347.26- ОН ;2943.80, 1443.70 cm⁻¹- CH₂; 1370.48, 974.30, 840.75- CH₃. Не се открива ивица на поглъщане, в изследвания интервал, дължаща се на продеградепта. Възможно е добавката D₂W да дава ивици на поглъщане в част от спектъра, която е извън изследвания обхват.



Фиг. 10. Относително удължение на пробни образци от фолио за съставите от табл.2

Заклучение

Анализът на получените резултати дава основание да се допусне, че добавянето на D₂W води до разкъсване на макромолекулите и понижаване на молекулната маса на полипропилен още по време на преработването му в изделие.

Може да се очаква, че напълването с 20 % ДБ ще ускори разграждането на композита.

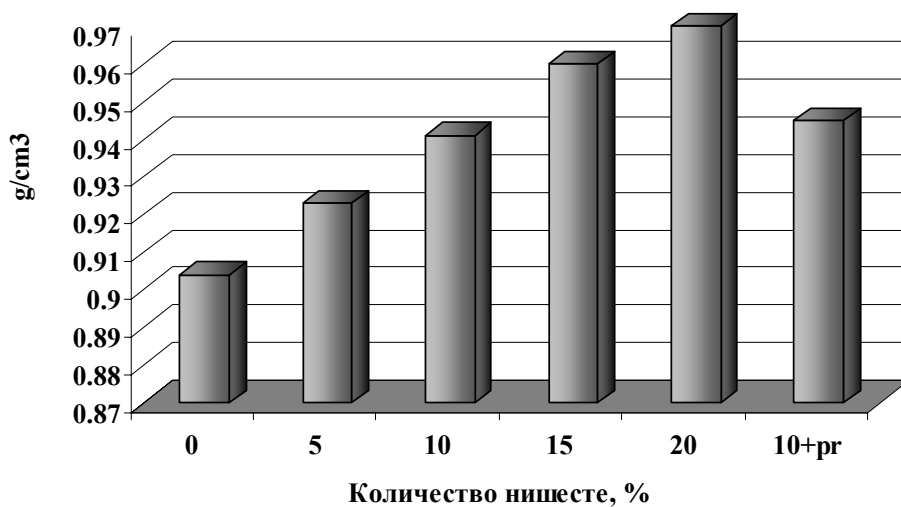
II. 4. Композити от оксоразградим полипропилен и нишесте

Изработени са композити от полипропилен и нишесте с различен състав, който е показан в таблица 3.

Табл. 3 Състав на полипропиленовите композити

№	Компоненти, %		
	ПП	Нишесте	D ₂ W
1	100	0	0
2	95	5	0
3	90	10	0
4	85	15	0
5	80	20	0
6	88.5	10	1.5

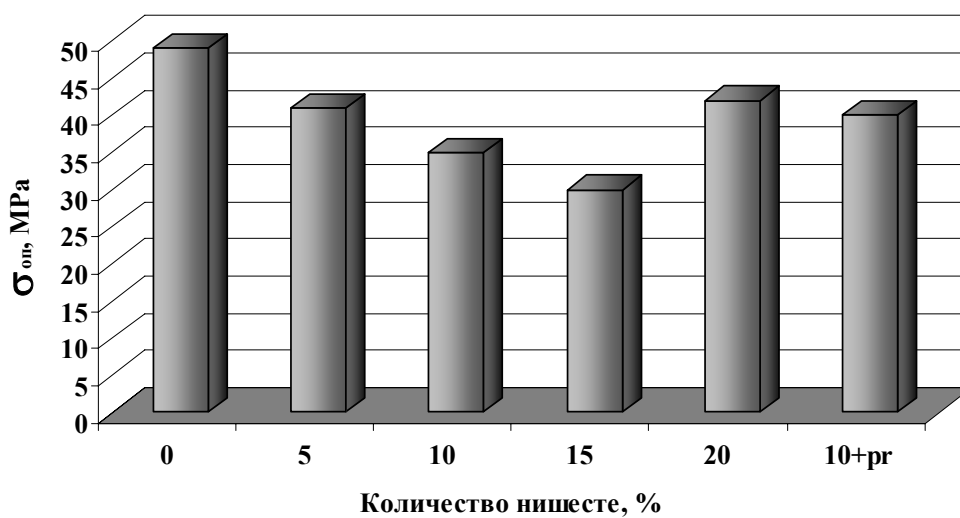
На фигура 11 са представени измененията на плътността на композитите в зависимост от количеството пълнител.



Фиг. 11. Изменение на плътността на композитите

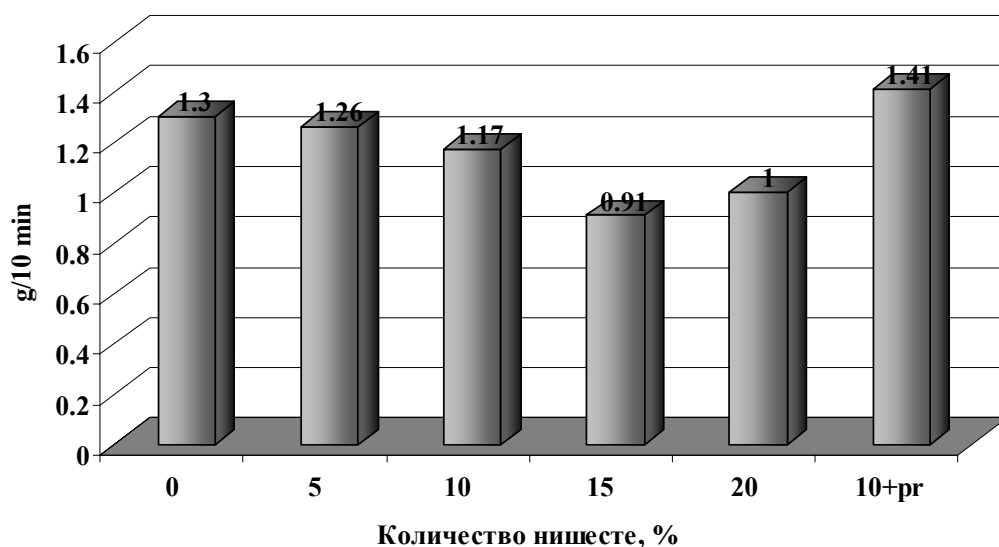
С увеличаване на количеството нишесте, плътността на композита равномерно нараства. За полипропилен тя е $0,9047 \text{ g/cm}^3$, докато за напълнен с 20 % нишесте е $0,97 \text{ g/cm}^3$.

На съставите от таблица 3 е определена якостта на опън. Получените резултати са показани на фигура 12.



Фиг.12. Якост на опън на образците

Както се вижда от фигурата с нарастването на количеството нишесте до 15 %, якостта на опън равномерно намалява. Композитите напълнени с 20 % нишесте притежават по-висока якост от тези с по-малко пълнител. Тъй като всички композити са екструдирани еднократно за тази концентрация (20 %), започва по-равномерното разпределяне на пълнителя в полимерната матрица. Добавянето на D₂W ,също води до повишаването на якостта на опън, което е потвърдено от изследвания на композити с други пълнители.

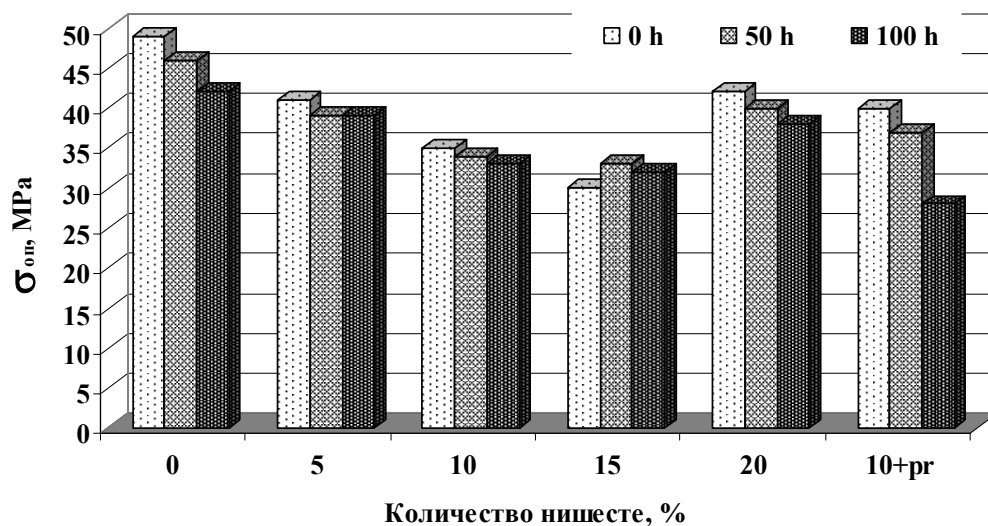


Фиг. 13. Индекс на стопилката

С увеличаването на съдържание на нишесте, сместа става по-вискозна (фиг. 13). Добавянето на продеградентна добавка води до повишаване на индекса в сравнение с пробата с 10 % нишесте.

Резултатите за якостта на опън на подложените на светлинно стареене композити под действието на UV светлина са представени във фигура 14.

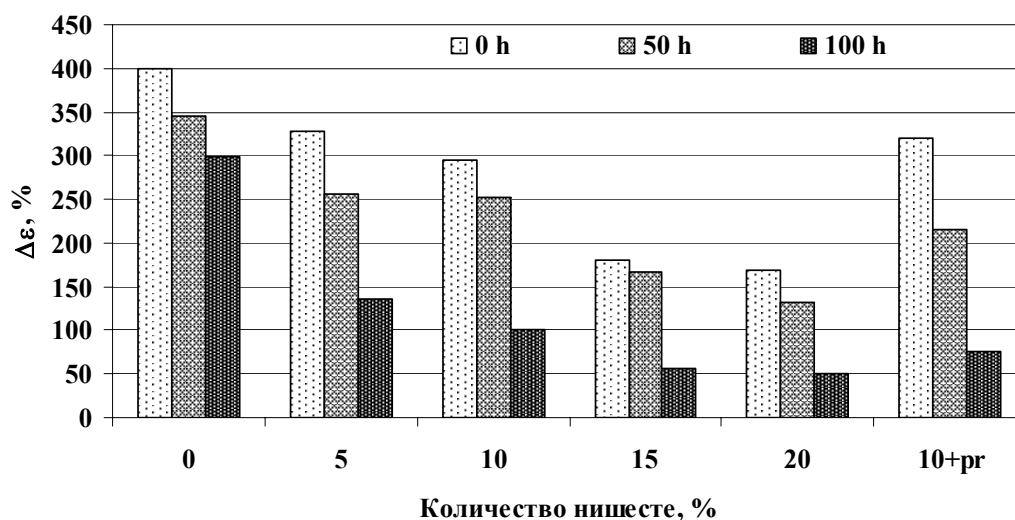
Стареенето се забавя с увеличаване на количеството нишесте. Най-вероятно промяната в цвета на композита пречи на проникването на лъчите. Стареенето равномерно понижава якостта на образците.



Фиг. 14. Зависимост на якостта на опън от продължителността на приложеното светлинно стареене

Относителното удължение на образците е показано на фигура 15. То се разглежда в три случая:

- 1) Непосредствено след изготвянето на образците.
- 2) Удължение на образците след 50 часа изложени на УВ светлина.
- 3) Удължение на образците след 100 часа изложени на УВ светлина.

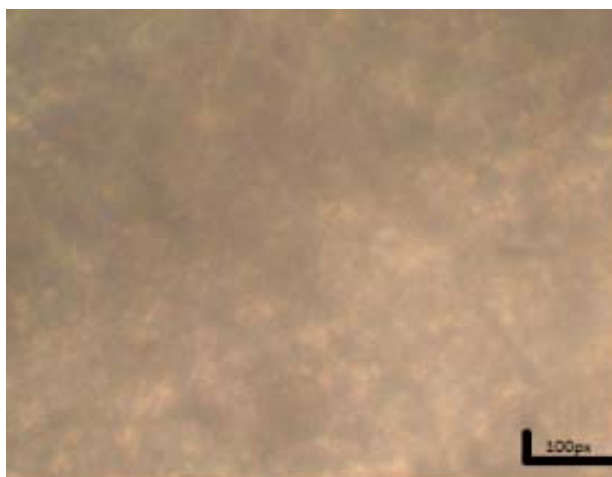


Фиг. 15. Зависимост на относителното удължение при скъсване от продължителността на приложеното светлинно стареене

Относителното удължение на полипропилена е най-голямо, но след светлинното стареене то спада с увеличаване на продължителността на УВ лъчението. С добавянето на нишесте в композита, относителното удължение на образците рязко намалява. С увеличаването на количеството нишесте, удължението намалява. Наблюдава се, че с добавяне на D₂W, относителното удължение малко нараства в сравнение с другите напълнени само с нишесте образци.

Микроскопските изследвания позволяват да се види степента на хомогенизиране на композита с нишесте и оксо-биоразградимата добавка.

На фиг. 16 е представена микроскопска снимка на полипропилен – светли са само кристалните части, а тъмната част е аморфната част на полимера.



Фиг. 16. Полипропилен



Фиг.17. Полипропилен + 15% нишесте

При добавяне до 15 % съдържание на нишесте се нарушава хомогенността на композита. Наблюдават се агломерати, които са капсулирани в полипропилената.



Фиг.18. Полипропилен +20 % нишесте

При по-високо процентно съдържание (20 %) на нишесте, визуално композитът е по-хомогенен.

Заклучение

Изготвени са композити от ПП напълнени с нишесте, съответно - 5 %, 10 %, 15 %, 20 % и 10 % + 1.5 % D_2W . Установено е, че с увеличаване на количеството нишесте, относителната плътност на композитите равномерно нараства.

С увеличаването на количеството нишесте до 15 %, якостта на опън и индекса на стопилката равномерно намаляват. Полипропиленът, напълнен с 20 % нишесте, притежава по-голяма якост на опън, а стопилката му е по-течлива. Това най-вероятно се дължи на по-равномерното разпределяне на пълнителя в полимерната матрица, което се потвърждава и от направените микроскопски снимки.

Добавянето на 1.5 % D_2W чувствително подобрява изследваните физикомеханични свойства на композитите.

След проведеното изкуствено стареене, най-съществено се влошават свойствата на композита, съдържащ D_2W и на ненапълнения полипропилен. По-добрата устойчивост към светлинно стареене на композитите, напълнени с нишесте, вероятно се дължи на полученото оцветяване в резултат на пълнителя.

II.5. Физикомеханични свойства на облъчени с гама-радиация полиолефини

Изготвени са пробни образци от полипропилен EP440G и такъв с добавен 1.5 % продеградепт D_2W . Резултатите от определянето на индекса на стопилка по маса на необлъчени образци и на облъчени с различни дози гама радиация до 476 kGy, са представени в таблица 4.

Таблица 4 Индекс на стопилката на полипропилен, облъчен с γ лъчи до 476 kGy

Доза гама радиация, kGy	Индекс на стопилката на проби от EP440G, g/10 min	Индекс на стопилката на проби от EP440G+1.5 % D ₂ W, g/10 min
0	1.3	2.7
100	51.2	121
150	53	49
250	Не се топи	Не се топи
476	Частично стапяне	Частично стапяне

С увеличаване на дозата на облъчване до 150 kGy, индексът на стопилката на EP440G материал нараства. Най-вероятно това се дължи на преобладаващи процеси на разкъсване на макромолекулните полипропиленови вериги.

При по-високи дози на гама радиация настъпва омрежване в резултат, на което полимерът не се разтапя.

При добавяне на 1.5 % продеграцент D₂W процесите на деструкция и рекомбинация протичат по-интензивно при по ниска доза на гама радиация.

На фиг. 19 са представени ИЧ спектрите на ПП образци (с и без добавка на продеграцент D₂W), подложени на γ -облъчване с доза 100 kGy и 476 kGy. Основните ивици в ИЧ спектрите са както следва:

Ивиците при 2950, 2920, 2886 cm⁻¹ съответстват на асиметрични деформационни трептения на CH₃ групите.

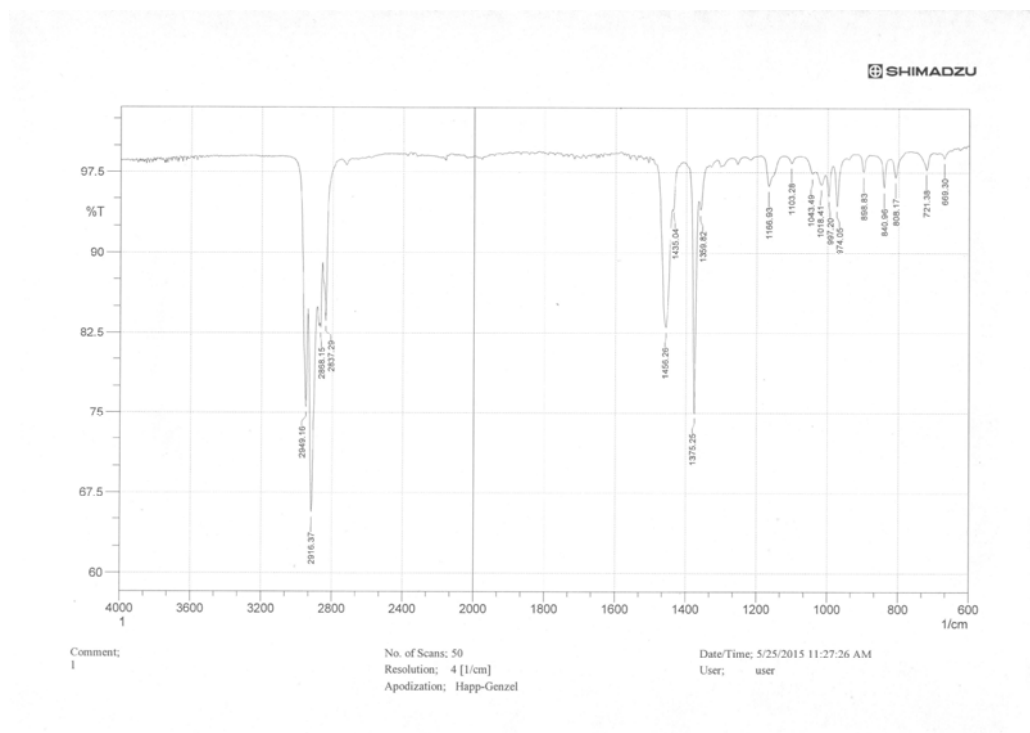
Ивиците при 2837 и 1456 cm⁻¹ се отнасят до асиметрични вибрационни трептения за CH₃ и CH₂ групи. Ивиците при 1375 и 1370 cm⁻¹ са характерни за симетрични вибрационни трептения на CH₃ групи.

Ивиците в областта 1166-809 cm⁻¹ съответстват на деформационни трептения на C-C, C-CH₃ групите.

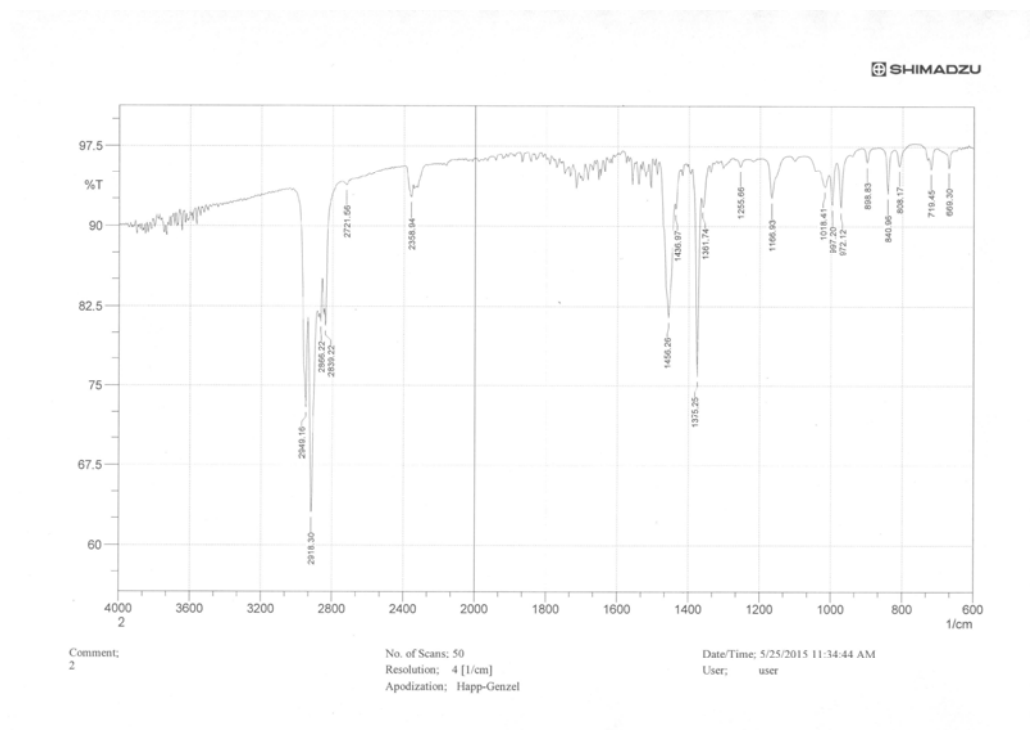
Добавянето на продеграцент води до намаляване интензивността на основните ивици, а увеличаването на радиационната доза довежда до появата на нови ивици в областта 2356 - 2322 cm⁻¹, дължащи се на валентни трептения на CH₂ групи, с което вероятно може да се обясни факта, че при повишената доза на облъчване настъпва омрежване и пробите не се топят.

Процесът на деструкция при γ -облъчването включва инициране, разпространение и прекъсване. Реакциите на инициране могат да засягат различни участъци от ПП-верига. Енергията погълната от гама лъчите предизвиква разкъсване на

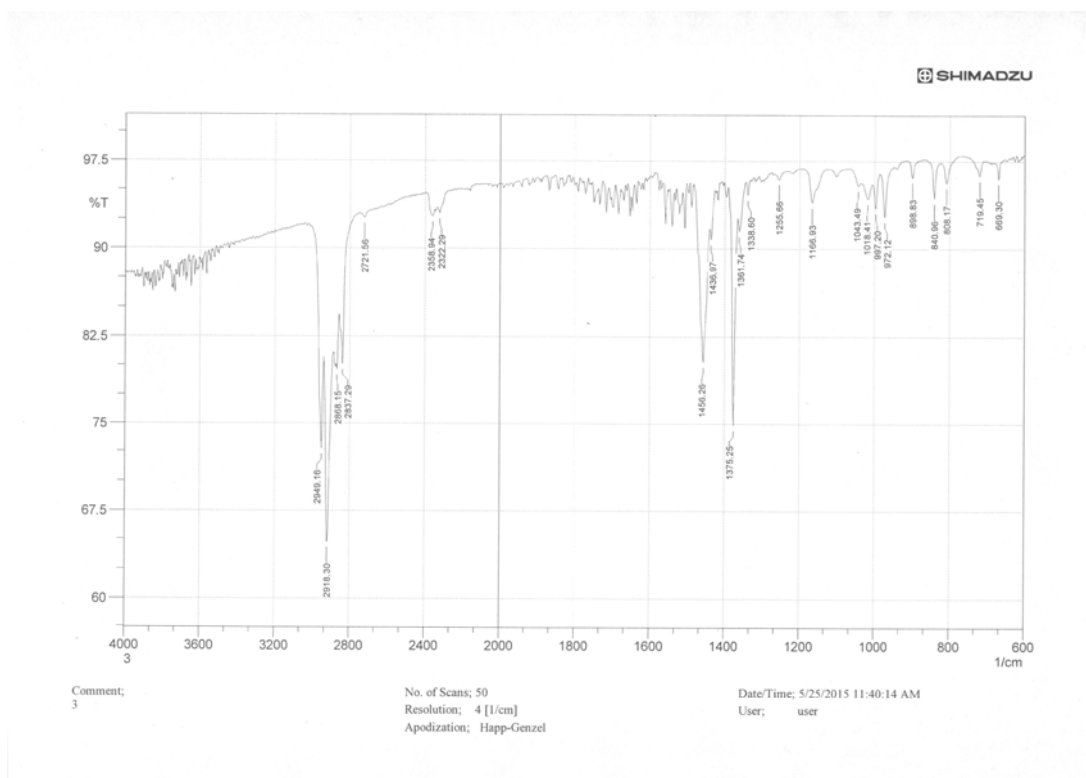
ковалентните връзки. Може да се предположи, че ще настъпи разкъсване на C-H връзката в метиленовата група, като възможния механизъм на процеса е представен на фиг. 20.



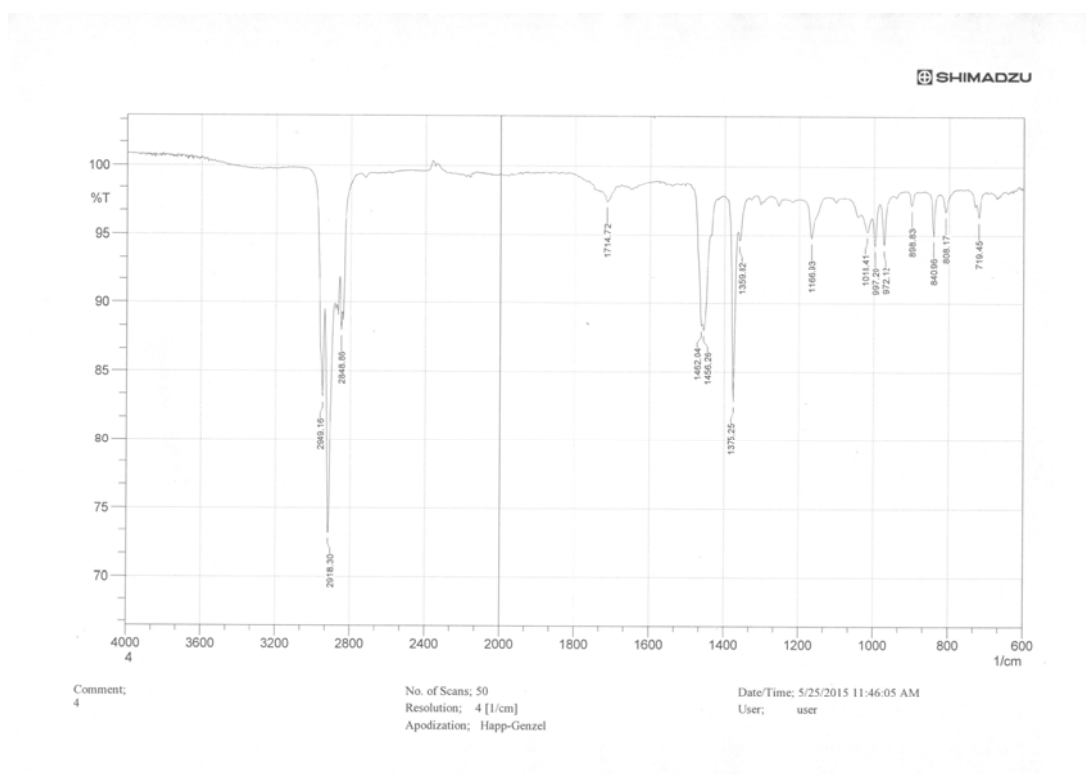
a)



б)

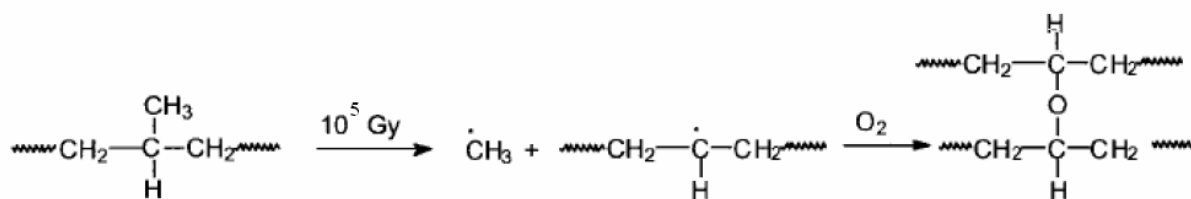


б)



г)

Фиг. 19. Инфрачервени спектри на: а) ПП, облъчен със 100 kGy; б) ПП + 1.5 % облъчен със 100 kGy D₂W; в) ПП облъчен с 476 kGy; г) ПП, облъчен + 1.5 % D₂W облъчен с 476 kGy



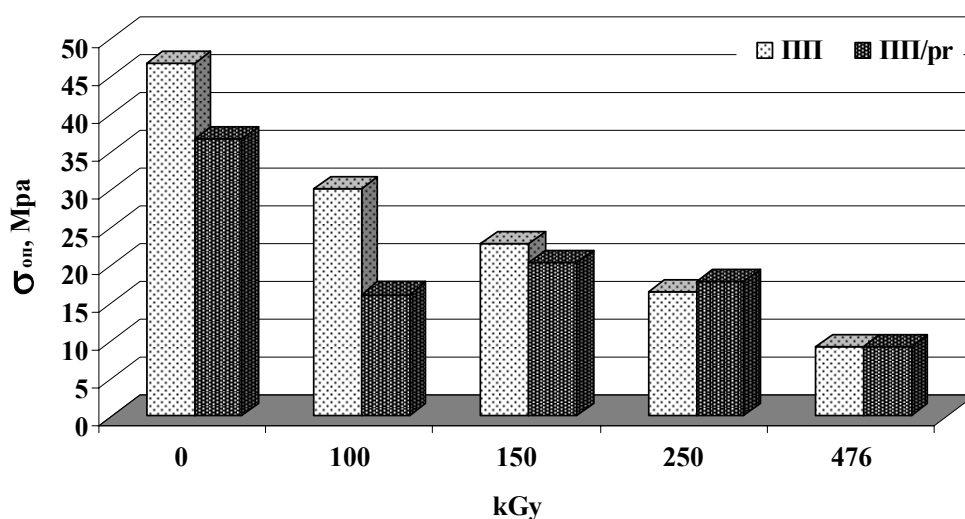
Фиг. 20. Вероятен механизъм на процеси, протичащи в полипропилен под действие на висока доза γ -облъчване

Направени са рентгенограми и е определена степента на кристалност. Получени са следните стойности:

Доза, kGy	Степен на кристалност, %
0	63.6
476	48.6

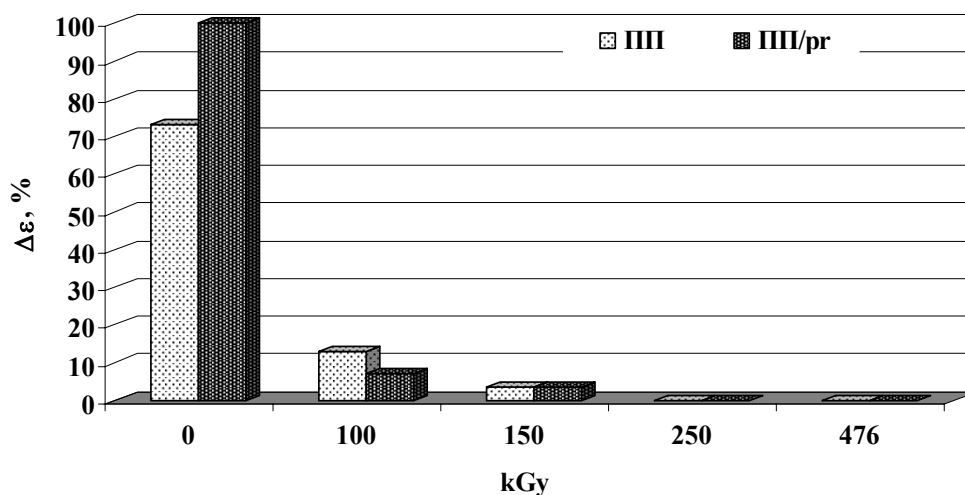
Намаляването на степента на кристалност най-вероятно се дължи на процесите на деградация, които водят до намаляване на размера на кристалите и до увеличаване на аморфния регион.

Получените резултати за изменението на якостта на опън в зависимост от погълнатата доза γ радиация са представени на фиг. 21, а тези за относителното удължение на полиетиленовите проби – на фиг. 22.



Фиг. 21. Изменение на якостта на опън, в зависимост дозата на облъчване

С увеличаване дозата на облъчване, якостта на опън на изпитваните образци намалява поради изчезването на кристалната структура и появата на нова аморфна надмолекулна фаза, което довежда до проява на крехко разрушаване на изпитваните пробни тела с ясно изразен лом. Освен това намаляването на якостта може да се дължи и на протичащите реакции на деструкция.



Фиг. 22. Изменение на относителното удължение при скъсване, в зависимост дозата на облъчване

Облъчването на полипропилен с гама радиация предизвиква спонтанни реакции на омрежване и разкъсване на веригите. Тези ефекти се наблюдават в различна степен за всички приложени дози на облъчване.

II. 6. Изследване върху биоразградимостта на полимерни смеси от полипропилен и полилактид

Съставът на изследваните смеси е представен в таблица 5:

Таблица 5 Състав на изготвените смеси

Състав N	ПП, %	ПЛА, %	D ₂ W, %
1	100	-	-
2	98.5	-	1.5
3	65.75	32.75	1.5
4	49.25	49.25	1.5
5	32.75	65.75	1.5
6	-	100	-

От полимерните смеси с помощта на тривалов лабораторен каландър е екструдирано фолио с дебелина около 0.45 mm и от него са изрязани опитни образци с широчина 20 mm и дължина 200 mm.

Готови за изпитване образци от изготвените състави бяха прикрепени, в продължение на 10 месеца, към монтиран на открито и насочен на юг статив, с наклон от 45°.

Получените стойности от изследваните физикомеханични свойства на образци от съставите, представени в таблица 5 са дадени в таблица 6:

Таблица 6 Физикомеханични свойства на образци от фолио със състав, показан в таблица 5

Състав N	ρ , g/cm ³	MFI, g/10 min	$\sigma_{оп}$, МПа	ϵ , %
1	0.9	1.3	101.4	400
2	0.9	1.57	57.9	580
3	0.98	1.95	78.3	470
4	1.05	3.69	78	450
5	1.15	4.23	75	1
6	1.25	6.0	87	1

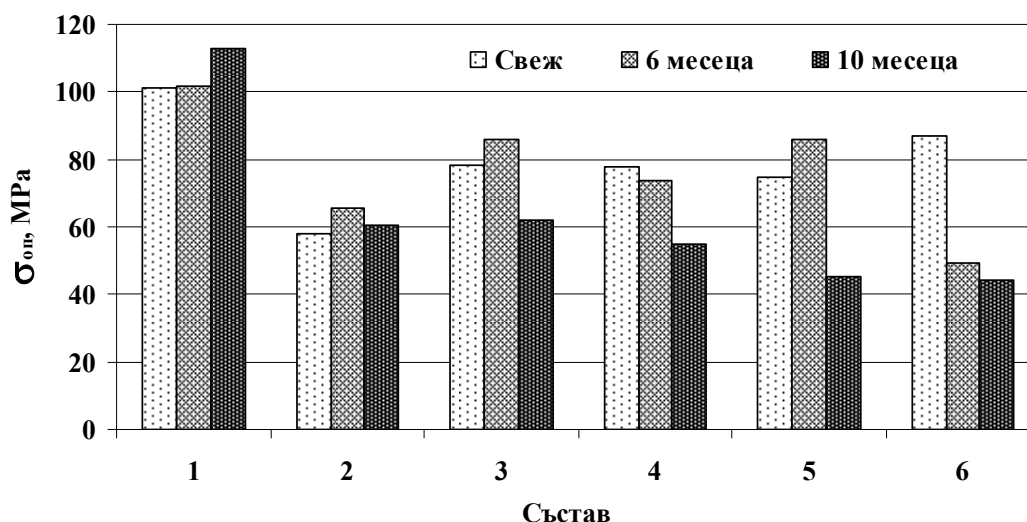
От резултатите се вижда, че стойностите за относителната плътност и индекса на стопилката на изготвените полимерни смеси се променят са съобразно съотношението на полимерите в сместа. Това е доказателство за доброто смесване и за отсъствието на значителни количества влага или газове в екструдата. Също така трябва да се отбележи и съвместимостта на продеградента с останалите компоненти на сместа.

От проведените изпитания за определяне якостта на опън при скъсване на образците от полимерни смеси се установява, че при смесването на полилактид (ПЛА) и полипропилен (ПП), модифициран с D₂W, се получават материали с относително добри механични свойства, доколкото може да се очаква, когато единият компонент е хидрофобен полиолефин, а резултатите на механичния показател са междинни относно двата основни компонента. Основни причини за това са близките температури за преработване на ПП и ПЛА. Когато ПЛА преобладава в полимерната смес (състав 5) се наблюдава по малка якост на опън.

От получените резултати за относителното удължение на образците отново се вижда, че продеградентната добавка увеличава стойността на изследвания показател поради това, че вероятно действа като пластификатор. От своя страна увеличаването на

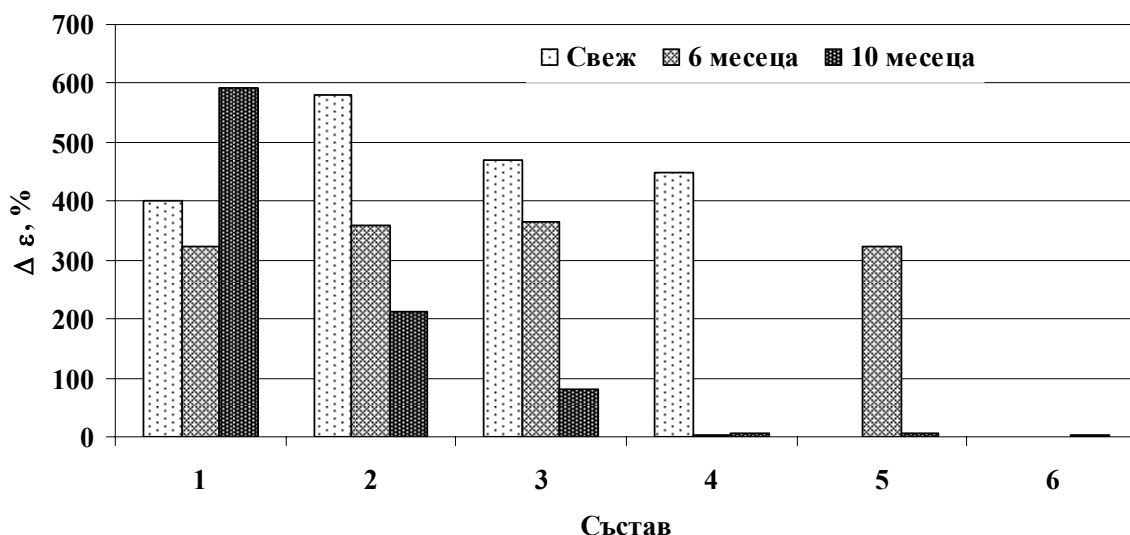
количеството на ПЛА води до значително понижаване на относителното удължение. Основните причини за това са аналогични на тези при якостта на опън, а именно адитивността на сместа и наличието на продеградект за полиолефини.

Образци от изследваните състави бяха подложени на атмосферно стареене в продължение на 10 месеца. Получените резултати са показани на фигура 23 и фигура 24:



Фиг. 23. Изменение на якостта на опън на образци от фолио, подложени на атмосферно стареене, в зависимост от техния състав

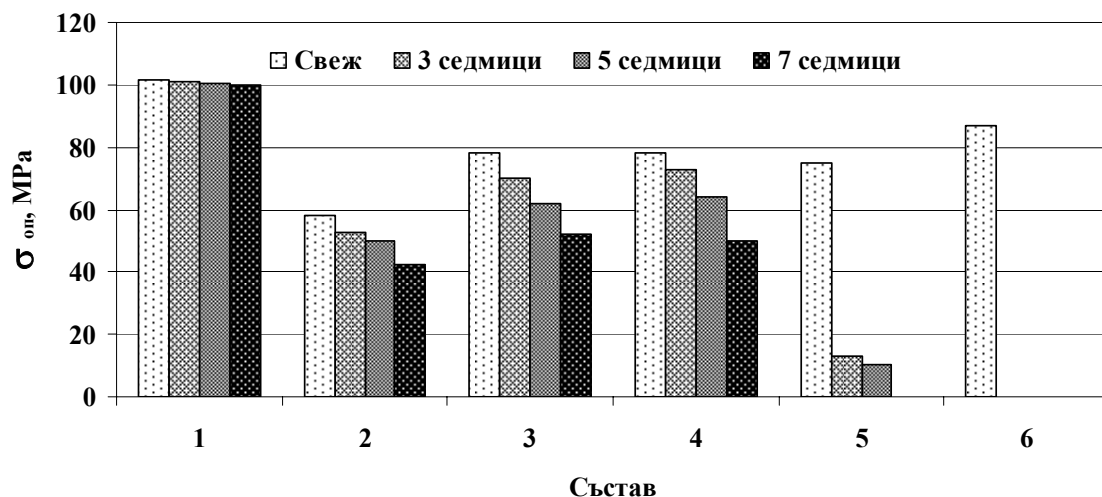
След проведеното атмосферно стареене се установи, че до шестия месец якостта на опън нараства за всички състави, съдържащи полипропилен. Изключение се наблюдава единствено при състав N 4. Същият състав се разрушава крехко, без да се удължава. Най-вероятно при това съотношение имат превес свойствата на полилактида, а при състав N 5 полипропиленът шийкообразува, защото ПЛА до известна степен вече е остарял, неговата молекулна маса се е понижала и той се разрушава с по-малко усилие. Освен това полилактидът е частично деструктирал има влошена адхезия към полипропилен и не само не разрушава полипропиленовите структури, но има и известно пластифициращо въздействие.



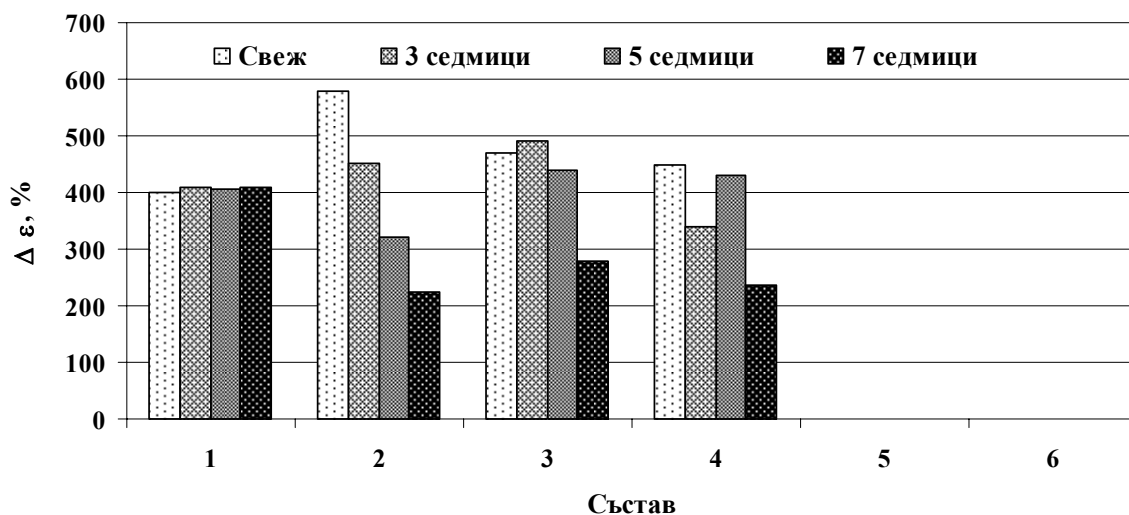
Фиг. 24. Изменение на относителното удължение (%) на образци от фолио, подложени на атмосферно стареене, в зависимост от техния състав

Резултатите за якост на опън при скъсване и относително удължение, получени след 10 месеца стареене при атмосферни условия, свидетелстват за състаряването на всички изследвани състави, с изключение на чистия полипропилен, при който на този етап настъпилите промени най-вероятно се дължат предимно на изменения в степента на кристалност. Образците в състава, на които е включен и полилактид остаряват по-интензивно.

Образци от изследваните състави бяха поставени в компостер, от където периодически се изваждаше част от тях и се определяше якостта на опън и относителното удължение при скъсване. Получените резултати са показани на фигура 25 и фигура 26:



Фиг. 25. Изменение на якостта на опън на компостирани образци от фолио, в зависимост от техния състав



Фиг. 26. Изменение на относителното удължение (%) на компостирани образци от фолио, в зависимост от техния състав

Полилактидно фолио, престояло 48 часа в компостер, има якост на опън при скъсване 73.7 МПа. Образците губят своята цялост след тридневен престой в компостера.

От проведените изпитания за якост на опън на образците от полимерните смеси, поставяни в компостера се вижда, че с увеличаване продължителността на престоя, величината намалява стойността си. Също така се забелязва, че при по-голямо съдържание на полилактид в пробните тела якостта на образците намалява по-интензивно. Резултатите от компостирането на оксо-разградим полипропилен показват, че и продеграцентната добавка, придава допълнителна биоразградимост на материала.

Относителното удължение при скъсване на полимерните смеси се понижава с увеличаване на времето за престой в компоста. Тук отново причината е настъпващата деструкция на материала под действието на биохимични и микробиологични процеси, водещи до образуване на дефекти в микро- и макроструктурата. Деструкцията настъпва основно заради наличния полилактид, който увеличава биоразградимостта на получения материал и в по-малка степен – на продеграцентната добавка, придаваща оксо-биоразградимост.

От извършените микроскопски наблюдения (фиг. 27) може да се заключи, че по-интензивни визуални промени настъпват при съставите с по-голямо количество ПЛА.



а)

N 4 преди компостиране 80x



б)

N 4 след 3 седмици компостиране 80x



в)

N 5 (ПЛА) преди компостиране 80x

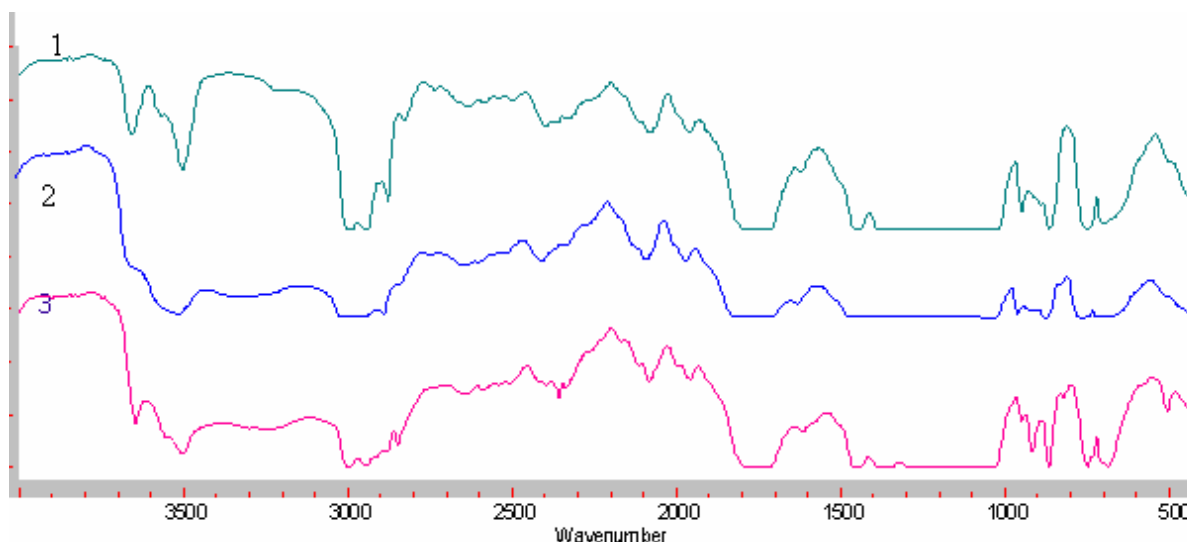


г)

N 5 след 3 седмици компостиране 80x

Фиг. 27. Микроскопски снимки на част от изследваните състави

С помощта на ИЧ спектроскопия са изследвани образци от свежо, атмосферно старяло и компостирано в продължение на 5 седмици фолио. На фигура 28 са представени получените ИЧ спектри на полилактидно фолио.



Фиг. 28. ИЧ спектър на ПЛА: 1 – свеж материал; 2 - атмосферно старял; 3 - спектър на компостиран ПЛА

За полилактида характерните ивици са следните: В областта $3300\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ се наблюдават ивици характерни за ОН групите. Областта $2994\text{--}2946\text{ cm}^{-1}$ съответстват на ивиците на CH , CH_3 асиметрични деформационни трептения. Ивицата при 1780 cm^{-1} съответства на трептения характерни за карбонилна група. При 1453 cm^{-1} се наблюдава ивица отговаряща на CH_3 група. Ивицата при 1040 cm^{-1} съответства асиметрично трептение на C-O-C свързване за карбонилната група. Ивиците при 955 cm^{-1} съответства на CH_3 групите в основната верига. Ивиците при 868 и 756 cm^{-1} се свързват с аморфната и кристалната фаза на полилактида.

Следващите два спектъра (2 и 3) са на атмосферно старял и остарял чрез компостиране полилактид.

От тези ИЧ спектри може да се види, че в резултат на естественото стареене настъпват следните изменения:

1. Интензитетът на ивиците характерни за ОН групите значително намалява, в резултат на дехидрогениране, като при двата спектъра намаляването е почти еднакво.

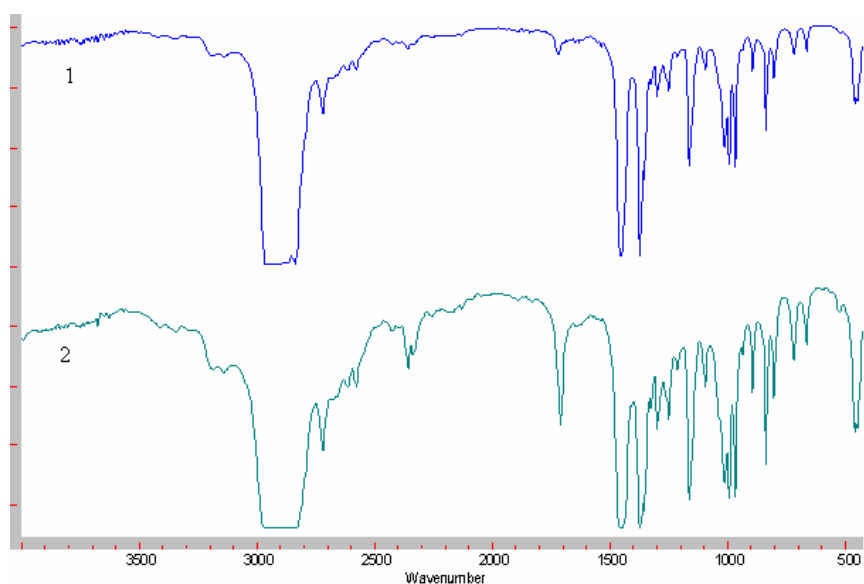
2. Ивиците характерни за $\text{CH}_3\text{-CH}$ свързване ($2994\text{-}2944\text{ cm}^{-1}$) също намаляват тяхната интензивност, като това е по видимо при полилактида подложен на атмосферно стареене.

3. Ивицата на C=O групата намалява своя интензитет (1780 cm^{-1}), като се наблюдава леко отместване (1790 cm^{-1}) и (1750 cm^{-1}) при полилактида остарял чрез компостиране. Вероятно това може да се дължи на получаване на киселинни и алдехидни продукти в процеса на стареене.

В резултат на процесите на стареене ивиците характерни за аморфните и кристални области (868 cm^{-1} и 756 cm^{-1}) намаляват своята интензивност при атмосферно старелия полилактид, докато при компостирания полилактид това изменение не е съществено.

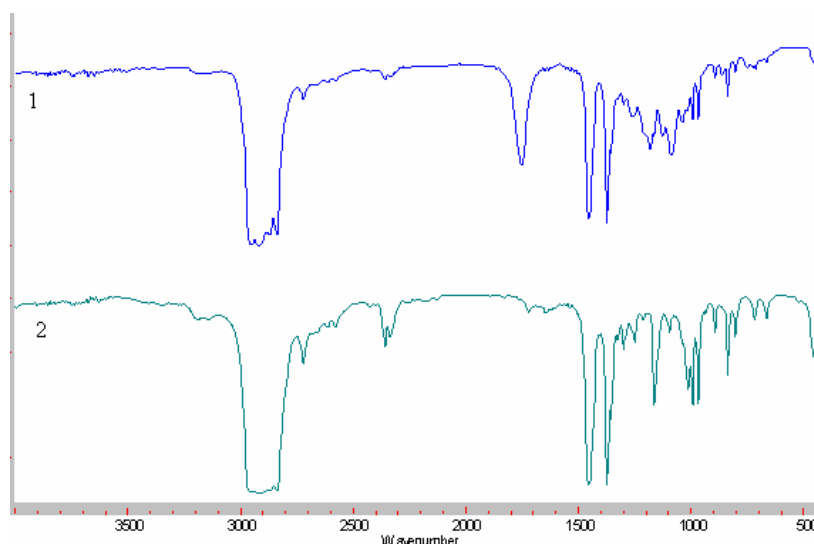
На фигури 29 и 30 са представени ИЧ спектри съответно на смес N 3 и N 4 от Таблица 1.

Ивиците в областта от $3700\text{ -- }3200\text{ cm}^{-1}$ се отнасят до ОН групите на ПЛА и известно количество влага в ПП матрица. Областта от $2949\text{ -- }2838\text{ cm}^{-1}$ се отнася за CH_3 и CH_2 групите, които присъстват и в двата полимера. Ивицата при 1723 cm^{-1} се отнася до C=O (естерната група) на въведения полилактид. Интензивните ивици при 1457 и 1376 cm^{-1} се отнасят до CH_3 и CH_2 групите на полипропилена. Областта от $997\text{-}669\text{ cm}^{-1}$ е характерна за CH-C , C-C и C-CH_3 свързване в ПП.



Фиг. 29. ИЧ спектри на свеж (1) и компостиран (2) състав N 3 от табл.1

След определеното време за компостиране в изследвания състав се наблюдава, че ивиците характерни за естерната група, C-C, C-CH₃ групите увеличават своя интензитет, което най вероятно се дължи на получаващите се естери, алдехиди или кетони в резултат на разграждането на ПЛА.

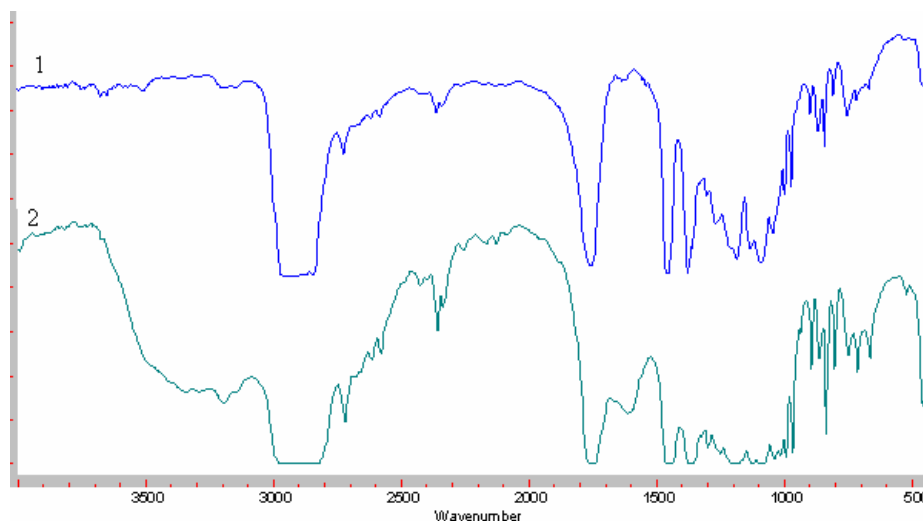


Фиг. 30. ИЧ спектри на свеж (1) и компостиран (2) състав N 4 от табл.1

Спектрите за състав N 4 са аналогични на предходните с тази разлика, че с увеличаването на съдържанието на ПЛА в сместа се появява силно интензивна ивица при 1755cm⁻¹, характерна за C=O групата. След престой в компост тази ивица почти изчезва в резултат на разграждането на ПЛА.

На фигура 31 1 и 2 са представени ИЧ-спектрите на състав N 5 преди и след компостиране.

Увеличеното съдържание на полилактид предизвиква появата на силно интензивна ивица при 1755 cm⁻¹, която след определеното време за престой на състава в компостера изключително намалява своята интензивност. Наред с това ивиците в областта 2947 - 2839 cm⁻¹, 1456- 1200 cm⁻¹ намаляват своята интензивност поради процесите на разграждане както на ПЛА, така и ПП под действие на продеграцентната добавка.



Фиг. 31. ИЧ спектри на свеж (1) и компостиран (2) състав N 5 от табл. 1

От проведенния анализ може да се заключи, че смеси на полилактид с оксоразградим полипропилен притежават относително добра компостируемост.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на проведените експерименти и анализът на получените резултати бяха направени следните изводи:

- Всички изследвани състави се екструдират на фолио като качеството на продукта е по-добро при по-високо съдържание на полипропилен в сместа.
- Оксоразградимият полипропилен и неговите смеси с ПЛА стареят интензивно в компоста. Скоростта на разграждане е толкова по-висока, колкото по-голямо е количеството ПЛА в сместа.

III. Изводи

1. Проследени са изменението на якостта на опън, относителното удължение при скъсване и индекса на стопилката на образци от свеж полипропилен и от такъв с добавен 1.5 % продеграцент D₂W, подложени на изкуствено стареене под действието на UVB и IR източници на светлина до 900 часа. Установено е, че добавянето на продеграцент, като D₂W води до тяхното по-бързо стареене, изразяващо се в понижаване на якостните показатели и увеличение на индекса на стопилката им. Като основната причина за това, най-вероятно е понижаването на молекулната маса на полимерната матрица в резултат на действието на продеградента.

2. Изследвани са основните физикомеханични свойства на старели и на свежи полимерни композити, получени от оксо-разградим полипропилен, напълнен с 10 % разvlakнена или раздробена отпадна вестникарска хартия. Установено е, че добавянето на такъв вид лигноцелулозен пълнител към модифициран с продеграцент D₂W полипропилен марка Morlen EP440G влошава физикомеханичните свойства на получените изделия, но значително ускорява деградирането на композитния материал. Поради слабата адхезия на граничната повърхност между полимерната матрица и използвания пълнител, увеличаването на неговата специфична повърхност, чрез намаляване на размера на частиците, засилва наблюдаваната закономерност.

Използваните модификатори на пълнителя - поливинилацетатна водна дисперсия или карбоксиметилцелулоза, подобряват изследваните физикомеханични показатели, но повишават атмосфероустойчивостта на фолийните изделия. Най-малко са деградирали композитите, в които пълнителят е обработен с 1 % карбоксиметилцелулоза.

3. Изготвени са оксо-биоразградими полипропиленови композити съдържащи до 20 % дървесно брашно и е изследвано влиянието на различните компоненти върху свойствата на композита. Установено е, че съставите, съдържащи D₂W имат по-добри физикомеханични свойства и подобрена преработваемост. Въпреки това, анализът на получените резултати дава основание да се допусне, че добавянето на D₂W води до разкъсване на макромолекулите и понижаване на молекулната маса на полипропилен още по време на преработването му в изделие.

4. Изработени са композити от полипропилен, продеграцент и нишесте. Установено е, че нишестето, използвано като вещество за придаване на биоразградимост, води до по-слаба устойчивост към естествено и изкуствено състаряване и намаление на якостните показатели на материала.

5. Чрез леене под налягане, от ПП и от оксоразградим ПП, са изработени опитни образци тип „лопатка”, които са облъчени с различни дози γ радиация до 476 kGy. Установено е, че при γ облъчването се наблюдават две противоположни тенденции, – деструкция на макромолекулите и омрежване, поради образуване на нови химични връзки между групи в молекулите. Прогредентът води до отчетливо влошаване на физикомеханичните показатели, тъй като първата от тенденциите е предпочитана.

6. Изследвани са физикомеханичните свойства и биоразградимостта на полимерни смеси от полипропилен и полилактид. Установено е, че всички изследвани състави се екструдират на фолио като качеството на продукта е по-добро при по-високо съдържание на полипропилен в сместа. Оксоразградимият полипропилен и неговите смеси с полилактид стареят интензивно в компоста. Скоростта на разграждане е толкова по-висока, колкото по-голямо е количеството ПЛА в сместа.

7. При изготвяне на смеси от полипропилен и полилактид, при наличие и на прогредентна добавка (D_2W), се получават смеси с относително добри физикомеханични показатели и притежаващи компостируемост, както и разградимост под действието на атмосферни условия.

IV. Приноси на дисертационният труд

Научно-приложни

1. За първи път са изготвени композитни материали от ПЛА и оксо-разградим ПП. Доказано е, че с промяна на състава, може да се произвеждат фолийни материали със зададена дълготрайност и добри физикомеханични характеристики.

2. За първи път е изследвано въздействието на γ - облъчване върху образци от полипропилен Morlen EP440G и такъв с добавен 1.5 % продеграцент D₂W. Установено е, че при добавяне на 1.5 % продеграцент D₂W процесите на деструкция и рекомбинация протичат по-интензивно при по ниска доза на гама радиация.

Приложни

3. Получени са оксо-биоразградими полипропиленови композити на база Morlen EP440G и различни лигноцелулозни пълнители. Доказано е, че пълнителите увеличават биоразградимостта, но влошават физикомеханичните свойства на изделията. Използваните съвместители подобряват механичните свойства, но забавят разградимостта на композитните материали.

Публикации, свързани с темата на дисертацията

1. Mladen Takev, Petar Veleв Vasil Samichkov, Physicomechanical properties of biodegradable composites based on polypropylene and paper from old newspapers, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 4 2014,363-369.
2. Petar Veleв Vasil Samichkov, Mladen Takev, Investigation of the biodegradability of polymer blends consisting of polypropylene and polylactic acid, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, in press