

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЛАКТИД – ПОЛИЭТИЛЕН



Подзорова М.В.¹, Тертышина Ю.В.², Попов А.А.^{1,2}

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова», г. Москва,

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН», г. Москва

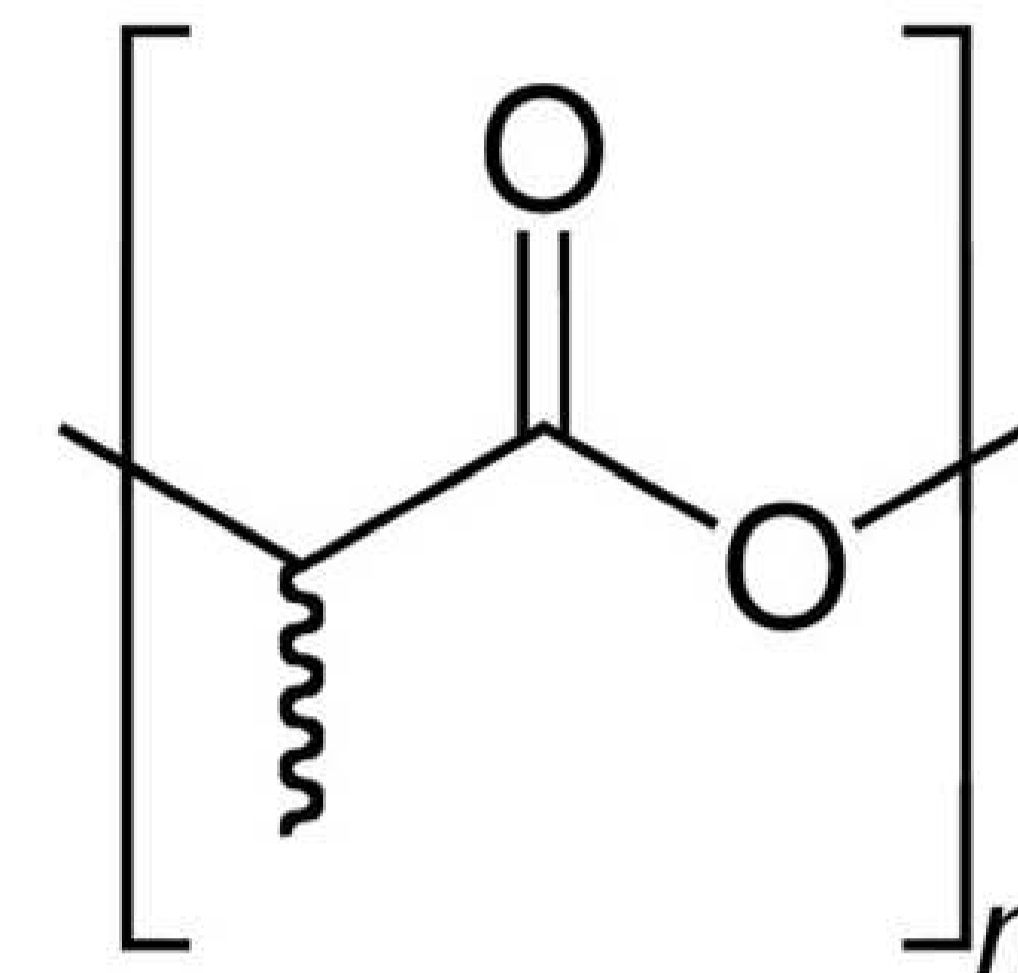
e-mail: mariapdz@mail.ru



В силу различных экологических и экономических причин необходимо создавать биоразлагаемые полимерные материалы, которые будут распадаться под действием факторов окружающей среды. Полилактид, как биоразлагаемый полимер, получаемый из возобновляемого сырья путем полимеризации лактида, может являться основой для различных полимерных композиций. В данной работе изучаются структурные и теплофизические характеристики, а также механические свойства смесей полилактид – полиэтилен.

Полилактид — прозрачный, бесцветный, термопластичный полимер, который получают как синтетическим способом, так и из природного сырья путем молочнокислого брожения суслу кукурузы, картофеля, зерновых культур и другого сырья природного происхождения.

В связи с тем, что полилактид имеет свои особенности, изучение структуры ПЛА и смесей на основе ПЛА очень важно. Молекулярная и надмолекулярная структура полимера определяет его стойкость к действию кислорода, озона, УФ – излучения, температуры.



Для получения композиций были использованы ПЭНП марки 15803 – 020 (Россия), ПЛА марки 4032D производства компании Nature works (США) и окисленный ПЭНП в количестве 10, 20, 30 мас. % ($T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$, время окисления 250 часов, $p = 750 \text{ мм рт ст}$). Полимерные композиции получали путем предварительного смешения в смесителе Brabender при $T = 180 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Измельченный материал подвергали прессованию при $180 \text{ }^\circ\text{C}$ с помощью ручного гидравлического пресса ПРГ-10 с электронным блоком для нагрева плит. Содержание ПЛА в смеси было следующим: 100, 80, 70, 50, 30, 20 мас. %. С помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-10M и NETZSCH POLYMA 214 было проведено исследование тепло - и термофизических параметров изучаемых композиций.

Используя источник УФ-излучения Vilber Lourmat 6 – LM (Франция), исследуемые образцы облучали ультрафиолетом с длиной волны $\lambda=254\text{нм}$. Максимальное время эксперимента 50 часов.

В работе определено, что смеси с высоким содержанием ПЛА очень чувствительны к ультрафиолету. При облучении образцов УФ –излучением (длина волны $\lambda=254 \text{ нм}$) после 50 часов T плавления ПЛА падает с 165°C до $152 \text{ }^\circ\text{C}$ и происходит хрупкое разрушение материала (Рис.1). А в некоторых композиция содержащих 10-30 мас.% ПЛА до $140\text{-}135 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рис. 2).

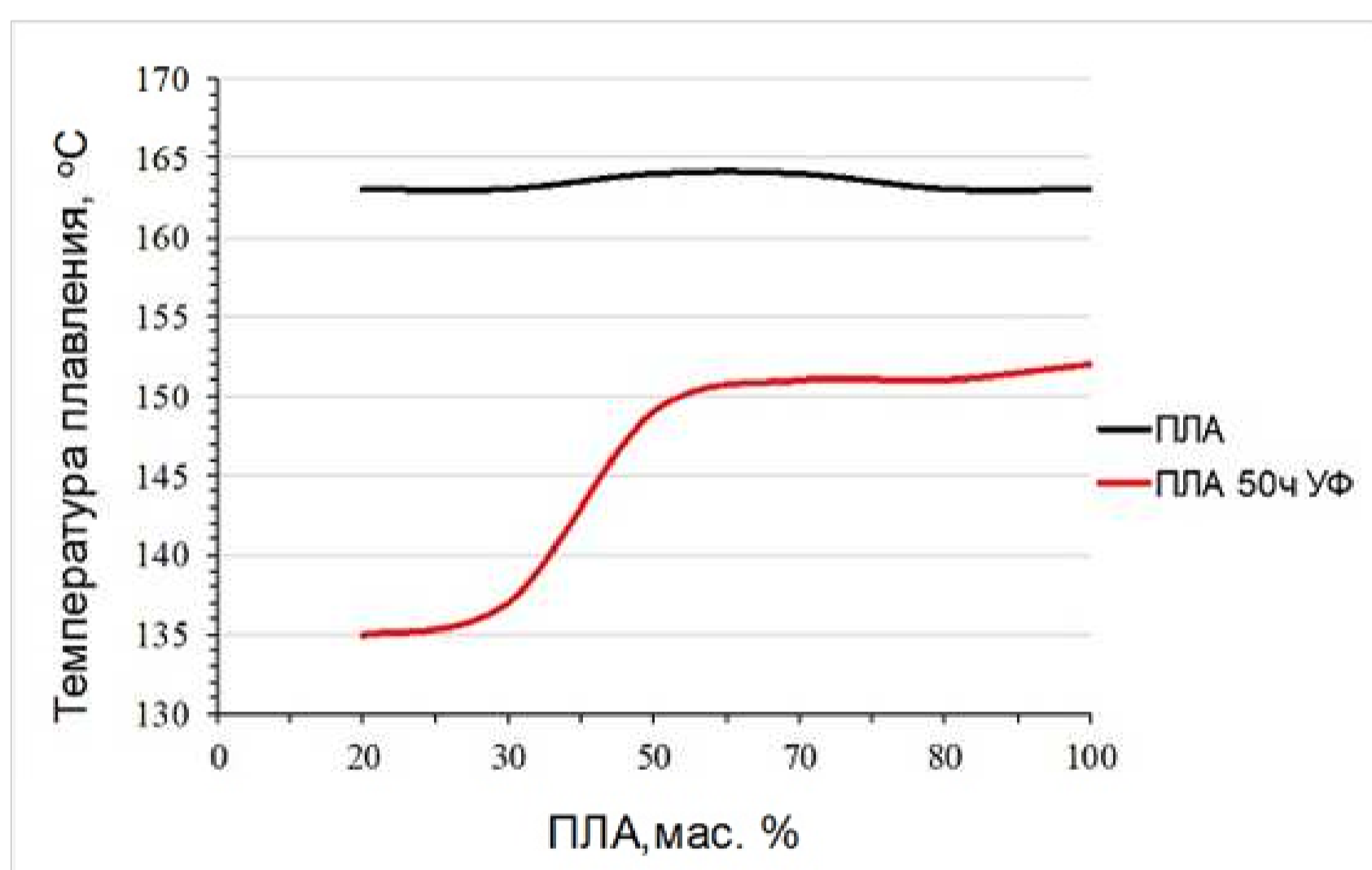


Рис. 2. Изменение температуры плавления ПЛА до (черный) и после (красный) воздействия 50 часов УФ.

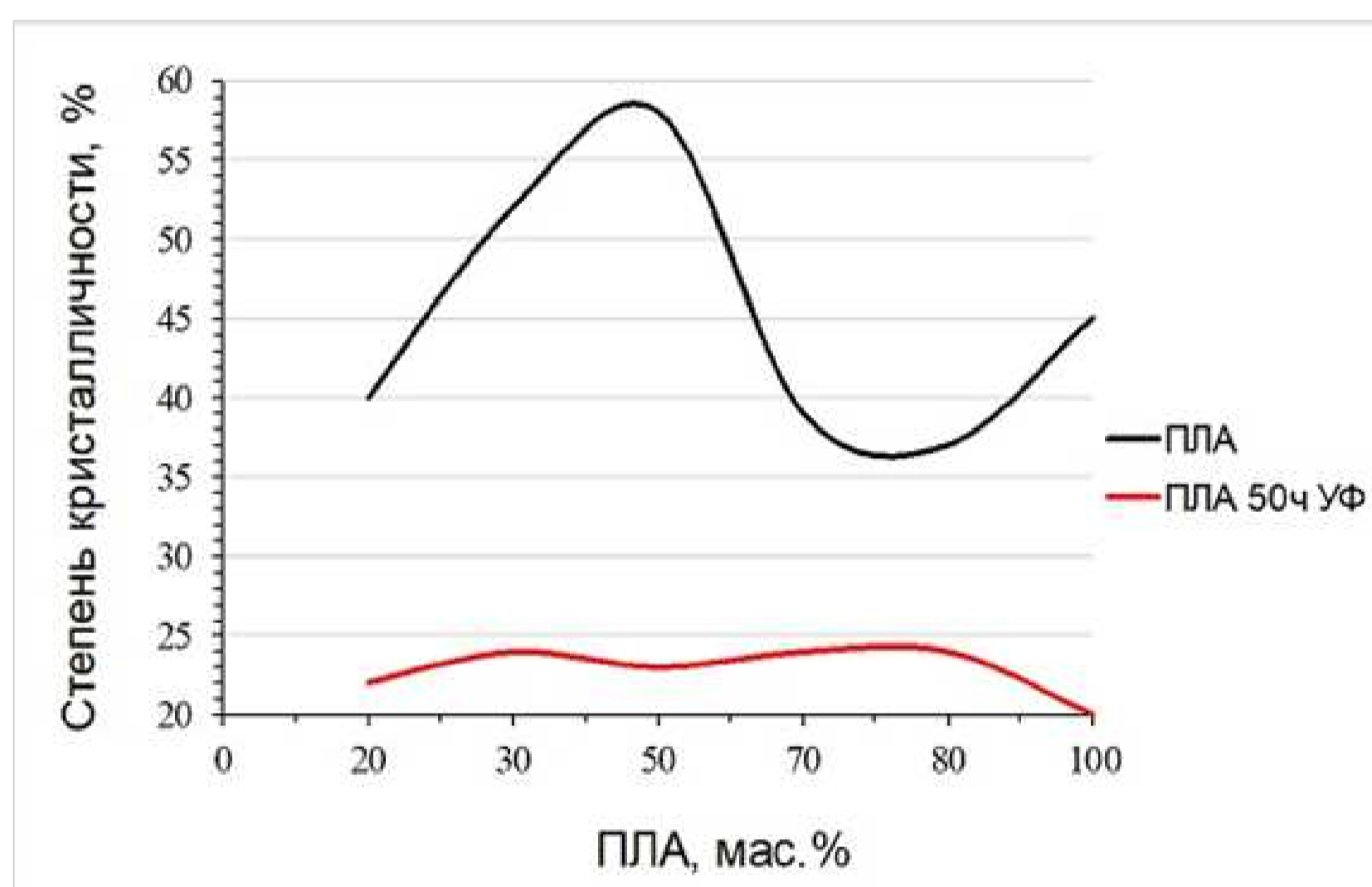


Рис. 3. Изменение степени кристалличности ПЛА до (черный) и после (красный) воздействия 50 часов УФ.

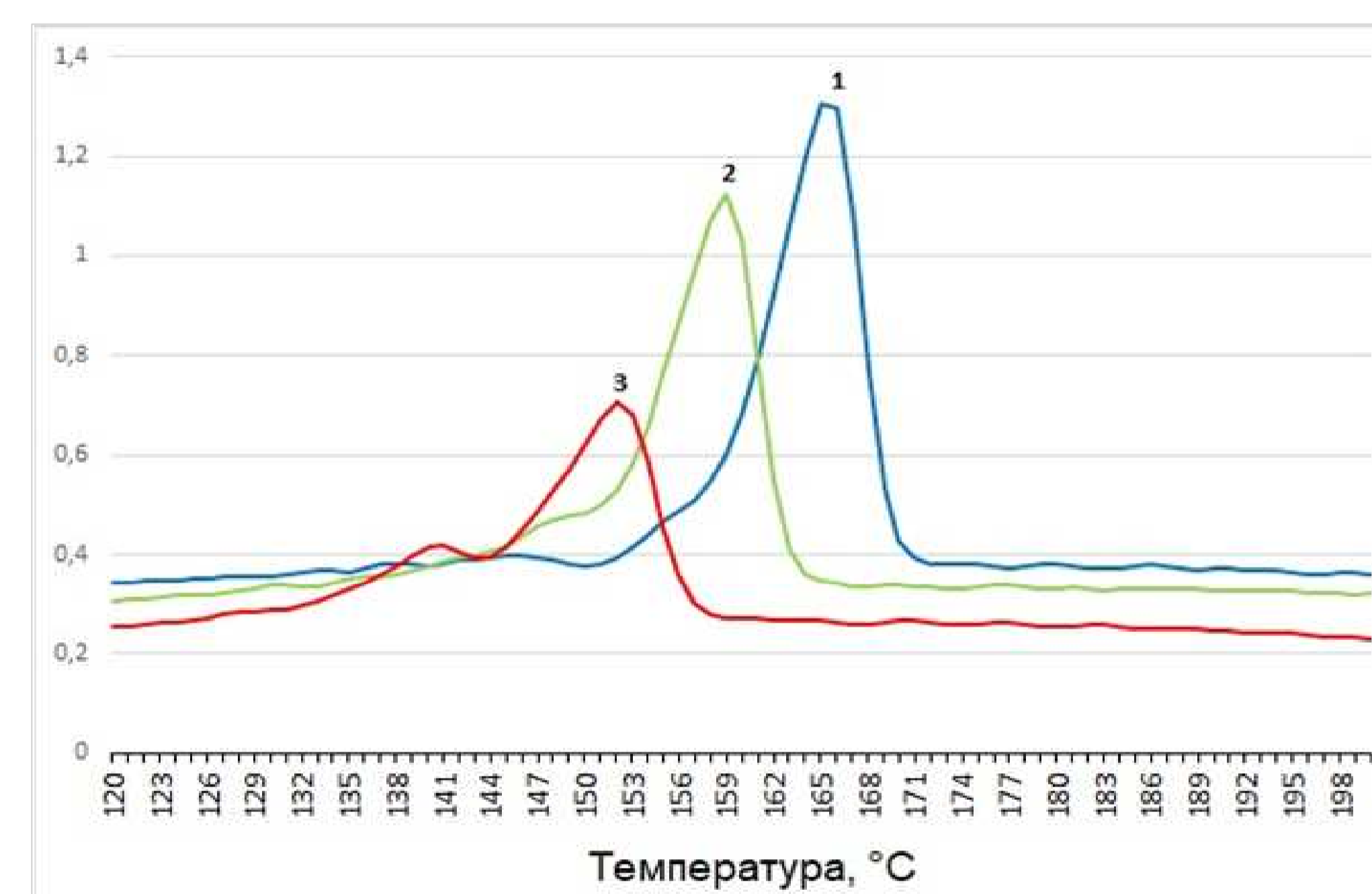


Рис. 1 Изменение температуры плавления ПЛА: 1 – до воздействия УФ, 2 – после воздействия 25 часов УФ, 3 – после воздействия 50 часов УФ.

Степень кристалличности ПЛА после воздействия 50 часов УФ резко уменьшилась с 45 до 20%. В композициях это значение варьируется в промежутке 22-24% (Рис. 3).

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ (под действием высоких температур в отсутствие O_2 и др. факторов) в зависимости от типа полимера происходит с заметной скоростью выше $230\text{-}430 \text{ }^\circ\text{C}$. Процесс в большинстве случаев протекает по радикально-цепному механизму.

Теплофизические характеристики композиций с окисленным полиэтиленом после воздействия 50 часов УФ.

ПЛА/ПЭНП/ПЭокисл, мас. %	$T_{пл}$ (ПЛА/ПЭ), $^\circ\text{C}$ До УФ	$T_{пл}$ (ПЛА/ПЭ), $^\circ\text{C}$ После 50 ч УФ	T_{max} деструкции, $^\circ\text{C}$ До УФ	T_{max} деструкции, $^\circ\text{C}$ После 50 ч УФ
30/60/10окисл	164/104	135/102	348	330±320
30/50/20окисл	163/104	150/103	342	330±320
30/40/30окисл	161/103	148/102	339	320±310
30/70	162/103	137/103	342	335±325

В работе определено, что при $8^\circ/\text{мин}$ температура максимума пика деструкции составляет около $345 \text{ }^\circ\text{C}$, начало деструкции варьируется в пределах $280\text{-}290 \text{ }^\circ\text{C}$.

Выявлено, что ультрафиолетовое излучение оказывает значительное влияние на T плавления компонентов и термодеструкцию. Так, начало деструкции после УФ становится менее четким и смещается к $270 \text{ }^\circ\text{C}$ и некоторых композиция $255 \text{ }^\circ\text{C}$, а T максимума пика – около $334 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рис.4).

Необходимо отметить, что в композициях, в которых преобладает фракция ПЭНП после воздействия УФ излучения в течении 50 часов T максимума пика уменьшилась незначительно, что может свидетельствовать о устойчивости полиэтилена к ультрафиолету.

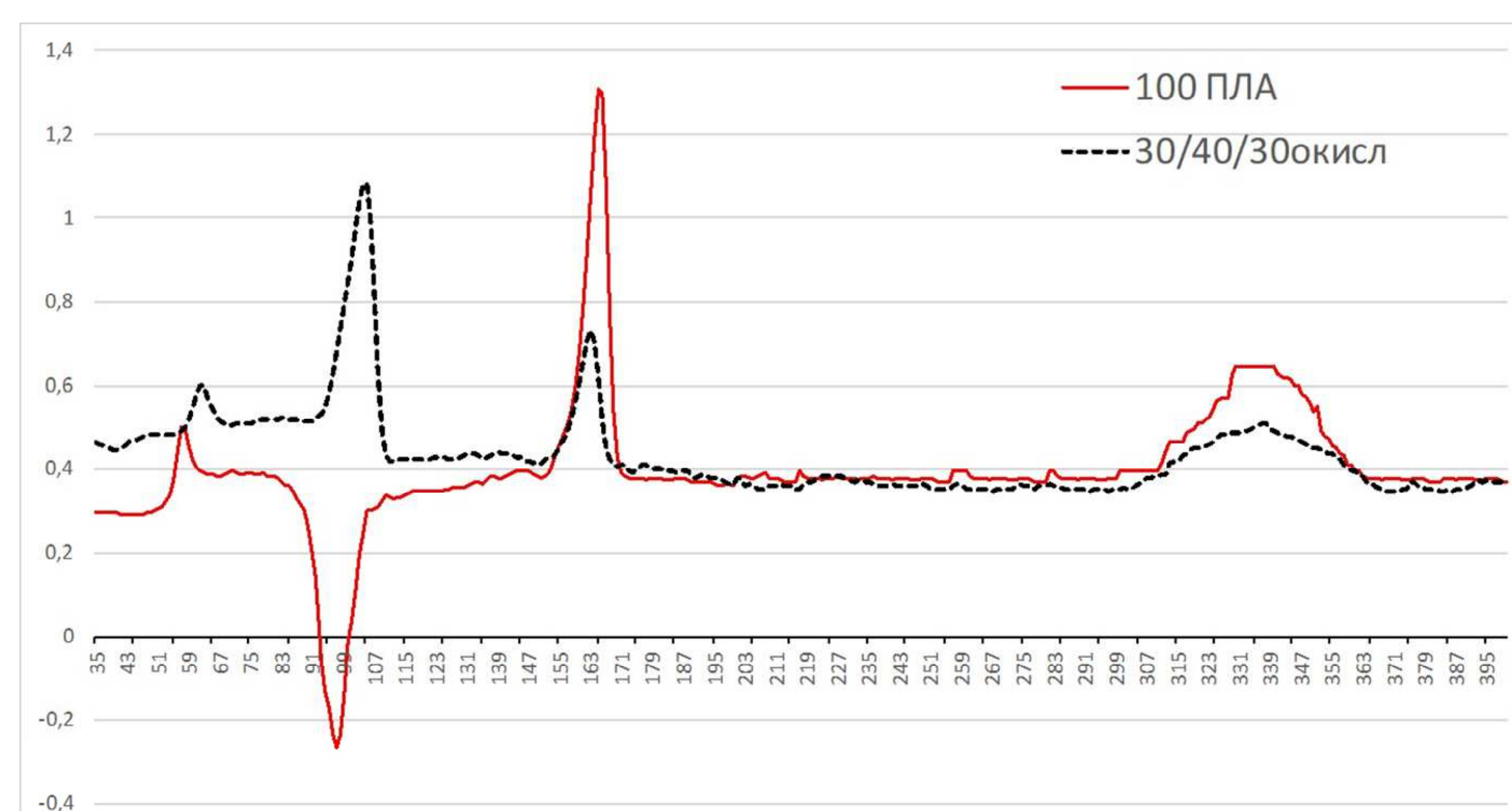


Рис. 4. Термограммы композиций ПЛА/ПЭНП/ПЭокисленный.