

Исследования рецептурных компонентов биоразлагаемых полимерных материалов

В.С. Бураков, д.ф.-м.н., ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси», А.Б. Степаненко, УО «Белорусский национальный технический университет», В.И. Журавлева, к.ф.-м.н., В.В. Кирис, ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси», В.В. Литвяк, к.х.н., РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по продовольствию», Н.В. Тарасенко, д.ф.-м.н., ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси», г. Минск

Для защиты окружающей среды от негативного влияния полимерных отходов активно разрабатываются два основных подхода: захоронение (хранение отходов на свалках) и утилизация (сжигание, пиролиз, рециклизация — переработка). Однако как сжигание, так и пиролиз отходов тары и упаковки и вообще полимеров кардинально не улучшают экологическую обстановку. Многие преимущества синтетических полимеров — их разнообразие, стабильность, способность образовывать пространственные сетки — затрудняют их вторичную переработку [1].

Инновационным решением проблемы «полимерного мусора» является создание и освоение широкой гаммы полимеров, способных при соответствующих условиях биodeградировать, распадаясь на безвредные для живой и неживой природы компоненты.

Известно несколько путей создания биоразлагаемых полимерных материалов: создание новых типов полимеров (как синтетических, так и природных) или придание полимерам свойства биodeградируемости путем их модификации или введения различных наполнителей.

В настоящее время в Республике Беларусь начато производство био-пакетов, в состав которых входит окси-биоразлагающая добавка ReverteBD92845, обеспечивающая 100 % разложение полимерного материала в период от 8 месяцев до 1,5 года (добавка вводится в полимер в количестве 1 %). Она безопасна для контакта с пищевыми продуктами, что подтверждено сертификатами испытаний ведущих лабораторий мира. Добавка является катализатором реакции разрушения и окисления угле-

родных связей в молекулах полимера через «запрограммированный» рецептурой период времени (в обычных условиях это занимает столетия).

В данной работе проведены физико-химические исследования рецептурных компонентов биоразлагаемых полимерных материалов.



Рис. 1. Внешний вид компонентов исследованных рецептур полимерных материалов: Liten 10 (а); Liten 85 (б); краситель СКП белый (в); кукурузный крахмал (саго) (г); ReverteBD92845 (д); OX5854PE (е)





В качестве таких компонентов использовали полимерные материалы (Liten 10, Liten 85, полиэтилен (ПЭ) вторичной переработки); краситель СКП белый; кукурузный крахмал (саго); биоразлагающую добавку ReverteBD92845 фирмы WellsPlastics, Великобритания; окси-биоразлагающую добавку OX5854PE фирмы Tosaf, Израиль (рис. 1). Фотосъемку осуществляли с близкого расстояния в режиме «макро» при помощи фотоаппарата CanonPowerShotS2 IS (digitalcamera). Морфологическую структуру картофельных композитов оценивали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420. Ме-

таллизацию препаратов осуществляли золотом в вакуумной установке ЕМІТЕСН К 550Х.

Спектры ИК-поглощения регистрировали на однолучевом Фурье-спектрометре модели Перкин Эльмер «Спектрум 1000» в спектральном диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$ с шириной спектральной щели 4 см^{-1} , время записи одного спектра $\approx 2\text{ мин}$. Образцы готовили прессованием крахмалов в форме таблетки с КВг в соотношении $1 : 200\text{ мг}$ при давлении около $4,5 \cdot 10^8\text{ Па}$. Положение максимумов полос, проявляющихся в виде перегибов (выступов) на контуре более сильных пиков, определяли

с погрешностью до 5 см^{-1} , остальные максимумы с точностью до 2 см^{-1} . Расшифровку ИК-спектров производили сравнением с известными ИК-спектрами [3]. Минеральный состав определяли методом лазерного спектрального анализа (лазерный эмиссионный спектрохимический метод анализа — ЛЭСМА) [4–6].

Результаты исследований приведены на рис. 2–6 и в таблице. Анализ микрофотографий (рис. 2) показывает, что у кукурузного крахмала (саго) имеются как клейстеризованные крахмальные гранулы (таких большинство), так и неклеястеризованные. Можно предположить, что при получении крахмального саго (то есть гранулировании крахмала без дополнительного нагревания и увлажнения) в результате механического воздействия (сдвиговых нагрузок, трения, давления) происходит частичная клейстеризация крахмала.

OX5854PE — окси-биоразлагающая добавка — содержит частицы округлой формы, напоминающие неклеястеризованные крахмальные гранулы. Морфология биоразлагающей добавки ReverteBD92845 представлена частицами различной (неправильной) формы и размеров.

В результате проведения ИК-спектроскопических исследований (рис. 3) установлено, что биоразлагающая добавка ReverteBD92845 может содержать полисахарид — целлюлозу и/или крахмал (рис. 4), воду и синтетический полимер (полиоксибутират и/или полиоксисвалерат). ИК-спектр окси-биоразлагающей добавки OX5854PE (рис. 3) содержит крахмал и/или целлюлозу (рис. 4), более вероятно — крахмал, воду, а также химически привитой ПЭ. ИК-спектры исследованных полимеров (рис. 5) показывают, что полимерные материалы Liten 10 и Liten 85 содержат небольшое количество воды и являются химически привитым ПЭ. ПЭ содержит только гидрофобные функциональные химические группы. Химическая прививка ПЭ осуществляется для придания данному полимеру новых свойств, например для введения гидрофильных химических групп.

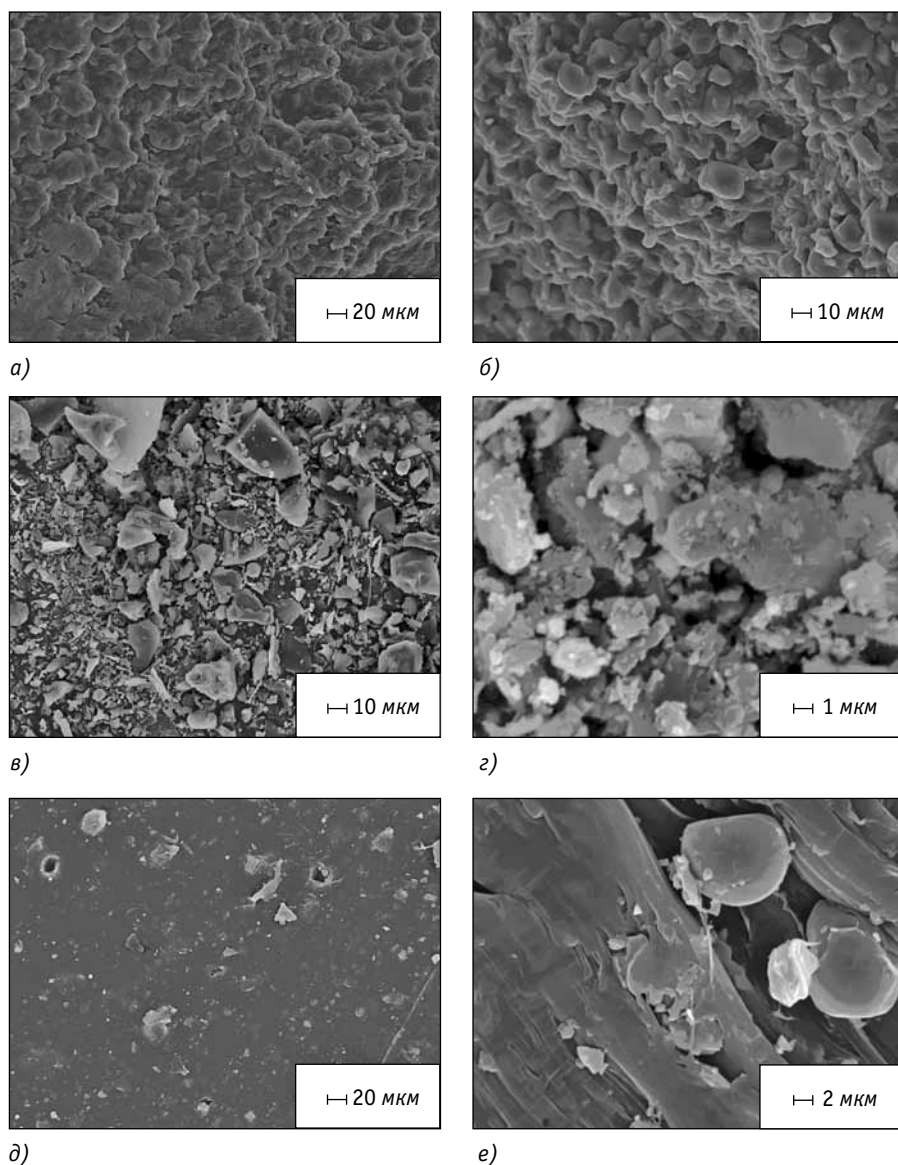
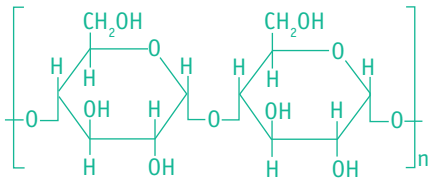


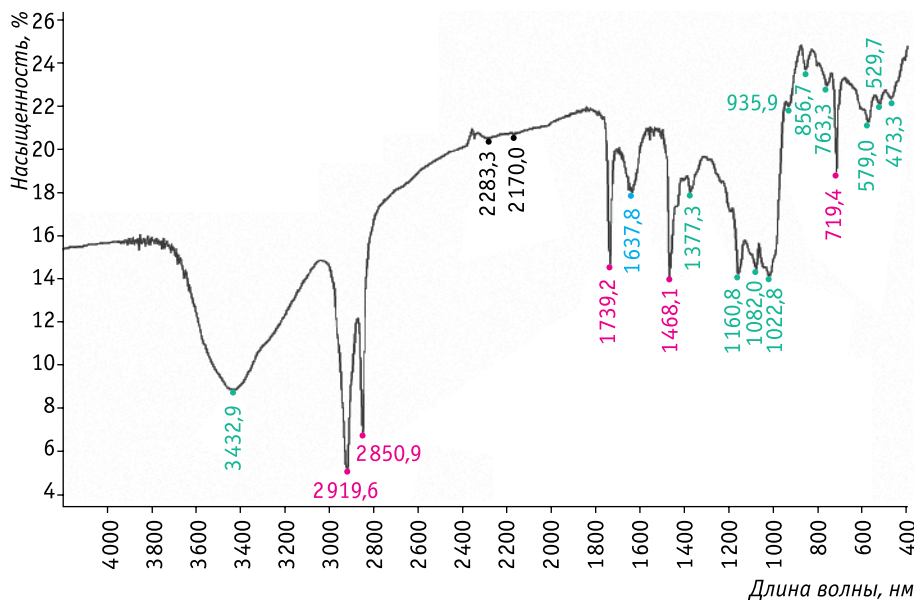
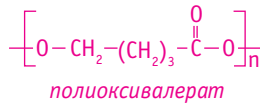
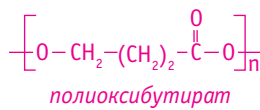
Рис. 2. Микрофотографии кукурузного крахмала (саго) (а, б); ReverteBD92845 (в, г); OX5854PE (д, е)



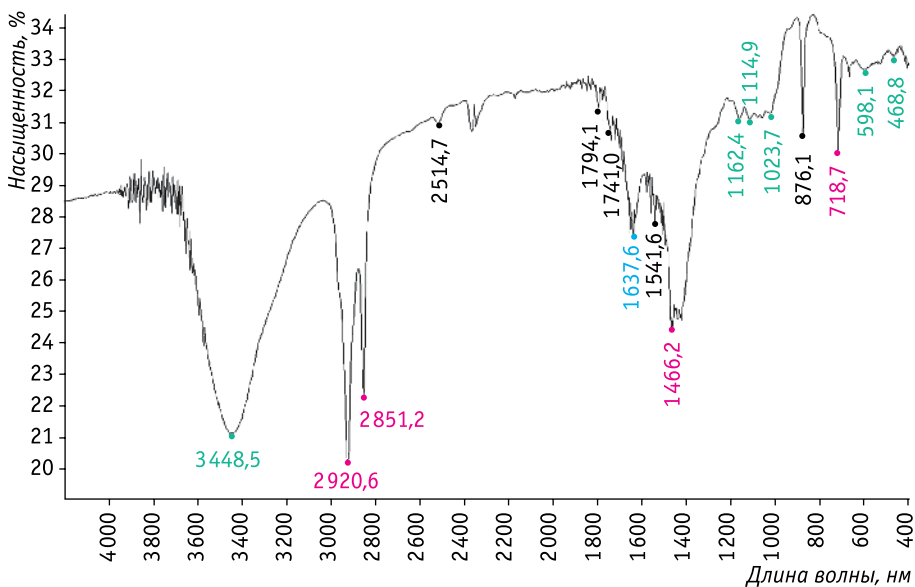
Нативный крахмал

H₂O Вода

Полиэтилен химически привитой:



а)



б)

Рис. 3. ИК-спектры ReverteBD92845 (а) и OX5854PE (б)

Применение ЛЭСМА в исследованиях обусловлено необходимостью установления содержания металлов при выборе наиболее эффективных добавок и природных полимеров (сорт крахмала, целлюлозы) при создании биоразлагаемых материалов, оценке времени их компостирования. Задача определения элементного состава упаковочных материалов на основе ПЭ с применением ЛЭСМА актуальна для контроля качества упаковочных материалов, что важно при создании экологически безопасных материалов.

Исследования предусматривали воздействие на исследуемый объект интенсивного потока лазерного излучения, вызывающего эрозию вещества и образование плазменного факела. Спектр излучения факела регистрировали с помощью спектрографа с полупроводниковым многоэлементным детектором (ПЗС-линейка). Полученную информацию об эмиссионном спектре плазменного факела хранили и обрабатывали по заданной программе с помощью компьютера. Присутствие в эмиссионном спектре линий, характерных для определенных химических элементов, дало возможность установить качественный состав исследуемого объекта. Сведения о количественном составе могли быть получены на основании данных измерения интенсивности выбранных аналитических спектральных линий для каждого химического элемента.

Достоинства методов ЛЭСМА обусловлены рядом факторов: упрощенной подготовкой проб к анализу, экспрессностью получения и обработки результатов (время минутного масштаба), возможностью их дистанционной передачи, перспективами проведения анализа в производственных условиях. Однако количественный анализ объектов сложного состава, как правило, базируется на соблюдении ряда специфических требований к аналитической процедуре. В их числе исключение влияния матричного состава проб на результаты анализа, что требует использования интенсивного лазерного излучения



в пятне его фокусирования на мишени, выбор спектральных аналитических линий, слабо подверженных реабсорбции, применение сертифицированных образцов (эталонных) для калибровки используемой лазерной спектрометрической аппаратуры.

Существует также вариант метода ЛЭСМА, исключая использование эталонных образцов при определении практически всей гаммы химических элементов, входящих в состав анализируемого объекта. Данный вариант метода основан на определении параметров (температура, концентрация электронов, наличие локального термодинамического равновесия) эрозионного факела, возникающего при воздействии на мишень лазерного излучения высокой плотности мощности ($> 10^{10}$ Вт/см²), обеспечивающей стехиометрическое соответствие состава плазменного облака и исследуемой пробы. Этот метод апробирован [4, 5] при анализе металлов, сплавов, стекол, медицинских препаратов, почвы и других объектов. Однако в случае определения концентраций элементов на уровне сотых долей процента фактически неизбежна процедура калибровки. Ранее была апробирована методика определения посредством ЛЭСМА количественных значений примесей металлов в различных видах крахмалов по данным анализа на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) одного из образцов, принятого в качестве контрольного (поверочного) образца.

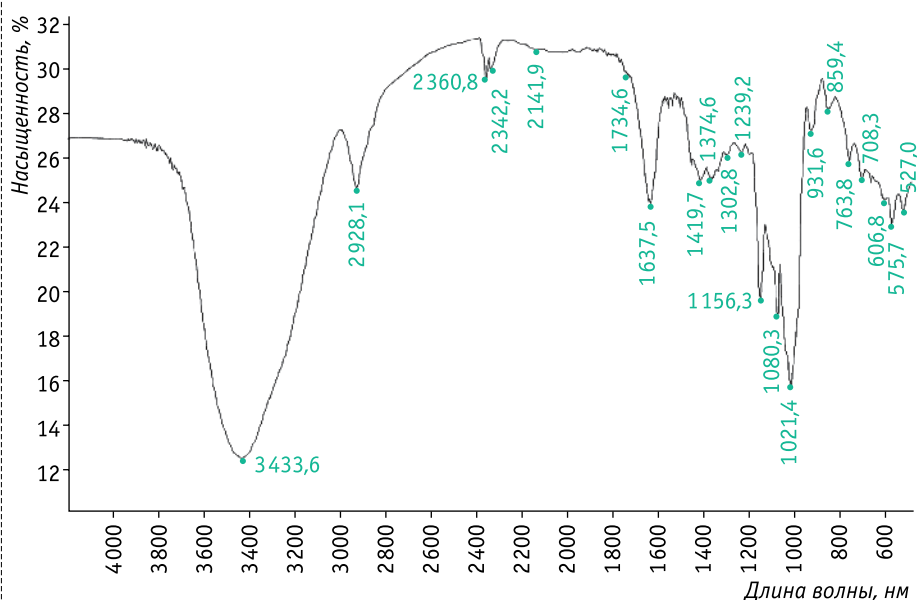
Для получения экспериментальных данных в настоящей работе использовали частотный двухимпульсный Nd:YAG-лазер и систему регистрации излучения создаваемого плазменного факела в ранее отлаженном режиме анализа образцов почвы [6]. В качестве спектрального прибора использовали спектрограф ДФС-458С с блоком регистрации на базе ПЗС-линеек. Регистрацию спектров осуществляли при фиксированных параметрах лазерного излучения: длине волны 1,06 мкм; длительности одиночного импульса 10 нс; энергии одиночных импульсов 0,04–0,05 Дж; временном

интервале между импульсами, составляющими сдвоенный импульс, 8 мкс; частоте 10 Гц, плотности мощности в случае резкого фокусирования лазерного излучения на поверхность образца около $1,7 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Спектральный блок обеспечивает работу анализатора ЛСА в диапазоне от 230 до 350 нм при обратной линейной дисперсии 0,6 нм/мм и разрешаемом спектральном интервале не более 0,03 нм. Каждый спектр формировал-

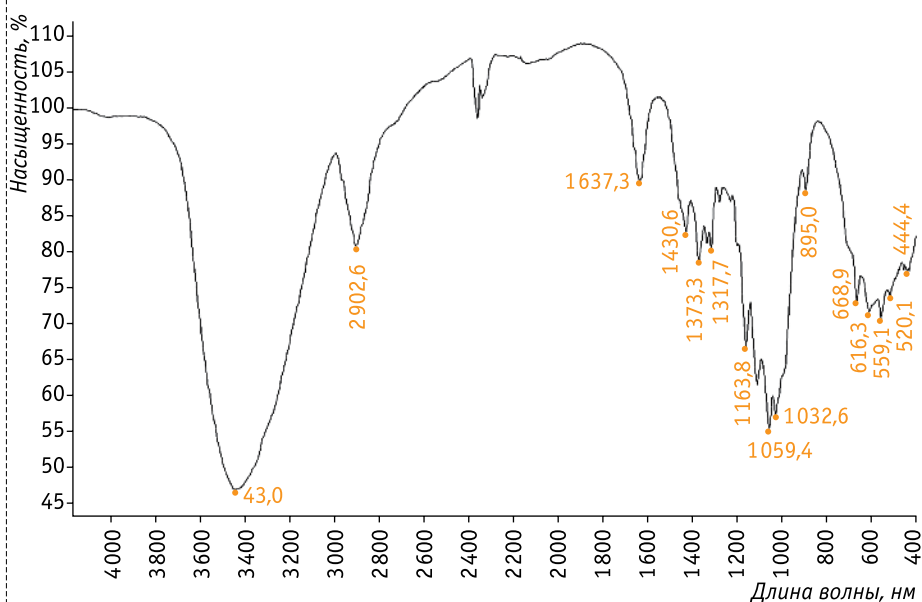
ся при воздействии двадцати сдвоенных импульсов на одну точку поверхности образца при расфокусировании внутрь образца.

Для контроля содержания элементов в образцах был проверен сравнительно широкий набор спектральных линий — как атомов, так и ионов:

- Fe II 259,94 нм, Fe II 259,84 нм, Fe I 274,55 нм, Fe I 275,24 нм, Fe II 274,92 нм, Fe 254,57 нм, Fe 321,33 нм, Fe 296,69 нм;

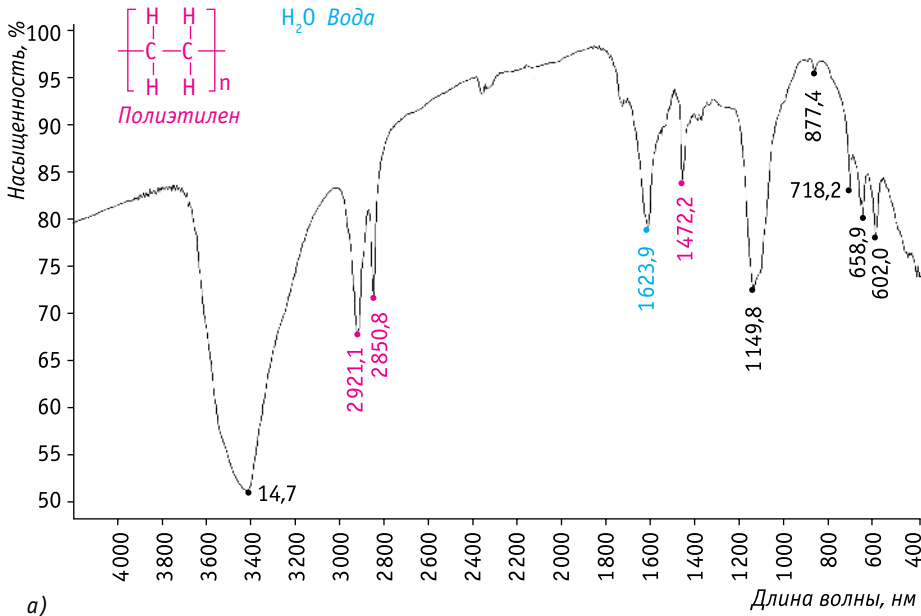


а)



б)

Рис. 4. ИК-спектры нативных крахмала (а) и целлюлозы (б)



- Mg II 279,55 нм, Mg II 280,27 нм, Mg I 285,21 нм;
- Ti II 325,19 нм, Ti II 325,42 нм, Ti II 323,45 нм, Ti II 323,61 нм, Ti II 324,20 нм, Ti II 326,16 нм;
- Si II 250,69 нм, Si II 251,61 нм, Si II 252,41 нм; Al 308,22 нм, Al 309,2 нм.

При анализе на спектрометре на основе ИСП для определения содержания элементов в образце использовали спектральные линии: Fe 259,9 нм, Fe 238,8 нм, Si 288,1 нм, Si 251,6 нм, Si 212,4 нм, Mg 279,55 нм, Mg 280,27 нм, Mg 285,21 нм, Al 394,4 нм, Al 396,1 нм, Ca 184,0 нм, Ca 317,9 нм.

Интенсивность аналитических спектральных линий элементов в спектрах лазерно-индуцированной плазмы представлена на рис. 6, а содержание основных элементов в добавке ReverteBD92845 (поверочный эталон), полученное с помощью спектрометра ИСП (определение титана не проводилось по техническим причинам), — на рис. 7. По интенсивности для образца СКП белый можно определенно судить о существенном превалировании титана в этом красителе. Используя данные рис. 6, 7, провели оценку содержания элементов в исследованных образцах в единицах ppm (таблица).

Анализ данной таблицы показывает, что Liten-10, Liten-85 и ПЭ вторичной переработки практически однотипны, принадлежат к полимерным материалам. В ПЭ вторичной переработки повышено содержание Si и Ca. Можно полагать, что это эффект

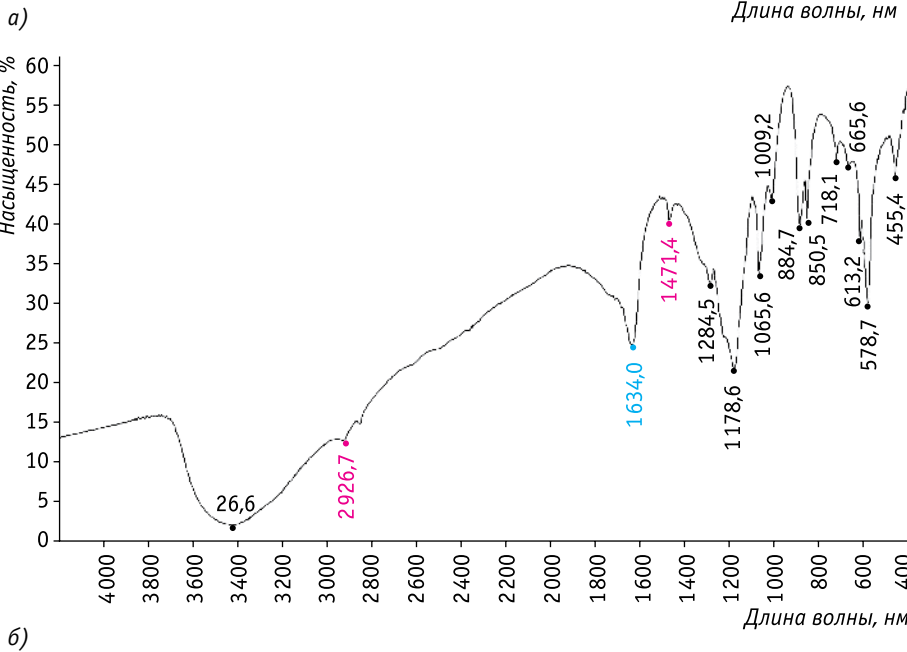


Рис. 5. ИК-спектры полимеров Liten-10 (а) и Liten-85 (б)

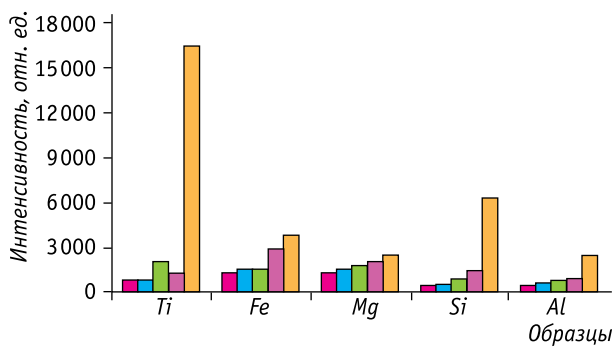


Рис. 6. Интенсивность спектральных линий Ti (325,19 нм), Fe (321,33 нм), Mg (279,55 нм), Si (251,61 нм), Al (308,22 нм) в эмиссионных спектрах лазерно-индуцированной плазмы для Liten-10 (■); Liten-85 (■); ПЭ вторичной переработки (■); красителя СКП белого (■); добавки ReverteBD92845 (■)

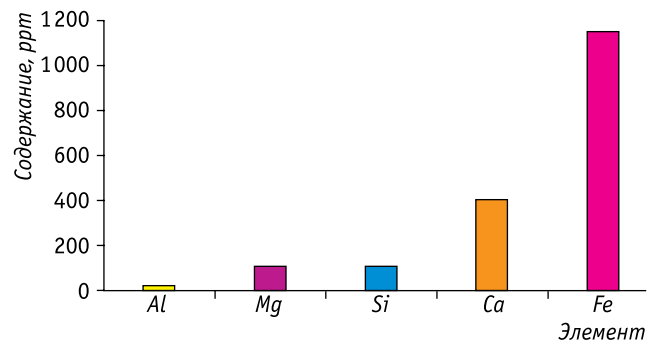


Рис. 7. Содержание основных элементов в добавке ReverteBD92845 (поверочный эталон) по данным спектрометра ИСП



вторичной переработки (наличие посторонних веществ) полимера. В биоразлагающих добавках ReverteBD92845 и OX5854PE повышено содержание Fe, Ca, Si, Mg. Особенно это касается Fe и Ca в OX5854PE. Для красителя СКП белый характерно повышенное содержание Fe, Ca и, что вполне естественно, самое высокое из числа всех образцов содержание Si.

Выводы

В результате проведенных исследований установлено:

- Для создания современных высокоэффективных технологий производства биоразлагаемых полимерных материалов целесообразно использовать различные методы физико-химических исследований (сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, лазерная спектроскопия и др.).
- Наиболее детальные сведения о свойствах добавок, назначении и целях применения биоразлагаемых материалов могут быть получены из данных определения в их составе металлов методами лазерной спектроскопии. Эти методы наиболее эффективны при использовании аналитических установок на базе сдвоенных лазерных импульсов. Практически достаточен технический уровень разработки таких установок и сопроводительной эксплуатационной документации. В то же время заслуживает внимания более детальная калибровка лазерных

спектрометров путем использования серии эталонных образцов (по крайней мере трех). Подбор таких образцов должен производиться из числа полимерных материалов, достаточно легко растворимых в кислотной или щелочной среде.

- Полимерные материалы Liten 10 и Liten 85 содержат небольшое количество воды и являются химически привитым ПЭ.
- После сравнения размеров гранул гранулированный кукурузный крахмал в виде саго рекомендуется в качестве компонента при получении биоразлагаемых полимерных материалов на основе полиолефина и крахмала.

Литература

1. Степаненко А.Б., Литвяк В.В., Москва В.В. Исследование рынка биоразлагаемых полимерных композиций на основе растительного сырья: Материалы VIII Междунар. науч.-техн. конф. «Техника и технология пищевых производств» (Могилев, 27–28 апреля 2011 г.), в 2 ч.: Ч. 2. / УО «Могилевский государственный университет продовольствия»; редкол. А.В. Акулич (отв. ред.) [и др.]. — Могилев, 2011. — С. 184.
2. Степаненко А.Б., Литвяк В.В., Москва В.В. Биоразлагаемые полимерные материалы в Республике Беларусь: Материалы III Межд. научно-практ. конф. преподавателей, молодых ученых, аспирантов и студентов «Инновационные процессы в

АПК», посвященной 50-летию образования Аграрного факультета РУДН (Москва, 13–15 апреля 2011 г.) / Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский университет дружбы народов»; редкол. В.Г. Плющикова (общ. ред.). — М.: Изд-во РУДН, 2011. — С. 202.

3. ИК-спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / Под ред. В.М. Чулановского. — Л.: Химия, 1969. — 356 с.

4. *Cremers D.A., Radziemski L.J.* Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // John Wiley & Sons Ltd. — West Sussex, England. — 2006.

5. *Burakov V.S., Raikov S.N.* Quantitative analysis of alloys and glasses by a calibration-free method using laser-induced breakdown spectroscopy // Spectrochimica Acta Part B 62. — 2007. — P. 217–223.

6. *Бураков В.С., Райков С.Н., Тарасенко Н.В., Бельков М.В., Кирис В.В.* Развитие метода лазерной искровой спектроскопии для анализа почвы и состояния окружающей среды // Журнал прикладной спектроскопии. — 2010. — Т. 77. — № 5. — С. 645–660. ✓

Дослідження рецептурних компонентів біорозкладаних полімерних матеріалів

В.С. Бураков, д.ф.-м.н., Г.Б. Степаненко, В.І. Журавльова, к.ф.-м.н., В.В. Кіріс, В.В. Литвяк, к.х.н., Н.В. Тарасенко, д.ф.-м.н.

На основі електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії та лазерного спектрального аналізу авторами проведено дослідження різних рецептурних компонентів біорозкладаних полімерних матеріалів. Комплексне використання цих методів важливе для створення сучасних високоефективних технологій виробництва біорозкладаних полімерних матеріалів.

Ключові слова: біорозкладаність; полімерний матеріал; кукурудзяний крохмаль.

Researches of biodegradable polymeric materials

V.S. Burakov, Dr., A.B. Stepanenko, V.I. Zhuravleva, Dr., V.V. Kiris, V.V. Litvjak, Ph.D., N.V. Tarasenko, Dr.

On the basis of electronic microscopy, IR-spectroscopy and the laser spectral analysis research various components of biodegradable polymeric materials is carried out. Complex use of these methods important for creation of modern highly effective know-how of biodegradable polymeric materials. **Key words:** biodegradable; polymeric material; corn starch.

Таблица.
Содержание элементов в исследуемых образцах, ррт

Образцы	Элементы				
	Fe	Mg	Si	Al	Ca
Liten-10	547	72,6	33,3	10,4	354
Liten-85	642	81,8	45,4	12,8	379
ПЭ вторичной переработки	670	88,6	75,3	15,7	506
Добавка ReverteBD92845	1190	104,0	119,0	17,4	475
Добавка OX5854PE	2400	203,0	202,0	38,7	1220
Краситель СКП белый	1650	1650,0	523,0	51,1	1040

