

Морфология импортных добавок, используемых при получении оксобиоразлагаемых полиолефинов

Владимир И. Корчагин	¹	kvi-vgta@rambler.ru
Артём В. Протасов	¹	pav-vgta86@mail.ru
Мария С. Мельнова	¹	marie91@mail.ru
Себастьян Л. Жан	¹	mimsourir@yandex.ru
Татьяна Ю. Черкасова	¹	tanechka_cherkasova@list.ru

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Реферат. Исследование количественного и качественного состава импортных добавок d2W (Англия) и Tosaf group corp (Израиль) в виде композиционных материалов, содержащих прооксиданты, проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger. Анализ элементного состава добавок, применяемых в производстве биоразлагаемых полимеров, по-казал разный подход зарубежных производителей, как по составу, так и отличиям полимерной основы. Установлено, что каталитическая способность как добавки d2W, так и добавки Tosaf характеризуется наличием широким набором элементов в виде металлов, в том числе переменной валентности, при этом отмечено наличие в ограниченном количестве неметаллы – чешских элементов. Добавка d2W содержит следующие активные элементы, % (мас.): марганца – 0,16; стронция – 0,014; железа – 0,01; кальция – 17,15; магния – 0,13. Значительное содержание в катализаторе d2W кальция (17,15%), вероятно в виде оксида, обеспечивает значительную развитую поверхность добавки. Добавки Tosaf партии № 1 в целом содержит следующие активные элементы, % (мас.): кобальта – 1,18; цинка 0,6 и железа 0,024, при этом незначительное количество железа, калия, кальция, хлора, фосфора, кремния, цинка и меди. Несколько иной элементный состав в партии № 2 по содержанию кобальта – 1,07% (мас.) и железа – 0,033% (мас.) Многообразие широкого спектра элементов, которые характеризуются различными кислотно-основными и другими физико-химическими свойствами дают возможность утверждать, что для получения соответствующих прооксидантов использовали вторичные сырьевые ресурсы. Следует отметить, что в качестве полимерной матрицы добавок на основе карбоксилатов металлов используют, по-видимому, полиолефины для лучшего совмещения и распределения прооксидантов при модификации синтетического полимера.

Ключевые слова: жирные кислоты, ультразвуковое воздействие, синтез, прооксиданты, карбоксилаты металлов.

Morphology of import additives used in obtaining oxobio-degradable polyolefins

Vladimir I. Korchagin	¹	kvi-vgta@rambler.ru
Artem V. Protasov	¹	pav-vgta86@mail.ru
Marija S. Mel'nova	¹	marie91@mail.ru
Sebast'en L. Zhan	¹	mimsourir@yandex.ru
Tat'jana Ju. Cherkasova	¹	tanechka_cherkasova@list.ru

¹ Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Summary. The quantitative and qualitative analysis of the import additives d2W (England) and Tosaf group corporation (Israel) in the form of composite materials containing prooxidants was carried out on a S8 Tiger X-ray fluorescence spectrometer. Analysis of the elemental composition of additives used in the production of biodegradable polymers showed a different approach to foreign manufacturers, both in composition and in difference of the polymer basis. It is determined that the catalytic ability of both the additive d2W and the additive Tosaf is characterized by the presence of a wide range of elements in the form of metals, including variable valence, while the presence of a limited number of nonmetallic elements is noted. Additive d2W contains the following active elements, % (by mass): manganese – 0.16; strontium – 0.014; iron – 0.01; calcium – 17.15; magnesium – 0.13. The significant content of calcium d2W in the catalyst (17.15%), probably in the form of oxide, provides a significant developed surface of the additive. Additives Tosaf lot No. 1 as a whole contains the following active elements, % (by mass): cobalt – 1.18; Zinc 0.6 and iron 0.024, with a small amount of iron, potassium, calcium, chlorine, phosphorus, silicon, zinc and copper. A slightly different elemental composition in batch No. 2 for the content of cobalt is 1.07% (by weight) and iron – 0.033% (wt.) The variety of a wide range of elements that are characterized by different acid-base and other physicochemical properties, That secondary raw materials were used to produce the corresponding prooxidants. It should be noted that, as a polymeric matrix of metal carboxylate additives, polyolefins are presumably used to better combine and distribute the prooxidants when the synthetic polymer is modified.

Keywords: Fatty acids, ultrasound effect, synthesis, prooxidants, metal carboxylates

Введение

Проблема утилизации полимерных упаковочных материалов в настоящее время является одной из самых острых экологических проблем.

Синтетические полимеры не могут подвергаться биodeградации, пока они не разрушаются до продуктов с меньшей молекулярной массой,

которые могут быть ассимилированы микроорганизмами [1]. Это означает, что биodeградации должна предшествовать абиотическая деградация, приводящая к образованию мономерных и олигомерных продуктов (карбоновых кислот, спиртов, кетонов и др.), которые могут быть утилизированы микроорганизмами как нутриенты для производства клеточной биомассы.

Для цитирования

Корчагин В. И., Протасов А. В., Мельнова М. С., Жан С. Л., Черкасова Т. Ю. Морфология импортных добавок, используемых при получении оксобиоразлагаемых полиолефинов // Вестник ВГУИТ. 2017. № 1. С. 227–231. doi:10.20914/2310-1202-2017-1-227-231

For citation

Korchagin V. I., Protasov A. V., Mel'nova M. S., Zhan S. L., Cherkasova T. Ju. Morphology of import additives used in obtaining oxobio-degradable polyolefins. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2017. no. 1. pp. 227–231. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2017-1-227-231

Установлено [2], что полиэтилен (ПЭ) становится доступным для микроорганизмов при достижении молекулярной массы ПЭ 5000 и менее.

Для развивающегося направления создания синтетических биodeградируемых материалов, включающих вещества, способствующие ускоренному фоторазложению полимера, требуются прооксиданты, в качестве которых чаще всего используют карбоксилаты металлов переменной валентности, в частности, в источнике [3] предлагается использовать стеараты железа.

Известно [4], что стеараты металлов переменной валентности применяются как эффективные прооксиданты даже в малых количествах. Основные способы синтеза, свойства и области применения применения многофункциональных и целевых добавок на основе стеаратов металлов переменной валентности представлены в источниках [5–6].

С целью минимизации негативного воздействия на окружающую среду в последнее время чаще применяют биodeградируемые полипропиленовые пленки с добавкой карбоксилата железа [7–10].

Анализ рынка оксобиоразлагаемых добавок показал, что в России практически отсутствует производство оксобиоразлагаемых добавок.

Цель работы

Изучение качественного и количественного состава добавок для создания многофункциональных модификаторов принципиально иного состава с использованием инновационной технологии их производства.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовали импортные добавки d2W (Англия) и Tosaf group corporation (Израиль) для производства синтетических оксобиоразлагаемых полимеров.

Внешне добавки имеют значительные различия, как по форме, так и по окраске, а также различаются по температуре размягчения. Добавка Английских производителей представляет собой гранулы цилиндрической формы диаметром порядка 0,5 мм с внешней окраской палевой и внутренним белым слоем (рисунок 1).



Рисунок 1. Добавка d2W для получения оксобиоразлагаемых синтетических полимеров

Figure 1. Additive d2W for the preparation of oxobio-degradable synthetic polymers

Израильский концентрат был представлен двумя партиями добавок, отличающийся по форме и цвету (рисунок 2):

партия № 1 – гранулы светло – коричневого цвета в виде чешуек;

партия № 2 – гранулы розово – фиолетового цвета цилиндрической формы.

Для исследования были подготовлены образцы импортных добавок в виде пластин, размером не более 38×38×2. Предварительно образцы в виде стренг были изготовлены на реометре Smart RHEO 1000. Стренги разрезали на полоски длиной 50 мм, укладывали ровным слоем в форму и прессовали при тем – пературе 150 °С и давлении 8 МПа. Форму охлаждали, распрессовывали и получали пла – стины, которые затем разрезали на соответствующие форматы (рисунок 3).



Рисунок 2. Добавка Tosaf партий № 1 и № 2 для получения оксобиоразлагаемых синтетических полимеров

Figure 2. Addition of Tosaf batches No. 1 and No. 2 for the preparation of oxobio-degradable synthetic polymers



Рисунок 3. Фото добавки d2W и Tosaf (партия № 1, партия № 2) пластинок

Figure 3. The photo of additives d2w and Tosaf (batch number 1, batch number 2) records

При изучении качественного состава импортных добавок использовали микроскопом Livenhook D670T, снабженным цифровой камерой.

Зольность определяли по ГОСТ 15973 – 82 «Пластмассы. Методы определения золы».

Исследование количественного и качественного состава проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре S8 Tiger, представляющий собой многоцелевой автоматизированный прибор, обеспечивающий измерение, обработку и регистрацию выходной информации.

Результаты и обсуждение

Детальное рассмотрение гранул под микроскопом Livenhook D670T показало, что добавка d2W содержит инертный компонент в отличие

от добавки Tosaf (рисунок 3), так как образцы пластины не прозрачны.

Из рисунка 4 видно, что пленка на основе добавки Tosaf израильского производства была прозрачна, однако наблюдалось ограниченное количество включений на микрофотографиях срезов, но при этом имела розово-фиолетовый и светло коричневый цвет, что указывает на наличие соедине – ний железа и кобальта.

Пленки на основе добавки d2W (рисунок 4) имела по наружной кромке пленки каёмку (область 1), которая частично просвечивалась, однако большая часть отформованной массы (область 2) имела значительную оптическую плотность, однако в ней просматривались темные микрочастицы.

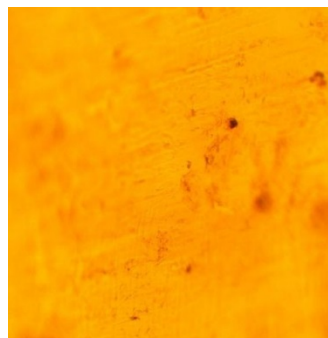
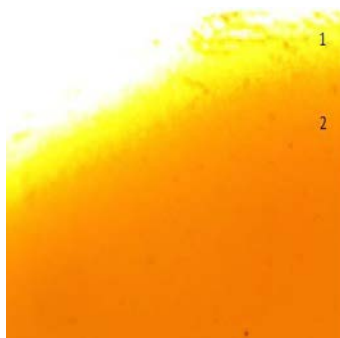


Рисунок 4. Микрофотография среза добавки d2W и Tosaf при увеличении 200 раз

Figure 4. A micrograph of the slice of the additive d2W and Tosaf at magnification of 200 times

При определении зольности отмечено, что масса остатка добавки d2W составила 60% (мас.) от исходной навески. В связи с этим конкретное содержание исходных прооксидантов определить было затруднительно.

Образец на основе добавки Tosaf после прокаливании представлял собой остаток темно-серого цвета, который также легко рассыпается

в порошкообразную массу. Основная масса полимера полностью выгорела, при этом остаточное содержание зольности с пересчетом на стеарат Co или стеарат Fe со-ответствовало 3,5–4,0% (мас.).

На рисунке 5 представлены микрофото – графии остатков импортных добавок.

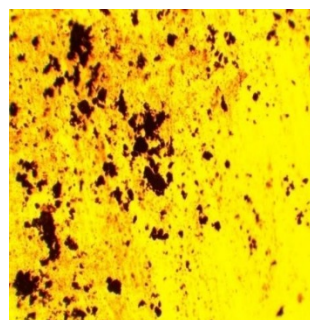
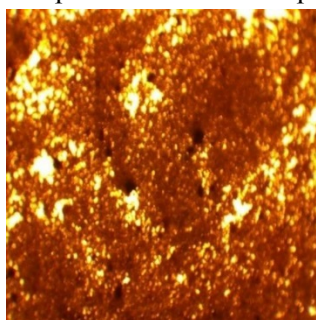


Рисунок 5. Микрофотография остатков добавок d2W и Tosaf при увеличении в 200 раз

Figure 5. A micrograph of the residues of additives d2W and Tosaf at a magnification of 200 times

Петрографической исследования по содержанию химических элементов в концентратах проводилась поэтапно:

Анализ полимерной матрицы, содержащей метиленовые группы (то есть углеродный анализ);

Определение оксидов металлов сравнительно со стандартными величинами элементов;

На основании программного обеспечения окончательный расчет содержания в образцах присутствующего элемента.

В таблице 1 представлен элементный состав добавок: d2W и Tosaf партии № 1 и № 2.

Из представленных данных в таблице 1 следует, что каталитическая способность как добавки d2W,

так и добавки Tosaf характеризуется наличием широким набором элементов в виде металлов, в том числе переменной валентности, при этом отмечено наличие в ограниченном количестве неметаллических элементов.

Добавка d2W содержит следующие активные элементы, % (мас.): марганца – 0,16; стронция – 0,014; железа – 0,01; кальция – 17,15; магния – 0,13. Значительное содержание в катализаторе d2W кальция (17,15%), вероятно в виде оксида, обеспечивает значительную развитую поверхность добавки.

Таблица 1

Элементное содержание в зарубежных добавках d2W, Tosaf

Table 1

Elemental content in foreign supplements d2W, Tosaf

Имя образца	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	Ca (%)
Tosaf партия № 1	–	0,0022	0,00751	0,06902	0,04814	0,00939	0,06236	0,01401	0,07251
Tosaf партия № 2	–	0,0014	0,00516	0,05836	0,04691	0,00934	0,10981	0,01879	0,07214
d2w	0,004	0,0118	0,00305	0,05109	0,07262	0,04595	0,03215	0,00862	17,15222
Tosaf партия № 1	0,00556	–	–	0,00614	0,05713	–	–	0,02365	1,17835
Tosaf партия № 2	0,00516	–	–	0,00772	0,04674	–	–	0,03346	1,07121

Добавки Tosaf партии № 1 в целом содержат следующие активные элементы, % (мас.): кобальта – 1,18; цинка 0,6 и железа 0,024, при этом незначительное количество железа, калия, кальция, хлора, фосфора, кремния, цинка и меди. Несколько иной элементный состав в партии № 2 по содержанию кобальта – 1,07% (мас.) и железа – 0,033% (мас.).

Присутствие кремния и кальция обеспечивает определенную сорбцию активных катализаторов на поверхности соответствующих оксидов и тем самым способствует равномерному распределению каталитической системы в объеме полимерной матрицы.

Практически для всех концентратов спутниками являются элементы: сера, хлор, титан, медь, калий, при этом для добавки d2W стронций и серебро.

Английская добавка d2W, по-видимому, изготовлена с использованием реагентов, полученных из шлама электролизных и травильных производств. Основными реагентами при получении прооксидантов являлись соединения активных элементов: марганца, калия, магния, никеля, стронция, фосфора, цинка, а также были отмечены сопутствующие соединения серебра.

Израильские производители добавки Tosaf применяли, по-видимому, отходы различных производств, а также индивидуальные соединения на основе стеаратов кобальта и железа. Не исключено использование шламов,

содержащих многообразие различных элементов, при получении прооксидантов в виде стеаратов или карбоксилатов металлов, т. к. пленки на их основе были прозрачными.

Следует отметить, что в качестве полимерной матрицы добавок на основе карбоксилатов металлов используют, по-видимому, полиолефины для лучшего совмещения и распределения прооксидантов при модификации синтетического полимера.

Многообразие широкого спектра элементов, которые характеризуются различными кислотно-основными и другими физико-химическими свойствами дают возможность утверждать, что для получения соответствующих прооксидантов, очевидно, используются отходы в виде шламов различных электролизных процессов и других технологий.

Анализ элементного состава каталитических композиций, применяемых в производстве биоразлагаемых полимеров, показал разный подход зарубежных производителей, как по составу, так и отличиям полимерной основы.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0205 от 27 октября 2015 г. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0205.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Adriana, R.S. Degradation and biodegradation of polyethylene with pro-oxidant additives under conditions establishing relationships between physicochemical and rheological parameters / R.S. Adriana, E. Mirna, C. Fausto [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – V. 132, № 43. – P. 42721–42726.
- 2 Легонькова, О.А. Биотехнология утилизации органических отходов путем создания гибридных композитов: авторефер. дисс. на соискание уч. степ. доктора техн. наук. / Москва. – 2009. – 48 с.
- 3 Корчагин В.И., Протасов А.В., Ерофеева Н.В. Реологическое поведение прооксидантов на основе стеарата железа // Пластические массы, 2016, № 9–10, с. 37–42.
- 4 Roy, P.K. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE / P.K. Roy, P. Surekha, R. Raman, C. Rajagopal // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – V. 94, № 7. – P. 1033–1039.
- 5 Потапов, А.Г. Биоразлагаемые полимеры – вперед в будущее [Текст] / А.Г. Потапов, В.Н. Пармон // Экология и промышленность России, спецвыпуск – 2010. – С. 4–8.
- 6 Студеникина, Л.Н. Оценка эффективности биодеструкции и экотоксичности модифицированных полимерных композиций / Л. Н. Студеникина, Г. П. Шуваева, В.И. Корчагин, М.В. Енютина, А. В. Протасов // Актуальная биотехнология. – 2012. – №1. – С.35 – 39.
- 7 Vijayakumar, C.T. Development of Photodegradable Environment Friendly Polypropylene Films / C. T. Vijayakumar, R. Chitra, R. Surender, G. Pitchaimari, K. Rajakumar // Plastic and Polymer Technology. – 2013. – V. 2. – P. 22 – 34.
- 8 Sheikh, K.A. Influence of hydration state and homologic composition of magnesium stearate on the physical chemical properties of liquid paraffin lipogels / K.A. Sheikh, Y.B. Kang, J.J. Rouse, G.M. Eccleston // Int. J Pharm. – 2011. – V. 4, № 1-2. – P. 121-127.
- 9 Zhou, Q.T. Improving aerosolization of drug powders by reducing powder intrinsic cohesion via a mechanical dry coating approach / Q.T. Zhou, L. Qu, I. Larson [et al.] // J. Pharm. – 2010. – V. 394, № 1-2. – P. 50-59.
- 10 Wakabayashi, K. Phase Behavior of Magnesium Stearate Blended with Polyethylene Ionomers / K. Wakabayashi, R.A. Register // Ind Eng. Client – 2010. – V. 49, № 23. – P. 11906-11913.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Владимир И. Корчагин д. т. н., профессор, зав. кафедрой, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kvi-vgt@rambler.ru
Артём В. Протасов к. т. н., доцент, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, pav-vgt@rambler.ru
Мария С. Мельнова аспирант, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, marie91@mail.ru
Себастьян Л. Жан аспирант, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, mimsourir@yandex.ru
Татьяна Ю. Черкасова студент, кафедра инженерной экологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, tanechka_cherkasova@list.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 09.02.2017

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 20.02.2017

REFERENCES

- 1 Adriana, R.S. Degradation and biodegradation of polyethylene with pro-oxidant additives under conditions establishing relationships between physicochemical and rheological parameters / R.S. Adriana, E. Mirna, C. Fausto [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – V. 132, № 43. – P. 42721–42726.
- 2 Legonkova, O.A. Biotechnology for the utilization of organic waste by creating hybrid composites: autorefer. Diss. For the competition uch. step. Doctor of technical. Sciences. / Moscow. – 2009. – 48 p.
- 3 Korchagin VI, Protasov AV, Erofeeva NV The rheological behavior of prooxidants based on iron stearate // Plastic masses, 2016, No. 9-10, p. 37-42.
- 4 Roy, P.K. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE / P.K. Roy, P. Surekha, R. Raman, C. Rajagopal // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – V. 94, № 7. – P. 1033–1039.
- 5 Potapov, A.G. Biodegradable polymers forward to the future / A.G. Potapov, V.N. Parmon // Ecology and industry of Russia, special issue. – 2010. – P. 4-8.
- 6 Studenikina, L.N. Estimation of the efficiency of biodegradation and ecotoxicity of modified polymeric compositions / L. N. Studenikina, G. P. Shuvaeva, V.I. Korchagin, M.V. Enyutina, AV Protasov // Actual Biotechnology. – 2012. – №1. – P.35 – 39.
- 7 Vijayakumar, C.T. Development of Photodegradable Environment Friendly Polypropylene Films / C. T. Vijayakumar, R. Chitra, R. Surender, G. Pitchaimari, K. Rajakumar // Plastic and Polymer Technology. – 2013. – V. 2. – P. 22 – 34.
- 8 Sheikh, K.A. Influence of hydration state and homologic composition of magnesium stearate on the physical chemical properties of liquid paraffin lipogels / K.A. Sheikh, Y.B. Kang, J.J. Rouse, G.M. Eccleston // Int. J Pharm. – 2011. – V. 4, № 1-2. – P. 121-127.
- 9 Zhou, Q.T. Improving aerosolization of drug powders by reducing powder intrinsic cohesion via a mechanical dry coating approach / Q.T. Zhou, L. Qu, I. Larson [et al.] // J. Pharm. – 2010. – V. 394, № 1-2. – P. 50-59.
- 10 Wakabayashi, K. Phase Behavior of Magnesium Stearate Blended with Polyethylene Ionomers / K. Wakabayashi, R.A. Register // Ind Eng. Client – 2010. – V. 49, № 23. – P. 11906-11913.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Vladimir I. Korchagin doctor of technical sciences, professor, head of department, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, kvi-vgt@rambler.ru
Artem V. Protasov candidate of technical sciences, assistant professor, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, pav-vgt@rambler.ru
Mariya S. Mel'nova graduate student, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, marie91@mail.ru
Sebast'ien L. Zhan graduate student, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, mimsourir@yandex.ru
Tat'jana Ju. Cherkasova student, engineering ecology department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, tanechka_cherkasova@list.ru

CONTRIBUTION

All authors equally took part in writing the manuscript and are responsible for plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 2.9.2017

ACCEPTED 2.20.2017