

УДК 539.216: [678.742.2+552.46]-046.64

DOI: 10.15587/1729-4061.2020.216835

Розробка композиції на основі поліетилену і мікрочастинок мармуру, розкладуваної під дією ультрафіолетового випромінювання

**А. Д. Петухов, О. М. Шнирук, І. О. Мікульонок, О. М. Гавва,
Л. О. Кривопляс-Володіна**

Одним з напрямків утилізації полімерних відходів є створення дешевих біорозкладуваних (біодеградованих) полімерних матеріалів, які руйнуються в результаті природних мікробіологічних і хімічних процесів. Оскільки синтез біорозкладуваних полімерів характеризується високими матеріало- і енергоємністю, то більш перспективними є наповнені біорозкладувані полімерні матеріали.

Обґрунтовано доцільність застосування мікрочастинок мармуру як наповнювача біорозкладуваного полімерного матеріалу на основі поліетилену високого тиску, швидкість розкладання якого збільшується в умовах ультрафіолетового випромінювання.

Одержано зразки біорозкладуваного полімерного матеріалу з різним вмістом наповнювача – мікрочастинок мармуру (від 0 до 5,1 мас. %) та досліджено їхні фізико-механічні властивості. Експериментально доведено, що УФ-опромінення руйнує макромолекули поліетилену на окремі фрагменти з утворенням >C=O зв'язків, що робить можливим розкладання відповідних відходів під дією сонячного проміння.

Доведено доцільність застосування композиції «поліетилен високого тиску – мікрочастинок мармуру» із вмістом мармуру 1,78 мас. % для виготовлення рукавних і плоских полімерних плівок пакувального та сільськогосподарського призначення, зокрема пакувальної стретч-плівки.

Розроблено рекомендації щодо застосування запропонованого біорозкладуваного полімерного матеріалу. Зокрема виготовлення продукції з композиції «поліетилен високого тиску – мікрочастинок мармуру» запропоновано здійснювати з попередньо одержаного грануляту потрібного складу. У разі ж виготовлення продукції з композиції, одержуваної безпосередньо в екструдері, що формує продукцію, для покращення взаємодії полімерної матриці з частинками наповнювача можливе використання адгезійних добавок.

Ключові слова: екструзія, полімерна плівка, поліетилен високого тиску, мікрочастинок мармуру, ультрафіолетове випромінювання, розкладання.

1. Вступ

В історії людства традиційно виділяють кілька достатньо тривалих періодів розвитку: кам'яний вік, бронзовий вік і залізний вік [1]. При цьому, починаючи з першої половини ХХ століття, на зміну залізному віку прийшов вік полімерів, обсяги виробництва яких на початку третього тисячоліття порівняні з обсягами виробництва металів і перевищили 300 млн т [2].

Значні обсяги виробництва і споживання полімерів і пластмас припускають і розроблення ефективних заходів з утилізації полімерної продукції, що втратила свої споживчі властивості [3].

Одним з напрямків утилізації полімерних відходів, зокрема тари та упаковки, і перш за все полімерних плівок, є створення дешевих біорозкладуваних (біодеградованих) полімерних матеріалів. Ці матеріали призначені для виготовлення виробів з невисоким строком служби (зазвичай до одного-двох років) і самочинно руйнуються в результаті природних мікробіологічних і хімічних процесів [4].

Синтез біорозкладуваних полімерів характеризується високими матеріало- і енергоємністю, тому більш перспективними є наповнені біорозкладувані полімерні матеріали.

Тому пошук нових біорозкладуваних полімерних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями й регульованим терміном служби є актуальним завданням.

2. Аналіз літературних джерел і постановка проблеми

Розроблено багато видів біорозкладуваних полімерних матеріалів, тобто матеріалів, які достатньо інтенсивно (порівняно з традиційними полімерами) руйнуються в результаті природних процесів [5].

Чинниками, що прискорюють руйнування біорозкладуваних полімерних матеріалів (БПМ), передусім є мікроорганізми, кисень повітря, волога, випромінювання видимого та ультрафіолетового спектрів. Зазначені чинники діють здебільшого не стільки безпосередньо на полімер, скільки на компоненти БПМ, зокрема його наповнювач. Як наповнювачі БПМ широко застосовують домішки, які містять природні полімери, зокрема целюлозу, крохмаль, хітозан та ін.

У праці [6] БМП з природними полімерами завдяки їхньому природному походженню називають «зеленими композитами» [6]. Проте вироби з таких БПМ мають обмежене застосування, оскільки достатньо активно вбирають вологу та інтенсивно руйнуються під дією сонячних променів. Крім того, використовуваний у БПМ кукурудзяний або картопляний крохмаль скорочує обсяги продуктів харчування, нестача яких стає однією з нагальних проблем сьогодення. При цьому більш перспективними наповнювачами можуть стати більш дешеві неорганічні речовини, особливо природного походження.

Також у праці [6] розглянуто питання поводження з відходами полімерних матеріалів на основі поліетилену й поліаміду, наповнених різними дисперсними наповнювачами (пісок, натуральне волокно, пенькове волокно, металевий порошок та ін.). При цьому увагу приділено передусім проблемі рециклінгу, а не утилізації цих матеріалів.

Праця [7] присвячена аналізу впливу різних чинників природного середовища на руйнування багатшарових біорозкладуваних плівок, передусім із застосуванням таких полімерів як полілактид, полібутиленадіпаттерефталат і полікапролактон. Зазначені полімери достатньо ефективні в складі БПМ, проте їх перероблення спричинює певні труднощі, оскільки вони схильні до гідролітич-

ної деструкції. Крім того, багатошарові біорозкладавані плівки значно дорожчі за одношарові.

У праці [8] досліджено механічні та деградаційні властивості БПМ із застосуванням клубнів асфodelуса (рослина), крохмалю, полівінілового спирту, діоксиду титану та порошкоподібного доломіту. При цьому доломіт, до складу якого входять карбонату кальцію та магнезій, застосовують для підсилення механічних властивостей БПМ, а не регулювання його біорозкладання.

У праці [9] розроблено новий клас поліефірних композитів з наповнювачем з твердих частинок у вигляді пилоподібних відходів мармуру із вмістом наповнювача до 40 мас. %. Показано, що міцність композитів під час розтягу й згину незначно знижується порівняно з чистим полімером, а міцність під час стискання, ударна в'язкість і твердість за Шором підвищуються. Розроблений матеріал пропонується застосовувати у вузлах тертя для виготовлення зносостійких елементів. Проте вплив природних чинників на композит досліджено не було.

У праці [10] досліджено фізичні, термомеханічні та трибо логічні властивості епоксидних композитів, армованих скловолокном з відходами мармурового пилу із вмістом наповнювача від 0 до 40 мас. %. Показано підвищення більшості фізико-механічних властивостей композитів за умови температури до 60 °С. Проте вплив природних чинників на стійкість композиту також досліджено не було.

У праці [11] розроблено нові полімерні композити з наповнювачем у вигляді відходів мармурового пилу – твердих відходів. Зазначені відходи утворюються під час різання й полірування кусків мармуру на будівельних майданчиках, а також на підприємствах з оброблення мармуру. Доведено доцільність застосування розроблених матеріалів у вузлах тертя деталей машин. Дослідження впливу природних чинників на стійкість композиту проведено не було.

У праці [12] досліджено коефіцієнт теплопровідності нетканого епоксидного композиту з частинками мармурового пилу із вмістом наповнювача від 0 до 24 мас. %. Показано, що коефіцієнт теплопровідності композиту зі збільшенням вмісту наповнювача зростає. Як і в працях [9–11], дослідження впливу природних чинників на стійкість композиту проведено не було.

У праці [13] досліджено трибо логічні властивості епоксидних композитів, наповнених скловолокном і порошкоподібним мармуром з різним вмістом наповнювача.

У праці [14] досліджено фізико-механічні властивості поліпропілену, наповненого порошкоподібним мармуром із вмістом наповнювача від 0 до 80 мас. %. Показано, що розроблений композит характеризується високими міцністю й теплостійкістю, а також низьким вологовбиранням.

У праці [15] показано, що наночастинки карбонату кальцію підвищують міцність, жорсткість, стабільність розмірів, абразивну стійкість і теплостійкість полімерних матеріалів на основі поліетилену, поліпропілену, полівінілхлориду та поліаміду. Проте інформації про вплив цього наповнювача на розкладаваність відповідних полімерних матеріалів не наводиться.

Зазвичай виділяють три основних напрями досліджень у галузі БМП: створення поліефірів гідроксікарбонових кислот, створення БМП на основі по-

новлюваних природних полімерів і надання біорозкладуваності матеріалам на основі промислових синтетичних полімерів [16].

З огляду на широке застосування в різних сферах діяльності людини саме промислових синтетичних полімерів, третій напрямок є найбільш доцільним. При цьому важливо визначити якісний і кількісний склад БМП, в яких би поєднувалися потрібний рівень біорозкладуваності та високі фізико-механічні властивості. Крім того, важливим є відсутність токсичності, доступність і дешевизна компонентів БМП, а також можливість одержання з них продукції за традиційними технологіями перероблення полімерних матеріалів [17, 18].

Одним з таких компонентів може стати порошкоподібний карбонат кальцію (у тому числі у вигляді порошкоподібного мармуру), який натеper використовується як наповнювач полімерних композиційних матеріалів для поліпшення їхніх фізико-механічних властивостей. При цьому відсутні дослідження щодо можливості використання карбонату кальцію в біорозкладуваних полімерних матеріалах як речовини, що прискорює руйнування зазначених матеріалів у природних умовах.

3. Мета й завдання досліджень

Мета роботи полягає в аналізі доцільності застосування як наповнювача мікрочастинок мармуру для створення біорозкладуваного полімерного матеріалу на основі одного з найбільш поширених полімерів – поліетилену.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

– обґрунтувати можливість застосування як наповнювача мікрочастинок мармуру для створення біорозкладуваного полімерного матеріалу на основі поліетилену;

– одержати зразки біорозкладуваного полімерного матеріалу з різним вмістом наповнювача та дослідити його фізико-механічні властивості залежно від вмісту наповнювача.

4. Обґрунтування можливості застосування як наповнювача мікрочастинок мармуру для створення біорозкладуваного полімерного матеріалу

Одним з чинників, що сприяє руйнуванню макромолекул синтетичних полімерів у природних умовах, є сонячне випромінювання, зокрема ультрафіолетова складова його спектру [4].

Механічна міцність багатьох синтетичних полімерів, у тому числі й поліолефінів залежить від їхньої структури, зокрема наявності зчеплень макромолекул між собою, ступеня кристалічності, ступеня натягу макромолекул, а також їх взаємної орієнтації. При цьому певна кількість зв'язків С–С і С–Н у макромолекулах під час механічного навантаження перебувають у напруженому стані й тому енергії ультрафіолетового (УФ) випромінювання достатньо для їх розриву.

УФ-промені спричиняють фотохімічну деструкцію полімерів, яка є радикально-ланцюговим процесом. Під впливом УФ-променів у полімері, крім розриву хімічних зв'язків, відбуваються зшивання макромолекул, утворення по-

двійних зв'язків і вільних радикалів. Проте фотохімічна деструкція поліолефінів здебільшого відбувається в поверхневих шарах полімерних відходів.

Під час потрапляння УФ-променів на полімерні відходи частина з них проходить крізь матеріал відходу, частина поглинається, а частина відбивається. Поглинена енергія витрачається на безпосереднє нагрівання матеріалу відходів (у тому числі на нагрівання полімеру), а також розрив макромолекул полімеру.

При цьому залежно від якісного й кількісного складу полімерного матеріалу зазначені складові енергії УФ-променів можуть змінюватися. Для прискорення руйнування полімерних відходів потрібно збільшити частку поглиненої енергії. Це можна зробити за рахунок зменшення інших складових. Саме для цього і пропонується застосовувати порошкоподібний мармур як наповнювач біорозкладуваного полімерного матеріалу.

Завдяки високій відбивній здатності мармуру, а також значній питомій поверхні його мікрочастинок відбувається відбивання УФ-променів, які частково пройшли крізь полімерну матрицю, безпосередньо в полімер. Таким чином УФ-промені можна поділити на «первинні» і «вторинні». Перші потрапляють на зразок, що піддається руйнуванню, безпосередньо від джерела випромінювання, а другі – відбиваються від частинок мармуру всередині полімерної матриці, перешкоджаючи їх безперешкодному проходженню крізь зразок полімерного матеріалу.

Відомо, що поліетилен розкладають деякі бактерії, а також комахи, зокрема, гусінь бджолоїної огнівки (*Galleria mellonella*) [19]. Оскільки такий процес руйнування поліетилену достатньо повільний, то прискорити його можна, попередньо розклавши відходи поліетилену на дрібні фрагменти, зокрема за допомогою УФ-випромінювання.

Таким чином, у поєднанні зі зміцнювальним ефектом мікрочастинок мармуру можуть стати ефективним каталізатором для прискорення руйнування полімерних відходів під впливом ультрафіолетового випромінювання на відкритих звалищах твердих побутових і промислових відходів.

5. Методика одержання зразків біорозкладуваного полімерного матеріалу та дослідити його фізико-механічних властивостей

Основними споживачами продукції з біорозкладуваних полімерних матеріалів є пакувальна промисловість і сільське господарство. При цьому основним видом такої продукції є рукавні та плоскі полімерні плівки, одержувані методом екструзії [20–26]. При цьому застосування в екструдерах різноманітних змішувально-диспергувальних елементів істотно поліпшує розподіл компонентів перероблюваної композиції в полімерній матриці [27].

Полімерну композицію одержували на черв'ячно-дисковому екструдері (діаметр черв'яка 45 мм, диска – 135 мм), після чого з неї формували рукавну плівку завширшки 500 мм у складеному вигляді. Зразки для досліджень вирізали з одержаної рукавної плівки. Температура розплаву композиції на виході з екструзійної головки підтримувалась на рівні 180 °С. Геометричні розміри зразків: довжина – 25 мм, ширина – 10 мм, товщина – 0,1 мм.

Основні компоненти одержуваної композиції: поліетилен високого тиску (ПЕВТ; поліетилен низької густини) марки 15813-020 виробництва Публічного акціонерного товариства «Казаньоргсинтез» (м. Казань, Російська Федерація) і мікрокальцит М40 (мікрочастинки мармуру) виробництва Niğtaş Mikronize Kalsit Ticaret Ve Sanayi Ltd. Şti. (м. Нігде, Туреччина) з вмістом CaCO_3 – 99,4 мас. % і середнім розміром частинок мармуру 40 мкм.

Для більш точного визначення вмісту мікрочастинок мармуру в досліджуваних зразках було використано випалювання з них полімерної матриці в муфельній печі СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4 (виробник – Товариство з обмеженою відповідальністю «Бортек» м. Бориспіль, Україна). Реальний вміст мікрочастинок мармуру в зразках був менший за очікуваний на 20–35 мас. %, що можна пояснити налипанням тонкодисперсного наповнювача на стінку завантажувального бункера та інші елементи екструдера.

УФ-опромінення досліджуваних зразків здійснювали за допомогою дугової розрядної трубчастой ртутної лампи високого тиску ДТР-1000 потужністю 1000 Вт. Під час дослідів температура зразків підтримувалась у межах 50–60 °С. Визначення механічних властивостей плівок відбувалось на універсальній випробувальній машині TIRAtest-2151 (виробник – «TIRA GmbH», Німеччина).

Для аналізу впливу на досліджувані зразки УФ-опромінення було використано інфрачервоний спектрофотометр Specord 75 IR (виробник – фірма Analytik Jena AG, Німеччина).

На рис. 1 наведено залежність відносного подовження зразка з ПЕВТ з вмістом мармуру 0,42 % від прикладеного зусилля за різного часу УФ-опромінення.

Максимальне подовження зразка має місце за відсутності впливу УФ-опромінення, проте відповідне максимальне навантаження в цьому разі не є максимальним. Менше максимальне навантаження має лише зразок, який було опромінено впродовж чотирьох годин, при цьому він почав деформуватися лише за навантаження 7 Н.

Цікавим є порівняння залежностей зразків, які було опромінено впродовж однієї та двох годин, оскільки для них характерно збільшення навантаження, яке призводить до деформації зразків. Якщо для неопроміненого зразка помітна деформація почала спостерігатися вже за навантаження 7,5 Н, то для зразка, який було опромінено впродовж однієї години, це значення зросло до 9,9 Н. При цьому для зразка, який було опромінено впродовж двох годин, – до 8,5 Н. Це свідчить про зростання міцнісних властивостей, проте еластичні властивості зразків з часом зменшувалися.

Найкращі міцнісні властивості спостерігались для зразка, який було опромінено впродовж п'яти годин. Для цього зразка відносне подовження істотно змінилося за навантаження 10,4 Н. при цьому розрив відбувся одразу після досягнення максимального видовження.

На рис. 2 наведено залежність відносного подовження зразка з ПЕВТ з вмістом мармуру 1,14 % від прикладеного зусилля за різного часу УФ-опромінення.

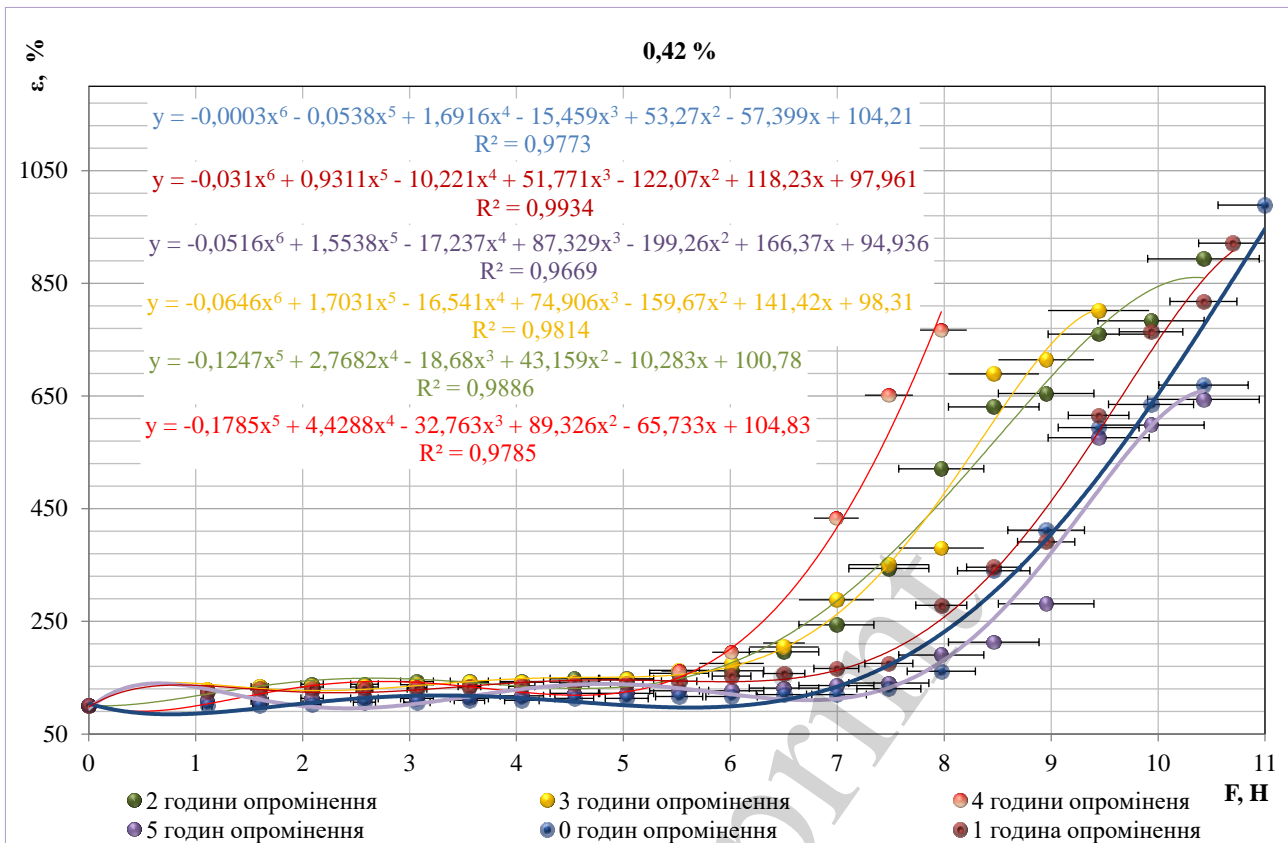


Рис. 1. Залежність відносного подовження зразків з ПЕВТ з вмістом мармуру 0,42 % від зусилля розтягу

Характер деформації зразків, який не було піддано опроміненню і який було опромінено впродовж однієї години, подібний, відмінність полягає лише в подовженні зразків під час руйнування. Так, подовження зразка, який не було піддано опроміненню, становило 700 %, а зразка, який було опромінено впродовж однієї години, – 670 %. При цьому навантаження руйнування в обох випадках становило 9,9 Н, що свідчить про те, що зразок, який було опромінено впродовж однієї години, втратив еластичність.

Характер деформації зразків, які були опромінені впродовж двох і трьох годин, також схожий. Проте деформація зразка, який було опромінено впродовж двох годин, почалася за навантаження 8,9 Н, а деформація зразка, який було опромінено впродовж трьох годин, – 9,9 Н.

Зразок, який було опромінено впродовж чотирьох годин, має більшу міцність і меншу еластичність, оскільки він зазнав суттєвої деформації за навантаження 9,9 Н, яке є найбільшим значенням за цих умов.

Зразок, який було опромінено впродовж п'яти годин, погіршив як міцнісні, так і еластичні властивості. Так, його руйнування відбулося за навантаження, що менше на 1,5 Н порівняно зі зразком, який не було піддано опроміненню.

На рис. 3 наведено залежність відносного подовження зразка з ПЕВТ з вмістом мармуру 1,78 % від прикладеного зусилля за різного часу УФ-опромінення.

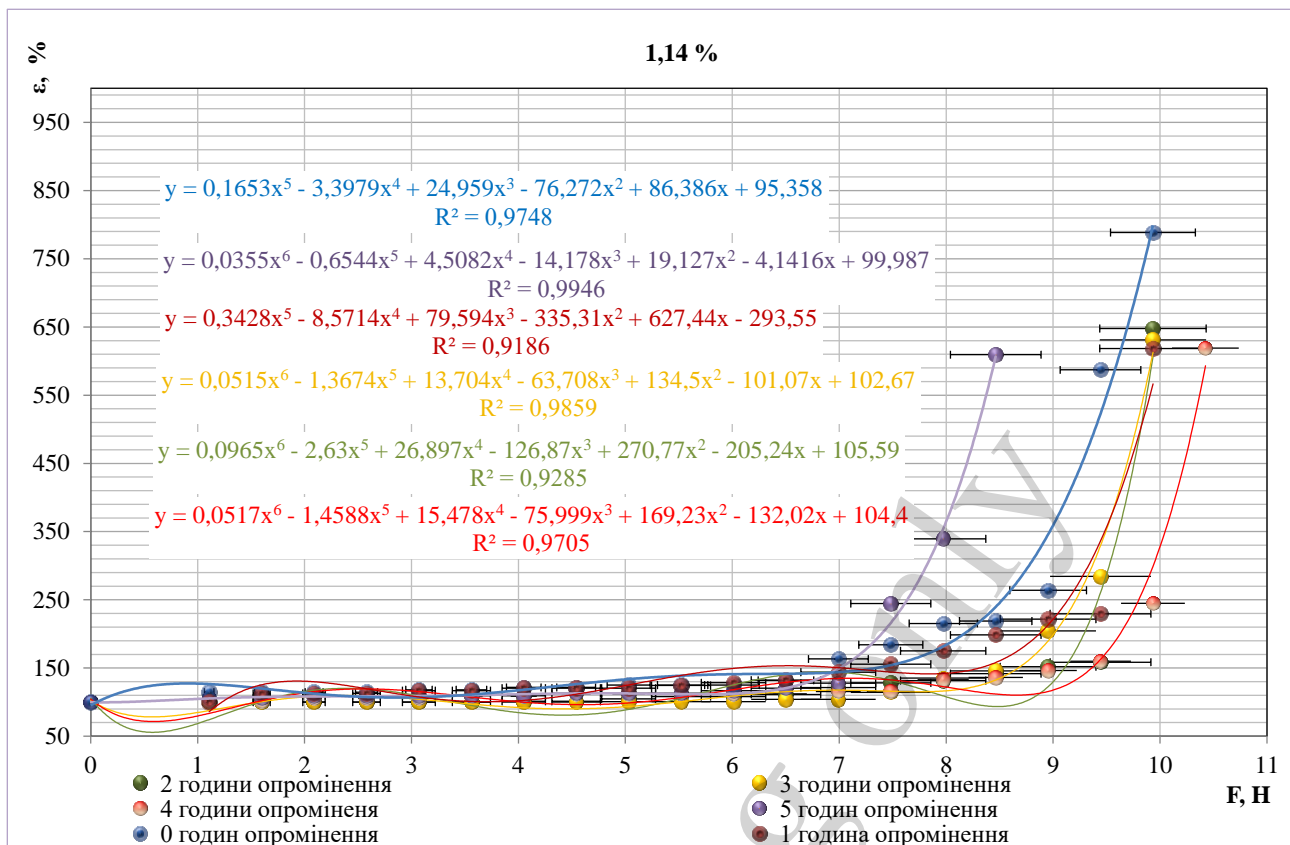


Рис. 2. Залежність відносного подовження зразків з ПЕВТ з вмістом мармуру 1,14 % від зусилля розтягу

Міцність усіх зразків, крім зразка, який було опромінено впродовж п'яти годин, має схожий характер, при цьому максимальне навантаження становить 10,4 Н. Проте початок деформації для зразків різниться. Так, для зразка, який не було піддано опроміненню, та зразка, який було опромінено впродовж однієї години, відповідне навантаження становило 7,5 Н (проте в другому випадку залежність більш інтенсивна). Для зразків, які було опромінено впродовж двох, трьох і чотирьох годин, відповідне навантаження становило 7; 6,5 і 9,9 Н.

На рис. 4 наведено залежність відносного подовження зразка з ПЕВТ з вмістом мармуру 5,1 % від прикладеного зусилля за різного часу УФ-опромінення.

З рис. 4 видно, що деформування зразків істотно різниться.

Зразок, підданий опроміненню, почав деформуватися за навантаження 7 Н, а зразки, підданий опромінено впродовж однієї, двох, трьох, чотирьох і п'яти годин, – 7,5; 7,5; 9; 5,5 і 4,5 Н, відповідно.

На рис. 5 наведено залежність відносного подовження зразків ϵ (%) від часу опромінення (год), а на рис. 6 – умовної міцності під час розриву σ (Н/см²) від часу опромінення (год).

Аналіз одержаних результатів показує, що відносне подовження зразків з часом УФ-опромінення змінюється за лінійним законом. При цьому для зразків з вмістом мармуру в межах 0–1,14 мас. % зі збільшенням концентрації мармуру відносне подовження з часом УФ-опромінення зменшується.

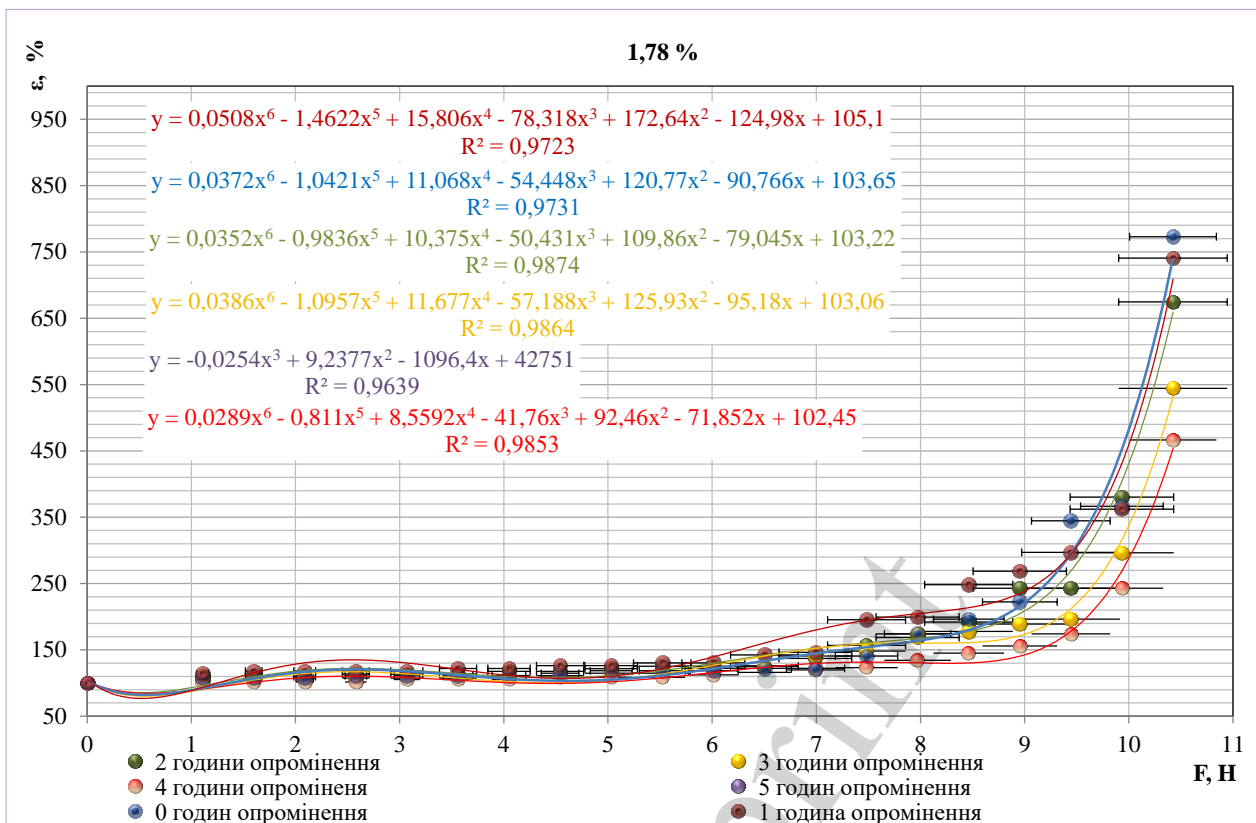


Рис. 3. Залежність відносного подовження зразків з ПЕВТ з вмістом мармuru 1,78 % від зусилля розтягу

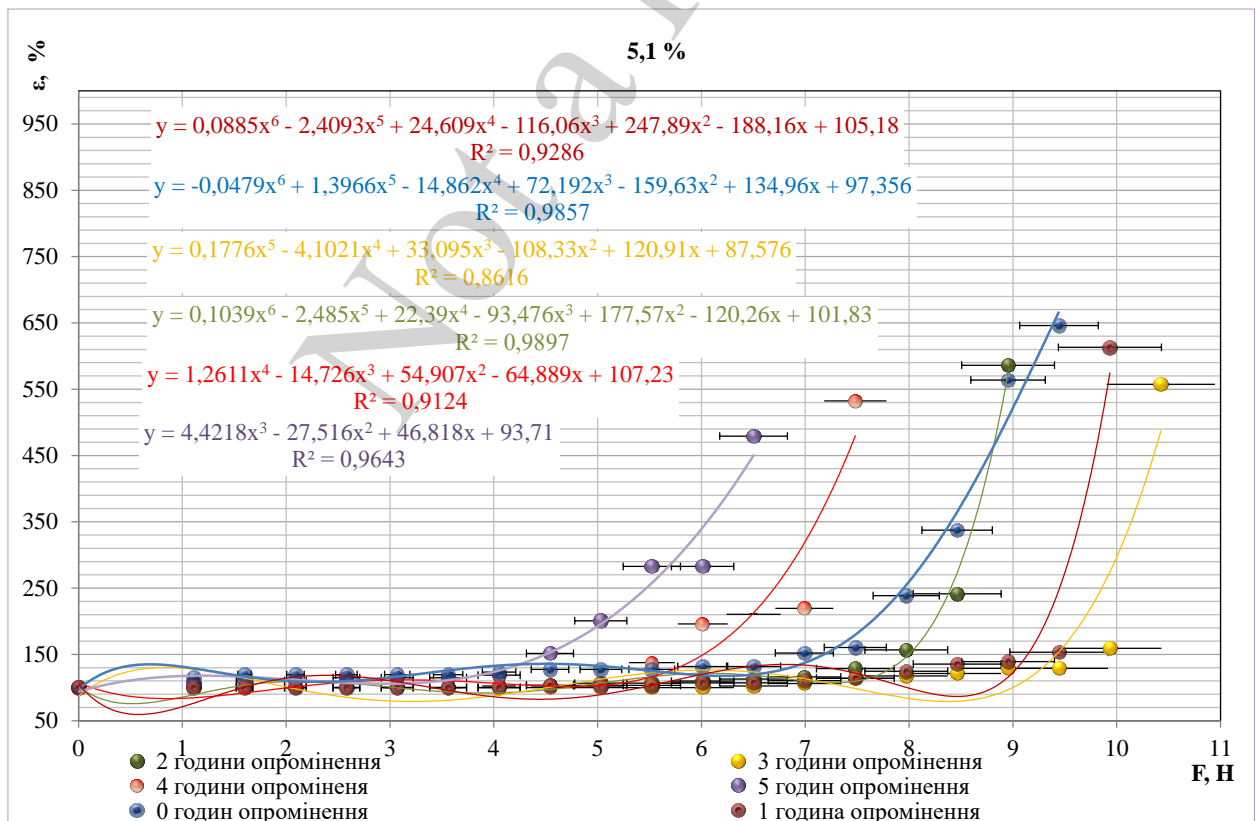


Рис. 4. Залежність відносного подовження зразків з ПЕВТ з вмістом мармuru 5,1 % від зусилля розтягу

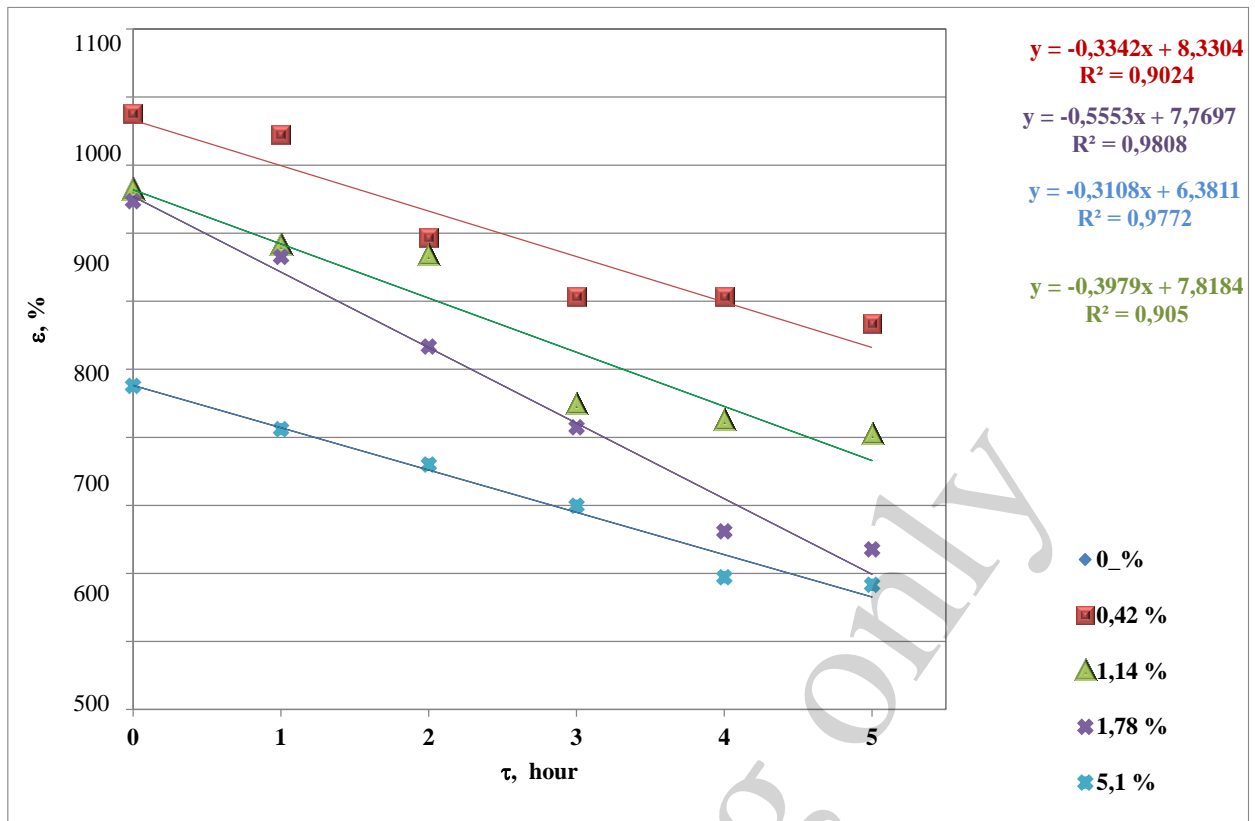


Рис. 5. Вплив часу УФ-опромінення на відносне подовження зразків з різним вмістом мікрочастинок мармуру

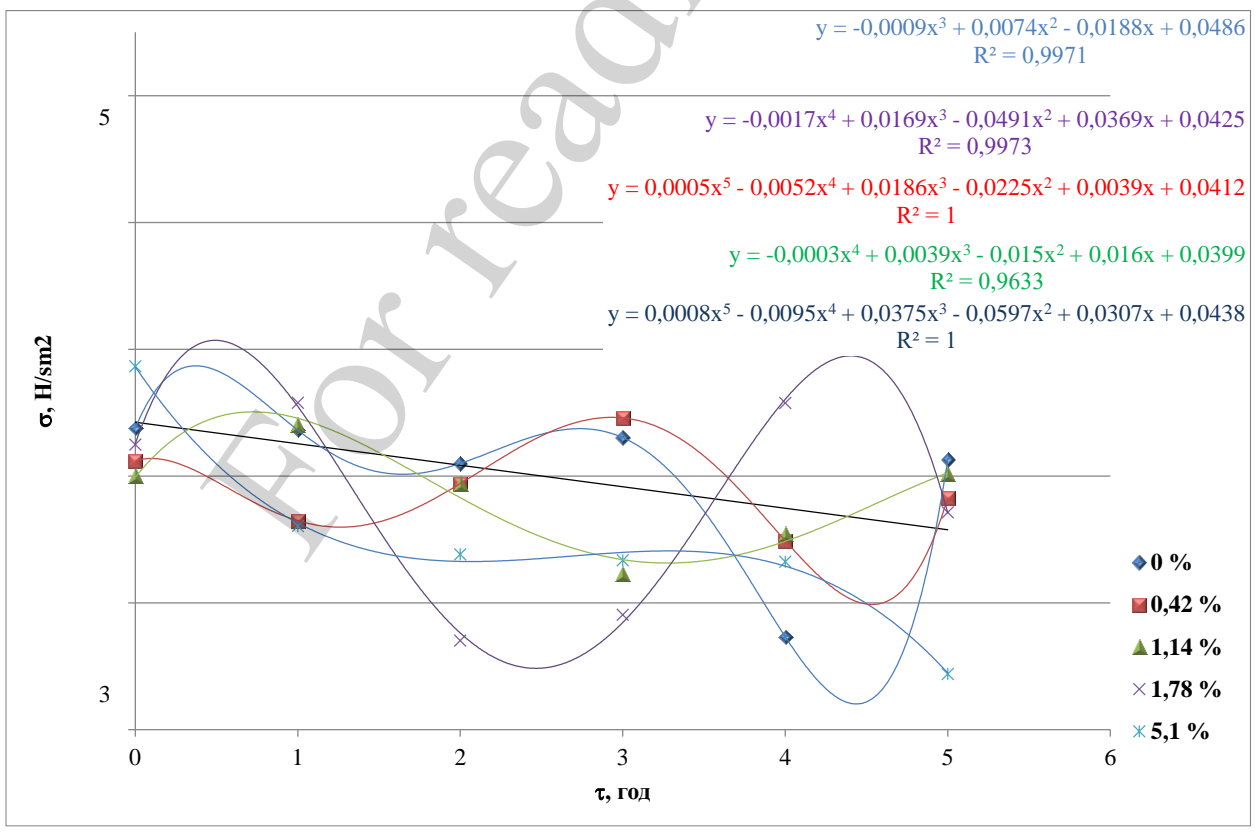


Рис. 6. Вплив часу УФ-опромінення на умовну міцність під час розриву зразків з різним вмістом мікрочастинок мармуру

Для зразків без мармуру за відсутності УФ-опромінення відносно подовження становить 1002 %, а щогодинне УФ-опромінення призводить до його зменшення в середньому на 7,2 %.

Для зразків з вмістом мармуру 0,42 мас. % без УФ-опромінення ці показники становлять 851 % і 4,75 %, відповідно. Для зразків з вмістом мармуру 1,14 мас. % – 895 % і 2,6 %, відповідно, а для зразків з вмістом мармуру 5,1 мас. % – 645 % і 4,8 %, відповідно.

Характер залежності відносного подовження зразків з вмістом мармуру 1,78 мас. % від часу УФ-опромінення значно відрізняється від попередніх зразків. Так, їх відносне видовження за відсутності УФ-опромінення становить 795 %, що лише на 207 % менше від відносного видовження зразків без мармуру. Проте щогодинне УФ-опромінення призводить до зменшення відносного видовження в середньому на 9,43 %.

Для визначення хімічного впливу УФ-опромінення на зразки полімерних плівок було досліджено ІЧ-спектри зразка, який не було піддано УФ-опроміненню, та зразка, який було піддано УФ-опроміненню впродовж 30 год (рис. 7) [28]. З рис. 8 видно, що в ІЧ-області 1720 см^{-1} має місце характерний пік, що свідчить про утворення в плівці зв'язку $>\text{C}=\text{O}$. Тобто макромолекули поліетилену під дією УФ-опромінення руйнуються з утворенням коротших макромолекул, на кінцях яких розташовується група $>\text{C}=\text{O}$.

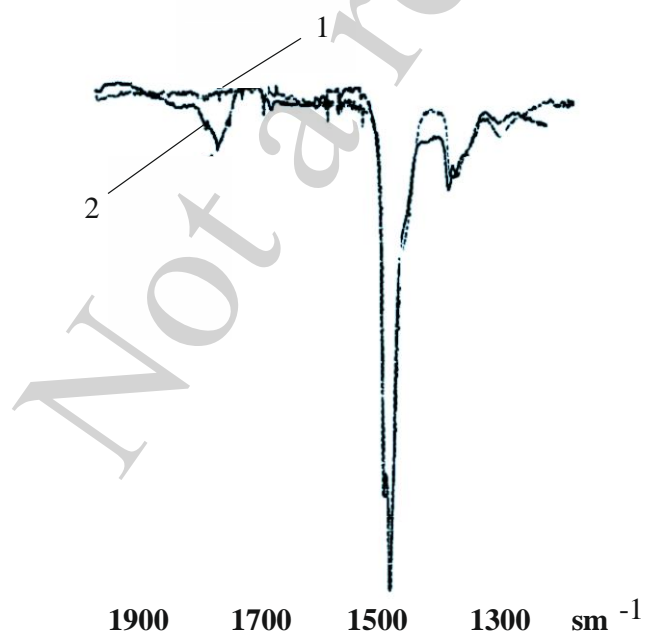


Рис. 7. ІЧ-спектр стретч-плівки в діапазоні 1900–1300 нм: 1 – вихідний зразок; 2 – зразок, підданий УФ-опроміненню впродовж 30 хв

Таким чином, зразки з вмістом мармуру 1,78 мас. % найбільш придатні для виготовлення біорозкладаваного полімерного матеріалу, здатного руйнуватися під дією УФ-опромінення.

7. Обговорення результатів дослідження зразків біорозкладаючого матеріалу на основі поліетилену й мікрочастинок мармуру

Аналіз залежності відносного подовження зразків від тривалості УФ-опромінення показує, що для зразка з вмістом мікрочастинок мармуру 1,78 мас. % вона значно відрізняється від інших зразків. Зокрема для зразка з вмістом мікрочастинок мармуру 1,78 мас. % щогодинне УФ-опромінення призводить до зменшення відносного видовження в середньому на 9,43 %.

Під час потрапляння УФ-променів на зразки частина з них проходить крізь матеріал відходу, частина поглинається, а частина відбивається. При цьому руйнуванню макромолекул полімеру сприяє саме поглинена енергія. Наведений характер залежності відносного подовження зразків від тривалості УФ-опромінення дає підстави припустити, що за умови вмісту мікрочастинок мармуру 1,78 мас. % частка поглиненої енергії є максимальною. При цьому відбувається інтенсивне руйнування макромолекул поліетилену з утворенням коротших макромолекул з кінцевими групами $>C=O$.

Так, за умови збільшення вмісту мікрочастинок мармуру в композиції частка енергії, що безперешкодно проходить крізь зразок, зменшується, при цьому зростає частка поглинутої енергії. Проте під час збільшення вмісту мікрочастинок мармуру понад 1,78 мас. % зростає частка енергії, яка багаторазово відбивається від сусідніх мікрочастинок мармуру та в результаті полімером не поглинається.

Таким чином, композицію «поліетилен високого тиску – мікрочастинки мармуру» із вмістом мармуру 1,78 мас. % для виготовлення пакувальної стретч-плівки.

При цьому відповідна стретч-плівка матиме високі еластичні властивості під час застосування за призначенням і схильна до розкладання під дією сонячного випромінювання після втрати нею споживчих властивостей.

На відміну від ненаповненого поліетилену, в якому фотохімічна деструкція під дією УФ-променів відбувається передусім у поверхневих шарах, у розробленій композиції зазначена деструкція відбувається також і в глибинних шарах. Це відбувається завдяки відбиванню УФ-променів у різні напрямки всередині полімерної матриці та перешкоджанню їх проходження крізь композицію без взаємодії з полімерною матрицею.

Як наповнювач пропонованого біорозкладаючого полімерного матеріалу використовуються мікрочастинки мармуру, які є відходом виробництва, що не призведе до суттєвого підвищення вартості зазначеного матеріалу. При цьому знешкодження відходів цього матеріалу істотно спроститься.

Недоліком дослідженої композиції можна вважати певні труднощі щодо її приготування безпосередньо в традиційному технологічному екструзійному обладнанні з одночасним формуванням готової продукції. Вирішенням цієї проблеми може стати використання адгезійних добавок для покращення взаємодії полімерної матриці з частинками наповнювача, проте це може негативно вплинути на експлуатаційні властивості композиції.

Більш доцільним є попереднє одержання гранул композиції з потрібним співвідношенням компонентів і наступне перероблення одержаних гранул на готову продукцію.

Подальші дослідження планується провести для визначення фізико-механічних властивостей полімерних плівок з різним співвідношенням товщини плівки до середнього розміру частинок наповнювача.

8. Висновки

1. Показано, що мікрочастинки мармуру як складова полімерної композиції на основі поліетилену високого тиску під дією ультрафіолетового випромінювання зменшують міцнісні характеристики зазначеного матеріалу. Зменшення міцності такого полімерного матеріалу полегшує руйнування відповідних відходів та збільшує їхню питому поверхню, що сприятиме підвищенню швидкості їх розкладання у природних умовах. Тому термопластична композиція «поліетилен високого тиску – мікрочастинки мармуру» може розглядатися як біорозкладаваний полімерний матеріал, що руйнується під дією ультрафіолетового випромінювання.

2. Одержано зразки біорозкладаваного полімерного матеріалу з різним вмістом домішки – мікрочастинок мармуру (від 0 до 5,1 мас. %). Досліджено фізико-механічні властивості одержаних зразків з різним вмістом мікрочастинок мармуру. До цих властивосте належать відносне подовження від прикладеного зусилля та тривалості УФ-опромінення, а також умовна міцність під час розриву від тривалості УФ-опромінення.

Експериментально доведено, що УФ-опромінення руйнує макромолекули поліетилену на окремі фрагменти з утворенням $>C=O$ зв'язків, що робить можливим розкладання відповідних відходів під дією сонячного проміння.

Доведено доцільність застосування композиції «поліетилен високого тиску – мікрочастинки мармуру» із вмістом мармуру 1,78 мас. % для виготовлення пакувальної стретч-плівки.

Для виготовлення продукції з дослідженої композиції запропоновано попередньо одержувати гранулят потрібного складу та/або використовувати адгезійні добавки для поліпшення взаємодії полімерної матриці з частинками наповнювача.

Подяки

Автори висловлюють щирю подяку кандидату технічних наук, доценту Мельник Любові Іванівні та магістру Ніколаєвій Ірині Вячеславівні кафедри хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за допомогу в проведенні експериментальних досліджень.

Література

1. Three-age system. URL: https://ru.qwe.wiki/wiki/Three-age_system
2. Plastics – the Facts 2018. URL: https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf

3. Mikulionok, I. O. (2011). Pretreatment of recycled polymer raw material. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84 (6), 1105–1113. doi: <https://doi.org/10.1134/s1070427211060371>
4. Кириш, И. А., Чуткина, Е. П. (2010). Биоразлагаемые полимерные композиции на основе отходов агропромышленного комплекса. *Пластические массы*, 5, 45–48.
5. Chung, D. D. L. (2010). *Composite Materials: Science and Applications*. Springer Science & Business Media, 371.
6. Singh, N., Hui, D., Singh, R., Ahuja, I. P. S., Feo, L., Fraternali, F. (2017). Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B: Engineering*, 115, 409–422. doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.013>
7. Scaffaro, R., Maio, A., Sutera, F., Gulino, E., Morreale, M. (2019). Degradation and Recycling of Films Based on Biodegradable Polymers: A Short Review. *Polymers*, 11 (4), 651. doi: <https://doi.org/10.3390/polym11040651>
8. Karaođul, E. (2019). Effects of asphodel tuber and dolomite on the properties of bio-hybrid films processed by a twin screw extruder. *BioResources*, 14 (2), 4473–4488. URL: https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2019/04/BioRes_14_2_4473_Karaogul_Effects_Asphodel_Tuber_Dolomite_Props_Biohybrid_Films_15283-1.pdf
9. Nayak, S. K., Satapathy, A. (2020). Development and characterization of polymer-based composites filled with micro-sized waste marble dust. *Polymers and Polymer Composites*, 096739112092606. doi: <https://doi.org/10.1177/0967391120926066>
10. Choudhary, M., Singh, T., Dwivedi, M., Patnaik, A. (2019). Waste marble dust-filled glass fiber-reinforced polymer composite Part I: Physical, thermomechanical, and erosive wear properties. *Polymer Composites*, 40 (10), 4113–4124. doi: <https://doi.org/10.1002/pc.25272>
11. Nayak, S. K., Satapathy, A. (2019). Wear analysis of waste marble dust-filled polymer composites with an integrated approach based on design of experiments and neural computation. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 234 (12), 1846–1856. doi: <https://doi.org/10.1177/1350650119896170>
12. Sharma, A., Choudhary, M., Agarwal, P., Kumar Patnaik, T., Kumar Biswas, S., Patnaik, A. (2020). Experimental and numerical investigation of thermal conductivity of marble dust filled needle punched nonwoven jute-epoxy hybrid composite. *Materials Today: Proceedings*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.097>
13. Ray, S., Rout, A. K., Sahoo, A. K. (2018). A study on erosion performance analysis of glass-epoxy composites filled with marble waste using artificial neural network. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 80 (4), 181–196.
14. Bakshi, P., Pappu, A., Patidar, R., Gupta, M. K., Thakur, V. K. (2020). Transforming Marble Waste into High-Performance, Water-Resistant, and Thermally

Insulative Hybrid Polymer Composites for Environmental Sustainability. *Polymers*, 12 (8), 1781. doi: <https://doi.org/10.3390/polym12081781>

15. Соколова, Ю. А., Шубанов, С. М., Кандырин, Л. Б., Калугина, Е. В. (2009). Полимерные нанокompозиты. Структура. Свойства. Пластические массы, 3/4, 18–23.

16. Рыбкина, С. П., Пахаренко, В. А., Шостак, Т. С., Пахаренко, В. В. (2008). Основные направления в области создания биоразлагаемых термопластов. Пластические массы, 10, 47–54.

17. Mikulyonok, I. O. (2013). Equipment for preparing and continuous molding of thermoplastic composites. *Chemical and Petroleum Engineering*, 48 (11-12), 658–661. doi: <https://doi.org/10.1007/s10556-013-9676-x>

18. Mikulionok, I. O. (2015). Classification of Processes and Equipment for Manufacture of Continuous Products from Thermoplastic Materials. *Chemical and Petroleum Engineering*, 51 (1-2), 14–19. doi: <https://doi.org/10.1007/s10556-015-9990-6>

19. Bombelli, P., Howe, C. J., Bertocchini, F. (2017). Polyethylene biodegradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella*. *Current Biology*, 27 (8), R292–R293. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.02.060>

20. Tadmor, Z., Gogos, C. G. (2006). Principles of polymer processing. John Wiley & Sons, 984.

21. Mikulionok, I. O., Radchenko, L. B. (2012). Screw extrusion of thermoplastics: I. General model of the screw extrusion. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85 (3), 489–504. doi: <https://doi.org/10.1134/s1070427211030305>

22. Mikulionok, I. O., Radchenko, L. B. (2012). Screw extrusion of thermoplastics: II. Simulation of feeding zone of the single screw extruder. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 85 (3), 505–514. doi: <https://doi.org/10.1134/s1070427211030317>

23. Rauwendaal, C. (2014). Polymer extrusion. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 950. doi: <https://doi.org/10.3139/9781569905395>

24. Mikulionok, I., Gavva, O., Karvatskii, A., Yakymchuk, M. (2017). Modeling and analysis of the process of polymeric film cooling on the drum with a liquid cooling agent. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 5 (5 (89)), 67–74. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.110687>

25. Agassant, J.-F., Avenas, P., Carreau, P. J., Vergnes, B., Vincent, M. (2017). Polymer Processing. Carl Hanser Verlag, 883.

26. Vlachopoulos, J., Vlachopoulos, N. D. (2019). Understanding rheology and technology of polymer extrusion. Dundas: Polydynamics Inc., 337.

27. Mikulionok, I. O. (2013). Screw extruder mixing and dispersing units. *Chemical and Petroleum Engineering*, 49 (1-2), 103–109. doi: <https://doi.org/10.1007/s10556-013-9711-y>

28. Ніколаєва, І. В., Петухов, А. Д., Шнирук, О. М., Мельник, Л. І., Нудченко, Л. А., Мусієнко, О. С. (2018). УФ промінь – руйнівник хімічних зв'язків стретч-плівок поліетилену високого тиску. XI Міжнародна науково-технічна WEB-конференція «Композиційні матеріали» (квітень 2018 р.): збірка матеріалів. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 51–54.