

*Т.В. Дмитрієва, В.В. Бойко, С.М. Кобилінський, С.В. Рябов, В.І. Бортницький,
С.К. Кривовська*

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВПЛИВУ МЕТАЛОВМІСНИХ СПОЛУК НА ДЕГРАДАБЕЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

В даній роботі досліджено вплив металовмісних сполук на основі ацетатів міді, кобальту, цинку і форміату цинку на деградабельні властивості поліетилену. Встановлено, що додавання цих функціональних добавок суттєво не впливає на вихідні характеристики міцності композиції, а додавання ацетатів кобальту і міді в концентрації від 1% до 5% їх покращує. Після впливу УФ-опромінення і ґрунту протягом 120 діб міцність зразків знижується до 42,5% для ацетату цинку, до 70% для ацетату кобальту і до 23% ацетату міді. Методом піролітичної мас-спектрометрії проведено аналіз летких продуктів деструкції та визначені зміни їх інтенсивності. Температурні залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків поліетилену з функціональними добавками прискорювачів деградабельності вказують на зміну інтенсивності виділення залежно від температури і хімічної будови. Зафіксовані зміни інтенсивностей масових чисел свідчать, що добавки металовмісних сполук спричиняють структурні зміни в поліетилені і знижують його міцність під дією деструктивних факторів.

Ключові слова: поліетилен, міцність, деградабельність, металовмісна сполука, властивості.

Вступ

Забезпечення деградабельності полімерів після терміну їх використання можливе завдяки введенню модифікуючих функціональних добавок в композиції. Властивості цих функціональних добавок і їх кількість не повинні погіршувати вихідні характеристики полімерів. Основними підходами для створення екологічно безпечних деградабельних полімерних матеріалів є облік факторів навколишнього середовища: біологічні (мікроорганізми), фізичні (ультрафіолет, температура), хімічні (водні середовища), механічні, які можуть діяти послідовно, відокремлено чи сумісно впродовж фіксованого проміжку часу, створюючи нешкідливі для природного оточення складові компоненти, а також аналіз хімічної будови функціональних добавок і механізму їх ефективної дії.

Огляд наукових досліджень зі створення полімерних композицій з деградабельними властивостями дозволяє вибудовувати спектр функціональних добавок. Це – природновідновлювані наповнювачі (соєва мука, целюлоза, крохмаль, желатин) [1–3] з пластифікувальними добавками – гліколі, гліцерин, ПАВ, малеїновий ангідрид [4,5]; полісахариди (хітозан, пектин) [6], мінеральні наповнювачі (монтморилоніт, карбід

кальцію, модифікований каолініт) з пластифікувальними добавками гліцерину або гліколю [7,8].

З метою забезпечення пришвидшеної деструкції композиційного матеріалу в його склад можуть додаватися фотодеграданти (сполуки металів) і прооксиданти (різні рослинні олії) [9,10], а також речовини, до складу яких входять біогенні елементи (азот, фосфор, магній, калій, натрій та інші). Дія таких елементів відбувається на молекулярному і надмолекулярному рівні [11,12]. Каталітична активність з прискорення деградабельності композицій в присутності іонів металів підвищується в присутності органічної кислоти, яка, очевидно, виступає донором протонів [13]. В якості пластифікувальних добавок ефективно можуть використовуватися суміші гліцерину, рицинової або лляної олії, олеїнової кислоти.

Аналізуючи різнопланові дослідження зі створення полімерів з деградабельними властивостями, можна констатувати, що в якості функціональних добавок використовуються як мінеральні та природновідновлювані наповнювачі, так і органічні сполуки, а також іони металів.

Раніше нами були розроблені складові металокомплексних прискорювачів деструкції полі-

олефінів на основі пектину [14], хітозану [15].

Аналіз літератури підтверджує, що проблема одержання багатотоннажних полімерів з деградабельними властивостями і конкретним терміном використання знаходиться в стадії дослідження як спектра функціональних добавок, так і їх кількості з метою мінімізації і визначення напряму призначення.

Методика експерименту

В якості металовмісних сполук як прискорювачів деградабельності поліолефінів були використані ацетати і формиати кобальту, цинку і міді, які додавались в порошок поліолефіну при суміщенні. Зразки композицій виготовляли у вигляді плівок, одержаних пресуванням під тиском і температурою (115–120)°С. Концентрація добавок становила від 1 мас.% до 5 мас.%. Досліджувались механічні властивості плівок за ГОСТ 14236-81 до та після витримування під УФ-опромінюванням і в універсальному ґрунті з рН 7,0.

УФ-опромінювання виконували в стандартній кліматермокамері за температури (38±2)°С і вологості (96±2)%. Витримування в вологому ґрунті виконували цілодобово за температури (38±1)°С. Кожний зразок зважували на аналітичних вагах для контролю втрати маси як після витримування в ґрунті, так і після УФ-опромінювання.

Результати та їх обговорення

В табл. 1 наведені зразки композицій.

В табл. 2 наведені характеристики міцності досліджуваних поліетиленових композитів з металовмісними добавками до та після УФ-опромінювання (120 діб), а також після витримування в ґрунті.

Наведені дані з урахуванням того, що вихідна міцність ПЕ без добавок, становить 8,26 МПа, свідчать, що додавання ацетатів кобальту і міді покращує вихідні характеристики міцності при розриві.

Після УФ-опромінення і впливу природних чинників ґрунту протягом 120 діб сумарна

втрата міцності плівок поліетиленових композитів становить для ацетату цинку від 5,4% до 42,5%; для ацетату кобальту від 55,2% до 70,3%; для ацетату міді від 13,8% до 23,3% залежно від концентрації.

Таблиця 1

Склад композитів на основі поліетилену з металовмісними добавками

№ зразка	Кількість поліетилену, %	Функціональна добавка	Кількість добавки, %
1	99	Ацетат цинку	1
2	97		3
3	95		5
4	97	Ацетат кобальту	3
5	95		5
6	99	Ацетат міді	1
7	95		5
8	95	Форміат цинку	5

Для аналізу структурних змін у композитах на основі поліетилену з металовмісними сполуками після впливу УФ-опромінення і дії природних чинників ґрунту були здійснені мас-спектрометричні дослідження термостабільності з визначенням летких продуктів деструкції зразків.

На рисунку а і б наведені температурні залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків поліетилену з добавкою 5% різних функціональних прискорювачів деградабельності.

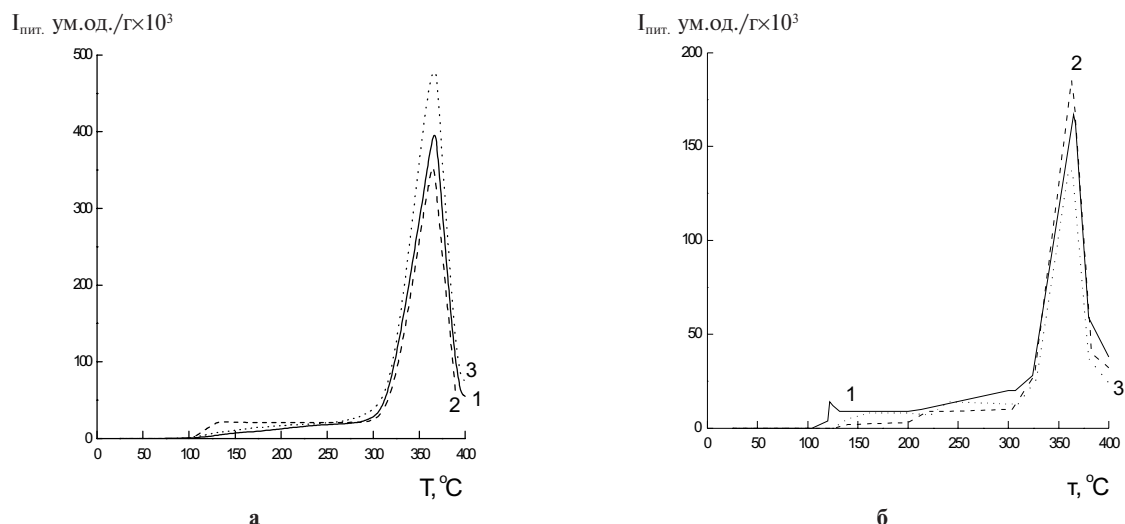
Характеристичні мас-спектри незалежно від прискорювача зразків композицій ПЕ ідентичні. В мас-спектрах досліджуваних зразків реєструються леткі вуглеводні з m/z: 43 (C₃H₇), 57 (C₄H₉), 41 (C₃H₅), 55 (C₄H₇), 56 (C₄H₈), 71 (C₅H₁₁), 69 (C₅H₉), 70 (C₅H₁₀), 83 (C₆H₁₁), 29 (C₂H₅).

В табл. 3 наведено значення питомої інтенсивності виділення максимальних за інтенсивністю летких продуктів деструкції (m/z). Зміни цього показника після впливу УФ-опромінення і ґрунту свідчать, що добавки металовмісних сполук спричиняють структурні перетворення в

Таблиця 2

Результати випробування зразків на міцність після УФ-опромінювання і витримування у ґрунті

№ зразка	Вихідні міцність при розриві Δσ, МПа	Після УФ-опромінювання		Після витримування у ґрунті		Сумарна втрата міцності Δσ, %
		Δσ, МПа	втрата міцності Δσ, %	σ _р , МПа	втрата міцності Δσ _р , %	
1	7,8	7,5	3,8	7,9	+1,3	2,5
2	7,6	7,1	6,6	6,1	19,7	26,3
3	7,2	5,7	20,8	5,7	20,8	41,6
4	9,2	6,6	28,3	6,7	27,2	55,5
5	8,2	4,7	42,7	6,0	26,8	69,5
6	9,6	8,3	13,5	9,6	0	13,5
7	9,1	7,9	13,2	8,3	8,8	22,0
8	8,8	7,5	14,8	8,4	4,5	19,3



Температурна залежність загального іонного струму (I , ум.од.) виділення летких продуктів термодеструкції композитів на основі ПЕ з металовмісними добавками 5% ацетату Zn (а), ацетату Со (б):
1 – вихідні; 2 – підданих дії УФ-опромінення; 3 – природні чинники ґрунту

зразках модифікованого ПЕ, внаслідок чого і змінюється міцність вказаних зразків під дією деструктивних факторів.

деградабельні властивості поліетилену добавка на основі ацетату кобальту в концентрації 5%.

Таблиця 3
Питома інтенсивність виділення (I вид. ум.од.) летких продуктів деструкції ($T=400^{\circ}\text{C}$) зразків поліетилену та її зміна (ΔI) після УФ- опромінення і впливу природних чинників ґрунту за $T=360^{\circ}\text{C}$

m/z	I (вид.) $\times 10^4$ ум.од.			ΔI , %	
	вихідний зразок	УФ	Ґрунт	УФ	Ґрунт
ПЕ+5% ZnAc ₂					
43	0,98	0,71	1,71	-28	74
57	0,82	0,91	1,52	11	85
41	0,80	1,14	1,42	42	77
55	0,77	0,84	1,31	9	70
56	0,49	0,55	0,87	12	77
ПЕ+5% СоAc ₂					
43	1,33	1,05	1,33	-21	-
57	1,06	0,89	1,15	-16	8
41	1,05	0,79	0,99	-25	-6
55	0,88	0,76	0,92	-14	5
56	0,61	0,50	0,61	-18	-
ПЕ+5% CuAc ₂					
43	1,24	0,54	0,43	-56	-65
57	1,02	0,48	0,34	-53	-66
41	0,90	0,45	0,34	-50	-62
55	0,84	0,41	0,32	-51	-62
56	0,62	0,28	0,20	-55	-68

Висновки

Таким чином, встановлено, що досліджувані металовмісні сполуки впливають на структуру модифікованого поліетилену, призводячи до зміни міцності під впливом УФ-опромінення і ґрунту. Найбільш ефективно впливає на

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kaur J., Bhalla T.C., Gautam N.D.N. Biodegradation and swelling studies of gelatin-grafted polyethylene // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – Vol.107. – № 6. – P.3878-3884.
2. Шериева М.Л., Шустов Г.Б., Бесланеева З.Л. Биоразлагаемые композиции на основе полиэтилена высокой плотности и крахмала // Пластические массы. – 2007. – № 8. – С.46-48.
3. Шуваева Г.П., Студеникина Л.Н., Корчагин В.И. Влияние модифицирующих добавок на биодеструкцию высоконаполненного крахмалом полиэтилена // Вестн. Воронеж. гос. ун-та инж. технол. – 2012. – № 1. – С.154-157.
4. Пат. 2490289 Российская Федерация, МПК В82В3/00. Биологически разрушаемая высоконаполненная термопластичная композиция с использованием крахмала и наномодификатора / Коноплев А.В., Панина Т.В., Панкратов В.А., Самойлова Л.Г., Слобникова О.А., Смирчек В.А., Федотова А.В., Хромов А.В., Шмакова Н.С.; Заявл.02.02.2012; Опубл. 20.08.2013.
5. Sam S.T., Ismail H., Ahmad Z. Soil burial of polyethylene-g-(maleic anhydride) compatibilised LDPE/soya powder blends // Polym.-Plast. Technol. Eng. – 2011. – Vol.50. – № 8. – С.851-861.
6. Пат. 2458077 Российская Федерация, МПК С08J5/18. Биоразлагаемая пленка на основе пектина и хитозана / Перфильева О.О.; Заявл.14.12.2010; Опубл. 10.08.2012.
7. Biodegradation of montmorillonite filled oxo – biodegradable polyethylene / Mohon R.M., Margaret D., Satinath B., Rajarathinam P. // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – Vol.113. – № 5. – С.2826-2832.
8. Biotic degradation of poly (DL-lactide) based nanocomposites / Fukushima K., Gimenez E., Cabedo L.,

Lagaron J.M., Feigoo J.L. // Polym. Degrad. Stab. – 2012. – Vol.97. – № 8. – С.1278-1284.

9. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. – 2000. – № 5. – С.494-503.

10. Власов С.В., Ольхов А.А. Биоразлагаемые полимерные материалы // Полимерные материалы: Изделия, оборудование, технологии. – 2007. – № 8. – С.35-36.

11. Власов С.В., Ольхов А.А., Иорданский А. О саморазлагающейся полимерной упаковке // Тара и упаковка. – 2008. – № 2. – С.42-47.

12. Основные направления в области создания биоразлагаемых термопластов / Рыбкина С.П., Пахаренко В.А., Шостак Т.С., Пахаренко В.В. // Пластические массы. – 2008. – № 10. – С.47-54.

13. Поліолефіни. Вплив солей перехідних металів на зміну властивостей / Рибкіна С.П., Шостак Т.С., Пахаренко В.О., Яценко С.С., Пахаренко В.В. // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 6. – С.42-45.

14. Вплив металокомплексів на основі пектину на деградабельність поліетилену / Дмитрієва Т.В., Кобилінський С.М., Бойко В.В., Рябов С.В., Бортницький В.І., Кривовська С.К., Невмержицька Г.Ф., Комлякова О.М. // Полімерний журн. – 2015. – Т.37. – № 3. – С.263-268.

15. Вплив металокомплексів хітозану на деградабельні властивості поліетилену / Кобилінський С.М., Дмитрієва Т.В., Рябов С.В., Бортницький В.І., Кривовська С.К., Керча Ю.Ю. // Укр. хім. журн. – 2014. – № 11. – С.52-55.

Надійшла до редакції 25.08.2016

INVESTIGATION OF INFLUENCE OF METAL-CONTAINING COMPOUNDS ON DEGRADABLE PROPERTIES OF POLYETHYLENE

T.V. Dmytriieva, V.V. Boiko, S.M. Kobylinskiy, S.V. Riabov, V.I. Bortnytskyi, S.K. Krymovska

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

In the present paper, the influence of metal containing compounds based on copper, zinc, and cobalt acetates and zinc formate on the degradable properties of polyethylene is investigated. It was established that the introduction of these functional additives does not significantly affect the initial strength properties of the composites; however, the addition of cobalt and copper acetates in the concentration from 1 to 5% (wt.) improves physical-mechanical properties of polyethylene composites. After the action of UV exposure and biological factors of soil during 120 days the tensile strength of composites containing 5% (wt.) of $ZnAc_2$, $CoAc_2$ and $CuAc_2$ is reduced to 42.5%, 70% and 23%, respectively. The composition and intensity of the volatile products degradation of composites were characterized by pyrolysis mass spectrometry. The temperature dependences of the total ion current of volatile products release for the thermal degradation of polyethylene with functional additives show the changes of intensity depending on the temperature and the nature of cations. The changes in intensities of the mass numbers suggest that the additives of metal-containing compounds cause the structural changes in polyethylene and reduce its strength under the action of destructive factors.

Keywords: polyethylene; strength; degradation; metal-containing compound; properties.

REFERENCES

1. Kaur J., Bhalla T.C., Gautam N.D.N. Biodegradation and swelling studies of gelatin-grafted polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, vol. 107, no. 6, pp. 3878-3884.

2. Sherieva M.L., Shustov G.B., Beslaneeva Z.L. Biorazлагаemye kompozitsii na osnove polietilena vysokoy plotnosti i krakhmala [Biodegradable compositions based on high density polyethylene and starch]. *Plasticheskie Massy*, 2007, no. 8, pp. 46-48. (in Russian).

3. Shuvaeva G.P., Studenikina L.N., Korzhagin V.I. Vliyaniye modifitsiruyushchikh dobavok na biodestruktsiyu vysokonapolnennogo krakhmalom polietilena [Influence of additives on biodegradation of the polyethylene filled with starch]. *Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*, 2012, no. 1, pp. 154-157. (in Russian).

4. Panina T.V., Khromov A.V., Konoplev A.V. Samoylova L.G., Sdobnikova O.A., Smrček V.A., Fedotov A.V., Khromov A.V., Shmakova N.S., *Biologicheski razrushaemaya vysokonapolnennaya termoplastichnaya kompozitsiya s ispol'zovaniem krakhmala i nanomodifikatora* [Biodegradable highly filled thermoplastic composition using starch and modifier]. Patent RU, no. 2490289, 2013. (in Russian).

5. Sam S.T., Ismail H., Ahmad Z. Soil burial of polyethylene-g-(maleic anhydride) compatibilised LDPE/soya powder blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011, vol. 50, no. 8, pp. 851-861.

6. Perfileyeva O.O., *Biorazлагаemaya plenka na osnove pektina i khitozana* [Biodegradable film based on pectin and chitosan]. Patent RU, no. 2458077, 2012. (in Russian).

7. Mohon R.M., Margaret D., Satinath B., Rajarathinam P. Biodegradation of montmorillonite filled oxo – biodegradable polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, vol. 113, no. 5, pp. 2826-2832.

8. Fukushima K., Gimenez E., Cabedo L., Lagaron J.M., Feigoo J.L. Biotic degradation of poly (DL-lactide) based nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, vol. 97, no. 8, pp. 1278-1284.

9. Suvorova A.I., Tiukova I.S., Trufanova Ye.I. Biorazлагаemye polimernyye materialy na osnove krakhmala [Biodegradable starch-based polymeric materials]. *Uspekhi Khimii*, 2000, vol. 69, no. 5, pp. 494-503. (in Russian).

10. Vlasov S.V., Ol'khov A.A. Biorazлагаemye polimernyye materialy [Biodegradable polymeric materials]. *Polimernyye Materialy: Izdeliya, Oborudovaniye, Tekhnologii*, 2007, no. 8, pp. 35-36. (in Russian).

11. Vlasov S.V., Olkhov A.A., Iordanskiy A.O. samorazlagayushheysya polimernoi upakovke [About self-degradable polymeric packaging]. *Tara i Upakovka*, 2008, no. 2, pp. 42-47. (in Russian).

12. Rybkina S.P., Pakharenko V.A., Shostak T.S., Pakharenko V.V. Osnovnyye napravleniya v oblasti sozdaniya biorazлагаemykh termoplastov [The main directions in the field of creation of the biodegradable thermoplastics]. *Plasticheskie Massy*, 2008, no. 10, pp. 47-54. (in Russian).

13. Rybkina S.P., Shostak T.S., Pakharenko V.O., Yatsenko S.S., Pakharenko V.V. Poliolefiny. Vplyv solei perekhidnykh metaliv na zminu vlastyvoitei [Polyolefins. The effect of the salts of transition metals on the changes in properties]. *Khimichna Promyslovisht' Ukrainy*, 2009, no. 6, pp. 42-45. (in Ukrainian).

14. Dmytriieva T.V., Kobylinskiy S.M., Boiko V.V., Riabov S.V., Bortnytskyi V.I., Krymovska S.K., Nevmerzhytska G.F., Komlyakova O.M. Vplyv metalokompleksiv na osnovi pektynu na degradabelnist' polietylenu [The influence of pectin based metal-complexes on degradation of polyethylene]. *Polimernyi Zhurnal*, 2015, vol. 37, no. 3, pp. 263-268. (in Ukrainian).

15. Kobylinskiy S.M., Dmytriieva T.V., Riabov S.V., Bortnytskyi V.I., Krymovska S.K., Kercha Yu.Yu. Vplyv metalokompleksiv khitozanu na degradabel'ni vlastyvoite polietylenu [An influence of chitosan's metal-complexes on degradation properties of polyethylene]. *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2014, no. 11, pp. 52-55. (in Ukrainian).