

УДК 678.74

*Т.В. Дмитрієва, С.К. Кривовська, В.І. Бортницький, С.М. Кобилінський, С.В. Рябов***ДЕГРАДАБЕЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ ПІД ВПЛИВОМ БІНАРНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ДОБАВОК ПРИРОДНОВІДНОВЛЮВАНОВОГО ПОХОДЖЕННЯ****Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ**

Досліджено вплив бінарних функціональних добавок, що містять нітрогеновмісну сполуку та пластифікуючі добавки на основі модифікованої олеїнової кислоти (МОк), модифікованої ріпакової олії (МРо) та модифікованої соєвої олії (МСо) на деградабельність поліетилену (ПЕ) під дією УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту. Визначено міцнісні характеристики зразків після впливу УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту упродовж 120 діб і встановлено, що найбільш ефективними функціональними добавками в кількості 2 мас.% є нітрогеновмісна сполука, пластифікована МРо та МСо, які спричиняють сумарну втрату міцності на 97,9–99,9% і суттєву втрату подовження. Проведено дослідження процесу термодеструкції зразків композицій ПЕ з бінарними функціональними добавками методом піролітичної мас-спектрометрії. Показано, що при введенні бінарних функціональних добавок на основі нітрогеновмісної сполуки, пластифікованої МРо або МСо, відбуваються структурні перетворення, визначені методом мас-спектрометрії за спектром іонних фрагментів, їх кількості та інтенсивності.

Ключові слова: поліетилен, деградабельність, бінарні функціональні добавки, мас-спектрометрія, УФ-опромінення.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-41-45

Вступ

Проблема одержання багатотоннажних полімерів з деградабельними властивостями і конкретним строком використання знаходиться в стадії дослідження як спектра функціональних добавок, так і їх кількості з метою мінімізації і визначення напряму призначення.

Ефективність використання природновідновлюваних добавок, таких як полісахариди (крохмаль, целюлоза), доведена світовою практикою при виробництві і використанні матеріалів: Bioplast, Ecoplast, Greenfill, Solanyl, Biopar, Mater-Bi, Ever Corn Resin, Eco-Plus, Eco-Shape; їх використання становить 35% від загального обсягу виробництва біополімерів [1]. Концентрація цих функціональних добавок для досягнення ефективності біорозкладання складає 30–50 мас.%, що суттєво впливає на вихідні міцнісні характеристики матеріалів [2–7].

Використання оксобіорозкладальних добавок (наприклад, d2W та Tofas) забезпечує біодеградабельність полімерних матеріалів, проте

вони містять низку активних елементів: Манган, Кобальт, Магній, Ферум, Стронцій, які не є безпечними при контакті пакувальних матеріалів з харчовими продуктами [8,9]. У зв'язку з цим у низці країн ЄС розглядається питання про обмеження або повну заборону використання оксобіорозкладальних добавок.

Таким чином, визначення ефективності добавок природновідновлюваного походження є екологічно обґрунтованим і своєчасним.

Мета цієї роботи полягала у дослідженні ефективності бінарних функціональних добавок як прискорювачів деструктивних процесів в композиціях поліетилену, що містять нітрогеновмісну сполуку (Ас) з добавками модифікованої олеїнової кислоти (МОк), модифікованої ріпакової олії (МРо) та модифікованої соєвої олії (МСо).

Експериментальна частина

Досліджуваний поліетилен ПВД з ПТР 1,67 г/10 хв. Плівкові зразки композицій, що містили ПЕ з бінарною функціональною добавкою на основі нітрогеновмісної сполуки одержу-

вали шляхом пресування і випробовували на міцність за ГОСТ 14236 після впливу УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту.

Функціональну добавку одержували шляхом суміщення нітрогенвмісної сполуки (карбамід) з пластифікуючими добавками у співвідношенні 9:1. Пластифікуючі добавки одержували шляхом оброблення ріпакової олії (МРo), соєвої олії (МСо), олеїнової кислоти (МОк) 20% водним розчином NaOH у масовому співвідношенні 4:1 при температурі $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ упродовж 30 хв.

УФ-опромінення виконували в стандартній кліматермокамері за температури $(38 \pm 2)^\circ\text{C}$ і відносній вологості $(96 \pm 2)\%$ упродовж 120 діб.

Вплив біологічних факторів ґрунту досліджували витримування зразків у ґрунті з рН 7 за температури $(38 \pm 2)^\circ\text{C}$ упродовж 120 діб.

Досліджували зразки методом піролітичної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі МХ 1321. Піроліз зразків виконували в діапазоні температур $25\text{--}400^\circ\text{C}$ зі швидкістю нагрівання $6 \pm 1^\circ\text{C}/\text{хв}$. Оброблення мас-спектрів здійснювали за спеціально розробленою комп'ютерною програмою, що дає змогу реєструвати інтенсивність кожного леткого продукту деструкції за інтенсивністю площі під відповідними піками.

Вивчено температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів (загальний іонний струм (I), ум.од.) термодеструкції досліджуваних зразків, склад іонних фрагментів за різної температури, їх індивідуальну питому інтенсивність, визначену в умовних одиницях.

Результати дослідження та їх обговорення
В табл. 1 наведено склад композицій полі-

етилену (ПЕ) з бінарними функціональними добавками на основі нітрогенвмісної сполуки і її модифікацій з МОк, МРo, МСо та їх вплив на фізико-механічні характеристики після дії УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту.

З наведених в табл. 1 результатів видно, що використані функціональні добавки не погіршують вихідні фізико-механічні характеристики, а вплив деструктивних факторів змінює властивості зазначених композицій.

Міцність вихідного ПЕ після впливу УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту зростає. Найбільш ефективними бінарними функціональними добавками, що впливають на деградабельність ПЕ як після УФ, так і біологічних факторів ґрунту за концентрації 2 мас.% є Ас МРo та Ас МСо, що спричиняють сумарну втрату міцності на 97,9–99,9% і суттєву втрату подовження.

Для аналізу структурних змін в композиціях ПЕ з бінарними функціональними добавками на основі модифікованої нітрогенвмісної сполуки були проведені мас-спектрометричні дослідження з визначенням летких продуктів деструкції, їх інтенсивності та кількості.

На рис. 1 наведена температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків ПЕ вихідного (1) та з бінарною функціональною добавкою Ас МРo після впливу УФ-опромінення (2) і біологічних факторів ґрунту (3), а в табл. 2 – зміни питомої інтенсивності іонних фрагментів цього зразка.

З наведених на рис. 1 і в табл. 2 залежностей інтенсивності виділення летких продуктів деструкції композиції ПЕ з функціональною

Таблиця 1

Склад композицій поліетилену з бінарними функціональними добавками і їх фізико-механічні характеристики після дії УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту

Ч.ч.	Зразок	Склад композиції, %		Вихідні характеристики		Втрата міцності, %		Втрата подовження, %	
		ПЕ	функціональна добавка	міцність σ_r , МПа	подовження, ϵ_r , %	після УФ	після ґрунту	після УФ	після ґрунту
1	ПЕ	100	–	7,4	208,8	+ 19,97	+ 3,91	85,97	+ 231,2
2	ПЕ Ас	98	2	10,35	71,5	73,81	3,18	84,83	+ 1,06
3	ПЕ Ас МОк	98	2	8,9	69,9	74,38	7,07	85,57	9,47
4	ПЕ Ас МРo	98	2	11,9	100,5	76,63	23,27	92,27	63,52
5	ПЕ Ас МСо	98	2	13,35	69,5	70,18	27,79	76,20	41,23

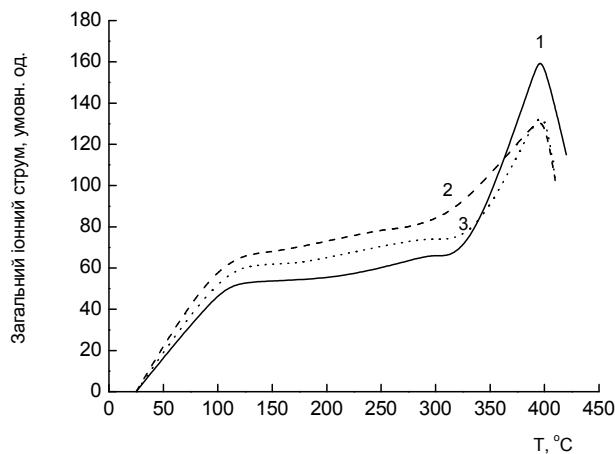


Рис. 1. Залежність загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції від температури зразків ПЕ вихідного (1), та з функціональною добавкою Ас МРo після впливу УФ-опромінення (2) і біологічних факторів ґрунту (3)

добавкою Ас МРo видно, що наявність цієї бінарної сполуки у кількості 2 мас. % спричиняє зміни в залежностях загального іонного струму від температури, а інтенсивність іонних фрагментів, їх кількість і m/z зменшується після впливу деструктивних факторів, особливо після УФ (рис. 2), вочевидь за рахунок того, що їх виділення частково відбувається ще у процесі дії УФ-

опромінення, або ґрунту. На рис. 2 наведені мас-спектри композиції ПЕ з функціональною добавкою Ас МРo вихідної та після дії УФ-опромінення і впливу біологічних факторів ґрунту. Натомість для вихідного ПЕ інтенсивність основних іонних фрагментів та максимальне значення m/z у мас-спектрах вихідного до та після деградації практично не змінювалась (рис. 2).

Таким чином, можна констатувати, що використання бінарних функціональних добавок на основі нітрогенвмісної сполуки і модифікованих ріпакової і соєвої олій у мінімізованій кількості (2 мас. %) є ефективним і спричиняє структурні перетворення в композиціях ПЕ, що ніціює деструктивні процеси під дією УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту, відповідно, змінюючи фізико-механічні показники, інтенсивність виділення іонних фрагментів, їх кількість і максимальне значення m/z .

Висновки

Досліджено можливість використання у мінімальній кількості функціональної добавки на основі нітрогенвмісної сполуки (Ас) і модифікованої ріпакової олії (МРo) чи модифікованої соєвої олії (МСo), яка забезпечує деградабельність ПЕ, що підтверджено результатами фізико-механічних випробувань і піролітичної мас-спектрометрії.

Таблиця 2

Склад характеристичного мас-спектра летких продуктів деструкції та їх інтенсивність на ділянці температурного максимуму піролізу зразка композиції ПЕ Ас МРo вихідного та після впливу УФ-опромінення і ґрунту

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$ умовн. од./ ΔI , %		
		Вихідний 387 ⁰ С	Дія УФ-опромінювання 390 ⁰ С	Дія ґрунту 390 ⁰ С
43	C ₃ H ₇ ; C ₂ H ₅ N, CH ₃ CO	0,96	0,51/46,8	0,82/14,6
57	C ₄ H ₉ ; C ₂ H ₅ CO	0,95	0,57/40	0,75/21,0
55	C ₄ H ₇ ; CH ₂ CHCO	0,76	0,51/32,9	0,63/17,1
71	C ₅ H ₁₁ ; C ₃ H ₇ CO	0,67	0,34/49	0,48/28,3
41	C ₃ H ₅ ; C ₂ H ₂ NH	0,64	0,41/35,9	0,52/18,7
70	C ₅ H ₁₀	0,58	0,42/27,6	0,40/31,0
56	C ₄ H ₈	0,55	0,41/25,4	0,45/18,2
69	C ₅ H ₉ ; C ₃ H ₅ CHO	0,46	0,40/13	0,41/10,8
83	C ₆ H ₁₁	0,44	0,31/29,5	0,44/0
97	C ₇ H ₁₃	0,44	0,30/31,8	0,33/25
85	C ₆ H ₁₃ ; C ₄ H ₉ CO	0,37	0,28/24	0,28/24,3
42	C ₃ H ₆	0,31	0,18/41,9	0,27/12,9
84	C ₆ H ₁₂	0,27	0,19/29,6	0,21/22,2
29	CHO; C ₂ H ₅	0,22	0,19/13,6	0,20/9,1
Загальна кількість фрагментів на ділянці \max		37	35	35
$\max m/z$		140	125	127

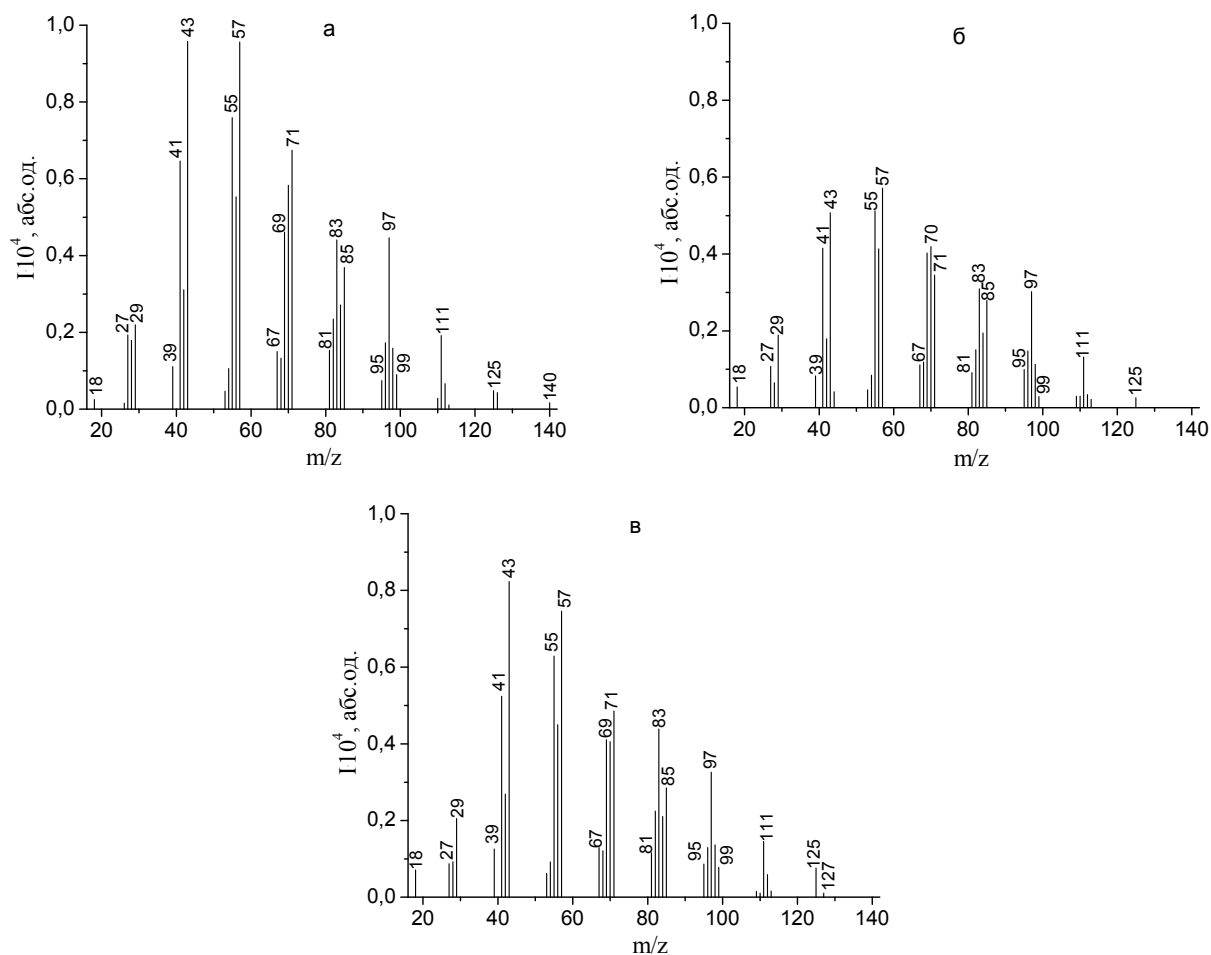


Рис. 2. Мас-спектри композиції ПЕ Ас МР₀ вихідної та після впливу УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту: а – вихідна, б – УФ, в – ґрунт

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Замотаєв П.В.* Полимеры с приставкой БИО // Упаковка. – 2018. – № 1. – С.25-29.
2. *Книгтер М., Добжинська-Мизера М.* Механические свойства изотактического полипропилена, модифицированного термопластичным картофельным крахмалом // Механика композитных материалов. – 2015. – Т.51. – № 2. – С.349-360.
3. *Розробка композицій із використанням сировини із відновлюваних джерел / Керча Ю.Ю., Лаптії С.В., Яковенко О.Г., Копцева Л.А.* // Композиційні полімерні матеріали. 1999. – Т.21. – № 1. – С.51-53.
4. *Влияние электронного заряда композиций полиэтилена с крахмалом на их биоразлагаемость / Галиханов М.Ф., Миннахметова А.К., Жигаева И.А., Дебердеев Р.Я.* // Пластические массы. – 2009. – № 8. – С.41-44.
5. *Биодеструкция полиэтиленовых композитов на основе крахмала и ультрадисперсных металлических частиц / Бесланеева З.Л., Шериева М.Л., Машуков Н.И., Шустов Г.Б.* // Пластические массы. – 2010. – № 11. – С.59-61.
6. *Ермолович О.А.* Экологически безопасные полимерные материалы // Композитные материалы. – 2007. – № 1. – С.20-30.
7. *Ухарцева И.Ю.* Самодеструктурируемые полимерные материалы // Пластические массы. – 2009. – № 6. – С.45-48.
8. *Замотаєв П.В.* О бедном пакете замолвите слово // Упаковка. – 2018. – № 2. – С.4-8.
9. *Морфология импортных добавок, используемых при получении оксобиоразлагаемых полиолефинов / Корчагин В.И., Протасов А.В., Мельнова М.С., Жан С.Л., Черкасова Т.Ю.* // Вестник ВГУИТ. – 2017. – № 1. – С.227-231.

Надійшла до редакції 5.10.2018

DEGRADABLE PROPERTIES OF POLYETHYLENE COMPOSITIONS UNDER THE INFLUENCE OF BINARY FUNCTIONAL ADDITIVES FROM NATURAL RENEWABLE SOURCES

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

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: s_riabov@ihvs.nas.gov.ua

The effects of binary functional additives of a nitrogen-containing compound and a plasticizing component based on modified oleic acid (MOa), modified rapeseed oil (MRo) and modified soybean oil (MSo) on polyethylene degradability under the influence of UV radiation and biological factors of the soil have been investigated in this work. The strength characteristics of the polyethylene compositions with 2 wt.% of the additives have been determined before and after exposure to UV radiation and biological factors of the soil during 120 days. It was determined that the most effective functional additives are the nitrogen-containing compound plasticized with MRo or MSo, which cause a total loss of strength of 97.9–99.9% and a significant loss of elongation at break. The investigation of thermodestruction of the obtained compositions by means of pyrolysis mass spectrometry has been carried out. It was shown that the structural changes in polyethylene chains are due to the degradation under the influence of binary functional additives, they are accompanied by a decrease in the intensity and quantity of ionic fragments in mass-spectra.

Keywords: polyethylene; degradation; binary functional additives; pyrolysis mass-spectrometry; UV radiation.

REFERENCES

1. Zamotayev P.V. Polimery s prstavkoy BIO [Polymers with a prefix BIO]. *Upakovka*, 2018, no. 1, pp. 25-29. (in Russian).
2. Knitter M., Dobzhinska-Mizera M. Mekhanicheskie svoystva izotakticheskogo polipropilena, modifitsirovannogo termoplastichnym kartofel'nym krakhamalom [Mechanical properties of isotactic polypropylene modified by potatoes starch]. *Mekhanika Kompozitnykh Materialov*, 2015, vol. 51, no. 2. pp. 349-360. (in Russian).
3. Kercha Yu.Yu., Laptii S.V., Yakovenko O.H., Koptseva L.A. Rozrobka kompozitsii iz vykorystann'yam syrovyny iz vidnovlyuvanykh dzherel [Development of compositions with the use of raw from renewable sources]. *Kompozitsiini Polimerni Materialy*, 1999, vol. 21, no. 1, pp. 51-53. (in Ukrainian).
4. Galikhanov M.F., Minnakhmetova A.K., Zhigaeva I.A., Deberdeev R.Y. Effect of the electret charge of polyethylene-starch composites on their biodegradability. *International Polymer Science and Technology*, 2010, vol. 37, pp. 59-62.
5. Beslaneeva Z.L., Sherieva M.L., Mashukov N.I., Shustov G.B. Biodegradation of polyethylene composites based on starch and ultra-disperse metal particles. *International Polymer Science and Technology*, 2011, vol. 38, pp. 55-57.
6. Yermolovich O.A. Ekologicheski bezopasnye polimernye materialy [Environmentally friendly polymeric materials]. *Kompozitnye Materialy*, 2007, no. 1, pp. 20-30. (in Russian).
7. Ukhartseva I.Y. Self-degradable polymeric materials. *International Polymer Science and Technology*, 2010, vol. 37, pp. 59-62.
8. Zamotayev P.V. O bednom pakete zamolvite slovo [Say a word about a «poor» package]. *Upakovka*, 2018, no. 2, pp. 4-8. (in Russian).
9. Korchagin V.I., Protasov A.V., Melnova M.S., Zhan S.L., Cherkasova T.Yu. Morfologiya importnykh dobavok, ispol'zuemykh pri poluchenii oksobiorazlagaemykh poliolefinov [Morphology of imported additives used in fabrication of oxo-biodegradable polyolefins]. *Vestnik VGUIT*, 2017, no. 1. pp. 227-231. (in Russian).