

## Вплив металокомплексів на основі пектину на деградабельність поліетилену

**Т.В. Дмитрієва, С.М. Кобилінський, В.В. Бойко, С.В. Рябов, В.І. Бортницький, С.К. Кримовська, Г.Ф. Невмержицька, О.М. Комлякова**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Синтезовано комплекси з іонами цинку, кобальту і марганцю на основі пектину. Проведено дослідження їх впливу на механічні та термічні властивості поліетиленових композитів, а також зміну цих характеристик під дією УФ-опромінення та мікроорганізмів ґрунту. Встановлені структурні зміни в композитах, які відбуваються під дією металокомплексних добавок, що зафіксовано за температурами максимумів виділення летких компонентів та їх інтенсивності після впливу УФ-опромінювання і ґрунту. Визначені найбільш ефективні добавки та їх концентрація для підвищення деградабельності поліетилену.*

**Ключові слова:** металокомплекси, пектин, поліетилен, деградабельність.

### Вступ.

Створення і удосконалення існуючих полімерних матеріалів та виробів з них, які після закінчення терміну експлуатації швидко руйнуються під впливом зовнішніх факторів, не завдаючи шкоди навколошньому середовищу, – нагальна потреба полімерного матеріалознавства.

Нашиими попередніми дослідженнями встановлена можливість надання біодеградабельних властивостей полімерним композитам за рахунок введення композита-модифікатора [1, 2]. Подальшими дослідженнями були розроблені композиції з функціональними добавками, які ініціюють як біо-, так і фотодеструкцію [3–5]. Вважаємо за необхідне вдосконалювати розробку модифікуючих добавок з метою мінімізації їх кількості та розширення спектра дії.

Раніше нами досліджувались комплексні сполуки – комплексонати на основі полігексаметиленгуанідінідіні гідрохлориду [3], які мали в своєму складі інтенсифікуючі складові до біо- та УФ-роздріблення: азот, карбоксильні групи, іони різних металів.

За отриманими результатами втрата міцності поліетилену становила до 25 %, а втрата відносного подовження – до 90 %. З метою більш широкого дослідження комплексних сполук на деградабельність поліолефінів були синтезовані комплекси з іонами цинку, кобальту, марганцю на основі пектину, які в подальшому використовувалися як функціональні добавки в поліетиленових композитах. Проведено дослідження їх впливу на механічні та термічні властивості композитів, а також зміну цих характеристик під дією УФ-опромінення та мікроорганізмів ґрунту. Вибір пектину як полімерної основи комплексів зумовлений тим, що це

природний полісахарид, утворений залишками галактуронової кислоти, в промисловості отримують з цитрусових або яблучних вичавок і жому цукрового буряка. А природні полімери, як відомо, розкладаються мікроорганізмами та їх ферментами на низькомолекулярні сполуки, які споживаються вищими рослинами (гумати) та тваринами. Зв’язування іонів металів відбувається за рахунок наявності карбоксильної групи в молекулі пектину.

### Експериментальна частина.

Для синтезу комплексів металів використовували пектин цитрусовий “Cargill”, структурна формула якого наведена на рис. 1.

Синтез комплексів металів з пектином здійснювали таким чином: наважку пектину диспергували в 25 мл води та після отримання однорідної суспензії додавали розчин солі, суміш перемішували протягом години, після чого висушували та подрібнювали.

Отримані порошкоподібні комплекси додавали до поліолефінів у кількості 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 і 10,0 % мас. Зразки композитів у вигляді плівок, які отримували шляхом формування під тиском за температури 115 °C впродовж 20 хв., випробували на міцність за ГОСТ

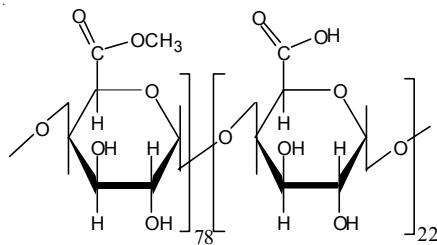


Рис.1. Структурна формула пектину

Таблиця 1. Склад композитів на основі поліетилену (ПЕ) з металокомплексами пектину

Номер	Кількість поліетилену, %	Назва функціональної добавки	Кількість добавки, %
1	90,0	Комплекс пектину з $[Zn(NO_3)_2]$	10,0
2	95,0	" – "	5,0
3	97,0	" – "	3,0
4	99,5	" – "	0,5
5	90,0	Комплекс пектину з $[Co(NO_3)_2]$	10,0
6	95,0	" – "	5,0
7	97,0	" – "	3,0
8	99,5	" – "	0,5
9	90,0	Комплекс пектину з $[MnSO_4]$	10,0
10	95,0	" – "	5,0
11	97,0	" – "	3,0
12	99,5	" – "	0,5

14236-81 до та після витримування під УФ-опромінюванням і в універсальному ґрунті з pH 7,0.

УФ-опромінювання проводили в стандартній кліматичні термокамері (КТК) за температури  $38 \pm 2$  °C і вологості  $96 \pm 2$  %. Витримування в вологому ґрунті проводили цілодобово при терmostатуванні  $38 \pm 1$  °C. Кожний зразок зважували на аналітичних вагах для контролю втрати маси як після витримування в ґрунті, так і після УФ-опромінювання.

Композиції, які проходили випробування, наведені в табл. 1.

Зміни, які відбулися в композитах під дією УФ-опромінювання, досліджували за допомогою методу пролітичної мас-спектрометрії (ПМС), який дає змогу оцінювати хімічні перетворення в органічних речовинах за складом продуктів їх термодеструкції [6, 7]. Дослідження проводили на мас-спектрометрі MX-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей в діапазоні масових чисел 1 – 4000, у відповідності з методикою, описаною у [8]. Маса зразків становила 0,25 мг. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження проводили за допомогою комп'ютерної програми, яка дає змогу реєструвати

інтенсивність кожного газоподібного продукту за інтегральною площею під відповідним піком. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (загальний іонний струм ( $J$ )), склад іонних фрагментів, що утворюються при терморозкладанні зразків. Інтенсивність ( $I$ ) виділення окремих летких продуктів (іонних фрагментів ( $I\Phi$ )) відображали в умовних одиницях.

Отримані мас-спектри продуктів деструкції порівнювали з мас-спектрами, наведеними в каталогах [7, 9].

#### Результати дослідження та їх обговорення.

У табл. 2 і 3 наведені характеристики міцності та відносного подовження досліджуваних поліетиленових композитів з металокомплексами пектину до та після УФ-опромінювання (120 діб), а також до та після витримування у ґрунті. Як видно з цих таблиць, додавання функціональних комплексів призводить до зміни фізико-механічних показників, що свідчить про вплив досліджуваних добавок на біодеградабельні властивості поліетилену. Так, композити з комплексами пектин – Со за 120 діб УФ-опромінення втрачають міцність до

Таблиця 2. Результати випробування зразків на міцність після УФ-опромінювання

№ зразка	Вихідні		Після УФ-опромінювання		Втрати міцності та подовження	
	Міцність при розриві ( $\sigma_t$ ), МПа	Відносне подовження ( $\varepsilon$ ), %	$\sigma_t$ , МПа	$\varepsilon_t$ , %	$\Delta\sigma_t$ , МПа	$\Delta\varepsilon_t$ , %
1	9,85	38,92	8,55	42,4	13,20	+8,9
2	5,45	51,54	5,91	42,6	+8,40	17,4
3	7,73	46,36	9,45	51,6	+22,25	+11,3
4	9,57	60,50	8,23	58,2	14,00	3,8
5	8,10	34,28	3,30	58,6	59,30	+71,0
6	6,35	30,40	3,66	33,8	42,36	+11,2
7	8,83	39,04	4,96	38,0	43,80	2,7
8	6,52	36,42	5,56	49,6	14,70	+36,2
9	5,81	24,00	7,39	42,9	+27,20	+78,8
10	9,08	23,08	6,13	81,8	32,50	+254,4
11	10,37	27,34	8,34	56,6	19,60	+103,6
12	11,00	100,66	8,39	71,6	23,70	28,9

Таблиця 3. Результати випробування зразків на міцність після витримування у ґрунті

№ зразка	Вихідні		Після витримування у ґрунті		Втрати міцності та подовження	
	Міцність при розриві ( $\sigma_r$ ), МПа	Відносне подовження ( $\varepsilon$ ), %	$\sigma_r$ , МПа	$\varepsilon_r$ , %	$\Delta\sigma_r$ , МПа	$\Delta\varepsilon_r$ , %
1	9,85	38,92	8,66	37,00	12,1	4,9
2	5,45	51,54	2,19	38,48	59,8	25,3
3	7,73	46,36	7,00	29,74	9,4	35,8
4	9,57	60,50	10,06	93,79	+5,1	+55,0
5	8,10	34,28	3,14	24,56	61,2	28,3
6	6,35	30,40	5,07	35,72	20,2	+17,5
7	8,83	39,04	6,11	40,40	30,8	+3,48
8	6,52	36,42	5,68	37,26	12,9	+2,3
9	5,81	24,00	8,33	39,14	+43,37	+63,0
10	9,08	23,08	8,61	33,62	5,2	+45,6
11	10,37	27,34	10,04	56,66	3,18	+107,2
12	11,00	100,66	9,62	83,22	12,5	17,3

40–60 % за концентрації функціональної добавки 3–10 % мас. (зразки 5–7), значні втрати мають також композити з комплексами пектин – Mn (зразки 10–12). Для композитів з добавками комплексів на основі пектину після витримування в ґрунті спостерігали істотну втрату міцності (до 60 %) для комплексу Zn і Co за концентрації 5 і 10 % відповідно.

З метою вивчення структурних змін, що відбуваються в композитах при введенні металокомплексів, нами був використаний метод піролітичної мас-спектрометрії (ПМС), який дав змогу оцінити особливості молекулярної будови складних органічних об'єктів, виходячи зі складу продуктів, які утворюються під час піролізу. Для аналізу були відібрані композити, які містять комплекси пектин –  $\text{Co}^{2+}$  і пектин –  $\text{Mn}^{2+}$  (зразки 5, 7, 10 і 12).

На рис. 2 наведено термограми піролізу композиту 5, який містить 10,0 % комплексу (пектин –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) до (крива 1) та після витримування у КТК (дія УФ-випромінювання) (крива 2) та ґрунті (крива 3).

Аналогічні мас-спектри були отримані й для інших

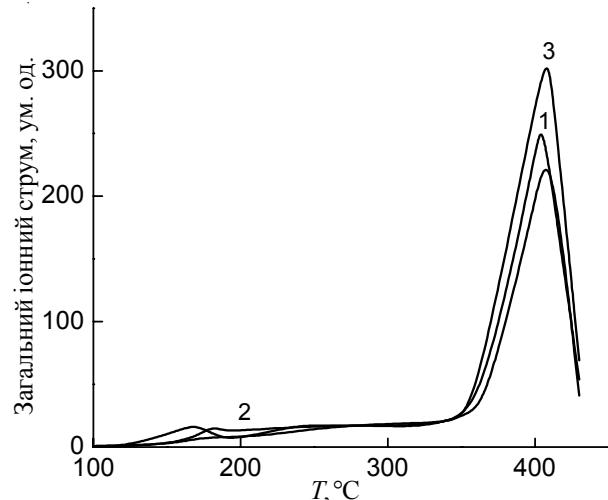


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції композитів ПЕ з комплексом (пектин –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) – (10,0 %): 1 – вихідний; 2 – після витримування в кліматермокамері (УФ-випромінювання); 3 – після витримування у ґрунті

Таблиця 4. Температура розкладання ( $T$ ), загальний іонний струм ( $J$ ) та кількість іонних фрагментів ( $n$ ) при піролізі досліджуваних зразків ПЕ з метало-комплексами пектину до та після витримування у кліматермокамері (УФ) та ґрунті

Об'єкт дослідження	$T, ^\circ\text{C}$			$J, \text{ум. од.}$			$n, \text{од.}$		
	Вих.	УФ	ґрунт	Вих.	УФ	ґрунт	Вих.	УФ	Грунт
5	160	180	180	14	17	8	7	6	6
	404	-	407	260	-	318	*	*	*
	410	410	410	222	256	308	46	45	54
7	-	405	408	-	256	460	-	*	*
	410	410	410	274	228	442	50	49	49
10	407	-	-	278	-	-	*	-	-
	-	410	410	-	228	260	48	45	50
12	-	402	-	-	290	-	-	*	-
	410	410	410	260	-	308	47	49	51

\* Мас-спектр за такої температури не знімали

Таблиця 5. Питома інтенсивність іонних фрагментів в мас-спектрах зразків ПЕ з металокомплексами пектину до та після витримування у кліматермокамері (УФ) і ґрунті ( $T=410^{\circ}\text{C}$ )

$m/z$	$I \cdot 10^4$ , ум.од											
	5			7			10			12		
	Вих	УФ	гр.	Вих	УФ	гр.	Вих	УФ	гр.	Вих	УФ	гр.
29	0,56	0,55	0,88	0,68	0,56	0,69	0,57	0,62	0,67	0,70	0,66	0,75
41	1,37	1,31	2,04	1,59	1,28	1,58	1,39	1,44	1,48	1,64	1,64	1,75
42	0,58	0,51	0,86	0,66	0,59	0,67	0,58	0,60	0,62	0,70	0,66	0,74
43	1,76	1,77	2,78	2,02	1,83	2,19	1,86	1,82	1,93	2,14	2,23	2,24
55	1,57	1,50	2,20	1,75	1,45	1,77	1,61	1,46	1,61	1,83	1,78	1,86
56	1,02	0,97	1,59	1,14	0,98	1,33	1,05	1,04	1,08	1,21	1,21	1,30
57	1,93	1,75	2,94	2,12	1,81	2,30	1,88	1,67	1,99	2,11	2,14	2,28
69	1,05	0,99	1,55	1,16	1,00	1,14	1,00	0,96	1,07	1,18	1,11	1,24
70	1,09	0,97	1,66	1,26	1,04	1,32	1,06	1,00	1,12	1,17	1,22	1,27
71	1,11	1,07	1,76	1,34	1,13	1,34	1,12	0,98	1,18	1,23	1,26	1,35
83	0,94	0,92	1,45	1,07	0,91	1,11	0,93	0,83	0,98	1,03	1,00	1,17
85	0,69	0,68	1,03	0,78	0,68	0,82	0,72	0,57	0,72	0,78	0,74	0,88
97	0,84	0,81	1,28	0,94	0,82	0,99	0,80	0,72	0,85	0,85	0,89	0,97

досліджуваних об'єктів.

Як видно з рисунка, терморозкладання композиту 5 починається вже за  $T=125^{\circ}\text{C}$ , за  $T=160^{\circ}\text{C}$  вихідний зразок деструктує з утворенням 7 ІФ і загальним іонним струмом 14 ум.од. (табл. 4).

Для зразків, які витримували в КТК і ґрунті, в мас-спектрі за температури  $180^{\circ}\text{C}$  реєструються 6 летких компонентів з показником  $J$ , що дорівнює 17 і 8 після КТК і ґрунту відповідно. Пік виділення летких продуктів спостерігали в діапазоні температур  $400\text{--}410^{\circ}\text{C}$ . Для вихідного композиту максимальне значення показника  $J$ , рівне 260 ум. од., фіксували за  $T = 404^{\circ}\text{C}$ . Для зразка після витримування в КТК максимальне значення загального іонного струму (ЗІС) майже не змінюється і становить 256 ум. од. за  $T = 410^{\circ}\text{C}$ . Майже однаковою є кількість ІФ, що утворюються за  $T = 410^{\circ}\text{C}$  (46 для вихідного і 45 для зразка після КТК) (табл. 4). В той же час після витримування у ґрунті максимальний ЗІС виділення летких продуктів зростає на 22,3 % у порівнянні з вихідним зразком за температури  $404^{\circ}\text{C}$  зі збільшенням на 8 од. іонних фрагментів у мас-спектрі за  $T = 410^{\circ}\text{C}$  (табл. 4) та їх питомої інтенсивності більш ніж на 50 % (табл. 5). Слід зазначити, що в мас-спектрах всіх досліджуваних композитів поліетилену реєструються 13 одинакових найбільш інтенсивних летких продуктів (табл. 5).

При зменшенні кількості функціональної добавки (пектин –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) в композиті ПЕ до 3 % (зразок 7) максимальне виділення летких продуктів також відбувається в діапазоні температур  $400\text{--}410^{\circ}\text{C}$ . Для вихідного зразка максимум показника  $J=274$  ум.од. за  $T = 410^{\circ}\text{C}$  (табл. 4). Кількість ІФ, що утворюються за цієї температури, на 4 од. більша, ніж для зразка 5. Після витримування в КТК максимальне значення показника ЗІС зменшилось на 7 %, а за температури  $410^{\circ}\text{C}$ , це зменшення становить 16,7 %. Зменшується і питома інтенсивність ІФ у межах 10–20 % в мас-спектрі, знятому за  $T=410^{\circ}\text{C}$  (табл. 5). Як і для зразка 5, для зразка 7

після витримування у ґрунті максимальний ЗІС виділення летких продуктів за  $T=408^{\circ}\text{C}$  зростає більш ніж на 67 % у порівнянні з вихідним зразком за  $T=410^{\circ}\text{C}$  зі збільшенням питомої інтенсивності ІФ (табл. 5).

Отже, введення в композит ПЕ комплексної добавки (пектин –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) в досліджуваному інтервалі концентрацій (від 10,0 до 0,5 % мас.) призводить до структурних змін у композитах, що фіксуються за температурами максимумів виділення летких компонентів та інтенсивності іонного струму при терморозкладанні, тобто до їх зменшення після витримування у КТК і, навпаки, їх збільшення після витримування у ґрунті (табл. 4). Такі результати можуть свідчити про більш визначальний фактор впливу вологої та мікроорганізмів ґрунту на структуру полімерної матриці з комплексом (пектин– $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ).

Термограми зразків композиту 10 і 12, які містять комплекс (пектин– $\text{MnSO}_4$ ) в кількості 5,0 і 0,5 % мас., відповідно, за формулою аналогічні термограмам композитів з комплексом (пектин –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ). Діапазон максимального утворення летких продуктів також лежить у межах температур  $400\text{--}410^{\circ}\text{C}$ . Для вихідних зразків показник ЗІС становить 278 ум. од. (зразок 10) і 260 ум. од. (зразок 12) (табл. 4). Для композиту 10 після дії УФ-опромінювання та факторів ґрунту цей показник знизився на 18 і 6,9 % відповідно. В той же час, для композиту 12, що містить у 10 разів меншу кількість комплексу (пектин– $\text{MnSO}_4$ ), показник  $J$ , навпаки, збільшився на 11,5 % після дії УФ-опромінювання та на 18,5 % після витримування у ґрунті. Отже, можна припустити, що композит 12 буде більш біодеградабельним, ніж композит 10.

У цілому, аналізуючи результати фізико-механічних випробувань композитів після дії КТК і ґрунту, а також температурних показників у процесі прорізу, можна констатувати, що більш деградабельні композити, які містять комплекси (пектин –  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ).

## Література

1. Пат. № 33258 Україна, МПК<sup>7</sup>C08K 9/00, C08J 3/20, C08L 23/00. Біодеградабельна полімерна композиція. / Ю.Ю.Керча, В.В.Бойко, С.В. Рябов, Т.В. Дмитрієва, Л.В. Кобріна. - Опубл. 10.06.2008. – Бюл.11.
2. Пат. № 70854. Україна, МПК<sup>7</sup>C08K 3/10, C08K 3/18. Деградабельна полімерна композиція / Т.В. Дмитрієва, С.В. Рябов, В.В. Бойко, Ю.Ю. Керча та ін. - Опубл. 25.06.2012.–Бюл.12.
3. Штомпель В.І., Бойко В.В., Дмитрієва Т.В., Рябов С.В., Кримовська С.К., Невмержицька Г.Ф., Кобріна Л.В., Янова К.В. Структурні особливості поліетилену високого тиску модифікованого комплексонатами та ацетатами металів // Укр. хім. журн. - 2013. - 79, № 1. - С. 56–61.
4. Дмитрієва Т.В., Бойко В.В., Рябов С.В., Бортницький В.І., Гончар М.В., Прокопів Т.М. Особливості впливу мікроорганізмів на поліетилен, модифікований біодеградабельними добавками // Доп. НАН України. - 2013.- № 6. - С. 122–125.
5. Бойко В.В., Дмитрієва Т.В., Рябов С.В., Бортницький В.І., Кримовська С.К., Невмержицька Г.Ф., Гончар М.В., Прокопів Т.М. Вплив дріжджів – аскоміцетів Yarrowia lipolytica на поліолефіни, модифіковані деградабельними добавками // Полімер. журн. - 2013. - 35, № 2. - С. 140–144.
6. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – М.: Химия, 1980. - 280 с.
7. Бейнсон Дж. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. / Пер. с англ.- М.:Мир, 1964. - 701 с.
8. Бойко В.В., Рябов С.В., Кобріна Л.В., Дмитрієва Т.В., Штомпель В.І., Гайдук Р.Л., Керча Ю.Ю. Процессы биодеградации сегментированных полиуретанов // Укр. хим. журн. - 2007. - 73, № 7. - С. 51-60.
9. Каталог сокращенных масс-спектров.- Новосибирск: Наука.- 1981.- 187 с.

Надійшла до редакції 10 лютого 2015 р.

## **Влияние металлокомплексов на основе пектина на деградабельность полиэтилена**

**Т.В. Дмитриєва, С.Н. Кобилинський, В.В. Бойко, С.В. Рябов, В.І. Бортницький, С.К. Кримовська, Г.Ф. Невмержицька, Е.Н. Комлякова**

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Синтезированы комплексы с ионами цинка, кобальта, марганца на основе пектина. Проведены исследования их влияния на механические и термические свойства полиэтиленовых композитов, а также изменения этих характеристик под действием УФ-облучения и микроорганизмов грунта. Установлены структурные изменения в композитах, которые происходят под действием металлокомплексных добавок, что зафиксировано по температурам максимумов выделения летучих компонентов и их интенсивности после действия УФ-облучения и грунта. Установлены наиболее эффективные добавки и их концентрации для повышения деградабельности полиэтилена.*

**Ключевые слова:** металлокомплексы, пектин, полиэтилен, деградабельность.

## **The influence of pectin based metal-complexes on degradation of polyethylene**

**T.V. Dmitrieva, S.M. Kobylinsky, V.V. Boyko, S.V. Riabov, V.I. Bortnitskiy, S.K. Krymovska, G.F. Nevmerzhitska, O.M. Komljakova**

Institute of Macromolecular Chemistry the NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

*The complexes based on pectin and metal ions such as zinc, cobalt and manganese have been prepared. Their effect on mechanic and thermal properties of polyethylene composites and the change of these characteristics under the effect of UV-radiation and soil microorganisms are investigated. The structural changes in the composites, which occur under the influence of metal-complex additives have been established taking into account the volatile components' temperatures of maximum emission and their intensities after exposure to the UV-radiation and soil. It is ascertained that the most effective additives and their concentration increase the degradation of polyethylene.*

**Keywords:** metal-complex, pectin, polyethylene, degradation.