

УДК 678.019: 678.74

Вплив металокомплексів хітозану з полімолочною кислотою на деградабельні властивості поліетилену

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

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

Синтезовано полілактат хітозану та його металокомплекси з іонами Cu^{2+} , Co^{2+} і Zn^{2+} . Досліджено вплив отриманих функціональних добавок на деградабельні властивості поліетилену. Показано, що введення 0,5–5,0 % цих добавок приводить до покращення вихідних показників міцності на 28–44 % і сприяє деструкції після дії УФ-опромінення та ґрунту з рН 7,0–7,5. Встановлено, що введення в поліетилен 0,5 % Хіт-ПМК-Zn^{2+} і Хіт-ПМК-Cu^{2+} призводить до втрати міцності композитів на 17,2 і 28,1 % після дії мікроорганізмів ґрунту та на 21,7 і 18,7 % після дії УФ-опромінення. Методом піролітичної мас-спектрометрії проведено аналіз летких продуктів деструкції отриманих композитів. Встановлено, що дія УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту спричиняє структурні перетворення в композиціях з функціональними добавками на основі полілактату хітозану, що фіксується за зміною температури початку розкладу, інтенсивності загального іонного струму, кількості іонних фрагментів, температури максимального розкладу.

Ключові слова: деструкція, поліетилен, металокомплекси, хітозан, полімолочна кислота.

Вступ.

Проблеми, пов'язані з накопиченням відходів полімерів у світовому просторі, стимулюють дослідження вчених зі створення деградабельних полімерних матеріалів.

Подвійним завданням при отриманні таких полімерів є збереження або покращення вихідних міцнісних характеристик і надання здатності до швидкої деструкції у довкіллі після терміну їх використання.

Розв'язанню цього завдання присвячено багато досліджень з вивчення впливу різних типів прискорювачів на фото- та біодеградабельність полімерних композицій. Серед них – полісахариди (крохмаль, хітин, хітозан), пластифікатори і прооксиданти, наприклад карбамід, рослинні олії, фотодеграданти – неорганічні та органічні солі перехідних металів [1–6].

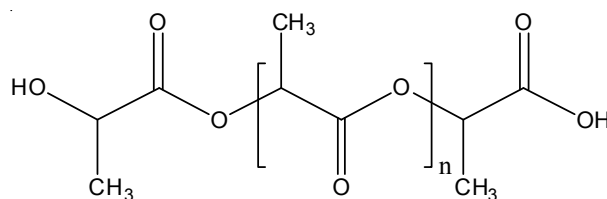
У роботі [7] розглядається можливість отримання біодеградабельних композицій поліетилену за рахунок додавання полімолочної кислоти, що не впливає на їхні вихідні фізико-механічні показники.

Встановлено, що полімолочна кислота розкладається в компості і є найбільш перспективним біодеградабельним полімером [8].

Метою цієї роботи було отримання металокомплексів міді, кобальту і цинку з полілактатом хітозану та дослідження деструкційних процесів, що спричиняє введення цих добавок в поліетилен

Полімолочна кислота (полілактид) (ПМК) — біосумісний, біодеградабельний, термопластичний полімер, що виробляється з природновідновлюваної сировини

як синтетичним методом з молочної кислоти або лактиду, так і ферментативним бродінням сировини біологічного походження (кукурудзи, мальтози, сусла зерна, картоплі). За природних умов вона деградує до CO_2 , CH_4 та H_2O за період від декількох місяців до двох років. ПМК використовують для виробництва харчових упаковок, одноразового посуду та в медицині [9–12].



Полімолочна кислота

Експериментальна частина.

Для досліджень використовували хітозан низькомолекулярний ("ALDRICH") ступінь деацетилювання рівний 78, ПМК виробництва фірми "Нусайл" з $M_w = 600$, $T_{\text{пл}} = 83$ °С. Використовували солі металів марки "ч": $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Синтез полілактату хітозану здійснювали додаванням хітозану до розчину ПМК у дихлорметані за однакового кількісного співвідношення з подальшим перемішуванням суспензії і випаровуванням розчинника. Ймовірна схема утворення цього продукту наведена на рис. 1.

Для отримання комплексів металів полілактат хітозану диспергували у воді до утворення однорідної

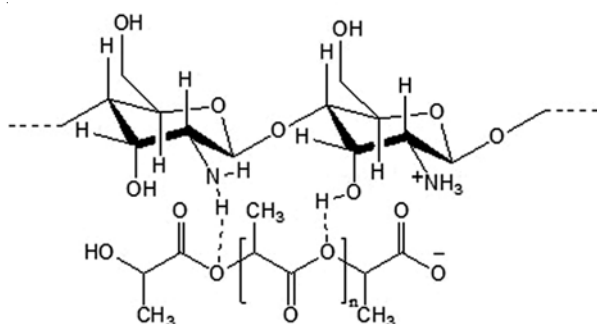


Рис. 1. Полілактат хітозану

суспензії з подальшим додаванням 0,1n водного розчину солі металу: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ та висушуванням за кімнатної температури.

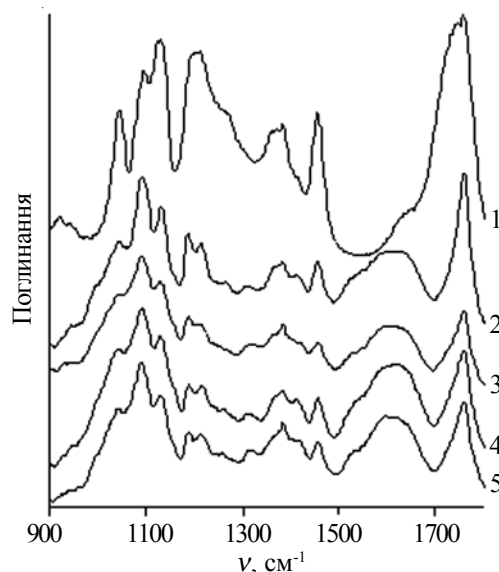
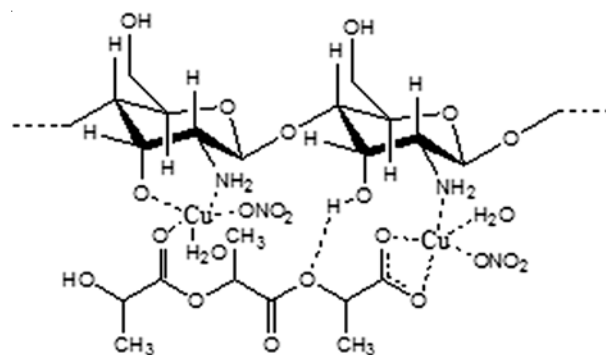
Зразки плівок поліетилену з додаванням полілактату хітозану та його металокомплексів виготовляли методом компресійного формування за температури 115 ± 5 °C. Отримані зразки витримували впродовж 120 діб в універсальному ґрунті з рН 7,0–7,5 і термостатували за температури 38 ± 1 °C та під дією УФ-опромінення за потужності 375 Вт у стандартній кліматермокамері за температури 38 ± 2 °C і вологості $96 \pm 2\%$, після чого проводили випробування зразків на міцність за ГОСТ 14236-81.

Дослідження зразків методом піролітичної мас-спектрометрії проводили на мас-спектрометрі MX-1321, який визначає леткі продукти деструкції в діапазоні масових чисел 1 – 4000. Визначали температурну залежність інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції (J), склад іонних фрагментів та їхню інтенсивність (I) в умовних одиницях.

Обговорення результатів.

На рис. 2 наведені ІЧ-спектри ПМК, полілактату хітозану та його металокомплексів.

Про утворення полілактату хітозану свідчить поява широкої смуги $1590\text{--}1640$ cm^{-1} (рис. 2), яку можна віднести до коливань NH_3^+ та COO^- груп. Крім цього

Рис. 2. ІЧ-спектри ПМК (1); полілактату хітозану (2); хітозану-ПМК- Co^{2+} (3); хітозану-ПМК- Cu^{2+} (4); хітозану-ПМК- Zn^{2+} (5)Рис. 3. Вірогідна структура комплексу Cu^{2+} з полілактатом хітозану

спостерігали зникнення смуг поглинання, які належать до коливань карбоксильної групи: $\nu(\text{C}-\text{O})$ за 1214 cm^{-1} і $\nu(\text{C}=\text{O})$ за 1744 cm^{-1} . Перерозподіл інтенсивностей в

Таблиця 1. Результати випробування зразків композицій поліетилену на міцність після впливу УФ-опромінення і ґрунту

Номер зразка	Назва функціональної добавки	Кількість добавки, %	Міцність, МПа			Втрата міцності, %	
			вихідна	після УФ	після ґрунту	після УФ	після ґрунту
1	Полілактат хітозану	5,0	13,60	10,52	11,10	22,65	18,38
2	Полілактат хітозану· Zn^{2+}	0,5	14,65	12,13	11,47	17,20	21,71
3	Полілактат хітозану· Zn^{2+}	5,0	13,85	10,75	11,21	22,40	19,06
4	Полілактат хітозану· Co^{2+}	5,0	14,60	11,04	11,91	24,38	18,42
5	Полілактат хітозану· Cu^{2+}	0,5	15,25	10,96	12,39	28,13	18,75
6	Полілактат хітозану· Cu^{2+}	5,0	14,50	11,80	11,34	18,62	21,79

області валентних коливань C–O естерної групи (1200–1000) cm^{-1} , де найбільш інтенсивною смугою стає смуга за 1095 cm^{-1} , може свідчити про утворення водневих зв'язків між аміно- і гідроксильними групами хітозану та відповідними групами ПМК. Введення в полілактат хітозану іонів металів призводить до зменшення інтенсивності смуги C=O естерної групи за 1758 cm^{-1} та збільшення інтенсивності широкої смуги 1590–1640 cm^{-1} , порівняно зі смугою $\delta_{\text{ac}}(\text{CH}_3)$ за 1455 cm^{-1} , інтенсивність якої не змінюється за таких умов. Зміни в спектрі можуть свідчити про утворення комплексів металів через атоми кисню (C=O) карбонільної групи. Вірогідна структура металокомплексів наведена на рис. 3.

В табл. 1 наведені результати міцності вихідних зразків і після дії УФ-опромінення та ґрунту. Аналізуючи отримані результати слід відмітити, що вихідна міцність зразків після введення як полілактату хітозану, так і його металокомплексів зростала на 28,7–44,3 %, тоді як дія УФ-опромінення призводила до втрати міцності досліджуваних зразків на 17,2–28,13 %, а дія ґрунту – на 18,38–21,79 %.

Для аналізу процесів, що відбуваються при біоконверсії композиційних матеріалів та дії УФ-опромінення, був використаний метод піролітичної мас-спектрометрії, який дав змогу оцінити структурні особливості молекулярної будови складних органічних об'єктів за складом продуктів їх термодеструкції.

Досліджували композиції 1–6 (табл. 1), які піддавали прискореному старінню під впливом УФ-опромінення, а також під дією мікроорганізмів ґрунту протягом 120 діб. Серед досліджених композитів найбільшу вихідну міцність мав композит з 0,5 %-вим вмістом

Таблиця 2. Температура максимуму розкладання, загальний іонний струм, кількість іонних фрагментів, максимальне m/z при піролізі зразків композицій на основі поліетилену і комплексів металів з полілактатом хітозану

Об'єкти дослідження	Температура початку розкладання, °C	T_{max} , °C	I , ум. од.	K , од.	max m/z	
Зразок 1 вихідний	111	407	480	46	140	
	після дії УФ	50	402	302	33	125
	після ґрунту	75	391	478	44	140
Зразок 2 вихідний	90	400	318	41	125	
	після дії УФ	100	388	478	57	168
	після ґрунту	100	400	406	41	126
Зразок 3 вихідний	130	400	474	47	140	
	після дії УФ	100	397	476	51	232
	після ґрунту	110	400	476	47	140
Зразок 4 вихідний	100	400	478	46	140	
	після дії УФ	88	398	476	51	141
	після ґрунту	92	394	480	48	140
Зразок 5 вихідний	80	400	476	43	140	
	після дії УФ	100	400	400	44	126
	після ґрунту	93	400	446	43	140
Зразок 6 вихідний	100	403	362	41	126	
	після дії УФ	85	400	412	41	126
	після ґрунту	90	400	422	45	154

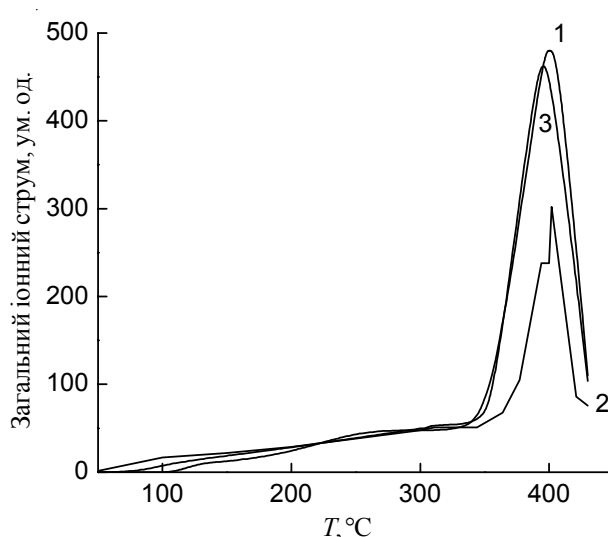


Рис. 4. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції вихідної композиції 1 (1); після УФ-опромінення (2); після дії ґрунту (3)

комплексу Cu^{+2} . Для нього ж спостерігали найбільшу втрату міцності після УФ-опромінення. Такий вміст добавки цілком оптимальний, оскільки істотного зростання втрати міцності при її збільшенні не спостерігали, натомість у деяких випадках відбувалось зменшення втрати міцності.

На рис. 4 наведені температурні залежності зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції зразка №1 вихідного і після витримання під дією УФ-опромінення і ґрунту.

Таблиця 3. Вірогідний склад іонних фрагментів характеристичного мас-спектра та їхня інтенсивність в області максимуму при піролізі зразків композицій 1–6

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> ·10 ⁴ , ум. од.																	
		Зразок 1			Зразок 2			Зразок 3			Зразок 4			Зразок 5			Зразок 6		
		вих.	УФ	грунт	вих.	УФ	грунт	вих.	УФ	грунт	вих.	УФ	грунт	вих.	УФ	грунт	вих.	УФ	грунт
43	C ₃ H ₇ , CH ₂ CHO CONH	2,47	0,77	1,74	1,30	2,57	1,66	2,03	2,22	1,96	2,04	2,25	2,27	1,9	1,62	1,69	1,56	1,70	1,70
57	C ₄ H ₉ C ₃ H ₅ O	2,41	0,77	1,81	1,21	2,53	1,65	1,97	2,21	1,96	1,95	2,18	2,56	1,85	1,56	1,62	1,39	1,50	1,59
55	C ₄ H ₇ C ₃ H ₃ O	2,06	0,61	1,59	1,11	2,21	1,41	1,68	1,86	1,67	1,78	1,85	2,26	1,65	1,42	1,58	1,36	1,41	1,43
41	C ₃ H ₅	1,92	0,56	1,45	0,99	2,0	1,32	1,59	1,73	1,49	1,70	1,78	1,85	1,56	1,33	1,51	1,36	1,35	1,43
71	HOCCNCHO	1,47	0,42	1,09	0,74	1,51	0,96	1,11	1,26	1,11	1,13	1,29	1,27	1,06	0,85	0,96	0,79	0,89	0,95
70	C ₅ H ₁₀	1,45	0,44	1,03	0,73	1,45	0,92	1,13	1,22	1,15	1,08	1,32	1,22	1,07	0,89	0,96	0,83	0,87	0,94
56	C ₄ H ₈	1,41	0,39	1,04	0,73	1,47	0,94	1,17	1,21	1,08	1,13	1,20	1,54	1,04	0,91	1,02	0,87	0,86	0,91
69	C ₅ H ₉	1,35	0,42	0,99	0,70	1,39	0,90	1,05	1,19	1,02	1,07	1,18	1,19	0,99	0,87	0,92	0,81	0,85	0,89
83	C ₆ H ₁₁	1,19	0,38	0,89	0,58	1,25	0,73	0,98	1,09	0,94	0,92	1,10	1,05	0,92	0,72	0,79	0,66	0,75	0,80
97	C ₆ H ₉ O	1,03	0,33	0,81	0,49	1,09	0,68	0,81	0,88	0,80	0,80	1,00	0,93	0,78	0,62	0,69	0,60	0,65	0,69

З рис. 4 видно, що для вихідного зразка температура початку термодеструкції дорівнює 100 °С, тоді як після дії УФ-опромінення вона знижується до 50 °С, а після дії ґрунту – до 75 °С. Інтенсивність загального іонного струму (*I*, ум. од.) в області максимуму 407 °С становить для вихідного зразка 480 ум. од., після УФ-опромінення за температури 402 °С – 302 ум. од., а після впливу ґрунту за температури 391 °С – 478 ум. од. В табл. 2 наведені результати піролізу досліджуваних композицій 1–6.

З отриманих результатів видно, що дія УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту спричиняє структурні перетворення в композиціях з функціональними добавками на основі полілактату хітозану, що фіксується за зміною основних показників при їх піролізі: температури початку розкладу, інтенсивності загального іонного струму, кількості іонних фрагментів, температури максимального розкладу.

Вірогідний склад іонних фрагментів характеристичного спектра *m/z* та інтенсивність їх виділення при піролізі поліетилену з функціональними добавками на основі комплексів полілактату хітозану наведені в табл. 3.

Значення питомої інтенсивності основних іонних фрагментів розлогіше характеризує деградабельні процеси, які відбуваються в композиціях під дією УФ-опромінення і ґрунту. Так, в композиціях 2–4, 6 питома

інтенсивність основних іонних фрагментів піролізу після дії деструкційних факторів підвищується, або знижується як в композиціях 1 і 5, що, можливо, є наслідком зниження температури початку розкладання, а також вірогідного перебігу деструкційних процесів на більш ранніх стадіях піролізу.

Слід відмітити, що крім наведених в табл. 3 основних іонних фрагментів, процес піролізу характеризується появою *m/z* 15 за *T* = 400 °С, що відповідає іонному фрагменту CH₃, подвійного *m/z* 44, що відповідає іонному фрагменту CONH₂ і CO₂, а також подвійного *m/z* 43 за температури 150 і 300 °С, що відповідає також іонному фрагменту CONH.

Висновки.

Проведено синтез функціональних металокомплексних добавок на основі полілактату хітозану та іонів Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺ і встановлено, що вони ініціюють деструкційні процеси в композиціях на основі поліетилену під дією УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту, що підтверджено результатами випробування на міцність.

Методом мас-спектрометрії досліджені піроліз зразків, вірогідний склад іонних фрагментів характеристичного мас-спектра та їхня інтенсивність. Встановлені зміни питомої інтенсивності основних іонних фрагментів залежно від функціональних добавок та дії УФ-опромінення і ґрунту.

Література

1. Власова Г., Макаревич А. Биоразлагаемые пластики в индустрии упаковки // Технологии переработки и упаковки. – 2001. - №8. – С. 20-24.
2. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. – 2000. - №5. – С. 494–503.
3. Власов С.В., Ольхов А.А. Биоразлагаемые полимерные материалы // Полимерные материалы: Изделия, оборудование, технологии. – 2007. - №8. – С. 35–36.
4. Булах В.Ю., Костінова Т.А., Пахаренко В.В., Пахаренко В.О. Поліетиленові композиції з крохмалем та іншими наповнювачами. Подвійний ефект при розкладі // Хім. пром. України. – 2012. - №5. – С. 34–40.
5. Бесланеева З.Л., Шериева М.Л., Машуков Н.И., Шустов Г.Б. Биодеструкция полиэтиленовых композитов на основе крахмала и ультрадисперсных металлических частиц // Пласт. массы. – 2010. - №11. – С. 59–61.
6. Булах В.Ю., Сидоренко А.В., Сова Н.В. та ін. Отримання біодеградабельних полімерів на основі поліетилену // Хім. пром. України. – 2013. - №6. – С. 27–30.
7. Гариева Ф.Р., Каримова А.Х. Исследование путей получения и свойств потенциальных биоразлагаемых полимеров на основе полиэтилена // Вестн. Казанского технол. ун-та. – 2013. – 16, №23. – С. 121–123.
8. Лешикин С.И., Тихонов Н.Н., Осипчик В.С., Курин Б.С. Модификация полимолочной кислоты наноразмерными структурами // Пласт. массы. – 2013. - №11. – С. 59–61.
9. Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid). // J. Polym. Environ. - 2001. – 9, №2. - P. 63-82.
10. Мишкин С.И. Материалы с улучшенными свойствами на основе полимолочной кислоты // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Москва. - 2013.
11. Suwanmanee U., Varabuntoonvit V., Chaiwutthi-nan P. Life cycle assessment of single use thermoform boxes made from polystyrene (PS), polylactic acid, (PLA), and PLA/starch: cradle to consumer gate // Int. J. Life Cycle Assess. - 2013. - Vol.18. - P. 401–417.
12. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Под ред. Ю. Лонг. Пер с англ. - Спб.: Научные основы и технологии, 2013. - 464 с.

Надійшла до редакції 23 червня 2015 р.

Влияние металлокомплексов хитозана с полимолочной кислотой на деградационные свойства полиэтилена

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

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

Исследовано влияние металлокомплексных добавок на основе хитозана, полимолочной кислоты и ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} на деструкционные свойства полиэтилена. Показано, что введение этих добавок в количестве 0,5–5,0 % улучшает исходные показатели прочности на 28,7–44,3 % и содействует деструкции после действия УФ-излучения и грунта с рН 7,0–7,5. Установлено, что введение в полиэтилен 0,5 % Хит-ПМК- Zn^{2+} и Хит-ПМК- Cu^{2+} приводит к потере прочности на 17,2 и 28,1 % после действия микроорганизмов грунта и на 21,7 и 18,7 % после действия УФ-излучения. Методом пиролизической масс-спектрометрии проведен анализ летучих продуктов деструкции полученных композитов. Установлено, что действие УФ-облучения и биологических факторов грунта содействует структурным превращениям в композициях с функциональными добавками на основе полилактата хитозана, что фиксируется изменением температуры начала разложения, интенсивности общего ионного тока, количества ионных фрагментов, температуры максимального разложения.

Ключевые слова: деструкция, полиэтилен, металлокомплексы, хитозан, полимолочная кислота.

The influence of chitosan-polylactic acid metal complexes on the degradation of polyethylene

S.M. Kobylinskiy, T.V. Dmytrieva, S.K. Krymowska, V.I. Bortnytsky, S.V. Riabov

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

The metal containing additives based on chitosan polylactate (Chit-PLA) and Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} has been obtained. The influence of functional additives on the degradation of polyethylene was investigated. It was shown that the introduction of these additives in an amount of 0.5-5% into PE leads to increase of its strength to 28,7 – 44,3 % and accelerates the destruction of the composites after UV exposure and natural factor of soil with pH 7,0–7,5. It was revealed that the presence of 0,5 % Chit-PLA- Zn^{2+} and 0,5 % Chit-PLA- Cu^{2+} in the composites resulted in the total loss of strength equals 17,2 u 28,1 % after the action of soil microorganisms, equals 21,7 u 18,7 % after UV exposure, respectively. The composition and intensity of the volatile products during degradation of the composites were characterized by pyrolysis mass spectrometry. The action of UV exposure and biological factors of soil causes the structural changes in the compositions with functional additives, that is fixed by the change of the decomposition temperature, the total intensity of the ion current, the number of ionic fragments, the temperature of maximal destruction.

Key words: degradation, polyethylene, metal complexes, chitosan, polylactic acid.