

УДК 678.74

Вплив природновідновлюваних функціональних добавок на основі рослинних олій на деградабельність поліетилену

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

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна; e-mail: s riabov@ihvs.nas.gov.ua

Досліджено вплив малих концентрацій функціональних добавок з використанням природновідновлюваних складових на основі рослинних олій, які сприяють деструкції поліетилену (ПЕ). Вивчено композиції ПЕ з малими добавками (1 % мас.) модифікованої соєвої олії (ОМСМ), та модифікованої ріпакової олії (ОМРМ). Визначено міцнісні характеристики зразків після УФ-опромінення і встановлено, що ефективність впливу модифікованих рослинних олій становила 38–55 % втрати міцності і до 96 % втрати еластичності. Проведено дослідження процесу термодеструкції зразків композиції ПЕ з функціональними добавками методом піролітичної мас-спектрометрії. Показано, що при введенні функціональних добавок ОМРМ та ОМСМ відбуваються структурні перетворення, визначені методом мас-спектрометрії за спектром іонних фрагментів, їх кількості та інтенсивності.

Ключові слова: поліетилен, деградація, УФ-опромінення, функціональні добавки, соєва олія, ріпакова олія, мас-спектрометрія.

Вступ.

Вирішенням проблеми накопичення полімерних відходів є створення матеріалів, які зберігають свої технологічні характеристики тільки впродовж періоду експлуатації виробів з них, а потім руйнуються під впливом природних факторів – біологічних, термічних, механічних, УФ-опромінення.

Здатність полімерів до деградації під дією різних чинників визначається їхніми структурними характеристиками, а саме: хімічною природою, молекулярною масою, розгалуженістю ланцюга, наявністю й природою бічних груп, наявністю замісників у полімерному ланцюзі, аморфністю структури. Внаслідок деструкції відбувається зниження молекулярної маси полімеру, виникнення низькомолекулярних фрагментів, їх асиміляція, утворення кінцевих гідро- і карбоксильних або карбонільних груп.

Змінювати структурні характеристики полімерів можна шляхом введення в композиції функціональних добавок, таких як крохмаль, полімолочна кислота, протеїн, соя [1–5].

Дослідження функціональних добавок до полімерів з метою підвищення фотодеградації базується на використанні металовмісних сполук. У роботі [3] вивчено сполуки кобальту на основі рицинолевої та лінолевої кислот у кількості 5 % мас. і встановлено, що фотодеградація за 90 днів становила 25,2 % мас. При визначенні активності іонів заліза, кобальту, марганцю у складі солей стеаринової кислоти при фотохімічному і термічному розкладі встановлено ряд $Co > Mn > Fe$ [6, 7].

Аналізуючи різнопланові дослідження зі створення деградабельних полімерів, можна констатувати, що як функціональні добавки використовують різноманітні мінеральні та органічні природновідновлювані сполуки, а також солі металів.

Раніше нами були розроблені складові комплексних прискорювачів деструкції поліолефінів на основі пектину [8] і хітозану [9].

Дослідження мінімізації функціональних добавок, а також можливості використання природновідновлюваних складових залишається невідкладним завданням.

Метою цієї роботи є вивчення впливу модифікованих ріпакової (ОМРМ) та соєвої олій (ОМСМ) як функціональних добавок, що прискорюють деструкцію поліетилену (ПЕ).

Експериментальна частина.

Плівкові зразки композицій, що містили ПЕ + 1% ОМСМ (далі ПЕ-ОМСМ) і ПЕ + 1% ОМРМ (далі ПЕ-ОМРМ) отримували шляхом пресування і випробували на міцність за ГОСТ 14236-81 після витримання під УФ-випромінюванням.

УФ-опромінення проводили в стандартній кліматермокамері за температури 38 ± 2 °C і вологості 96 ± 2 % упродовж 120 діб. Зразки зважували на аналітичних вагах для контролю втрати маси після УФ-опромінення.

Міцність при розриві обчислювали за формулою:

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0},$$

Таблиця 1. Склад композицій ПЕ з добавками модифікованих рослинних олій та їхній вплив на фізико-механічні характеристики вихідного ПЕ після УФ-опромінення

Зразок	Склад композиції, %		Вихідні характeрист.		Після УФ		Втрата	
	ПЕ	Функціональна добавка	міцність (σ_r), МПа	подовжен. (ϵ_r), %	(σ_r), МПа	(ϵ_r), %	міцності після УФ, (σ_r), %	подовжен. після УФ (ϵ_r), %
ПЕ	100	0	12,89	484,00	14,87	323,00	+ 15,4	33,3
ПЕ-ОМРМ	99	1	9,95	79,34	6,15	9,34	38,2	88,2
ПЕ-ОМСМ	99	1	12,26	92,12	5,46	3,40	55,5	96,3

де: F_r – розтягувальне навантаження в момент розриву, Н; A_0 – початковий переріз зразка, мм².

Досліджували зразки методом піролітичної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі МХ 1321. Піроліз зразків проводили в діапазоні температур 25–400 °С зі швидкістю нагрівання 6 ± 1 °С/хв. Обробку мас-спектрів здійснювали за спеціально розробленою комп'ютерною програмою, яка дає змогу реєструвати інтенсивність кожного леткого продукту деструкції за інтенсивністю площі під відповідними піками.

Результати дослідження та їх обговорення.

В табл. 1 наведено результати впливу УФ-опромінення на фізико-механічні характеристики зразків. Максимальну втрату міцності та подовження після впливу УФ-опромінення спостерігали для композицій з добавками ОМРМ і ОМСМ у кількості 1 % мас.

Як видно з даних табл. 1, опромінення по-різному впливає на властивості ПЕ та його композицій. Міцність вихідного полімеру трохи зростає під дією УФ-променів, натомість у композиціях вона істотно зменшується. Еластичність усіх зразків при опроміненні зменшується у композиціях майже втричі ефективніше. Варто зауважити, що зразки ПЕ з добавкою модифікованої соєвої олії чутливіші до дії променів, аніж ріпаккової.

Для аналізу структурних змін у композитах на основі поліетилену і модифікованих рослинних олій після впливу деградабельних факторів УФ-опромінювання

було здійснено мас-спектрометричні дослідження термостабільності з визначенням летких продуктів деструкції зразків, їх кількості та інтенсивності. Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів (загальний іонний струм (I), ум. од.) термодеструкції досліджуваних зразків, склад іонних фрагментів за різної температури, їхню індивідуальну питому інтенсивність, визначену в умовних одиницях.

Температурну залежність загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції зразка ПЕ вихідного й після впливу УФ-опромінення наведено на рисунку а, б.

З наведених на рисунку і в табл. 2 даних видно, що інтенсивність виділення летких продуктів зразка ПЕ вихідного має кілька максимумів за температури ~100, ~300, ~400 °С і характеризується початком виділення летких продуктів з m/z 43; 55; 57; 69 і 70 вже за температури 25 °С. Ці леткі продукти становлять основу характеристичного спектра цієї композиції і в області основного максимуму за температури 400 °С: m/z 43; 55; 57; 41; 70; 69; 56; 71; 83 і 29 з максимальним m/z 155 за кількості летких $n = 60$.

Після УФ-опромінювання зразка ПЕ склад летких продуктів і їх кількість за температури 25 і 100 °С зменшується, очевидно за рахунок того, що їх виділення частково відбувається ще під дією УФ-опромінення.

У табл. 2 наведено інтенсивність летких продуктів деструкції в області температурного максимуму 400 °С

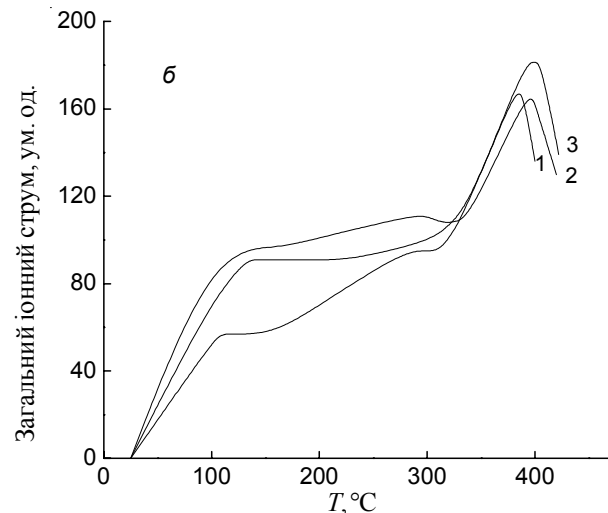
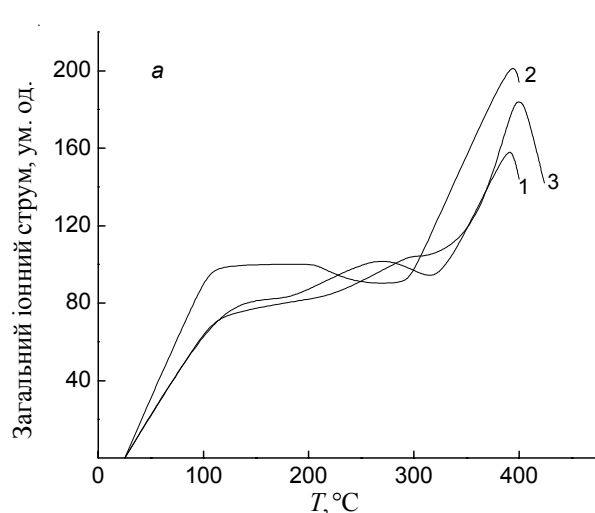


Рисунок. Залежність загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції від температури зразків: ПЕ (1); ПЕ-ОМРМ (2) і ПЕ-ОМСМ (3) вихідного (а) та після впливу УФ-опромінення (б)

Таблиця 2. Склад характеристичного мас-спектра летких продуктів деструкції в області максимуму ~400 °С зразка ПЕ вихідного та після УФ-опромінування

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> · 10 ⁻⁴ ум. од.	
		ПЕ вихідний	після впливу УФ
43	C ₃ H ₇	2,14	2,66
55	C ₄ H ₇	1,79	2,17
57	C ₄ H ₉	1,68	2,11
41	C ₃ H ₅	1,56	1,96
70	C ₅ H ₁₀	1,04	1,15
69	C ₅ H ₉	0,98	1,21
56	C ₄ H ₈	0,94	1,16
71	C ₅ H ₁₁	0,86	1,22
83	C ₆ H ₁₁	0,78	1,13
29	C ₂ H ₅	0,76	0,79
85	C ₆ H ₁₃	0,67	0,69
Кількість фрагментів, <i>n</i>		60	64
Максимальне <i>m/z</i>		155	183

для ПЕ вихідного і після УФ-опромінення.

З наведених даних видно, що опромінення впливає на структуру ПЕ та ініціює деструктивні процеси, збільшуючи інтенсивність виділення летких, їх кількість і максимальне значення *m/z*.

На рисунку *a, б* наведено залежність загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції вихідних зразків та після УФ-опромінення.

В табл. 3 і 4 наведено склад характеристичних спектрів летких продуктів деструкції в області максимуму 400 °С зразків вихідних та після УФ-опромінення композицій з функціональними добавками.

Аналізуючи наведену в табл. 3 і 4 інтенсивність виділення летких продуктів деструкції зразків ПЕ з добавками ОМРМ і ОМСМ, можна констатувати, що введення зазначених функціональних добавок спричиняє структурні перетворення в композиціях ПЕ, які ініціюють деструктивні процеси під дією УФ-опромінення, відповідно, змінюючи фізико-механічні показники, інтенсивність виділення іонних фрагментів, їх кількість і максимальне значення *m/z*.

Отже, встановлено, що деградабельність ПЕ можна забезпечити введенням малої кількості (1 % мас.) функціональних добавок на основі модифікованої ріпакової чи соєвої олії.

Висновки.

Досліджено ініціювання деструктивних процесів у композиціях на основі поліетилену під дією УФ-опромінення за наявності малих добавок модифікованої ріпакової (ОМРМ) чи соєвої олії (ОМСМ), що підтверджено вимірюванням фізико-механічних характеристик.

Таблиця 3. Склад характеристичного мас-спектра летких продуктів деструкції в області максимуму ~400 °С композиції ПЕ-ОМРМ вихідної та після УФ-опромінення

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	Композиція ПЕ-ОМРМ, <i>I</i> · 10 ⁻⁴ , ум. од.	
		вихідний	після впливу УФ
57	C ₄ H ₉ ; C ₃ H ₅ O	3,69	2,07
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO	3,48	2,18
55	C ₄ H ₇ ; C ₃ H ₃ O	3,03	2,08
41	C ₃ H ₅	2,58	1,84
71	C ₅ H ₁₁ ; НОССННО	2,04	1,30
69	C ₅ H ₉	1,94	1,49
83	C ₆ H ₁₁	1,90	1,42
56	C ₄ H ₈	1,81	1,28
70	C ₅ H ₁₀	1,64	1,43
97	C ₆ H ₉ O	1,48	1,14
85	C ₆ H ₁₃ ; C ₅ H ₉ O	1,44	0,83
Кількість фрагментів, <i>n</i>		80	79
Максимальне <i>m/z</i>		225	182

Таблиця 4. Склад характеристичного мас-спектра летких продуктів деструкції в області максимуму ~400 °С композиції ПЕ-ОМСМ вихідної та після УФ-опромінування

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	Композиція ПЕ-ОМСМ, <i>I</i> · 10 ⁻⁴ ум. од.	
		вихідний	після впливу УФ
57	C ₄ H ₉ ; C ₃ H ₅ O	2,97	2,97
43	C ₃ H ₇ ; CH ₂ CHO	2,82	3,23
55	C ₄ H ₇ ; C ₃ H ₃ O	2,25	2,57
41	C ₃ H ₅	2,05	2,24
70	C ₅ H ₁₀	1,76	1,41
71	C ₅ H ₁₁ ; НОССННО	1,74	1,82
69	C ₅ H ₉	1,58	1,63
83	C ₆ H ₁₁	1,40	1,37
56	C ₄ H ₈	1,38	1,56
97	C ₆ H ₉ O	1,34	1,42
85	C ₆ H ₁₃ ; C ₅ H ₉ O	1,12	1,09
Кількість фрагментів, <i>n</i>		67	72
Максимальне <i>m/z</i>		210	182

Встановлено, що за рахунок функціональних добавок ОМРМ чи ОМСМ, введених у композиції ПЕ, та впливу УФ-опромінення відбуваються структурні перетворення, що фіксуються методом мас-спектрометрії за інтенсивністю іонних фрагментів в області максимуму загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції, їх кількості та максимального значення *m/z*.

Література

1. Hoffman T., Reznickova I., Kozakova T. Ruzicka J., Alexy P., Bakos D., Precnerova L., Assessing biodegradability of plastics based on poly (vinyl alcohol) and protein wastes. *Polym. Degrad. and Stab.*, 2003, **79**, no.3: 511–519.
2. Tianyi K., Kiuzhi S. Starch, Poly(lactic acid), and Poly(vinyl alcohol) Blends. *J. Polym. and Environ*, 2003, **11**, no.3: 7–14.
3. Mohsin M., Hossin A., Haik Y. Thermomechanical properties of poly (vinyl alcohol) plasticized with varying ratios of sorbitol. *Mater. Sci. and Eng. A*, 2011, **528**, no.3: 925–930.
4. Santhoskumar A.U., Devarajan S., Palanivelu K., Romauld S.I. A New additive formulation to improve biodegradation of Low density polyethylene. *Intern. J. of Chem. Tech. Research*, 2014, **6**, no.9: 4194–4200.
5. Abrusci C., Pablos J., Marin I., Espi E., Corrales T., Catalina F. Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal – and photo-degraded low density polyethylene mulching films. *International Biodeterioration Biodegradation*, 2013, no.83: 25–32.
6. Cinelli P., Chiellini E., Lanton J.W., Jmam S.H. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly (vinyl alcohol). *Polym. Degrad. and Stab.*, 2006, **91**: 1147–1155.
7. Chevillard A., Angellier H., Cuq B., Guillard V., Cesar G., Gontard R., Gastaldi E. How the biodegradability of wheat gluten based agromaterial can be modulated by adding nanoclays. *Polym. Degrad. and Stab.*, 2011, **96**, no.12: 2088–2097.
8. Dmitrieva T.V., Kobylinskyi S.M., Boiko V.V., Riabov S.V., Krymovska S.K., Vplyv metalokompleksiv na osnovi pektynu na degradabelnist polietylenu [The influence of pectin based metal-complexes on degradation of polyethylene]. *Polimernyi Zhurnal [Polymer J.]*, 2015, **37**, no.3: 263–268. (In Ukrainian)
9. Kobylinskyi S.M., Dmitrieva T.V., Riabov S.V., Bortnytskyi V.I., Krymovska S.K., Kercha Yu.Yu. Vplyv metalokompleksiv khitozanu na degradabelni vlastyosti polietylenu [An influence chitosan’s metal-complex on degradation properties of polyethylene] *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal [Ukr. Chem. J.]*, 2014, **77**, no.11: 52–55. (In Ukrainian).

Надійшла до редакції 10 травня 2017 р.

Влияние природновозобновляемых функциональных добавок на основе растительных масел на деструкцию полиэтилена

Т.В. Дмитриева, В.И. Бортницкий, С.В. Рябов, С.Н. Кобылинский, С.К. Крымская

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

Исследовано влияние малых концентраций функциональных добавок с использованием природновозобновляемых составляющих на основе растительных масел, которые способствуют деструкции полиэтилена (ПЭ). Изучены композиции ПЭ с малыми добавками (1 % масс) модифицированного соевого (ОМСМ) и рапсового масла (ОМРМ). Определены прочностные характеристики образцов после УФ-облучения и установлено эффективность влияния модифицированных масел, которая составляет 38–55 % потери прочности и до 96 % потери эластичности. Проведено исследование процесса термодеструкции образцов композиций ПЭ с функциональными добавками методом пиролитической масс-спектрометрии. Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что за счет вводимых функциональных добавок ОМРМ и ОМСМ происходят структурные преобразования, которые фиксируются методом масс-спектрометрии по спектру ионных фрагментов, их количеству и интенсивности.

Ключевые слова: полиэтилен, деградация, УФ-облучение, функциональные добавки, соевое масло, рапсовое масло, масс-спектрометрия.

The influence of renewable functional additives based on vegetable oil on the destruction of polyethylene

T.V. Dmitrieva, V.I. Bortnytskyi, S.V. Riabov, S.M. Kobylinskyi, S.K. Krymovska

Institute of Macromoleculat Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02160, Ukraine

The effect of the low quantity of renewable functional additives on polyethylene degradation has been studied. Modified soybean and rapeseed oil as additives were used and added in an amount of 1% of the weight to the polyethylene compositions. The strength characteristics of the compositions after UV irradiation and the effectiveness of modified vegetable oils were established. It's shown that the loss of strength of the composites after UV-irradiation was equal to 38 and 55 % and loss of elongation – 88 and 96% for rapeseed and soybean oil, respectively. The thermal destruction of polyethylene compositions with functional additives by pyrolytic mass spectrometry was studied. An analysis of the results shows that structural transformations take place due to the added renewable additives, which are fixed by mass spectrometry. It is revealed the number and intensity of ion fragments are higher for the composites containing additives than for the initial PE.

Keywords: polyethylene, degradation, UV-irradiation, renewable functional additives, soybean oil, rapeseed oil, mass spectrometry.