

ОКСО-БИОРАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИМЕРНОЙ УПАКОВКИ.

Рассмотрены вопросы развития рынка биоразлагаемых материалов в Украине. Изучено влияние оксо-добавки на деструкцию полимерной пленки.

OXO-BIODISINTEGRATION OF PLASTIC PACKAGING.

The issues of market biodegradable materials in Ukraine. The effect of oxo-degradation additive on the polymer film.

УДК 621.798:547.458:678

В. О. Коротка, Р. С. Зацерковна

Українська академія друкарства

**СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ОКСО-БІОДЕГРАДУЮЧИХ ПЛІВКОВИХ МАТЕРІАЛІВ
ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ПАКОВАНЬ**

Використовуючи методи інфрачервоного та ультрафіолетового аналізу, досліджено здатність до розкладання оксо-біодеградуючих плівок

Ключові слова: *оксо-біодеградуючі плівки, інфрачервоний та ультрафіолетовий спектральний аналіз, розкладання біодеградуючих полімерних матеріалів*

Відомо, що полімерне пакування сьогодні займає лідируючі позиції у світовій пакувальній індустрії [3]. Проте поряд з перевагами та порівняно недорогим виробництвом полімерні пакувальні матеріали несуть загрозу для екології нашої планети. У світлі загострення екологічних проблем було створено «безпечні» полімерні матеріали, здатні розкладатися в природних умовах до утворення нешкідливих для навколишнього середовища речовин. Такі матеріали прийнято називати біодеградуючими полімерами.

Ринок біополімерів активно розширюється завдяки підвищенню інтересу до вирішення екологічної проблеми, а також бажанню зменшити залежність полімерної галузі від викопної сировини, ціни на яку постійно зростають [1, 5].

Серед широкого різноманіття біодеградуючих полімерів для виготовлення пакувань виокремлюють так звані оксо-біодеградуючі полімерні матеріали, що розкладаються під дією хоча б одного з наступних природних чинників: кисню, тепла, УФ-опромінення чи підвищеної вологості.

Мета роботи полягає в дослідженні здатності до розкладання оксо-біодеградуючих полімерних матеріалів методом інфрачервоного (ІЧ) та ультрафіолетового (УФ) спектрального аналізу.

Для експериментальних досліджень використовувалися певні типи плівок:

- плівка № 1 — на основі поліетилену низького тиску (HDPE); товщина плівки 25 мкм;

- плівка № 2 — на основі поліетилену низького тиску (HDPE) та оксо-біодеградуючої добавки OX-5854-PE фірми Tosaf; товщина плівки 25 мкм;
- плівка № 3 — на основі поліетилену низького тиску (HDPE) та оксо-біодеградуючої добавки EP OBD-1 (Eco-Protect); товщина плівки 33 мкм.

Одним із шляхів скорочення тривалості досліджень процесу розкладання біополімерів є інтенсифікація впливу відповідних чинників, тобто імітування певних кліматичних умов. Для цього взірці плівок № 2 і № 3 піддавали нагріванню в сушильній шафі ШС-80 при температурі 50° С упродовж 8 год. та охолодженню до температури -18° С у морозильній камері протягом 72 год.

Метод УФ- та ІЧ-спектроскопії проведено за стандартною методикою [6].

ІЧ-спектральний аналіз здійснено при використанні спектрофотометра Sperecord M80, що працює в інфрачервоному спектральному діапазоні від 4000 до 200 см⁻¹, точність хвильового числа 0,8 см⁻¹. УФ-спектральний аналіз здійснено при використанні спектрофотометра Sperecord M400, що працює в діапазоні 185–900 нм, точність хвильового числа ±0,3 нм.

Аналіз інфрачервоної спектроскопії проведено з метою фіксування структурних змін, які відбулися у плівках з оксо-біодеградуючими добавками після нагрівання чи охолодження. Внаслідок впливу температурного чинника відбувається окислення полімеру, і як результат — руйнування зв'язків довгих полімерних ланцюгів. ІЧ-спектроскопія дозволяє встановити інтенсивності карбонільних піків, що свідчить про зміни в хімічній структурі плівок.

При аналізі окисленої (нагрітої) плівки б (рис. 1), яка містить оксо-біодеградуючу добавку, зафіксована смуга деформаційних коливань ν (ОН) при 3550 см⁻¹, що віднесена до коливань гідропероксидної групи. Смуга при 1210 см⁻¹ віднесена до деформаційних коливань ν (СО) гідропероксидної групи. Інтенсивність коливання груп ООН незначна [2].

Карбоніловмісні сполуки поглинають в області 1700–1750 см⁻¹. Однозначна інтерпретація смуг на основі їх положення в спектрах речовин деяких класів (альдегідів, кетонів, кислот, складних ефірів) ненадійна через можливий вплив найближчого хімічного оточення на поглинання СО-груп. Отожна смузі коливання ν (СО) при 1160 см⁻¹ визначали сполуки складноефірних груп в окисленому поліетилені, однак таке поглинання віднесено як до ефірних, так і до ацетальних і простих ефірних зв'язків.

Смуга при 1688 см⁻¹, що періодично з'являється в спектрі окисленого поліетилену, пов'язана з утворенням у ланцюзі α - β -ненасичених кетонів [2].

У спектрі вихідного й окисленого поліетилену (див. рис. 1) спостерігається інтенсивне поглинання з максимумом в інтервалі 1500–1400 см⁻¹, що накладається на смуги деформаційних коливань груп -CH₂- поліетилену, та вузька смуга при 880 см⁻¹, зумовлена коливаннями іону (CO₃)²⁻ карбонату кальцію. Наявність вузької ізольованої смуги 880 см⁻¹ може бути основою для кількісного визначення крейди в поліетилені [6].

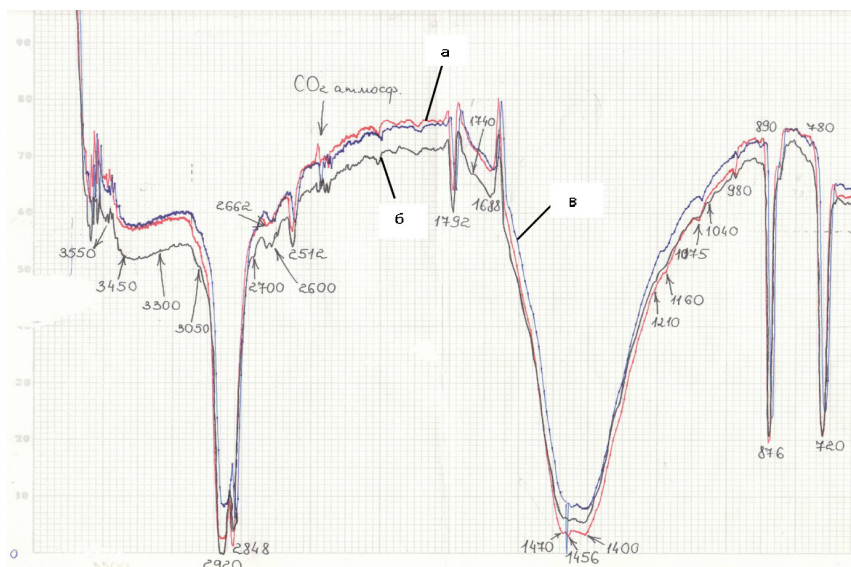


Рис. 1. ІЧ-спектри зрізів плівки № 2:

а — вихідний зріз плівки, б — зріз плівки, яку піддавали нагріванню, в — зріз плівки, що піддавали охолодженню

Смуга $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ дуже широка внаслідок накладання поглинання багатьох смуг, а саме: деформаційних коливань CH_2 -груп $-\text{CH}_2\text{-CO}$ ($1360\text{--}1405\text{ cm}^{-1}$), складових поглинання кислот $1440\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$, C-O естерів $1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$. [4, 7].

У спектрі вихідного поліетилену спостерігаємо:

- смуга при $2920\text{--}2848\text{ cm}^{-1}$ — валентні коливання CH у групі CH_2 ;
- смуга при 1792 cm^{-1} — як залишкова група речовини у вихідному поліетилені;
- смуга при $1480\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ — деформаційні коливання CH у групі CH_2 ;
- смуга при 720 cm^{-1} — маятникові коливання CH_2 груп;
- смуга при $1470\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ та 876 cm^{-1} — зумовлена коливаннями іону $(\text{CO}_3)^{2-}$ карбонату кальцію.

Аналіз ультрафіолетової (УФ) спектроскопії підтверджує результати ІЧ-спектрального дослідження.

До карбонільних сполук належать альдегіди, кетони, карбонові кислоти, їх естери, ангідриди і т.д. Усі ці сполуки містять гетероатоми, зв'язані кратним зв'язком. У таких групах можливі три типи електронних переходів: $\pi\rightarrow\pi^*$, $n\rightarrow\pi^*$ і $n\rightarrow\sigma^*$. У спектрах карбонільних сполук найхарактернішим є поглинання, що відповідає переходу $n\rightarrow\pi^*$.

Як показано на рис. 2, при нагріванні плівки інтенсивність смуг поглинання (абсорбція) кисневмісних груп ($290\text{--}362\text{ nm}$) збільшується (зріз плівки б), що свідчить про зростання їх кількості [4].

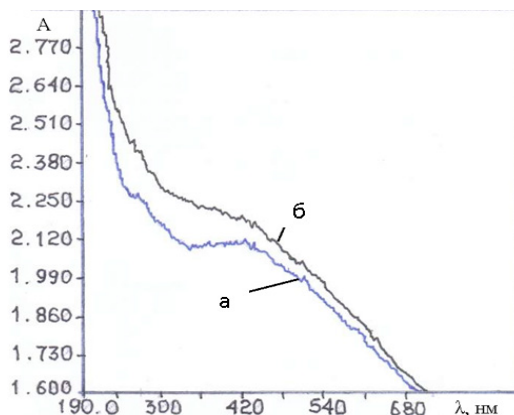


Рис. 2 УФ-спектри зрізів плівки № 2:
а — вихідний зріз плівки,
б — зріз плівки, що піддавали нагріванню

Отож, як показали результати ІЧ- та УФ-спектрального аналізу, внаслідок окислення поліетиленової плівки, що містить оксо-біодеградуючу добавку, збільшилася кількість кисневмісних сполук у її складі, інтенсивність поглинання кислотних, альдегідних груп. Утворення карбонільних груп вказує, що у хімічній структурі плівок відбулися зміни, які підтверджують руйнування зразків.

1. Балов А. Мировой рынок биополимеров / А. Балов, О. Ашпина // The Chemical Journal. — 2012. — № 3. — С. 48–53. 2. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. — М.: Химия, 1976. — 472 с. 3. Закрученко Н. Барьерные пленки — тенденции развития [Электронный ресурс] / Н. Закрученко // Полимер. — 2011. — № 1. — Режим доступа: <http://exida.prom.ua> 4. Казицина Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куллетская. — М.: Высшая школа, 1971. — 252 с. (УФ-68). 5. Павелжак Р. Упаковка из кукурузы — фантастика или реальность / Р. Павелжак // Пакет. — 2006. — № 5. — С. 40–45. 6. Тарутина Л. И. Спектральный анализ полимеров / Л. И. Тарутина, Ф. О. Позднякова. — Ленинград: Химия, 1986. — 248 с. 7. Чулановский В. М. Инфракрасные спектры поглощения полимеров и вспомогательных веществ / В. М. Чулановский; под ред. Д. М. Чулановского. — М.: Химия, 1969. — 356 с.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСО-БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ УПАКОВОК

Используя методы инфракрасного и ультрафиолетового анализа, исследована способность к разложению оксо-биоразлагаемых пленок.

SPECTROSCOPIC STUDIES OF OXO-BIODEGRADABLE PLASTIC MATERIALS FOR MAKING PACKAGING

Oxo-biodegradable films degradability with the use of infrared and ultraviolet analysis was the topic of the research.