

УДК 678.01:66.096.4:547.488.8

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

## ВПЛИВ МЕТАЛОКОМПЛЕКСІВ ХІТОЗАНУ НА ДЕГРАДАБЕЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІЕТИЛЕНУ

Досліджено вплив металокомплексів на основі хітозану та іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$  на деградабельні властивості поліетилену. Встановлено, що при введенні в поліетилен малих добавок комплексів хітозан— $\text{CuSO}_4$  і хітозан— $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  міцність зразків після дії УФ-опромінення та природних чинників ґрунту зменшується наполовину. Методом піролітичної мас-спектрометрії проведено аналіз летких продуктів деструкції одержаних композитів та зміни інтенсивності деструкції.

*ВСТУП.* Проблеми, пов'язані з накопиченням відходів полімерів у навколишньому середовищі, стимулюють дослідження вчених щодо створення деградабельних полімерів [1]. Подвійним завданням при одержанні таких полімерів є збереження або покращення вихідних міцнісних характеристик і здатність до швидкої деструкції у довкіллі після використання.

Вирішенню цієї проблеми присвячено багато робіт із вивчення впливу різних типів прискорювачів на фото- і біодеградабельність полімерних композицій. Як прискорювачі процесів деструкції застосовують желатин [2], крохмаль [3], іони металів [4], пивну дробину, соєве борошно, целюлозу [5, 6], пластифікувальні добавки — гліцерин, гліколь, поліетиленовий віск, стеаринову кислоту, рослинні олії [5, 7, 8], пектин і хітозан [9]. Таким чином, одержання деградабельних багатотоннажних полімерів передбачає не лише пошук і дослідження нових функціональних добавок — прискорювачів деструкції, а й мінімізацію їх кількості для досягнення максимального ефекту деструкції полімерних матеріалів та економічної доцільності використання.

З огляду на це завдання нами синтезовано комплексні сполуки на основі хітозану та іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  і вивчено їх вплив на деструкцію поліетилену у навколишньому середовищі. Відомо, що в природних умовах матеріал піддається одночасному впливу багатьох факторів — сонячних променів, температури, вологості, рН середовища, життєдіяльності мікро- і макроорганізмів і т.д. Цей комплексний вплив можна назвати “природним впливом”, а реакцію матеріалу на нього — “природною деструкцією”. Щоб змодельовати дію довкілля на композити, зразки

піддавали подвійній модифікації — опромінювали УФ-світлом або витримували в ґрунті. Такий підхід дає змогу порівняти ефективність різних складових природного впливу.

Хітозан — полісахарид, що складається з ланок  $\beta(1\rightarrow4)$ -D-глюкозаміну, одержують шляхом лужного деацетилювання хітину. Завдяки наявності аміногруп хітозан утворює стійкі комплекси з іонами металів. Введення таких біополімерів, як крохмаль, целюлоза, хітозан, у композити на основі поліетилену (ПЕ) дає змогу прискорювати процес біодеградації в навколишньому середовищі. Композити ПЕ з хітозаном, біосумісним і нетоксичним полімером, окрім здатності до біодеградації, мають також антибактеріальні та покращені порівняно з вихідним ПЕ фізико-механічні властивості [10–13].

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Комплекси металів із хітозаном синтезували шляхом адсорбції з водних розчинів солей металів  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  із концентрацією 0.1 моль/л. Будову комплексів описано в роботі [14].

Одержані комплекси в порошкоподібному стані додавали до поліетилену в кількості 0.5, 1, 3, 5, 10 % мас. Плівкові зразки отримували шляхом пресування, а потім випробовували на міцність за ГОСТ 14236-81. УФ-опромінення проводили в стандартній кліматермокамері за температури  $38 \pm 2$  °C і вологості  $96 \pm 2$  %. Дію природних чинників ґрунту моделювали цілодобово витримкою в універсальному ґрунті з рН 7.0–7.5 з термостатуванням при  $38 \pm 1$  °C.

*ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* На рис. 1 приведено дані щодо міцнісних характеристик композитів до та після деградації, в залежності від концентрації металовмісної добавки. Як видно з

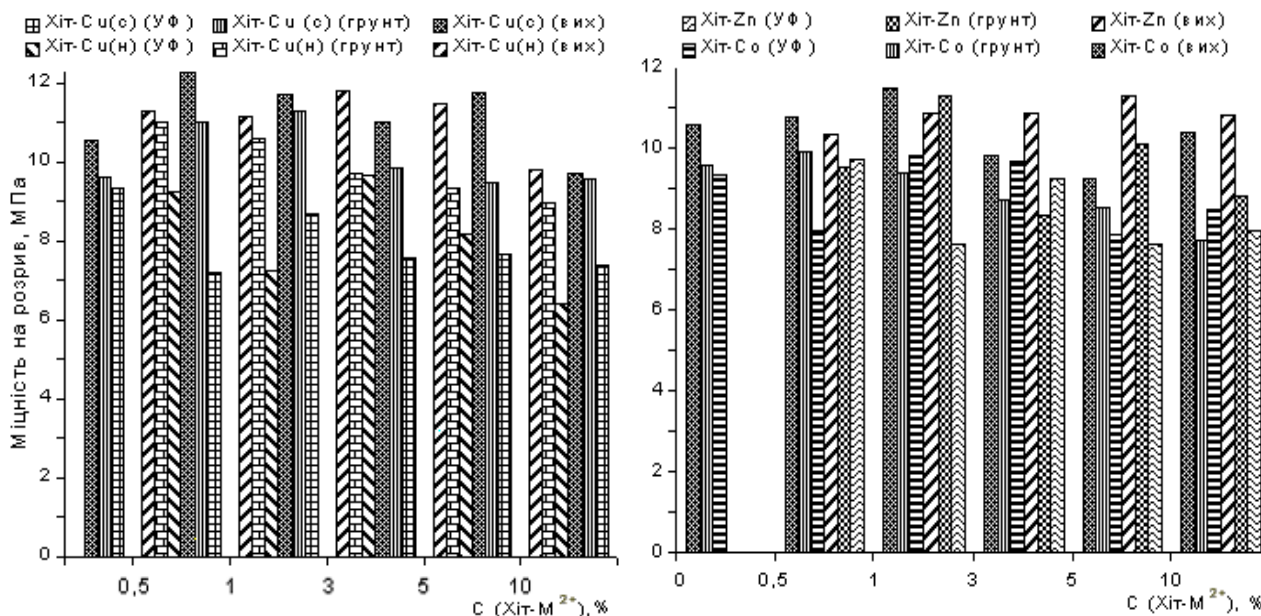


Рис. 1. Залежність міцності на розрив композитів на основі ПЕ від вмісту комплексу хітозан—метал.

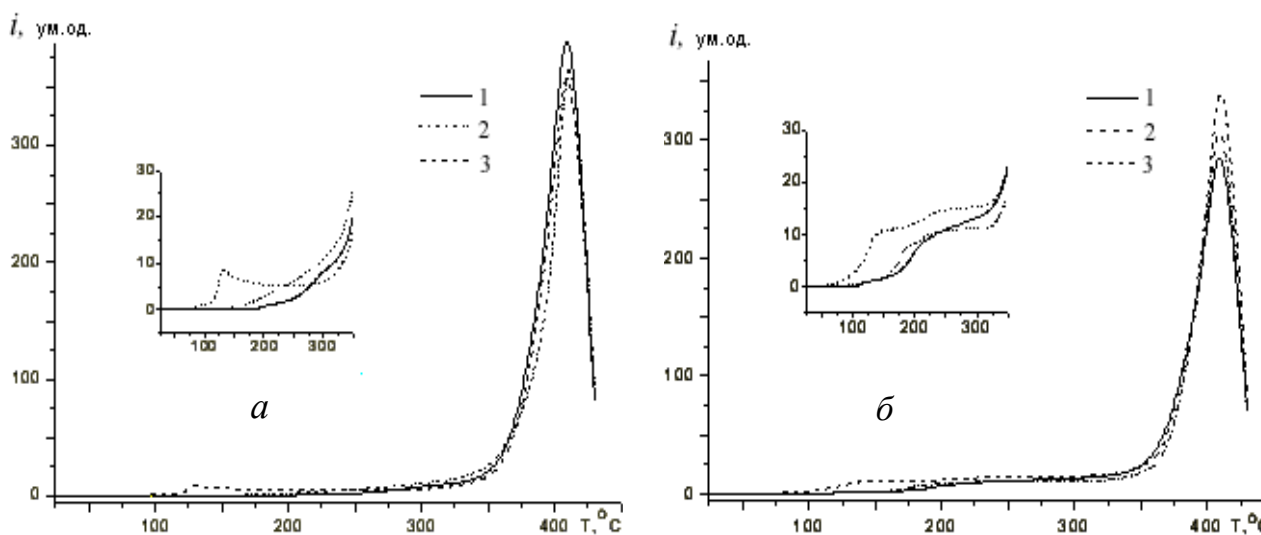


Рис. 2. Температурна залежність загального іонного струму ( $i$ , ум.од.) виділення летких продуктів термодеструкції композитів на основі ПЕ з металокомплексом хітозан— $\text{CuSO}_4$  0.5 (а) та 5 % (б): вихідних (1), підданих дії УФ-опромінення (2) і природних чинників ґрунту (3).

рисунку, введення металокомплексів хітозану в поліетилен покращує вихідні характеристики міцності на 2—16 %.

Після УФ-опромінення і впливу природних чинників ґрунту протягом 120 діб сумарна втрата міцності становила: для комплексів хітозан— $\text{CuSO}_4$  та  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  — від 30 до 54 %, залежно від концентрації прискорювача деградації; для ком-

плексів хітозан— $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  — від 32 до 44 %; хітозан— $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  — від 30 до 45 %.

Для аналізу структурних змін у композитах на основі поліетилену і металокомплексів хітозану після впливу УФ-опромінення і дії природних чинників ґрунту були проведені дослідження термостабільності зразків та аналіз летких продуктів деструкції методом мас-спектрометрії.

На рис. 2 наведено температурну залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразка поліетилену з прискорювачем деградації на основі комплексу хітозан—CuSO<sub>4</sub> у кількості 0.5 (а) та 5 % (б) до і після УФ-опромінення та дії природних чинників ґрунту.

**Інтенсивність виділення ( $I_{\text{вид}}$ ) летких продуктів деструкції для зразків ПЕ та її зміна ( $\Delta I$ ) після УФ-опромінення і впливу природних чинників ґрунту**

m/z	$I_{\text{вид}}$ , ум.од.			$\Delta I$ , %	
	Вихідний зразок	УФ	Ґрунт	УФ	ґрунт
ПЕ + 5 % хітозан—CuSO <sub>4</sub>					
57	1.73	2.42	2.37	40	37
43	1.71	2.46	2.27	44	33
55	1.40	1.98	1.88	41	34
41	1.27	1.79	1.67	41	32
71	1.03	1.46	1.40	42	36
ПЕ + 5 % хітозан—Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
57	2.39	1.51	1.76	-37	-26
43	2.31	1.48	1.83	-36	-21
55	1.91	1.17	1.51	-39	-21
41	1.72	1.03	1.33	-40	-23
71	1.43	0.85	1.04	-41	-27
ПЕ + 5 % хітозан—Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
57	1.86	2.52	2.79	35	50
43	1.88	2.57	2.87	37	53
55	1.54	2.12	2.27	37	47
41	1.41	1.77	2.13	26	51
71	1.13	1.51	1.62	34	43

Температура початку термодеструкції CuSO<sub>4</sub>-вмісного композиту після УФ-опромінення була такою ж, як і для вихідного зразка — 150 °С, тоді як після дії природних чинників ґрунту вона знижувалася на 50–60 °С, для обох досліджених концентрацій добавки. Інтенсивність ( $I$ ) виділення летких продуктів при 410 °С для зразка ПЕ з 5 % добавки найвища після дії природних чинників ґрунту — 340 ум.од. (для вихідного зразка вона становить 282 ум.од.). Аналіз рис. 2, б свідчить, що добавка 5 % комплексу хітозан—CuSO<sub>4</sub> спричиняє структурні зміни в ПЕ, що зумовлює зниження його міцності і підвищення інтенсивнос-

ті виділення летких продуктів термодеструкції (таблиця). Аналогічний вплив чинить і комплекс хітозан—Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Натомість при введенні 0.5 % хітозан—CuSO<sub>4</sub> або 5 % комплексу хітозан—Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> інтенсивність виділення летких продуктів термодеструкції зменшується (таблиця).

Характеристичний спектр композиту ПЕ—металокомплекс хітозану відповідає значенням  $m/z$  57, 43, 55, 41, 71 і не залежить від деструктивного впливу.

Таким чином, встановлено, що добавка металоконкомплексів хітозану в концентрації 5 % посилює деградабельність поліетилену під дією як УФ-опромінення, так і природних чинників ґрунту.

**РЕЗЮМЕ.** Исследовано влияние металлокомплексов на основе хитозана и ионов Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> на деградабельные свойства полиэтилена. Установлено, что при введении в полиэтилен малых добавок комплексов хитозан—CuSO<sub>4</sub> и хитозан—Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> прочность образцов после действия УФ-излучения и природных факторов ґрунта уменьшается наполовину. Методом пиролитической масс-спектрометрии проведен анализ летучих продуктов деструкции полученных композитов и изменения интенсивности деструкции.

**SUMMARY.** The influence of metal containing additives based on chitosan and metals ions such as Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on degradation of polyethylene has been investigated. It was shown that introducing of these additives in an amount of 0.5–10 % into PE leads to increase of its strength and accelerates the destruction of the composites after UV exposure and natural factors of soil with pH 7–7.5. It was revealed that the presence of 0.5 % Chitosan—CuSO<sub>4</sub> and 1 % Chitosan—Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in the composites resulted in the total loss of strength equals 52 and 40 %, respectively. The composition and intensity of the volatile products during degradation of the composites were characterized by pyrolysis mass spectrometry.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Васнев В.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1997. -39, № 12. -С. 2073—2086.
2. Kaur J., Bhalla T., Deepika N., Gautam N. // J. Apple Polym. Sci. -2008. -107, № 6. -Р. 3878—3884.
3. Булах В.Ю., Костінова Т.А., Пахаренко В.В., Пахаренко В.О. // Хім. промисловість України. -2012. -№ 5. -С. 34—40.
4. Рибкіна С.П., Шостак Т.С., Пахаренко В.О. та ін. // Там же. -2009. -№ 6. -С. 42—45.
5. Хватов А.В., Луканина Ю.К., Колесникова Н.Н., Попов А.А. // Тез. докл. 19 Менделеев. съезда по

- 
- общей и прикл. химии. -Волгоград. -2011. -С. 206.
6. *Sam S.T., Ismail H., Ahmad Z.S.* // Polymer-Plastics Technology and Engineering. -2011. -**50**, № 8. -С. 851—861.
  7. *Li H., Li X., Wu Y.* // Plast. Sci. and Technol. -2011. -**39**, № 8. -С. 70—73.
  8. *Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И.* // Успехи химии. -2000. -**69**, № 5. -С. 494—503.
  9. *Пат. № 2458077 RU МПК C08 J 5/18.* -Опубл. 10.08.2012.
  10. *Prasanna K., Sailaja R.R.N.* // J. Appl. Polym. Sci. -2012. -**124**, № 4. -Р. 3264—3275.
  11. *Zhang H.Z., He Z.C., Liu G.H., Qiao Y.Z.* // Ibid. -2009. -**113**, № 3. -Р. 2018—2021.
  12. *Vasile C., Darie R.N., Cheaburu-Yilmaz C.N., Pricope G.-M.* // Composites. Pt B.: Engineering. -2013. -**55**, № 12. -Р. 314—323.
  13. *Husseinsyah S., Azmin A.N., Ismail H.* // Polymer-Plastics Technology and Engineering. -2013. -**52**, № 2. -Р. 168—174.
  14. *Кобилінський С.М., Рябов С.В., Штомпель В.І., Керча Ю.Ю.* // Полімер. журн. -2006. -**28**, № 4. -С. 284—291.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшла 21.05.2014