УДК 678:543.4/.57

ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИМ ПРООКСИДАНТОМ

¹Корчагин В.И., ¹Суркова А.М., ¹Протасов А.В., ²Гапеев А.А., ¹Губин А.С., ¹Ерофеева Н.В.

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», Воронеж; ²ФГБОУ ВО «Воронежский институт − филиал Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России», Воронеж, e-mail: SurkovaVGUIT@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования термоокислительной деструкции полиэтилена, модифицированного железосодержащими прооксидантами, синтезированными с использованием смеси жирных кислот, выделенных из отхода со стадии рафинации растительных масел. Определены основные индексы окислительной деструкции — кетонных, эфирных и винильных групп оксобиоразлагаемого полиэтилена в ходе термоокислительной деструкции. Выявлено, что смеси карбоксилатов железа, содержащие непредельные соединения $30 \div 35$ % мас., способствуют повышению индекса деструкции на $1,2 \div 1,3$ раза при термоокислении оксобиоразлагаемого полиэтилена. Показано, что увеличение содержания смеси карбоксилатов железа с 1,0 до 1,8% мас. способствует повышению индексов деструкции почти в 3 раза без снижения негативного воздействия на окружающую среду. Сравнительный анализ составов зарубежной и предлагаемой добавки прооксидантов указывает на различный подход при термоокислительной деструкции оксобиоразлагаемого полиэтилена, модифицированного железосодержащим прооксидантом, при этом для снижения времени индукции целесообразно использовать органические соли металлов переменной валентности, в частности марганца.

Ключевые слова: термоокислительная деструкция, карбоксилаты, металлы переменной валентности, биоразлагаемый полиэтилен, прооксидант, деградация, термический анализ

THERMOXIDATING DESTRUCTION OF POLYETHYLENE UNDER THE INFLUENCE OF THE IRON-CONTAINING PROOXIDANT

¹Korchagin V.I., ¹Surkova A.M., ¹Protasov A.V., ²Gapeev A.A., ¹Gubin A.S., ¹Erofeeva N.V.

¹Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Voronezh State University of Engineering Technologies», Voronezh; ²Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «Voronezh Institute – branch of the Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Measures of Russia», Voronezh, e-mail: SurkovaVGUIT@yandex.ru

The article presents the results of the study of the thermooxidative degradation of polyethylene modified with iron-containing prooxidants synthesized using a mixture of fatty acids isolated from waste from the refining stage of vegetable oils. The main indices of oxidative destruction – ketone, ethereal and vinyl groups of oxobio-degradable polyethylene were determined during thermal-oxidative destruction. It was found that mixtures of iron carboxylates containing unsaturated compounds of 30–35% contribute to an increase in the degradation index by 1,2÷1,3 times during the thermal oxidation of oxobio-degradable polyethylene. It is shown that an increase in the content of a mixture of iron carboxylates from 1,0 to 1,8% by weight contributes to an increase in indices of destruction almost 3 times without reducing the negative impact on the environment. A comparative analysis of the compositions of the foreign and proposed additions of prooxidants indicates a different approach in the thermooxidative degradation of oxobio-degradable polyethylene modified with an iron-containing pro-oxidant, while reducing the induction time makes it advisable to use organic salts of metals of variable valency, in particular manganese.

Keywords: thermooxidative destruction, carboxylates, variable valence metals, biodegradable polyethylene, prooxidant, degradation, thermal analysis

Модификация синтетических полимеров прооксидантами направлена на увеличение способности к деструкции под воздействием внешних факторов: ультрафиолетового света, температуры, влаги и окислителей, в том числе при одновременном их воздействии. В качестве прооксидантов при получении оксобиоразлагаемых синтетических полиолефинов широко используются карбоксилаты, в частности стеараты металлов переменной валентности.

Известно [1], что стеараты переходных металлов применяются как эффективные

прооксиданты даже в малых количествах. Показано [2], что снижение негативного воздействия на окружающую среду достигается применением биодеградируемых полипропиленовых пленок с добавкой карбоксилата железа. Выявлено [3], что представленный на рынке оксоразлагаемый полиэтилен медленно деградирует в условиях промышленного компостирования. Медленная деструкция и фрагментация обусловлены частично сшиванием после длительного времени деградации, что приводит к ограничению низкомолекулярных остатков для ассимиляции.

В обзоре [4] приведены данные о состоянии исследований по разрушению полимерных смесей, сосредоточенных на термической, термомеханической и фотоокислительной деградации. Новый класс фотодеградируемых полиэтиленовых пленок с прооксидантами обладает оптимизированными эксплуатационными свойствами в условиях контролируемого УФ и/или термического старения, что приводит к резкой, предопределенной до некоторой степени быстрой деградации на очень мелкие фрагменты. Такие материалы уже используются в сельском хозяйстве в виде фоторазлагаемых мульчирующих пленок, которые после окончания их полезного срока службы превращаются в небольшие остатки и включаются в почву. Следует отметить, что термостабильность пленок уменьшается с увеличением степени наполнения добавки.

В источнике [5] изучена биоразлагаемость полиэтиленовых пленок высокой плотности (ПЭВП), полиэтиленовых пленок низкой плотности (ПЭНП) и линейных пленок полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) со сбалансированным содержанием антиоксидантов и прооксидантов. Выявлено доминирующее влияние на процесс оксобиоразложения природы прооксидантов по сравнению со структурой полимера.

В работе [6] приведен механизм окисления полиэтилена, из которого следует, что при термоокислительной деструкции вначале происходит образование свободных радикалов О· и ·ОН, которые превращаются в продукты термического распада — кетоны, эфиры, лактоны и карбоновые кислоты.

В качестве прооксидантов синтетических полимеров могут служить карбоксилаты железа, синтезированные с использованием смеси жирных кислот, выделенных из отхода со стадии рафинации растительных масел [7]. Известно [8], что продолжительное термическое воздействие интенсифицирует деструкционные процессы при получении и переработке концентратов прооксидантов, содержащих смеси карбоксилатов железа, что сопровождается интенсивным газовыделением. Однако невысокая термоокисляемость оксобиоразлагаемого полиэтилена с использованием карбоксилатов железа указывает на недостаточную эффективность прооксиданта.

Целью работы является изучение влияния на термоокисление полиэтилена, модифицированного смесями карбоксилатов железа, включающих непредельные соединения с применением методов дифференциально сканирующей калориметрии и термогравиметрии, а также с помощью расчетов индексов деструкции.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали пленки:

- исходного полиэтилена марки ПВД 158030-020;
- оксобиоразлагаемого полиэтилена (полиэтилен марки ПВД 158030-020, модифицированный прооксидантами: стеаратами железа и карбоксилатами железа, в том числе содержащими фенольный стабилизатор.

Содержание прооксидантов в модифицированной полиэтиленовой пленке составляло $0.5\div2.0\%$ (мас.). Исследуемые пленки имели толщину $30\div40$ мкм.

Исследование свойств оксобиоразлагаемого полиэтилена проводилось на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27, совмещенном с прибором синхронного термического анализа модели STA 449 F5 Jupiter, в диапазоне температур от 25 до 420 °С исходящих газов в атмосфере избытка воздуха, сочетающего методы дифференциально сканирующей калориметрии и термогравиметрии в одном анализе. Скорость нагрева в процессе термического анализа составляла 5 град/мин. Анализ проводили в статической атмосфере воздуха. Измерения проведены в соответствии со стандартом ASTM D 3418-15.

Результаты исследования и их обсуждение

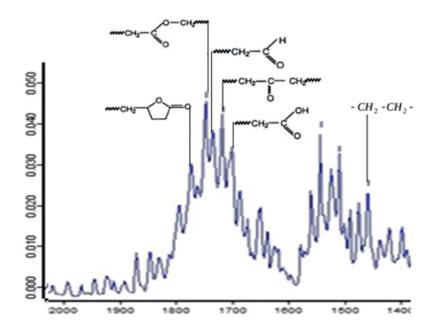
Модификация синтетических полимеров прооксидантами, которые состоят из металлов переменной валентности и солей жирных кислот, включающих предельные и непредельные соединения, затрагивает проблему их каталитической активности, что необходимо учитывать при термоокислительной деструкции полимерной матрицы. В процессе экструзионной переработки термопласты и полимерные композиции подвергаются термическому воздействию при высоких напряжениях сдвига, при этом не исключается воздействие окислителей в присутствии прооксидантов.

Анализ табличных данных (табл. 1) показывает, что спектры полос поглощения для представленных образцов полимеров имеют сходный характер. Зафиксированы полосы поглощения при 2997, 2952 и 2934 см⁻¹, отвечающие за валентные колебания алифатических групп С-Н и при 1444 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний группы СН₂. Полосы поглощения при 1244, 1192, 1151 и 1062 см⁻¹ связаны со смешанными валентными и деформационными колебаниями групп С-О и скелетными при 845 см⁻¹. Колебания в области 2700÷3000 см⁻¹ регистрируют валентные водородные ко-

лебания связи СН групп С H_2 или С H_3 [9]. Наблюдается увеличение высоты данного пика при добавлении в полиэтилен прооксидантных добавок, что объясняется местными разрывами в полимерной цепи и увеличением маятниковых колебаний вновь образованных связей углерод-водород.

Обнаружены слабые по интенсивности колебания в области 1100–1300 см⁻¹, отве-

чающие за низкомолекулярные соединения на поверхности полиэтилена. Предположительно, это могут быть низкомолекулярные продукты деструкции бескислородного происхождения либо остатки органических включений, оставшихся в карбоксилате железа в ходе проведения синтеза с использованием смеси жирных кислот, выделенных из соапстока светлых растительных масел.



Puc. 1. Образование различных связей карбонильных групп, сформированных в процессе термоокислительной деструкции оксобиоразлагаемого полиэтилена

Отнесение полос поглощения ИК-Фурье-спектров в ходе термоокислительной деструкции полиэтилена

	Интенсивность полос поглощения ИК-спектров				
Отнесение полос поглощения	Исходный	Зарубежная $\mathrm{D_2W}$	Стеарат Fe	Карбоксилат Fe	Карбоксилат Fe + антиоксидант
Кетонная группа 1715÷1720 см ⁻¹		0,055÷0,065		0,36÷0,050	0,035÷0,47
Альдегидная группа 1733÷1740 см ⁻¹	0,012÷0,014	0,048÷0,068	0,030÷0,039	0,032÷0,045	0,029÷0,040
Группа карбоксильных кислот, 1700 см-1	0,010÷0,013	0,043÷0,052	0,015÷0,019	0,21÷0,032	0,19÷0,028
Низкомолекулярные соли на поверхности образца 1100÷1300 см ⁻¹	0,001÷0,002	0,003÷0,004	0,009÷0,012	0,002÷0,005	0,002÷0,005
СН ₂ -группы полимерной матрицы $1465 \div 1470 \text{ см}^{-1}$	0,013÷0,016	0,007÷0,011	0,013÷0,015	0,009÷0,015	0,011÷0,013
Винильная группа, 1640 см-1	0,002÷0,005	0,016÷0,025	0,009÷0,012	0,013÷0,017	0,011÷0,015
${ m CH_2}$ полоса маятниковая в полиэтилене $730 \div 720~{ m cm}^{-1}$	0,002÷0,004	0,015÷0,024	0,007÷0,009	0,008÷0,011	0,006÷0,009
Валентные водородные колебания С-H связей 2700÷3000 см $^{-1}$	0,001÷0,004	0,025÷0,032	0,016÷0,019	0,018÷0,023	0,015÷0,002

Наиболее важной в исследовании областью ИК-спектра является 1600÷1800 см⁻¹, так как интенсивность пиков в этой области отвечает за образование кислородосодержащих продуктов термического окисления полимеров. На рис. 1 представлена детальная расшифровка пика в этой области, в частности карбоксилата железа.

Обработка экспериментальных данных позволила определить основные продукты термического окисления оксобиоразлагаемого полиэтилена — зафиксированы пики в области 1715 см⁻¹, свидетельствующие о наличии кетонной группы, 1733 см⁻¹ — альдегидной группы, 1700 см⁻¹ — карбоксильных групп, а также незначительное содержание винильной группы соединений при 1640 см⁻¹ [4].

Сравнение количественных и качественных характеристик полос поглощения для полиэтилена, модифицированного прооксидантами, содержащими непредельные соединения, указывает на увеличение содержания кетонных групп $(0.36 \div 0.050/0.027 \div 0.41 = 1.26)$ аналогичное повышение наблюдается для альдегидных, карбоксильных кислот групп и т.д. Термоокисляющая способность смеси карбоксилатов железа, обусловлена наличием по-видимому, содержания непредельных соединений, которые составляют порядка 30-35% в прооксиданте в перерасчете на его органическую составляющую.

Степень деградации полиолефинов оценивалась при использовании карбонильного, эфирного и винильного индекса связей в полиэтилене, формулы которых представлены ниже.

Keto carbonyl bond index =
$$\frac{I_{1715}}{I_{1465}}$$
,

Ester carbonyl bond index =
$$\frac{I_{1740}}{I_{1465}}$$

Vinyl bond index =
$$\frac{I_{1640}}{I_{1465}}$$
,

где I_{1715} — интенсивность характеристических пиков кетонной группы;

 I_{1740} — интенсивность характеристических пиков альдегидной группы;

 I_{1640} — интенсивность характеристических пиков винильной группы;

 I_{1465} — интенсивность пиков CH_2 -групп полимерной матрицы [10].

Результаты расчетов индикаторов де-

струкции представлены на рис. 2.

Анализ индексов деградации, учитывающих образование карбонильных соединений, указывает на низкую эффективность железосодержащих прооксидантов при термическом воздействии. Следует отметить, что индекс деградации для зарубежного прооксиданта превосходит более чем в 2 раза индекс деградации прооксиданта, содержащего карбоксилаты железа.

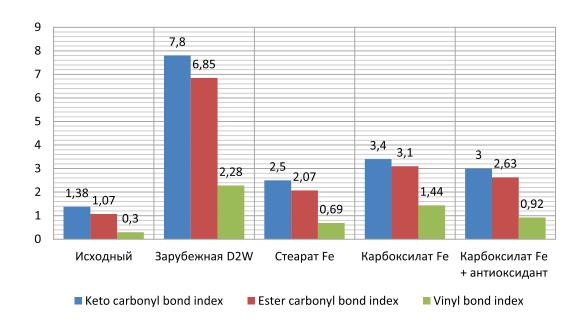


Рис. 2. Индексы деградации оксобиоразлагаемого полиэтилена в зависимости от качественного состава прооксидантов

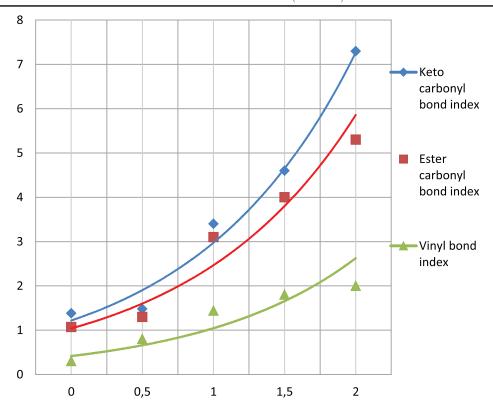


Рис. 3. Степень деградации оксобиоразлагаемого полиэтилена в зависимости от содержания прооксиданта

Известно [11], что добавка d2W содержит следующие активные элементы, % мас.: марганец – 0,16; стронций – 0,014; железо – 0,01; кальций – 17,15; магний – 0,13. Значительное содержание в катализаторе d2W кальция (17,15%), вероятно, в виде оксида обеспечивает значительную развитую поверхность добавки.

Увеличение содержания марганца в полиэтиленовой пленке уменьшает время индукции в реакции образования карбонила [12]. Деконволюция карбонильной области в ИК-спектрах (между 1800 и 1650 см⁻¹) указывает на то, что добавление Мп приводит к увеличению концентрации окисленных функциональных групп — кетонов, карбоновых кислот, лактонов и т.д.).

Наличие в зарубежной добавке d2W активных элементов способствует термоокислению оксобиоразлагаемого полиэтилена не только за счет металлов переменной валентности, но и структуры добавки прооксидантов.

Исследования по содержанию железосодержащего прооксиданта в оксобиоразлагаемом полиэтилене показало, что увеличение его содержания в два раза позволяет достичь необходимой степени индекса деградации, что отражено на рис. 3.

Увеличение желесодержащего прооксиданта в оксобиоразлагаемом полиэтилене позволяет использовать его без повышения негативного воздействия на окружающую среду, так как железосодержащие элементы относятся к биогенным элементам. При этом следует отметить [13], что карбоксилаты железа обладают более высокой гидролитической способностью в отличие от других карбоксилатов металлов переменной валентности, что является положительным моментом при биодеградации в почве. Повышенное содержание карбоксилатов железа, синтезированных с использованием смеси жирных кислот, позволит эффективно утилизировать не только синтетические полимеры, но и отходы со стадии рафинации растительных масел.

Выводы

Таким образом, смеси карбоксилатов железа, содержащие непредельные соединения 30÷35%, мас., способствуют повышению индекса деструкции на 1,2÷1,3 раза при термоокислении оксобиоразлагаемого полиэтилена. Показано, что увеличение содержания смеси карбоксилатов железа с 1,0 до 1,8%, мас. позволяет повысить индексы деструкции почти в 3 раза без сни-

жения негативного воздействия на окружающую среду.

Сравнительный анализ составов зарубежной и предлагаемой добавки прооксидантов указывает на различный подход при термоокислительной деструкции оксобиоразлагаемого полиэтилена модифицированного железосодержащим, при этом для снижения времени индукции целесообразно использовать органические соли металлов переменной валентности, в частности марганца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям и развитию в рамках конкурса «У.М.Н.И.К. 15-11», договор № 9736ГУ/2015 от 15.02.2016 (код 0019724).

Список литературы

- 1. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behavior of LDPE / P.K. Roy, P. Surekha, R. Raman, C. Rajagopal // Polymer Degradation and Stability. $-2009.-V.94,\, N\!_{2}\,7.-P.\,1033-1039.$
- 2. Development of Photodegradable Environment Friendly Polypropylene Films / Vijayakumar, R. Chitra, R. Surender, G. Pitchaimari, K. Rajakumar // Plastic and Polymer Technology. 2013. V. 2. P. 22–34.
- 3. Forensic engineering of advanced polymeric materials Part IV: Case study of oxobiodegradable polyethylene commercial bag Aging in biotic and abiotic environment / M. Musioł, J. Rydz, H. Janeczek, I. Radecka, G. Jiang, M. Kowalczuk // Waste Management. 2017. V. 64. P. 20–27.
- 4. Degradation of polymer blends: A brief review / F.P. La Mantiaa, M. Morrealeb, L. Bottaa, M.C. Mistrettaa, M. Cerauloa, R. Scaffaroa // Polymer Degradation and Stability. 2017. V. 145. P. 79–92.
- 5. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives / Stephane

- Fontanella, Sylvie Bonhomme, Marek Koutny, Lucie Husarov, Jean-Michel Brusson, Jean-Paul Courdavault, Silvio Pitteri, Guy Samuel, Gerard Pichon , Jacques Lemaire, Anne-Marie Delort // Polymer Degradation and Stability. 2010. V. 95. $N\!\!_{2}$ 6. P. 1011-1021.
- 6. An over view of degradable and biodegradable polyolefins: Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives/ Anne Ammalaa, Stuart Batemana, Katherine Deana, Eustathios Petinakisa, Parveen Sangwana, Susan Wonga, Qiang Yuana, Long Yua, Colin Patrickb, K.H. Leong // Progress in Polymer Science. 2011. V. 36. P. 1015–1049.
- 7. Корчагин В.И., Протасов А.В., Ерофеева Н.В., Суркова А.М., Енютина М.В. Способ получения карбоксилатов железа // Патент России 2607207. 10.01.2017. Бюл. № 1.
- 8. Main Limiting Parameters of Pro-oxidant Additive Production and Processing / V.I. Korchagin, A.V. Protasov, S.L. Jean, M.S. Melnova, A.A. Smirnykh // International Journal of Applied Engineering Research. 2017. V. 12. № 19. P. 8732–8739.
- 9. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13, № 4. С. 869—874.
- 10. The mechanism of biodegradation of polyethylene / A.C. Albertsson, S.O. Andersson, S. Karlsson // Polymer Degradation and Stability. 1987. V. 18. Ne 1. P. 73-87.
- 11. Морфология импортных добавок, используемых при получении оксобиоразлагаемых полиолефинов / В.И. Корчагин, А.В. Протасов, М.С. Мельнова, С.Л. Жан, Т.Ю. Черкасова // Вестник ВГУИТ. 2017. № 1. С. 207—211.
- 12. Abiotic thermo-oxidative degradation of high density polyethylene: Effect of manganese stearate concentration / Marcela C., Antunesa Jose, A.M. Agnellia, Alex S., Babetto Baltus C., Bonse Sílvia, H.P. Bettini // Polymer Degradation and Stability. 2017. V. 143. P. 95–103.
- 13. Biodegradation of polyethylene and polypropylene / J. Arutchelvi, M. Sudhakar, Ambika Arkarkar, Mukesh Doble, Sumit Bhaduri, Veera Uppara // Indian Journal of Biotechnology. 2008. Vol. 7. P. 9–22.