

УДК 678.74

<https://doi.org/10.15407/polymerj.41.04.246>

Деградабельні властивості композицій на основі поліетилену та пластифікованого полівінілового спирту

*Т.В. Дмитрієва, С.К. Кривовська, В.І. Бортницький, С.М. Кобилінський, С.В. Рябов*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Досліджено деградабельність композицій поліетилену (ПЕ) з добавками 1 – 5 % мас. полівінілового спирту (ПВС), пластифікованого модифікованою ріпаковою (МРо) або соєвою оліями (МСо). Здатність до деградації оцінювали за змінами фізико-механічних характеристик і методом мас-спектрометрії за спектром іонних фрагментів, їх кількості та інтенсивності, які відбуваються під дією УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту упродовж 120 діб. Встановлено, що введення добавок збільшувало початкову міцність композицій, порівняно з вихідним ПЕ, на 50–77 % (11,10–13,10 МПа), натомість, після дії УФ-опромінення, внаслідок перебігу деструктивних процесів, вона істотно знижувалась (до 2–3 МПа). Дія біологічних факторів ґрунту призводила до зменшення міцності зразків лише на 15–24 %. На втрату подовження аналогічно впливало УФ-опромінення (до 90 % від вихідного значення), в межах 40–80 %. Процес термодеструкції зразків композицій ПЕ з функціональними добавками досліджено методом піролітичної мас-спектрометрії. Показано, що при введенні функціональних добавок на основі ПВС, пластифікованого МРо або МСо, відбуваються структурні перетворення, які визначені методом мас-спектрометрії за спектром іонних фрагментів, змінюється їх кількість та інтенсивність.

Ключові слова: поліетилен, деградабельність, полівініловий спирт, мас-спектрометрія.

Вступ.

Проблема утилізації полімерних відходів постає перед світовою громадськістю як невідкладне завдання. Основними шляхами її вирішення є вторинна переробка і наступне використання полімерів, а також здійснення можливості деградабельності їх під дією навколишнього середовища – УФ-опромінення, вологи та біологічних факторів ґрунту.

Згідно з Національною стратегією використання відходів, в Україні до 2030 р. прогнозується переробка до 70 % полімерних відходів [1]. Решта цих відходів повинні бути деградабельними за умов довкілля. Забезпечення деградабельності полімеру може відбуватися шляхом його синтезу з використанням природних сполук, або ж наповнення відомих полімерів природними сполуками, що легко деградують у навколишньому середовищі.

Тобто вирішенням проблеми полімерних відходів на сьогодні є створення полімерів, які зберігають свої експлуатаційні характеристики тільки впродовж періоду експлуатації виробів з них, а потім руйнуються під впливом природних факторів.

Здатність полімерів до деградабельності під дією різних факторів визначається їхніми структурними характеристиками: хімічна природа, молекулярна маса,

розгалуженість ланцюга, наявність і природа бічних груп, а також наявність замісників у полімерному ланцюзі. Біодеградація зазвичай ініціюється термічним процесом, фотоокисненням або механічною деструкцією. Внаслідок цього відбувається зниження молекулярної маси полімеру, утворення низькомолекулярних фрагментів, їх асиміляція, утворення кінцевих гідроксильних, карбоксильних або карбонільних груп. Важливим фактором є кристалічність, яка знижує здатність до деструкції і аморфність структури, що підвищує таку здатність [2, 3].

Дослідження функціональних добавок полімерів, що сприяють підвищенню фотодеградації, базується на використанні металовмісних сполук, які задовільно гомогенізуються в композиціях.

Проведеними дослідженнями сполук кобальту на основі рицинолевої та лінолевої кислот у кількості 5 % мас. встановлено, що фотодеградація за 90 днів становила 25,2 % мас. [4]. При визначенні активності іонів металів заліза, кобальту чи марганцю на основі стеаринової кислоти при фотохімічному і термічному розкладанні встановлено такий ряд: $Co > Mn > Fe$ [5, 6].

Зниження кристалічності поліетилену (ПЕ) досліджено введенням полівінілового спирту (ПВС) за

концентрації від 5 до 15 % [7].

Із природновідновлюваних речовин, дослідження яких проводили при вивченні деградабельності полімерів, слід відмітити крохмаль і сою [8–10].

Аналізуючи різнопланові дослідження з надання деградабельних властивостей полімерам, можна констатувати, що як функціональні добавки використовуються мінеральні та природновідновлювані наповнювачі, а також органічні сполуки та іони металів.

Раніше нами були розроблені складові комплексних прискорювачів деструкції поліолефінів на основі пектину [11], хітозану [12], вуглеводів, азотовмісних сполук і природних олій [13].

Огляд літератури підтверджує, що проблема отримання деградабельних багатотоннажних полімерів перебуває в стадії дослідження як спектра функціональних добавок, так і їх кількості з метою мінімізації, і на сьогодні не вирішена, що потребує подальшого вдосконалення.

Ефективність використання природновідновлюваних добавок, таких як полісахариди – крохмаль і целюлоза, доведена світовою практикою при виробництві та використанні матеріалів: Bioplast, Ecoplast, Greenfill, Solanyl, Biopar, Mater – Bi, Ever Corn Resin, Eco – Plus, Eco – Share і становить 35 % від загального обсягу виробництва біополімерів [14]. Концентрація цих функціональних добавок для досягнення ефективності біодеградабельності становить 30–50 % мас., що істотно впливає на вихідні міцнісні характеристики матеріалів [15–20].

Використання оксобіодеградабельних добавок

(наприклад d2W і Tofas) забезпечує біодеградабельність полімерних матеріалів, проте вони містять ряд активних елементів: марганцю, кобальту, магнію, заліза, стронцію, які небезпечні при контакті пакувальних матеріалів з харчовими продуктами [21, 22], у зв'язку з цим у ряді країн ЄС розглядається питання про обмеження або повну заборону використання оксобіодеградабельних добавок.

Визначення ефективності добавок природновідновлюваного походження екологічно обґрунтоване і своєчасне.

Мета цієї роботи полягала у дослідженні ефективності впливу бінарних функціональних добавок на основі ПВС, пластифікованого модифікованими ріпаковою (МРо) та соєвою (МСо) оліями, на деградабельність ПЕ.

Експериментальна частина.

Досліджуваний поліолефін – поліетилен ПВД з показником текучості розплаву (ПТР), що становить 1,67 г/10 хв.

Плівкові зразки композицій, що містили ПЕ з бінарною функціональною добавкою на основі ПВС, отримували шляхом пресування і випробовували на міцність за ГОСТ 14236 після впливу УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту.

Функціональну добавку отримували шляхом суміщення ПВС з пластифікувальними добавками за співвідношення, рівного 9:1.

Пластифікувальні добавки отримували шляхом обробки МРо та МСо 20 %-вим водним розчином NaOH за масового співвідношення, рівного 4:1, за температури

Таблиця 1. Склад композицій поліетилену з функціональними добавками на основі полівінілового спирту і їхні фізико-механічні характеристики після дії УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту

Ч.ч.	Зразок	Склад композиції, %		Вихідні характеристики		Після УФ-опромінення		Втрата		Після впливу біологіч. факторів ґрунту		Втрата	
								σ_r після УФ, %	ϵ_r після УФ, %			σ_r після ґрунту, %	ϵ_r після ґрунту, %
		ПЕ	Функц. добавка	σ_r , МПа	ϵ_r , %	σ_r , МПа	ϵ_r , %	σ_r , МПа	ϵ_r , %				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	ПЕ ПВС+МРо	99	1	12,75	71,3	3,41	6,12	73,25	91,41	10,66	61,52	16,39	13,71
2	ПЕ ПВС+МРо	98	2	11,20	46,4	2,96	8,74	73,57	81,40	9,56	44,40	14,64	4,31
3	ПЕ ПВС+МРо	95	5	11,10	40,8	2,67	9,70	75,94	76,22	8,42	34,98	24,14	14,26
4	ПЕ ПВС+МСо	99	1	13,10	81,8	3,89	8,86	70,30	89,16	9,94	56,10	24,12	31,41
5	ПЕ ПВС+МСо	98	2	11,90	58,6	3,82	7,62	67,89	50,98	9,15	71,36	23,10	+21,77
6	ПЕ ПВС+МСо	95	5	11,15	33,8	1,88	6,04	83,13	82,13	8,81	41,60	20,98	+23,07
7	ПЕ	100	-	7,4	208,8	8,36	29,28	+12,97	85,97	7,69	691,6	+3,91	+231,22

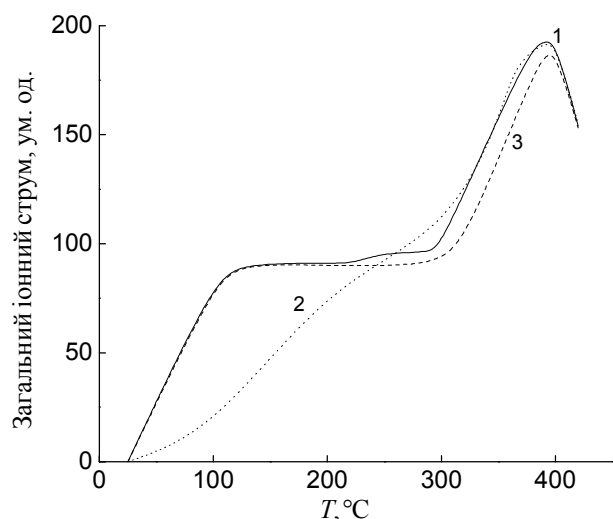


Рис. 1. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції: ПЕ вихідного (1); після впливу УФ-опромінення (2) та біологічних факторів ґрунту (3)

50±2 °C упродовж 30 хв.

УФ-опромінення проводили в стандартній кліматермокамері за температури 38±2 °C і вологості 96±2 % упродовж 120 діб.

Вплив біологічних факторів ґрунту досліджували витримуванням зразків у ґрунті з рН 7 за температури 38±2 °C упродовж 120 діб.

Досліджували зразки методом піролітичної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі МХ 1321. Піроліз зразків проводили в температурному діапазоні 25–400 °C за швидкості нагрівання 6±1 °C/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.

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.

Результати дослідження та їх обговорення.

У табл. 1 наведено склад композицій ПЕ з бінарними функціональними добавками на основі ПВС, модифікованого МРо і МСо, та їх вплив на фізико-механічні характеристики після дії УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту.

З наведених у табл. 1 даних видно, що використані функціональні добавки не погіршують вихідні фізико-механічні характеристики композицій, а вплив деструктивних факторів змінює їхні властивості. Втрата міцності після УФ-опромінення для композиції з функціональною добавкою ПВС + МРо становила 73–76 %, а після впливу ґрунту 15–24 %. Для композиції ПЕ з функціональною добавкою ПВС + МСо втрата міцності після УФ-опромінення становила 68–83 %, а після впливу ґрунту 21–24 %.

Подальші дослідження, проведені мас-спектрометричним методом, були спрямовані на визначення структурних змін у композиціях ПЕ за рахунок введення функціональних добавок, які пришвидшують деградабельність, що було визначено фізико-механічними випробовуваннями на міцність.

Мас-спектрометр забезпечує визначення іонних фрагментів у діапазоні масових чисел 1–4000. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції об'єктів дослідження проводили за допомогою комп'ютерної програми, яка дає змогу реєструвати інтенсивність кожного іонного фрагмента за інтегральною площею під відповідним піком. Визначали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів термодеструкції досліджуваних об'єктів (загальний іонний струм (I), склад іонних фрагментів, що

Таблиця 2. Склад характеристичних мас-спектрів летких продуктів деструкції та їх інтенсивність в області максимуму 390 °C композицій ПЕ вихідних і після впливу УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од.		
		ПЕ вихідний	після УФ-опромінення	після ґрунту
57	C_4H_9	1,16	0,84	1,05
55	C_4H_7	1,00	0,79	0,51
43	C_3H_7	0,96	1,29	0,97
41	C_3H_5	0,95	1,09	0,73
56	C_4H_8	0,74	0,64	0,60
71	C_5H_{11}	0,73	0,64	0,56
70	C_5H_{10}	0,59	0,52	0,45
83	C_6H_{11}	0,53	0,59	0,39
85	C_6H_{13}	0,49	0,44	0,41
97	C_2H_9O	0,49	0,41	0,41
29	C_2H_5	0,35	0,34	0,28
Загальна кількість фрагментів в обл. max		45	44	42
$max m/z$		140	139	154

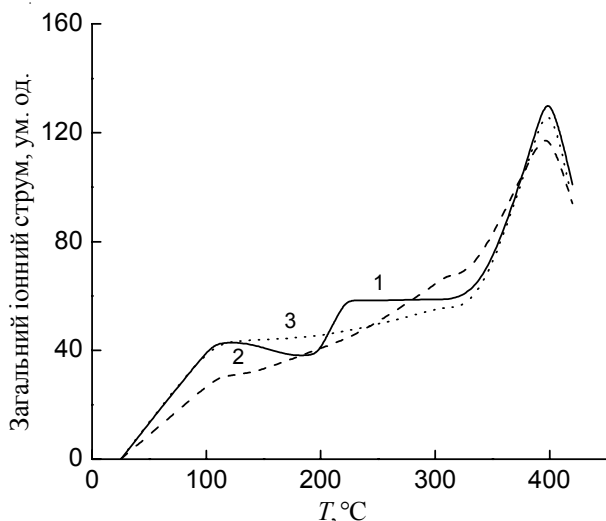


Рис. 2. Залежність загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції від температури зразка №3 ПЕ з функціональною добавкою ПВС + МРo вихідного (1), після впливу УФ-опромінення (2) та біологічних факторів ґрунту (3)

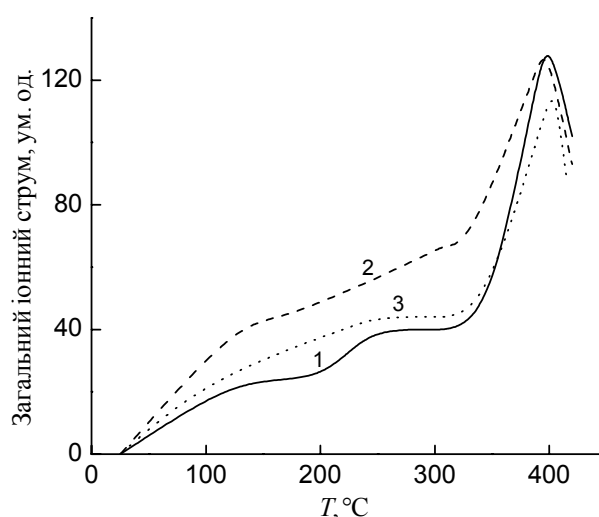


Рис. 3. Залежність загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції від температури зразка № 6 ПЕ з функціональною добавкою ПВС + МСо вихідного (1), після впливу УФ-опромінення (2) та біологічних факторів ґрунту (3)

утворюються при терморозкладанні зразків за різних температур, інтенсивність (I) виділення окремих іонних фрагментів в ум.од.

На рис. 1 і в табл. 2 наведені температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків, склад характеристичних спектрів ПЕ вихідного після впливу біологічних факторів ґрунту та після УФ-опромінення.

Крім того були досліджені композиції ПЕ з

функціональними добавками на основі ПВС, модифікованого МРo чи МСо.

Результати мас-спектрометричних досліджень наведені на рис. 2, 3 і в табл. 3, 4.

З наведених рисунків видно, що інтенсивність виділення летких продуктів підвищується щодо вихідного зразка за нижчих температур піролізу.

З наведених даних на рис. 2, 3 і в табл. 3, 4 видно, що функціональні добавки, які містять ПВС з

Таблиця 3. Зміни питомої інтенсивності характерних іонних фрагментів зразка № 3 після впливу УФ-опромінення і біологічних факторів ґрунту

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од./ ΔI , %		
		№3 вихідний за $T=390^\circ\text{C}$	дія УФ-опромінення за $T=387^\circ\text{C}$	дія ґрунту за $T=388^\circ\text{C}$
43	C_3H_7 ; CH_3CO	0,64	0,44/31,2	0,49/23,4
57	C_4H_9 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$	0,63	0,46/26,9	0,48/23,8
55	C_4H_7	0,61	0,51/16,4	0,44/27,8
41	C_3H_5	0,61	0,48/21,3	0,42/31,1
56	C_4H_8	0,39	0,29/25,6	0,27/30,7
69	C_5H_9 ; $\text{C}_3\text{H}_5\text{CHO}$	0,34	0,28/17,6	0,26/23,5
70	C_5H_{10}	0,33	0,33/0,0	0,30/9,1
71	C_5H_{11} ; $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	0,32	0,29/9,3	0,27/15,6
42	C_3H_6	0,24	0,16/33,3	0,14/41,7
97	C_7H_{13}	0,23	0,16/30,4	0,16/30,4
29	C_2H_5 ; CHO	0,20	0,13/35,0	0,13/35,0
83	C_6H_{11}	0,19	0,22/+15,8	0,22/+15,8
85	C_6H_{13} ; $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO}$	0,17	0,15/11,7	0,17/0,0
39	C_3H_3	0,16	0,13/18,7	0,11/31,2
27	C_2H_3	0,15	0,10/33,3	0,09/40,0
Загальна кількість фрагментів в обл. \max		30	32	30
$\max m/z$		112	112	112

Таблиця 4. Зміна питомої інтенсивності характерних іонних фрагментів зразка № 6 після впливу УФ-опромінення та біологічних факторів ґрунту

m/z	Іонний фрагмент	I · 10 ⁴ , ум. од./ ΔI, %		
		№6 вихідний за T=390 °C	дія УФ-опромінення за T=387 °C	дія впливу ґрунту за T=390 °C
43	CH ₃ CO; C ₃ H ₇	9,37	0,56/94,0	0,49/23,4
41	C ₃ H ₅	7,07	0,51/92,8	0,48/23,8
42	C ₃ H ₆	6,10	0,21/96,5	0,44/27,8
44	C ₂ H ₃ OH; CO ₂	0,78	0,016/97,9	0,42/31,1
55	CH ₂ CHCO; C ₄ H ₇	0,56	0,42/25,0	0,27/30,7
57	CH ₃ COCH ₂ ; C ₂ H ₅ CO; C ₄ H ₉	0,56	0,66/+17,8	0,26/23,5
56	C ₄ H ₈	0,34	0,31/8,8	0,30/9,1
69	C ₅ H ₉ ; C ₃ H ₄ CHO	0,19	0,35/+84,2	0,27/15,6
70	C ₅ H ₁₀	0,18	0,28/+55,5	0,14/41,7
71	C ₅ H ₁₁ ; C ₃ H ₇ CO	0,16	0,36/+125,0	0,16/30,4
29	C ₂ H ₅ ; CHO	0,15	0,20/+33,3	0,13/35,0
27	C ₂ H ₃	0,14	0,09/35,7	0,22/+15,8
39	C ₃ H ₃	0,14	0,13/7,1	0,17/0,0
Загальна кількість фрагментів в обл. max		28	33	19
max m/z		111	125	97

пластифікувальними компонентами на основі модифікованих олій, змінюють структуру композицій ПЕ, що позначається на підвищенні залежності іонного струму виділення летких продуктів від температури.

Найбільш істотне зниження інтенсивності іонних фрагментів в області максимуму спостерігається за наявності функціональної добавки ПВС-МСо: на 7–96 % після дії УФ-опромінення і на 9–42 % після впливу біологічних факторів ґрунту. За наявності функціональної добавки ПВС-МРо зниження інтенсивності становить 9–35 % після УФ-опромінення і 9–40 % – після біологічних факторів ґрунту.

Отже, згідно з наведеними даними зміни фізико-механічних характеристик композицій ПЕ з функціональними добавками пластифікованого ПВС, найбільш ефективними функціональними добавками, що

ініціюють деградабельність композицій ПЕ під дією як УФ-опромінення, так і біологічних факторів ґрунту, є ПВС з пластифікувальними добавками МРо та МСо за концентрації 1–5 %.

Висновки.

Досліджено можливість забезпечення деградабельності композицій поліетилену за рахунок введення полівінілового спирту, пластифікованого модифікованими 1–5 % мас. соєвої або ріпакової олій під дією природних факторів.

Мас-спектрометричними дослідженнями зазначених композицій доведені структурні зміни, які відбуваються внаслідок впливу функціональних добавок на їхню деградабельність, що фіксується змінами інтенсивності летких продуктів деструкції, їх кількістю та max m/z.

Література

- Marketolohi informuiut, Upakovka, 2018, 1:16 - 18.
- Hoffman T., Reznickova I., Kozakova T. Assessing biodegradability of plastics based on poly (vinyl alcohol) and protein wastes, Polym. Degrad. and Stab., 2003, 79, 3:511-519. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00367-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00367-1)
- Ke T., Sun X.S. Starch, polylactic acid, and polyvinyl alcohol blends, J. of Polymers and the Environment, 2003, 11, 1:7-14.
- Mohsin M., Hossin A., Haik Y. Thermomechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with varying ratios of sorbitol, Materials Sci. and Engineering: A, 2011, 528, 3:925-930. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.100>
- Cinelli P., Chiellini E., Lanton J.W., Jmam S.H. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and polyvinyl alcohol, Polym. Degrad. and Stab., 2006, 91:1147-1155. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.001>
- Chevillard, A., Angellier-Coussy H., Cuq B., Guillard V., Cesar G., Gontard N., Gastaldi E. How the biodegradability of wheat gluten based agromaterial can be modulated by adding nanoclays, Polym. Degrad. And Stab., 2011, 12:2088-2097. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.024>
- Fukushima K., Gimenez E., Cabedo L., Lagaron J., Feijoo J. Biotic degradation of poly(dl-lactide) based nanocomposites, Polym. Degrad. and Stab., 2012, 97, 8:1278-1284. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.029>
- Santhoskumar A.U., Devarajan S., Palanivelu K., Ivo Romauld S. A New additive formulation to improve biodegradation of low density polyethylene, Int. J. of

Chem. Tech. Research, 2014, **6**, 9:4194-4200.

9. *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, **83**:25-32. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.04.002>

10. *Jeong J., Kim Nam M.* Degradation of linear low density polyethylene exposed to UV - irradiation, *Europ. Polym. J.*, 2014, **52**:146-153. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.01.007>

11. *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*, 2015, **37**, 3:263-268. (In Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/polymerj.37.03.263>

12. *Kobylinskyi S.M., Dmytriya T.V., Riabov S.V., Bortnytsky V.I., Krymovska S.K., Kercha Yu.Yu.* Vplyv metalokompleksiv khitozanu na degradabelni vlastyvoli polietylenu [An influence chitosan's metal-complex on degradation properties of polyethylene], *Ukrainskyi Khimichnyi Zhurnal*, 2014, **11**:52-55 (In Ukrainian).

13. *Dmitrieva T.V., Bortnytskyi V.I., Riabov S.V., Kobylinskyi S.M., Krymovska S.K.* Vplyv pryrodovidnovliuvanykh funktsionalnykh dobavok na osnovi roslynnykh oliy na degradabelnist polietylenu [The influence of renewable functional additives based on vegetable oil on the destruction of polyethylene], *Polymernyi Zhurnal*, 2017, **39**, 3:183-187 (In Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/polymerj.39.03.183>

14. *Zamotayev P.V.* Polimery s pristavkoy BIO [Polymers with a prefix BIO]. *Upakovka*, 2018, **1**:25-29 (in Russian).

15. *Knitter M., Dobzhinska-Mizera M.* Mekhanicheskiye svoystva izotakticheskogo polipropilena, modifitsirovanogo termoplastichnym kartophelnym krakhmalom [Mechanical properties of isotactic polypropylene modified by potatoes starch]. *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 2015, **51**, 2:349-360 (in Russian). <https://doi.org/10.1007/s11029-015-9496-5>

16. *Kercha Yu.Yu., Laptii S.V., Yakovenko O.H.,*

Koptseva L.A. Rozrobka kompozytsii iz vykorystanniam syrovyny iz vidnovliuvanykh dzherel [Development of compositions with use of raw from renewable sources]. *Kompozytsiini polimerni materialy*, 1999, **21**, 1:51-53 (in Ukrainian).

17. *Galikhanov M.F., Minnakhmetova A.K., Zhygayeva I.A., Deberdeev R.Ya.* Vliyanie electretnogo zariada kompozitsiy polietilena s krakhmalom na ikh biorazlagaemost [Effect of the electret charge of polyethylene-starch composites on their biodegradability]. *Plasticheskie massy*, 2009, **8**:41-44 (in Russian). *International polymer science and technology*, 2009, **37**, 11:59-64. <https://doi.org/10.1177/0307174X1003701109>

18. *Beslaneeva Z.L., Sherieva M.L., Mashukov N.I., Shustov G.B.* Biodestruktsiya polietilenovykh kompozitov na osnove krakhmala i ultradispersnykh metallicheskikh chastits [Biodegradation of polyethylene composites based on starch and ultra-disperse metal particles]. *Plasticheskie massy*, 2010, **11**:59-61. (in Russian). *International polymer science and technology*, 2010, **38**, 11:55-57. <https://doi.org/10.1177/0307174X1103801111>

19. *Yermolovich O.A.* Ekologicheski bezopasnye polimernye materialy [Environmentally friendly polymeric materials]. *Kompozitnye materialy*, 2007, **1**:20-30 (in Russian).

20. *Ukhartseva I.Yu.* Samodestruktiruyemye polimernye materialy [Self-degradable polymeric material] *Plasticheskie massy*, 2009, **6**:45-48. (in Russian). *International polymer science and technology*, **37**, 9:59-62. <https://doi.org/10.1177/0307174X1003700913>

21. *Zamotayev O.* bednom pakete zamolvite slovo [About a package, say a word]. *Upakovka*, 2018, **2**:4-8. (in Russian).

22. *Korchagin V. I., Protasov A. V., Melnova M. S., Zhan S. L., Cherkasova T. Yu.* Morfologiya importnykh dobavok, ispolzuemykh pri poluchenii oksobiorazlagaemykh poliolefinov [Morphology of import additives used in obtaining oxobio-degradable polyolefins]. *Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]*. 2017, **1**:227-231 (in Russian). <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2017-1-227-231>

Надійшла до редакції 25 квітня 2019 р.

Деградабельные свойства композиций на основе полиэтилена и пластифицированного поливинилового спирта

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

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

Исследована деградабельность композиций полиэтилена (ПЭ) с добавками 1–5 % мас. поливинилового спирта (ПВС), пластифицированного модифицированным рапсовым (МРО) или соевым маслом (МСО). Способность к деградаци оценивали по изменениям физико-механических характеристик и методом масс-спектрометрии по спектру ионных фрагментов, их количества и интенсивности, которые происходят под действием УФ-облучения и биологических факторов почвы в течение 120 суток. Установлено, что введение добавок увеличивало начальную прочность композиций по сравнению с исходным ПЭ на 50–77 % (11,10–13,10 МПа), тогда как после воздействия УФ-облучения, вследствие прохождения деструктивных процессов, происходило ее существенное снижение до 2–3 МПа. Действие биологических факторов почвы приводило к уменьшению прочности образцов лишь на 15–24 %. На потерю удлинения аналогично существенно влияло УФ-облучение (до 90 % от исходного значения), которое было в пределах 40–80 %. Процесс термодеструкции образцов композиций ПЭ с функциональными добавками исследовано методом пиролитической масс-спектрометрии. Показано, что при введении функциональных добавок на основе ПВС, пластифицированного МРО или МСО, происходят структурные преобразования, определенные методом масс-спектрометрии по спектру ионных фрагментов, изменения их количества и интенсивности.

Ключевые слова: деградабельность, полиэтилен, пластифицированный поливиниловый спирт, пиролитическая масс-спектрометрия.

Degradable properties of compositions based on polyethylene and plasticized polyvinyl alcohol

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

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

In the present paper the degradation of polyethylene (PE) compositions with additives of 1–5 wt % polyvinyl alcohol (PVA) plasticized with modified rape (MRo) or soybean oil (MSo) was studied. The degradability of obtained composites was evaluated by changes in physico-mechanical characteristics which take place under the influence of UV irradiation and biological factors of the soil during 120 days. It was found that the initial tensile strength of compositions with additives of plasticized polyvinyl alcohol is increased compared with the pure PE by 50–77 % (11,10–13,10 MPa). Meanwhile, after the UV exposure due to the passage of degradation processes, tensile strength was significantly reduced (up to 2–3 MPa). The action of biological soil factors has a little effect on physico-mechanical characteristics, as the result the tensile strength of the samples is reduced by only 15–24 %. The loss of elongation was similarly influenced by UV irradiation and decreased up to 90 % of the original value, which was within 40–80 %. The pyrolysis mass spectrometry was also used to describe the processes which occur during sample aging. It is shown that the functional additives based on plasticized PVA induce the structural transformations were assessed by the change of quantity and intensity of ion fragments. For instance, the intensity of ion fragments for PE-MSo decreased by 7–96 % after the UV exposure and 9–42 % after the aging of composite in the soil.

Keywords: degradability, polyethylene, polyvinyl alcohol, pyrolysis mass spectrometry.