

## Ускоряване на процеса на фотоокислителна деструкция на фолия от полиетилен висока плътност чрез използване на про-оксиданти

Стилияна Михалева, Димитрина Кирякова, Атанас Атанасов, Андон Попов

**Accelerating of the photooxidative degradation process of high density polyethylene foils by using the pro-oxidants:** *The effect of vanadium and manganese acetylacetonate as accelerators for photooxidative degradation process of high density polyethylene, after irradiation with UV- light for 300 hours was studied. The tensile strength of the initial polyethylene films was 26.1 MPa, and the addition of 2-4 mmol/kg vanadium acetylacetonate, decreased strength to 15-16 MPa, for the samples exposed to UV-irradiation for 35 hours. For films containing manganese acetylacetonate, it was 6.5 MPa at the same time of exposure. The reduction in the elongation at break is more pronounced for films with manganese acetylacetonate as a pro-oxidant. As a result of the studies it was found that manganese acetylacetonate is more effective for accelerating the photooxidative degradation of the high density polyethylene foils.*

**Key words:** *high density polyethylene, manganese acetylacetonate, vanadyl acetylacetonate, UV-irradiation, photooxidative degradation*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Полиетиленът е един от най-използваните полимерни материали в практиката. Това се дължи на съвкупността от множество негови положителни свойства. Той е частично кристален термопласт, с ниски производствени разходи, лесна преработваемост, отлични електроизолационни свойства, химична устойчивост, издръжливост и гъвкавост, прозрачност и нетоксичност [5]. От друга страна, ръстът на пластмасови отпадъци, изхвърляни в околната среда, е екологичен проблем от голямо значение. Разрушаването на пластмасовите отпадъци чрез различни методи, като био- и фоторазрушаване, е алтернатива за решаване на този проблем [12].

Фоторазрушаването е процес, при който синтетичните полимери абсорбират слънчева светлина и претърпяват фотолитични, фотоокислителни и термо-окислителни реакции. Те довеждат до директно разкъсване на връзките, понижаване на молекулната маса и разрушаването на тези материали [12, 16]. Наблюдава се напукване на повърхността на полимерите, което е основната причина за разрушаването им в по-късните етапи на облъчване. Някои от полимерите се обезцветяват и се понижават якостта им при опън, други показват понижение само в механичните свойства. Понижението на механичните свойства често е свързано и с увеличаване на кристалната част и в същото време с намаляване на средната молекулна маса на полимерите [3, 7].

За да се намали количеството на полимерните отпадъци е необходимо да се разработят полимери с контролиран срок на разлагане или да се ускори процеса на разлагането им чрез въвеждането на про-оксиданти в тях [8]. Преходните метали в полиолефините, особено под формата на стеарати, карбоксилати, ацетилацетонати и други органични комплекси [2, 6, 11, 15], действат като про-оксиданти и правят полимера податлив на окислително разрушаване. Про-оксидантите предизвикват формирането на свободни радикали в полиетиленовата верига, като по този начин се получават продукти на окисление с ниска молекулна маса, съдържащи –COOH, –OH и >C=O групи. Допълнително, преходните метали индуцират разлагане на хидропероксидите [6, 12]. За разлика от антиоксидантите и UV- стабилизаторите, които правят полиолефините устойчиви на разлагане, добавянето на про-оксиданти към тях ги прави по-хидрофилни и биоразградими чрез катализиране на процеси на разкъсване на веригата.

Целта на настоящата работа е да се изследват фолия от полиетилен висока плътност при добавянето към тях на метални ацетилацетонати като про-оксиданти и тяхната фотоокислителна деструкция след облъчване с UV- светлина.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

### Материали

За получаване на филмите е използван прахообразен полиетилен висока плътност (ПЕВП), производство на „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД с температура на топене 130°C, индекс на стопилка 0,16 g/10 min (190°C, 2,160 kg) и плътност 0,948 g/cm<sup>3</sup>.

Про-оксиданти – манганов ацетилацетонат Mn(асас)<sub>2</sub> с химична формула Mn(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, температура на топене 248 – 250°C, молекулна маса 253,15 g/mol и плътност 1,60 g/cm<sup>3</sup> (Merck, Германия); ванадил ацетилацетонат VO(асас)<sub>2</sub> с химична формула VO(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, температура на топене 258°C, молекулна маса 265,16 g/mol и плътност 1,50 g/cm<sup>3</sup> (Merck, Германия).

### Получаване на композициите

Композициите, съдържащи ПЕВП и 2 или 4 mmol/kg от посочените про-оксиданти, са хомогенизирани в лабораторен смесител тип MPW-802 (Полша) при скорост 10 s<sup>-1</sup> в продължение на 15 min. Съставите са таблетирани (поради сравнително ниската си насипна маса) и пресовани на лабораторна преса тип PHI (Англия) между алуминиево фолио при следните условия: дебелина на образците около 400 μm, температура 190°C, време на затопяне 3 min при 190°C, налягане 22 MPa за 1 min и скорост на охлаждане 40°C/min.

### УВ- експозиция

Получените композиции под формата на фолиа с дебелина около 400 μm са облъчени (пет лампи по 8 W всяка) при стайна температура с УВ- светлина с дължина на вълната в интервала 185 – 254 nm в продължение на 35, 60, 90, 150, 250 и 300 h.

### Методи на изследване

Отнасянията при стапяне и кристализация на образците с маса около 4 mg в азотна атмосфера са анализирани чрез симултантен термичен анализатор „STA 449F3 Jupiter“ (Netzsch, Германия) при следните условия: първо нагряване от 20 до 200°C при скорост 12°C/min, последващо охлаждане до 20°C и повторно нагряване до 600°C при същата скорост. Степента на кристалност на образците е изчислена при  $\Delta H_{100\%} = 293 \text{ J/g}$  за 100 % кристален ПЕВП [9].

Образците под формата на фолиа с дебелина 25 – 35 μm са анализирани чрез спектрофотометър на фирмата „Vgucker“ (Германия) в интервала 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> с Tensor 27. С цел изясняване на влиянието на добавката от про-оксиданти върху фоторазрушаването на полиетилена (степенна на окисление) е определен карбонилния индекс на образците. Той е изчислен като отношение на абсорбцията на карбонилните групи при 1717 cm<sup>-1</sup> и тази при 1463 cm<sup>-1</sup> [10].

Якостта при опън, относителното удължение и другите характеристики на изходния ПЕВП и фолиата, съдържащи 2 или 4 mmol/kg от посочените по-горе метални ацетилацетонати, са определени на динамометър „INSTRON“, модел 4203 (Англия), при скорост 50 mm/min и стайна температура.

### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В Табл. 1 са посочени температурите на начало ( $T_d^i$ ) и край ( $T_d^f$ ) на деструкция, температурите, съответстващи на 10% ( $T_{10}$ ), 25% ( $T_{25}$ ) и 50% ( $T_{50}$ ) загуба на маса, както и температурата на максимална скорост на деструкция  $T_d^{\max}$  на облъчените материали. В инертна среда необлъченият ПЕВП започва да се разлага при 399,7°C и претърпява пълно разлагане при 506,1°C. За всички облъчени композиции и тези съдържащи ацетилацетонати на мангана и ванадия,  $T_d^i$  и  $T_d^f$  са в границите 389,0–

409,0 и 506,1–511,0°C, съответно. При сравняване на температурите при 10, 20 и 50% загуба на маса и  $T_d^{\max}$  за необлъчени и облъчени фолиа, съдържащи про-оксиданти, се вижда, че те се увеличават с около 20°C.

Таблица 1. Температурни характеристики на изходен, облъчен ПЕВП и материали на негова основа с про-оксиданти

Образец	$T_d^i$ , °C	$T_{10}$ , °C	$T_{25}$ , °C	$T_{50}$ , °C	$T_d^{\max}$ , °C	$T_d^f$ , °C
необлъчен ПЕВП	399,7	448,4	465,3	478,1	478,0	506,1
облъчен ПЕВП	396,4	454,1	466,0	478,8	480,9	508,6
ПЕВП с 2 mmol/kg VO(acac) <sub>2</sub>	400,4	460,0	472,8	483,0	484,0	508,7
ПЕВП с 4 mmol/kg VO(acac) <sub>2</sub>	399,0	466,0	477,8	483,9	484,4	511,0
ПЕВП с 2 mmol/kg Mn(acac) <sub>2</sub>	407,0	468,0	472,0	484,0	484,3	510,1
ПЕВП с 4 mmol/kg Mn(acac) <sub>2</sub>	409,0	467,0	477,0	485,0	484,5	510,4

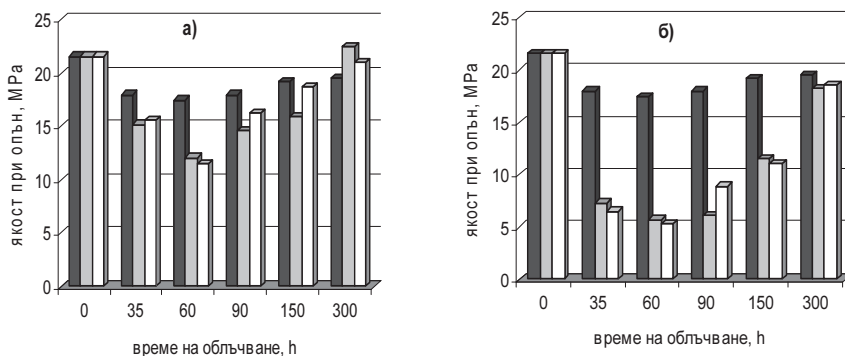
Посочена е и температурата на топене ( $T_m$ ) на изходния необлъчен и облъчен ПЕВП и материалите на негова основа, съдържащи ацетилацетонати на мангана и ванадия – Табл. 2. За изходния ПЕВП, температурата на топене е 128°C, като след добавяне на посочените про-оксиданти тя остава почти непроменена. Наблюдава се незначително увеличаване на степента на кристалност ( $\alpha$ , %) на образците при първо и второ стаяне и кристализация.

Таблица 2. DSC- параметри на изходен, облъчен ПЕВП и материали на негова основа с про-оксиданти

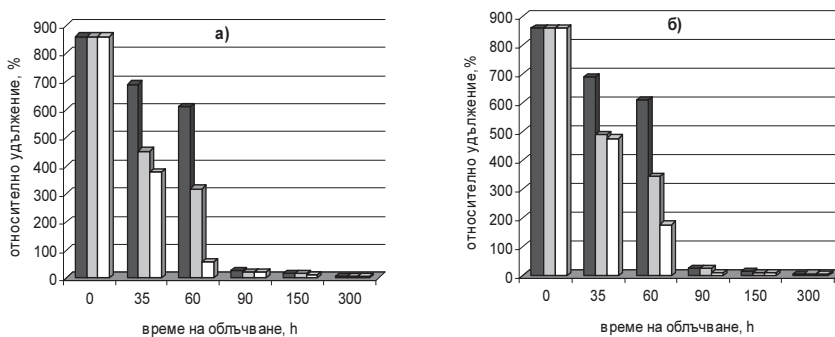
Образец	Първо стаяне		Второ стаяне		Кристализация	
	$T_m$ , °C	$\alpha$ , %	$T_m$ , °C	$\alpha$ , %	$T_c$ , °C	$\alpha$ , %
необлъчен ПЕВП	128,4	66,9	128,4	66,2	111,5	66,6
облъчен ПЕВП	128,5	72,4	127,7	70,8	112,5	67,6
ПЕВП с 2 mmol/kg VO(acac) <sub>2</sub>	129,1	69,0	128,7	72,6	112,5	65,1
ПЕВП с 4 mmol/kg VO(acac) <sub>2</sub>	129,8	73,3	128,8	68,9	113,1	64,6
ПЕВП с 2 mmol/kg Mn(acac) <sub>2</sub>	128,6	71,4	127,5	72,5	112,0	70,5
ПЕВП с 4 mmol/kg Mn(acac) <sub>2</sub>	129,1	72,2	128,3	68,7	112,8	64,0

За оценка на механичното поведение на полимерите се използват параметри като якост и относително удължение при опън, които дават информация за степента на окисление на полимерните материали [1, 4]. На Фиг. 1 са показани зависимостите за якостта при опън на изходен ПЕВП и материалите на негова основа, съдържащи 2 и 4 mmol/kg VO(acac)<sub>2</sub> или Mn(acac)<sub>2</sub>, в зависимост от времето на облъчване. Вижда се, че изходния необлъчен ПЕВП има якост при опън 26,1 МПа, като при 60 часа време на облъчване тя съществено се понижава. С увеличаване на времето на експозиция, якостта при опън отново се увеличава. Това вероятно се дължи на протичането на процеси на омрежване в полимерните вериги [13, 14]. За полиетиленовите фолиа, съдържащи VO(acac)<sub>2</sub> като добавка, ускоряваща процеса на фотоокисление, якостта при 35 часа време на облъчване с UV- светлина е 15,2 МПа, след което плавно се увеличава (Фиг. 1 а). За фолиата с Mn(acac)<sub>2</sub> още при 35 часа облъчване тя намалява до 6,5 МПа, а при 60 часа достига 5,3 МПа (Фиг. 1 б). Следователно, използването на Mn(acac)<sub>2</sub> като про-оксидант в по-голяма степен влияе върху ускоряването на процесите на фотоокислителна деструкция на фолиата от ПЕВП.

Аналогични резултати са получени и за зависимостта на относителното удължение от времето на облъчване – Фиг. 2. От фигурата се вижда, че изходния необлъчен ПЕВП има относително удължение 860%. При облъчване с UV- светлина образците, съдържащи добавка от VO(acac)<sub>2</sub> или Mn(acac)<sub>2</sub>, показват понижаване на



Фиг. 1. Зависимост на якостта при опън на фолия от изходен ПЕВП (■) и такива, съдържащи 2 и 4 mmol/kg (■ и □) VO(acac)<sub>2</sub> (а) или 2 и 4 mmol/kg (■ и □) Mn(acac)<sub>2</sub> (б) при различно време на експозиция



Фиг. 2. Зависимост на относителното удължение при опън на фолия от изходен ПЕВП (■) и такива, съдържащи 2 и 4 mmol/kg (■ и □) VO(acac)<sub>2</sub> (а) или 2 и 4 mmol/kg (■ и □) Mn(acac)<sub>2</sub> (б) при различно време на експозиция

относителното удължение. Това е по-ясно изразено при фолиата, съдържащи като про-оксидант Mn(acac)<sub>2</sub> при 60 часа експозиция – 180%.

Доказателство за по-добрата фотоокислителна способност на използвания про-оксидант Mn(acac)<sub>2</sub> е и определения карбонилен индекс. За фолиата с манганов ацетилацетонат той е 10 – 11 пъти по-висок от този на изходния ПЕВП при 35 часа време на облъчване – 0,29. Карбонилният индекс на фолиата с VO(acac)<sub>2</sub> е в границите 0,02 – 0,07.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получени са фолия от полиетилен висока плътност с 2 или 4 mmol/kg ванадиев и манганов ацетилацетонат като про-оксиданти. Изследвано е влиянието на посочените ацетилацетонати върху процесите на фотоокислителна деструкция. Получените образци са охарактеризирани чрез диференциално сканираща калориметрия, инфрачервена спектроскопия и са определени деформационно-якостните им свойства. Установено е, че мангановия ацетилацетонат в по-голяма степен влияе върху ускоряването на процесите на фотоокислителна деструкция на фолиата от полиетилен висока плътност.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Andrady, A. L., J. E. Pegram, S. Nakatsuka. Studies on enhanced degradable plastics: 1. The geographic variability in outdoor lifetimes of enhanced photodegradable polyethylenes. *J. Polym. Environ.*, 1993, 1/1, 31–43.
- [2] Arnaud, R., P. Dabin, J. Lemaire, S. Al-Malaika, S. Chohan, M. Coker, G. Scott, A. Fauve, A. Maaroufi. Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes. *Polym. Degrad. Stab.*, 1994, 46/2, 211–224.
- [3] Ayako, T. Photo- and radiation-induced degradation of synthetic polymers: polymer structure and stability. *J. Mater. Chem.*, 1994, 216, 225–241.
- [4] Barr-Kumarakuisinghe, S. A. Modelling the thermal oxidative degradation kinetics of polyethylene film containing metal pro-oxidants. *Polymer*, 1994, 35/5, 995–1003.
- [5] Brydson, J. A. *Plastic Materials*, 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.
- [6] Jakubowicz, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, 80/1, 39–43.
- [7] Koutny, M., J. Lemaire, A. M. Delort. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, 2006, 64/8, 1243–1252.
- [8] Lucas, N., C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J. E. Navasauedo. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 2008, 73, 429–442.
- [9] Mark, E. J. *Physical properties of polymers handbook*, Springer, New York, 2007.
- [10] Ohtake, Y., T. Kobayashi, H. Asabe, N. Murakami, K. Ono. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56/13, 1789–1796.
- [11] Roy, P.K., P. Surekha, C. Rajagopal, S.N. Chatterjee, V. Choudhary. Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. *Polym. Degrad. Stab.*, 2005, 90/3, 577–585.
- [12] Singh, B., N. Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stab.*, 2008, 93/3, 561–584.
- [13] Torikai, A., S. Asada, K. Fueki. Photodegradation of crosslinked polyethylene. *Polym. Photochem.*, 1986, 7/1, 1–11.
- [14] Torikai, A., A. Takeuchi, S. Nagaya, K. Fueki. Photodegradation of polyethylene: Effect of crosslinking on the oxygenated products and mechanical properties. *Polym. Photochem.*, 1986, 7/3, 199–211.
- [15] Weiland, M., A. Daro, C. David. Biodegradation of thermally oxidized polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, 48/2, 275–289.
- [16] Wiles, D. M., G. Scott. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91/7, 1581–1592.

**За контакти:**

Проф. д-р Атанас Атанасов, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, тел.: 056/716 567, e-mail: aatanassov@btu.bg

Доц. д-р Андон Попов, ЦНИЛ, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, e-mail: arorov@btu.bg

Доц. д-р Димитрина Кирякова, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, тел.: 056/716 988, e-mail: dskiryakova@abv.bg

Докторант Стилияна Михалева, Катедра “Технология на материалите и материалознание”, Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, тел.: 056/717 347, e-mail: stelapm@abv.bg

**Докладът е рецензиран**