

# ХІМІЯ ТА ТЕХНОЛОГІЯ ВИСОКО-МОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК І КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 547 54-39; 546.41

М.Р. Чобіт<sup>1</sup>, М.Є. Рагуліна<sup>2</sup>, О.Л. Орлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії,

<sup>2</sup>Державний природознавчий музей НАН України

## ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ БІОДЕГРАДАЦІЇ ЦЕЛЮЛОЗОВІСНИХ КОМПОЗИТІВ У ЕДАФОТОПАХ РЕКРЕАЦІЙНО-ПАРКОВОЇ ЗОНИ м. ЛЬВОВА

© Чобіт М.Р., Рагуліна М.Є., Орлов О.Л., 2013

Досліджено біодеструкцію целюлозовмісного композиту в різних едафічних умовах. Дослідження здійснено на зразку біодеградабельного композитного матеріалу на основі поліпропілену, наповненого целюлозою.

**Ключові слова:** целюлоза, полімерний композит, біодеградабельність.

The biodegradation of cellulose composite in different edaphic conditions is researched. The research is conducted on a sample of biodegradable composite material on the bases of polypropylene filled with cellulose.

**Key words:** cellulose, polymer composite, biodegradable.

**Постановка проблеми.** Сьогодні у світі актуальна проблема утилізації полімерних відходів, що пов'язано з високими темпами виробництва та використання цих матеріалів. У цьому контексті полімерні композиційні матеріали на основі целюлози мають беззаперечні переваги, серед яких необхідно відмітити неабразивність, значні ресурси (світовий обсяг – мільйони тон щорічно), малу вартість та особливо – їх біодеградабельність. Такі матеріали, що є вдалою альтернативою традиційним стійким полімерам, можуть бути застосовані у техніці, будівництві, виготовленні меблів, разового посуду тощо. Вироби із таких матеріалів після використання здатні розкладатися під дією природних чинників до екологічно безпечних компонентів. Тому надзвичайно актуальною проблемою сьогодення є вивчення біодеструкції целюлозовмісних композиційних матеріалів у природних умовах.

Рекреаційні зони великих міст, зокрема і Львова, нерідко потерпають від засмічення побутовим сміттям, яке накопичується на поверхні ґрунту, порушуючи природні процеси трансформації та кругообігу речовини, що відбувається у ґрунтового середовищі. Натомість, біодеградабельні композити, потрапляючи у природу, можуть бути утилізовані за рахунок внутрішнього потенціалу екосистеми. Отже, важливим завданням є дослідження інтенсивності процесів розкладу біодеградабельних композитів у природних умовах.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Нині для вивчення біодеградабельності полімерних матеріалів використовуються стандартні методики з використанням штамів бактерій [1, 2]. Проте такі дослідження, здійснені в лабораторних умовах, не враховують різноманітності природних умов та їх вплив на матеріали.

**Метою** нашої роботи було дослідження процесу біодеструкції полімерного композитного матеріалу, наповненого целюлозою у різних едафічних умовах лісопарку “Погулянка”, та оцінка спроможності урбоєкосистем щодо трансформації таких матеріалів.

**Експериментальна частина.** У дослідженнях використовувався полімерний композиційний матеріал на основі поліпропілену, наповненого целюлозою (40 % мас.). Целюлоза використана для наповнення ПП була пероксидована гетерофункціональним олігомером згідно з методикою [3].

Зразки полімерного композиційного матеріалу були закладені на глибину біологічно активного шару ґрунту (0–5 см). Зразки інкубувались у ґрунті впродовж шести місяців.

Для дослідження інтенсивності біодеградації полімерних композитних матеріалів, наповнених целюлозою, було закладено трансекту за градієнтом зволоженості на території лісопарку “Погулянка”:

- ділянка № 1 – заплава потічка із гігрофільною (вологолюбною) мохово-трав’яною рослинністю, на алювіальному лучно-болотному ґрунті із слабколужною реакцією середовища, високим вмістом гумусу, значною насиченістю основами (рис. 1, а);
- ділянка № 2 – ліс із мезофільною (помірно-вологолюбною) рослинністю на сірому опідзоленому ґрунті з потужною підстилкою, слабкокислою реакцією середовища, середнім вмістом гумусу, середньою насиченістю основами (рис. 1, б);
- ділянка № 3 – вторинна післялісова мезоксерофільна (посуховитривала) лука із трав’яно-чагарниковою рослинністю на сірому опідзоленому ґрунті без підстилки із слабкокислою реакцією середовища, низьким вмістом гумусу, середньою насиченістю основами (рис. 1, в).



Рис. 1. Дослідні ділянки у лісопарку “Погулянка”,  
(а – ділянка № 1; б – ділянка № 2; в – ділянка № 3).

Після витримування у природних умовах зразки вилучались та досліджувались в лабораторних умовах. На підготовчому етапі вони ретельно промивались дистильованою водою та просушувались на повітрі до постійної маси. Надалі дослідження зразків здійснювалось термо-механічними та рентгеноструктурними методами аналізу:

- термомеханічні дослідження проводили на приладі FVW R7/90;
- дослідження структури композитних матеріалів проводили методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-30, СоК $\alpha$ -випромінювання.

**Результати і обговорення.** Зважування інкубованих у ґрунті протягом року зразків досліджуваного композиту показало незначне збільшення їх маси близько 1 % мас. Це свідчить про незначні масообмінні процеси досліджуваних зразків з ґрунтовим середовищем, яке їх оточувало: первинної адгезії та утворення біоплівки за участі ґрунтових мікроорганізмів на поверхні зразка.

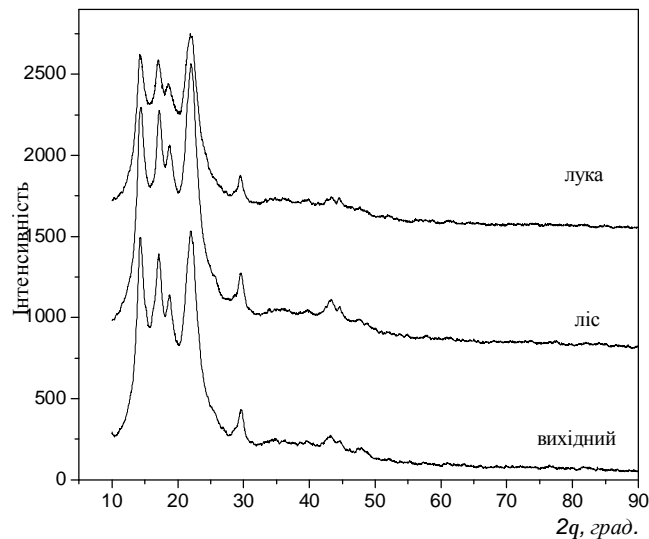


Рис. 2. Рентгеноструктурний аналіз зразків у різних природних умовах

Рентгеноструктурний аналіз одержаних зразків показав незначне зменшення частки кристалічної фази матеріалу та відповідно – збільшення аморфної, внаслідок біодеструкції в природних умовах (рис. 2).

Виконані дослідження засвідчили, що в різних природних умовах біодеструкція відбувається з різною інтенсивністю: найпомітніше змінилась структура зразка, інкубованого в мезофільних умовах букового лісу (ділянка № 2). Ці зміни (зменшення вмісту кристалічної фази зразка композиту) відбулись, головню, біля поверхні зразка (0–0,2 мм), та менше – в його масі (рис. 3). Це пояснює характер протікання процесів біологічної корозії, під дією плівки організмів-деструкторів насамперед змінюються поверхневий шар композита, а потім – і вся його товща.

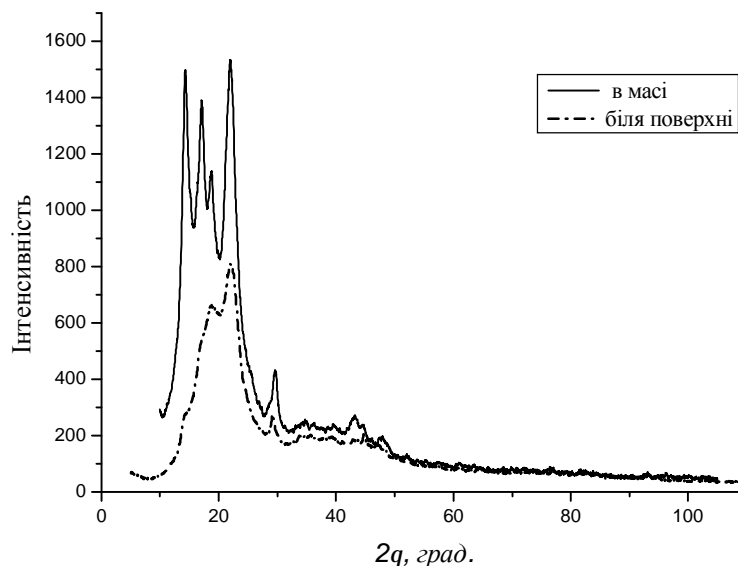


Рис. 3. Рентгеноструктурний аналіз поверхневого і глибокого шарів зразка (ділянка № 2)

Ці дані узгоджуються з результатами термомеханічних досліджень. В одержаних зразках спостерігалось незначне збільшення температур розм'якшення, що свідчить про погіршення пластичності композитного матеріалу в результаті діяльності ґрунтової біоти (рис. 4). Як бачимо, найбільші зміни відбулись у зразку № 2 (ліс).

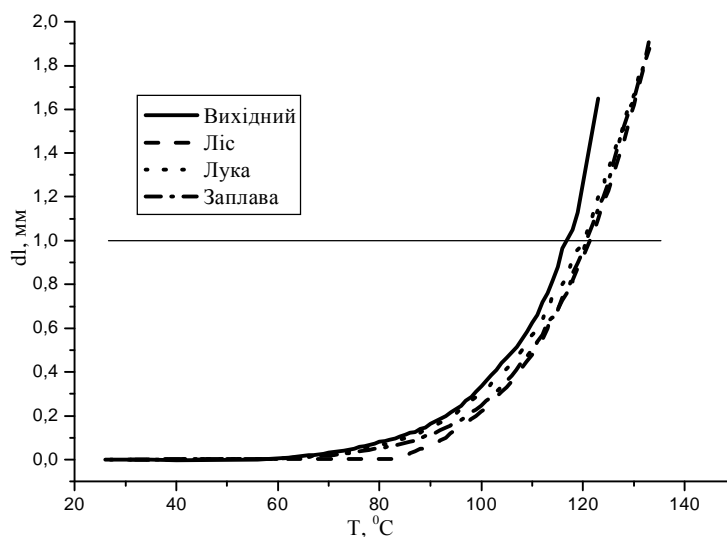


Рис. 4. Термомеханічні дослідження композитних матеріалів

З-поміж усіх досліджуваних зразок № 2 характеризувався найвищою температурою розм'якшення. Він починав деформуватись за температури, яка на 20 °C вища за температуру плавлення решти зразків. У цьому разі теплостійкість зразків після біодеструкції зросла на 3–4 °C і з них зразок ділянки № 2 характеризується найвищою температурою теплостійкості (табл. 1).

Таблиця 1  
Теплостійкість зразків по Віка

Досліді ділянки	t, °C
Вихідний	117
Ліс	121,6
Лука	120
Заплава	120,8

У зразках, інкубованих в умовах струмкової заплави (ділянка 1) та післялісової луки (ділянка № 3), інтенсивність процесів біодеструкції виявилась незначною. На нашу думку, в гігрофільних умовах (ділянка № 1), лімітуючим фактором для трансформації досліджуваних композитів стала надмірна зволоженість субстрату, яка створила анаеробні умови, що негативно відобразилися на функціонуванні ґрунтової мікро- та мікобіоти.

На вторинній луці (ділянка № 3) низька інтенсивність біодеградації, ймовірно, зумовлена її антропогенним походженням: трансформація екосистеми в ряді ліс → лука супроводжується змінами мікрокліматичних умов ґрунтів, їх водно-фізичних та фізико-хімічних параметрів. Це створює несприятливі умови для функціонування спеціалізованих деструкторів целюлози, концентрація яких поступово знижується. Так само негативно на функціонування педобіоти впливає інтенсивне рекреаційне навантаження цієї ділянки, головно, через ущільнення біологічно активного шару ґрунту, погіршення його аерації та інтенсифікацію ерозійних процесів.

Зауважимо, що незалежно від типу ділянки, у яких інкубувались досліджувані зразки целюлозовмісного композиту, їх повна біодеградація не відбулась. Очевидно, що тривалість перебування зразків у ґрунті має бути більшою, ніж у поставленому експерименті. Тому ми вважаємо, що наші дослідження є лише початковою ланкою вивчення процесів біологічної деградації целюлозовмісних композиційних матеріалів у природних умовах та потребують продовження у майбутньому.

**Висновки.** Біодеградація досліджуваних целюлозовмісних композиційних матеріалів у природних умовах розпочинається із утворення біоплівки на поверхні композиту та збільшення його маси. Процеси біокорозії насамперед вражають поверхневий шар досліджуваних зразків, що призводить до зменшення частки кристалічної фази та збільшення температур розм'якшення матеріалу, що зменшує його стійкість. Найвищою спроможністю щодо природної трансформації досліджуваних целюлозовмісних композиційних матеріалів відзначаються умовно-непорушені едафотопи під буковим лісом, який є типовим (корінним) для досліджуваної території.

1. Бурков А.А., Фомин С.В., Иорданский А.Л. Исследование почвенной деградации смесевых полимерных композиций на основе поли-3-гидроксibuтирата и полиизобутилена // Тези доповідей VII Відкритої української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук. Київ, Україна, 15–18 жовтня 2012 р. – 10 с. 2. Дмитриев С.Н., Сафин М.Р., Агзамов Р.З. Биоразрушаемые полимерные композиции // Пластические массы, 2008. – № 8. – С. 53–55. 3. Чобіт М.Р. Пероксидна модифікація целюлози для одержання багатокомпонентних полімерних систем. Дисертація кандидата хімічних наук / Національний університет “Львівська політехніка”. – Львів, 2007. – 150 с.

УДК 547.582-39

В.А. Дончак, Х.І. Гаргай, Ю.Б. Стецишин, С.А. Воронов  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії

## ОЛИГОЕСТЕРИ З ФУНКЦИОНАЛЬНИМИ ДИАЛКИЛПЕРОКСИДНИМИ ГРУПАМИ

© Дончак В., Гаргай Х., Стецишин Ю., Воронов С., 2013

Методом низькотемпературної поліконденсації тетрахлорангідриду піромелітової кислоти з поліетиленгліколями і *трет*-бутилпероксиметанолом синтезовано нові олігоестери з первинно-третинними діалкілпероксидними функціональними групами. Досліджено їх поверхневу активність у водних розчинах та термічну стабільність.

**Ключові слова:** олігопероксид, олігоестер, *трет*-бутилпероксиметанол, поверхнева активність, тетрахлорангідрид піромелітової кислоти.

Using the method of low temperature polycondensation of pyromellitic acid tetrachloroanhydride with polyethylene glycols and *tert*-butylperoxymethanol, oligoesters with functional dialkyl peroxy groups are synthesized. Their surface activity in the water solution and their thermal stability are researched.

**Key words:** oligoperoxide, oligoester, *tert*-butylperoxymethanole, surface activity, pyromellitic acid tetrachloroanhydride.

**Постановка проблеми.** Олігомерні пероксиди знаходять практичне застосування як ініціатори радикальної полімеризації [1–3], структуруючі та вулканізуючі агенти [4, 5], для синтезу прищеплених та блок-кополімерів [6–11], а також для модифікації поверхні мінеральних і органічних наповнювачів полімерних матеріалів [12, 13]. Вони безпечніші в роботі та зберіганні і що дуже важливо – менш токсичні порівняно з низькомолекулярними пероксидами [14–16].

Однак такий клас олігопероксидів, як олігоестери з функціональними пероксидними групами, вивчений недостатньо.

Відомі олігоестери з кінцевими пероксиестерними [17], первинно-третинними діалкілпероксигрупами [18], а також з  $\alpha$ -амінопероксидними фрагментами [19], які отримують взаємодією діангідриду піромелітової кислоти з гліколями і відповідними функціональними пероксидами.