

# СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ КРЕМНЕЗЕМУ ТА ПОЛІМОЛОЧНОЇ КИСЛОТИ

*Козакевич Р.Б.<sup>1</sup>, Поліщук Л.М.<sup>1</sup>, Тумко А.В.<sup>2</sup>, Фуртат І.М.<sup>2</sup>,  
Вакулюк П.В.<sup>2</sup>, Кусяк А.П.<sup>3</sup>, Тьортих В.А.<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка НАН України

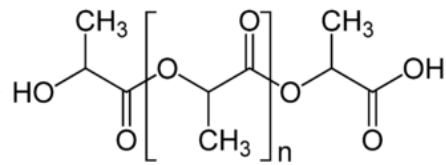
<sup>2</sup>Національний університет «Києво-Могилянська академія»

<sup>3</sup>Житомирський державний університет імені Івана Франка

[kozakevych@gmail.com](mailto:kozakevych@gmail.com)

Пластик став одним з необхідних матеріалів у нашому повсякденному житті. Більша частина всіх пластмас синтезується з невідновлюваних джерел сировини: природний газ, нафта, вугілля. В даний час в світі гостро стоїть питання зменшення споживання нафтогазових ресурсів. Тому актуальна область науки про полімери протягом останніх років змістила свій інтерес до біополімерів та ефективних способів їх виробництва, переробки та застосування [1]. Полімолочна кислота (ПМК) є в даний час одним з найбільш перспективних біополімерів, які використовуються в даний час в промисловості [2]. ПМК біодеградує в умовах компостування, а також засвоюється мікроорганізмами, тому створення композицій на її основі і подальша їх переробка у виробі дозволить скоротити споживання невідновлюваних природних ресурсів, а також значно поліпшити екологічну ситуацію в світі.

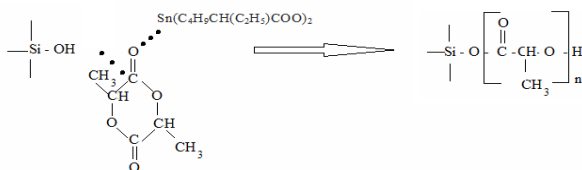
Полімолочна кислота є полієфіром молочної (2-гідроксіпропіонової) кислоти (рис. 1).



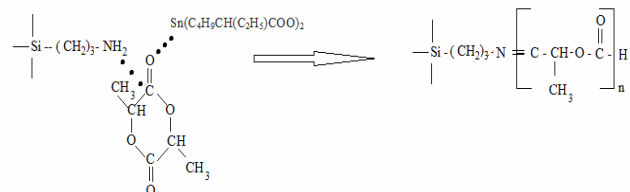
**Рис. 1** Структурна формула полімолочної кислоти

ПМК володіє абсолютною біосумісністю, що робить її безпечним полімером для контакту з організмом людини, вона біодеструктує і в організмі перетворюється в природну для людини молочну кислоту, яка потім під дією ферментів розпадається.

Дана робота присвячена розробці методів синтезу та дослідженню властивостей композитів на основі кремнезему та полімолочної кислоти [3]. Одержання композитних матеріалів було проведено шляхом полімеризації *L*-лактиду з розкриттям його кільця в поверхневому шарі вихідного (А-300) та модифікованого (А-NH<sub>2</sub>) кремнеземного носія (рис. 2, 3). Для модифікування проводили реакцію поверхневих силанольних груп з 3-амінопропілтриетоксисиланом. Вміст хемосорбованих аміногруп визначали спектрофотометричним методом за реакцією із саліциловим альдегідом на довжині хвилі 400 нм. Кількість прищеплених аміногруп на 1 г кремнезему становила 0,25 ммоль [4].

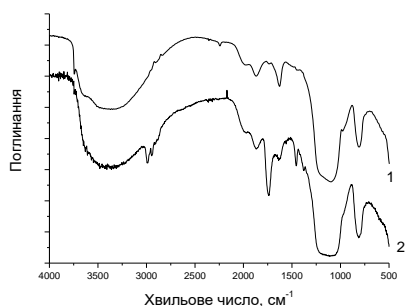


**Рис. 2** Схема синтезу композиту А-300/ПМК

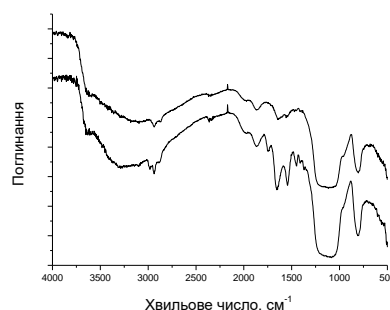


**Рис. 3** Схема синтезу композиту А-NH<sub>2</sub>/ПМК

Для підтвердження полімеризації *L*-лактиду з розкриттям його кільця в поверхневому шарі кремнеземного носія були отримані ІЧ-спектри вихідного кремнезему, кремнезему з прищепленими амінопропільними групами та одержаних на їх основі композитів з полімолочною кислотою (рис. 4, 5). ІЧ-спектри зразків реєстрували на ІЧ-спектрофотометрі з Фур'є-перетворенням (Thermo Nicolet Nexus FT-IR, США). Для цього приготовлені зразки змішували з оптично чистим КВг (Fluka) із масовим співвідношенням 1:20.

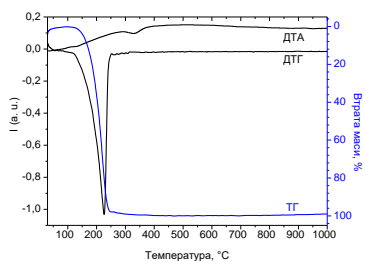


**Рис. 4** ІЧ-спектри пірогенного кремнезему А-300 (1) та композиту А-300/ПМК (2)

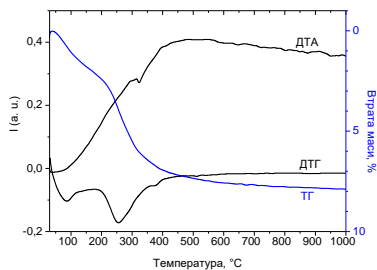


**Рис. 5** ІЧ-спектри амінокремнезему (1) та композиту А-NH<sub>2</sub>/ПМК (2)

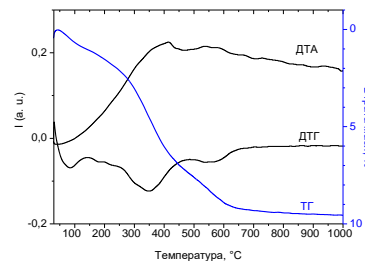
Після проведення в поверхневому шарі полімеризації лактиду в спектрі (рис. 4, крива 2) спостерігаються інтенсивні смуги поглинання в області валентних коливань С-Н і смуга поглинання при 1740 см<sup>-1</sup>, яка відноситься до валентних коливань карбонільної групи (С=О) [5]. При цьому зменшується інтенсивність смуги валентних коливань вільних силанольних груп поверхні кремнезему. Це дає підстави вважати, що полімеризація лактиду здійснюється з одночасним прищепленням ПМК до структурних силанольних груп поверхні з утворенням гідролітично нестійких зв'язків Si-O-C. Згідно з результатами ІЧ-спектроскопії (рис. 5, крива 1) у спектрі амінокремнезему наявні смуги при 1570 та 2930 см<sup>-1</sup>, що відносяться відповідно до деформаційних коливань N-H і валентних коливань С-N в пропільному радикалі. У випадку, коли на поверхні кремнезему наявні амінопропільні групи (рис. 5, крива 2), після контакту з лактидом і проведення полімеризації в спектрі спостерігається поява характерної смуги з максимумом поглинання 1640 см<sup>-1</sup>, що відповідає азометиновим зв'язкам у поверхневих сполуках, утворених між амінопропільними групами носія та карбонільними групами прищепленого полілактиду. Ці дані узгоджуються із результатами термогравіметричного аналізу.



**Рис. 6** Криві ТГ, ДТГ та ДТА для лактиду



**Рис. 7** Криві ТГ, ДТГ та ДТА для композиту А-300/ПМК



**Рис. 8** Криві ТГ, ДТГ і ДТА для композиту А-NH<sub>2</sub>/ПМК

Термоокиснювальна деструкція лактиду починається при 121°C, проходить в одну стадію та при температурі 250°C досягається повний розклад. Максимальна втрата маси лактиду відбувається при температурі 225°C (рис. 6.). Отримані дані ДТА, ТГ та ДТГ для зразка композиту А-300/ПМК демонструють, що при температурі 90 °C відбувається втрата

маси у кількості 2% (рис. 7). Процес деструкції проходить в одну стадію в інтервалі температур 200–400 °С з піком деструкції 250 °С. Термоокиснювальна деструкція композиту А- NH<sub>2</sub>/ПМК (рис. 8) розпочинається за температури 180 °С та перебігає у два етапи. На першому етапі в інтервалі 200–400 °С відбувається початкове руйнування модифікатора, з піком деструкції 350 °С. На другій стадії (450–600 °С) відбувається карбонізація та окиснення продуктів розкладу органічної частини. І, насамкінець, за температури 650 °С спостерігається остаточна окисна деструкція полімолочної кислоти. Підвищення температури деструкції для композитів може бути пов'язане з більш сильнішою взаємодією ПМК з поверхнею кремнезему.

Наступним етапом було дослідження сорбційних властивостей одержаних композитів щодо катіонів важких металів Pb(II), Co(II) та Cu(II). Дослідження сорбційних властивостей композитів А-300/ПМК та А-NH<sub>2</sub>/ПМК (таблиця) проводили у статичному режимі при періодичному перемішуванні. Для цього використовували 0,1 г адсорбенту на 25 мл розчину солей обраних катіонів: Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub> та CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, фіксуючи рівноважні концентрації катіонів атомно-абсорбційним методом.

**Таблиця**

Адсорбційні характеристики синтезованих композитів щодо йонів токсичних металів

Катіони	Адсорбційна ємність, ммоль/г	
	А-NH <sub>2</sub> /ПМК	А-300/ПМК
Pb(II) (pH=7)	1,00	0,50
Cu(II) (pH=2)	0,05	0,04
Co(II) (pH=7)	0,23	0,10

Таким чином, одержано композитні сорбенти шляхом полімеризації *L*-лактиду з розкриттям його кільця в поверхневому шарі кремнеземного носія. Встановлено, що одержані композити ефективно вилучають із водних розчинів катіони токсичних металів (Pb<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> та Cu<sup>2+</sup>).

1. Панчук М.В., Шлапак Л.С., Курта С.А., Струмінська О.О. Виробництво та використання біополімерів — шлях до покращення екології довкілля // Науковий вісник ІФНТУНГ. – 2011. – № 4(30) – С. 92-101.

2. Ehsani M., Khodabakhshi K., Asgari M. Lactide synthesis optimization: investigation of the temperature, catalyst and pressure effects // e-Polymers. – 2014. – P. 353–361.

3. Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D.. Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide. // Chem. Rev. 2004, – 104. – P.6147–6176.

4. Тертых В.А., Янишпольский В.В., Чуйко А.А., Галич И.П., Цыперович А.С., Ковальчук Т.А. Имобилизация α-амилазы на поверхности высокодисперсного кремнезема // Докл. АН УССР. Сер.Б. – 1977. – № 7. – С. 654 – 657.

5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир. – 1965. – 216 с.