

УДК 544.234.6:678.742.2:678.046.5.6

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ И ИХ ЭКСТРАКТАМИ

© *Е.В. Воробьева**, *Е.Л. Приходько*

*Гомельский государственный университет им. Франциска Скорины,
ул. Советская, 104, Гомель, 246019 (Республика Беларусь),
e-mail: evorobyova@gsu.by*

В работе была изучена возможность использования природных наполнителей, а также их экстрактов в качестве антиокислительных добавок для полиэтилена. В качестве природных наполнителей применяли высушенный и измельченный материал лужки гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*), плодового тела трутовика серно-желтого (*Laetiporus sulphureus*), плодового тела трутовика скошенного (*Inonotus obliquus*), слоевища лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*). Полимерные пленки изготавливали из смесей порошков полиэтилена низкого давления и природных наполнителей (первый тип образцов) или из смеси порошка полиэтилена и экстракта природных наполнителей (второй тип образцов) путем термического прессования. Степень окисления полиэтиленовых пленок контролировали методом ИК-спектроскопии.

Экспериментально показано, что наиболее эффективной оказалась стабилизация структуры полиэтилена при использовании в качестве добавки к полимеру экстракта лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*). Полученный результат авторы связывают с наличием в экстракте вторичных метаболитов лишайника. Введение сухих остатков изучаемых природных наполнителей оказалось малоэффективным для стабилизации полимера.

Ключевые слова: полиэтилен, природный наполнитель, антиоксидант, индукционный период окисления, стабилизация, ИК-спектроскопия.

Введение

Как и все органические материалы, полимеры подвержены окислению или старению. Этот необратимый процесс приводит к изменению вязкости, цвета, ухудшению физико-механических характеристик полимеров [1, 2]. Окисление происходит на каждой стадии существования полимерного материала: при его производстве, хранении, переработке в изделия и дальнейшем использовании. Полимерные материалы обладают различной стойкостью к воздействию химических и физических факторов. Например, полистирол или полиметилметакрилат достаточно стабильны при высоких температурах переработки, а полиолефины (полиэтилен, полипропилен) очень легко подвергаются термоокислительной деструкции даже при комнатной температуре [2].

Процесс окисления полимеров хорошо изучен, он протекает по цепному свободно-радикальному механизму, очень схож с окислением низкомолекулярных органических веществ. Данный процесс необратим и состоит из трех стадий: инициирование; рост и разветвление; передача и обрыв цепи. В большинстве случаев процесс окисления полимеров характеризуется наличием индукционного периода, в течение которого не происходит видимых изменений [3]. По этой причине продолжительность индукционного периода окисления является мерой устойчивости материала к окислению.

В промышленности для защиты полимерных материалов от вредного воздействия кислорода и стабилизации их свойств во времени используют добавки низкомолекулярных веществ, которые могут прерывать развитие цепных реакций окисления. Такие вещества называют *ингибиторами* цепных реакций, *стабилизаторами* или *антиоксидантами* [1, 3]. Промышленные антиоксиданты многочисленны [4]. Среди них есть соединения,

Воробьева Елена Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии биологического факультета,
e-mail: evorobyova@gsu.by

Приходько Елена Леонидовна – студентка,
e-mail: himulika@gmail.com

относящиеся к производным ароматических аминов, гетероциклическим азотсодержащим соединениям, производным тиокарбамида и дитиокарбиновой кислоты, а также производным фенолов, фосфор- и серусодержащим соединениям. Но наиболее

* Автор, с которым следует вести переписку.

целесообразна классификация антиоксидантов не по химическому строению, а по механизмам стабилизации процесса окисления полимера. По этому параметру антиоксиданты разделяют на две группы: первичные и вторичные. Первичные антиоксиданты, или доноры протона, представляют собой массивную, малоподвижную молекулу с подвижным, легко отщепляющимся атомом водорода, который реагирует со свободным радикалом (замещенные фенолы, вторичные ароматические амины и производные бензофурана). Считается [1, 3], что антиоксидант, имеющий подвижный атом водорода, в основном, реагирует с радикалами, ведущими полимерные цепи окисления (PO^\bullet и PO_2^\bullet), в результате чего происходит обрыв реакционных цепей и образуется неактивный радикал ингибитора, по схеме 1:



Механизм действия вторичных антиоксидантов [1], не содержащих подвижный атом водорода (тиоэфиры, фосфиты, фосфониты, соли дитиокарбаматов и дитиосульфатов), сводится к разрушению гидропероксидов, образующихся на начальных стадиях окисления. В результате свободные радикалы либо не образуются повторно, либо образуются, но являются неактивными и в развитии реакций окисления участия не принимают. Схема 2 является примером взаимодействия гидропероксида с серосодержащим вторичным антиоксидантом:



Синтез промышленных антиоксидантов достаточно сложный и энергозатратный процесс, поэтому их использование значительно увеличивает стоимость стабилизированных полимерных материалов или конечных продуктов из них. Этот факт заставляет ученых постоянно осуществлять поиск новых антиокислительных соединений, изучать их синергические эффекты, применять технологические приемы увеличения антиокислительной эффективности добавок [5, 6]. Кроме того, современные исследования показали, что синтезируемые антиоксиданты плохо совместимы с полимерами, а значит, они выпотевают на поверхности, испаряются, вымываются водой и растворителями [7, 8]. При этом в целом ряде исследований показана токсичность промышленных антиоксидантов для человека и других живых организмов. Последний факт ограничивает использование промышленных антиоксидантов в изделиях из полимерных материалов, предназначенных для хранения и транспортировки пищевых продуктов, напитков и медицинских препаратов [7, 8]. Решением перечисленных проблем может стать использование дешевых и экологически чистых природных антиоксидантов для стабилизации полимеров.

В настоящее время известно, что некоторые природные антиоксиданты (каротиноиды, флавоноиды и другие природные фенолы) защищают полимер от окисления. Учеными проведен ряд успешных экспериментов по применению природных антиоксидантов для защиты полимеров от окислительной деструкции. Хотя на сегодняшний день единственное соединение, используемое в качестве антиоксиданта для полимеров на практике – α -токоферол [9]. Приведем некоторые примеры использования природных антиоксидантов для защиты полимеров от старения. В работе [10] описано действие экстракта из томатной кожицы и семян на стабилизацию полипропилена. Авторы утверждают, что ликопин, каротиноидный пигмент, содержащийся в большом количестве в томатах, является перспективным антиоксидантом полимеров при условии малого доступа кислорода. Также показаны стабилизирующие свойства бета-каротина для АБС-сополимера [11]. С применением такого необычного стабилизатора в экспериментальных образцах уменьшилось количество карбонильных и гидроксильных групп по сравнению с нестабилизированными образцами. Эффективность кверцетина, α -токоферола и циклодекстрина для полиэтилена описана в работе [12], добавки этих веществ существенно увеличили индукционный период окисления. Исследован стабилизирующий эффект флавоноидов (хризин, кверцетин, гесперидин, нарингин, силибин) при воздействии УФ-облучения и температуры для полипропилена [13]. Однако в научной литературе есть примеры неудачного применения природных наполнителей для стабилизации полимеров, так неоднозначна роль лигнина в стабилизации полипропилена [14]. Установлено, что лигнин выступает в качестве стабилизатора только на начальных стадиях окисления полимера, но при длительном термовоздействии или УФ-облучении этот полисахарид, напротив, катализирует деградацию полипропилена. Отрицательное воздействие лигнина на термоокислительную стойкость полиолефина отметили также при увеличении концентрации наполнителя свыше 10% масс. В то же время утверждается [15], что высокое содержание лигнина в качестве наполнителя препятствует ускоренной биодеградации полимеров, что связано с устойчивостью самого лигнина к окислению и гидролизу.

Анализ литературы показывает, что применение природных антиоксидантов в качестве стабилизаторов для полиолефинов может быть эффективным и требует дальнейшего изучения. Поэтому цель работы – изучение возможности использования дешевых и экологически чистых природных наполнителей, а также их экстрактов, в качестве антиоксидантов для полиэтилена.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовался порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления ГОСТ 16338-85 (марка 005, размер частиц порошка не более 250 мкм), антиоксидант фенольного типа ирганокс 1010 [4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилпропионовой кислоты пентаэритриновый эфир или пентаэритрит тетраокси(3-(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионат)] и антиоксидант аминного типа неозон Д (β-фенилнафтамин, ГОСТ 39-79).

В качестве природных наполнителей использовали высушенный и измельченный природный материал (рис. 1): лужга гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*), плодовое тело трутовика серно-желтого (*Laetiporus sulphureus*), плодовое тело трутовика скошенного (*Inonotus obliquus*), слоевище лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*). Сбор природного материала производился в июне 2017 г. на территории Корневского лесничества Гомельского района Гомельской области.

Одним из критериев выбора природных наполнителей для полимера являлась их очень низкая значимость для хозяйственной деятельности человека, другим критерием – наличие в составе веществ, потенциально обладающих антиокислительными свойствами. Так, известно, что в процессе производства гречневой крупы каждый год образуются многотонные отходы лужги гречихи посевной – *Fagopyrum esculentum* Moench – (цветочные и плодовые оболочки), при очистке зерна 20% от всей массы приходится на лужгу [16]. Особенностью химического состава лужги гречихи является то, что ее органическое вещество на 80% состоит из клетчатки и безазотистых экстрактивных веществ, соединенных в прочный лигноцеллюлозный комплекс, который мало поддается воздействию микроорганизмов и ферментов.

Трутовик серно-желтый – *Laetiporus sulphureus* (Bull.) Murrill. – древоразрушающий гриб-паразит семейства Полипоровые (*Polyporaceae*). Химический состав трутовика характеризуется повышенным содержанием углеводов (в основном хитин), белков, смолистых веществ, витаминов группы В, селена, фосфора, калия, цинка и марганца. Интересна его способность конвертировать лигнин и целлюлозу в белковую массу, выход которой может достигать до 40% от грибной массы. Биомасса гриба богата каротиноидами, ненасыщенными жирными кислотами, а также соединениями, обладающими антивирусной, антимикробной и антиоксидантной активностью [17].

Трутовик скошенный, или березовая чага – *Inonotus obliquus* (Ach. ex Pers.) Pil. – вид грибов рода Инонотус отдела Базидиомицеты (*Basidiomycota*). Чаще всего паразитирует на березе повислой (*Betula pendula* Roth). Исследование химической природы и свойств веществ в чаге показало, что основу пигментных комплексов образуют полифенолы и тритерпеноид инотодиол. Также в сырье чаги были выявлены бетулин, траметеновая кислота, ланостановые производные, простые и сложные сахара, ароматические и жирные кислоты, аминокислоты, полипептиды [18].

Эверния сливовая – *Evernia prunastri* (L.) Ach. – вид лишайника семейства Пармелиевые (*Parmeliaceae*) отдела Аскомицеты (*Ascomycota*). В составе лишайников содержатся вторичные продукты обмена веществ, называемые лишайниковыми кислотами. Вторичные лишайниковые вещества, на долю которых приходится до 5% сухой массы, представляют собой безазотистые соединения фенольного характера, близкие по своей природе к дубильным веществам растений, но более простого строения. Лишайниковые кислоты почти нерастворимы в воде, поэтому не вымываются дождевой водой, но растворяются в этиловом и петролейном эфире, бензоле, ацетоне и щелочах.

Подготовка наполнителей производилась следующим образом. Природный материал высушивали в термощкафах при температуре 30 °С до постоянного веса, измельчали на лабораторной режущей мельнице VLM-6 (28000 об/мин), после чего просеивали через лабораторное сито с размером ячеек 250 мкм.

В исследовании использовали два вида полимерных образцов: 1) полимерные пленки, содержащие наполнитель в виде порошка природного материала; 2) полимерные пленки, содержащие экстракт природного материала. При получении образцов пленок с наполнителем навески порошков (порошок полиэтилена и порошок природного материала) помещали в растворитель (ацетон, ГОСТ 2603-79, марка «хч»), перемешивали на маг-

нитной мешалке в течение 5 мин, а затем высушивали на воздухе при комнатной температуре до полного удаления растворителя. При получении образцов второго вида сначала проводили экстракцию, при этом в качестве экстрагента использовали ацетон, который, как показано в работе [19] является одним из лучших растворителей для извлечения веществ, обладающих антиокислительной активностью. Соотношение массовых частей порошка природного материала и ацетона при экстрагировании составляло 1 : 6, время экстракции – 24 ч. Полученные экстракты фильтровали, фильтрат приливали к порошку полиэтилена (5 мл фильтрата на 1 г полиэтилена), затем полученные суспензии перемешивали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Образцы пленок полиэтилена толщиной 100 мкм получали путем термического прессования порошковых композиций (температура 150 °С, время выдержки в прессе – 30–90 сек). Окисление пленок осуществляли в термошкафах при свободном доступе кислорода при температуре 150 °С на инертных подложках – кристаллах КВг. После окисления в термошкафах образцы охлаждали до комнатной температуры и использовали в ИК-спектроскопических исследованиях. Температурный режим изготовления образцов и их испытаний позволял полимеру находиться в расплавленном состоянии (температура плавления полиэтилена – около 120 °С) и в то же время не допускал деструкцию основных соединений с антиокислительной активностью, температура плавления которых – около 200 °С. Например, усниновая кислота плавится при 194–204 °С, физодовая кислота – при 199–202 °С, атранорин – при 192–194 °С) [20].



Рис. 1. Этапы подготовки природных наполнителей (сбор материала; измельчение и сушка; механическое измельчение на лабораторной режущей мельнице). А – лузга гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*), Б – трутовик серно-желтый (*Laetiporus sulphureus*), В – трутовик скошенный или березовая чага (*Inonotus obliquus*), Г – лишайник эверния сливовая (*Evernia prunastri*)

ИК-спектры снимали на Фурье-спектрофотометре Vertex 70 (фирма «Brüker», Германия). Степень окисления образцов определяли, используя оптическую плотность полосы 1715 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям карбонильных групп, в качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения 1465 см^{-1} , относящуюся к деформационным колебаниям CH_2 -групп [21]. Относительную оптическую плотность полосы 1715 см^{-1} ($D_{1715/1465}$) вычисляли как отношение площадей пиков поглощения (в усл. ед.), которые были вычислены при помощи пакета программ OPUS 7.2. Использование в качестве подложек для образцов кристаллов KBr, материала прозрачного в ИК области [21], позволило при проведении термоиспытаний не отделять полимерные пленки от подложки при снятии спектра.

Индукционный период окисления (ИПО) полимера определяли по кривым накопления карбонильных групп. Окончание ИПО соответствует увеличению показателя $D_{1715/1465}$ на 0.4–0.5 ед. от исходного значения. Исходные значения экспериментальных образцов отличны от нуля, так как вводимые компоненты (наполнители, экстракты) содержат вещества, в составе которых находится некоторое количество карбонильных групп. По продолжительности ИПО модифицированных пленок судили об антиокислительной эффективности введенной добавки [2].

Обсуждение результатов

Для проведения эксперимента подготовили пленки полиэтилена, содержащие 10% природного наполнителя, а также контрольную пленку без добавок. Результаты термоиспытаний полученных пленок приведены на рисунке 2. Как мы видим, через 1.5 ч окисления в образце контрольной полимерной пленки показатель $D_{1715/1465}$ превысил 0.5 ед. и начался интенсивный процесс накопления карбонильных групп, что означает окончание ИПО образца (рис. 2, кривая 1).

Введение измельченной лузги гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*) не увеличило индукционный период окисления полиэтилена (рис. 2, кривая 4). Напротив, введение такого наполнителя ускорило накопление карбонильных групп, но уже после окончания индукционного периода окисления. Наполнитель в виде измельченного плодового тела трутовика скошенного не изменил кинетику накопления карбонильных групп (рис. 2, кривая 2). Природные наполнители – измельченные плодовые тела трутовика серно-желтого (*Laetiporus sulphureus*) и лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*) – замедлили процесс окисления полиэтилена, что видно из положения кривых 3 и 5 относительно кривой 1. Индукционный период этих образцов составил 2.5 ч (на 1 ч больше, чем индукционный период окисления полиэтиленовой пленки без наполнителей), но влияние наполнителей все же явилось малозначительным по сравнению с промышленными антиоксидантами. На рисунке 3 приведена кинетика окисления пленок полиэтилена, содержащих 0.1% масс. фенольного антиоксиданта ирригнокса 1010 (кривая 3) или 0.2% масс. аминного антиоксиданта неозона Д (кривая 2). Как видно из рисунка, продолжительность ИПО таких экспериментальных образцов составляет соответственно 31 и 12 ч.

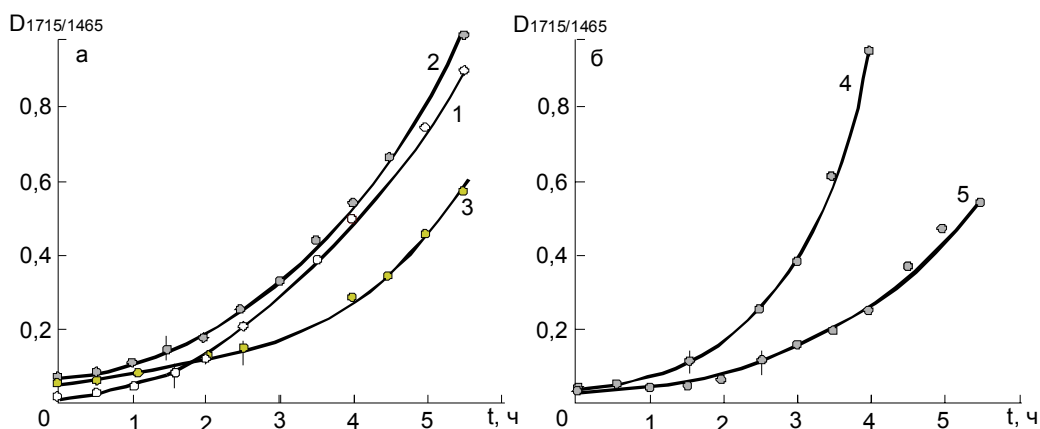


Рис. 2. Изменение относительной оптической плотности полосы 1715 см^{-1} ($D_{1715/1465}$) в ИК-спектрах ПЭ пленок, содержащих 0 (кривая 1) или 10% масс. измельченного природного наполнителя (кривые 2–5) от времени термоокисления при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ на кристаллах KBr (окончание ИПО отмечено отсечками на кривых). Наполнители: кривая 2 – трутовик скошенный (*Inonotus obliquus*); кривая 3 – трутовик серно-желтый (*Laetiporus sulphureus*); кривая 4 – лузга гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*); кривая 5 – лишайник эверния сливовая (*Evernia prunastri*)

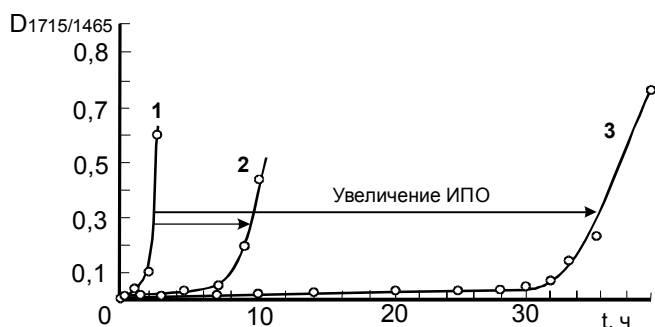


Рис. 3. Изменение относительной оптической плотности полосы 1715 см^{-1} ($D_{1715/1465}$) в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок толщиной 100 мкм, содержащих 0 (кривая 1); 0,2% неозона Д (кривая 2); 0,1% ирганокса 1010 (кривая 3) от времени термоокисления при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кристаллах КВr

На рисунке 4 представлены данные по окислению образцов полиэтиленовых пленок содержащих экстракты изучаемых природных наполнителей. Экстракты трутовика скошенного (*Inonotus obliquus*) и трутовика серно-желтого (*Laetiporus sulphureus*) незначительно увеличили продолжительность индукционного периода окисления полимерных образцов – с 1,5 до 2 ч (рис. 4, кривые 1 и 2). Экстракт лужги гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*) не проявил антиокислительной активности, продолжительность ИПО образцов с экстрактом лужги составляла 1,5 ч (рис. 4, кривая 3). Среди всех изученных образцов высокой термоокислительной устойчивостью обладали только пленки полиэтилена, содержащие экстракт лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*). ИПО этого типа образцов составил 16 ч (рис. 4, кривая 4), что по эффективности стабилизирующего действия выше, чем действие аминного антиоксиданта неозона Д.

Известно, что лишайники производят вторичные метаболиты, или так называемые «лишайниковые вещества», которые включают депсиды, депсидоны, дибензофураны, ксантоны с фенольными группами в их структуре, образующимися главным образом через ацетатно-малонатный путь биосинтеза [22]. Именно этим веществам приписывают разные виды биологической активности: антимикробной, противовирусной, противоопухолевой, а также антиоксидантной. И если по поводу их антибиотической и биоингибирующей активности высказаны некоторые скептические мнения ученых [23], то антиокислительные свойства вторичных лишайниковых веществ неоспоримы. Учеными показано, что экстракты лишайников обладают сильной антиоксидантной активностью против различных окислительных систем не только *in vivo*, но и *in vitro* [24–26]. Многочисленные исследования выявили высокую корреляцию между антиоксидантными свойствами экстрактов и концентрацией фенольных соединений в них [27, 28]. Фенольные соединения являются потенциальными антиоксидантами, дезактиваторами свободных радикалов, так как эти соединения могут подвергаться гомолизу с образованием свободного радикала водорода. Образующийся радикал прерывает цепную реакцию окисления еще на первой стадии иницирования. Имеющиеся знания об антиоксидантных свойствах лишайников очень обширны. Так, в обзорах [28, 29] приведены 10 основных соединений вторичных метаболитов. Среди них особое место отведено усниновой кислоте, производной дибензофуранов, так как это наиболее распространенное и изученное лишайниковое вещество. Также за последние четыре года внимание исследователей привлекли: атранорин, дифрактаевая кислота, лекановая кислота, лобаровая кислота, фумарпроточетрановая кислота, салациновая кислота, физодовая кислота и орселлинаты.

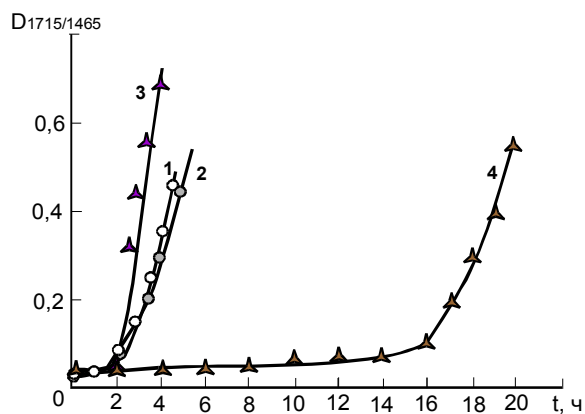


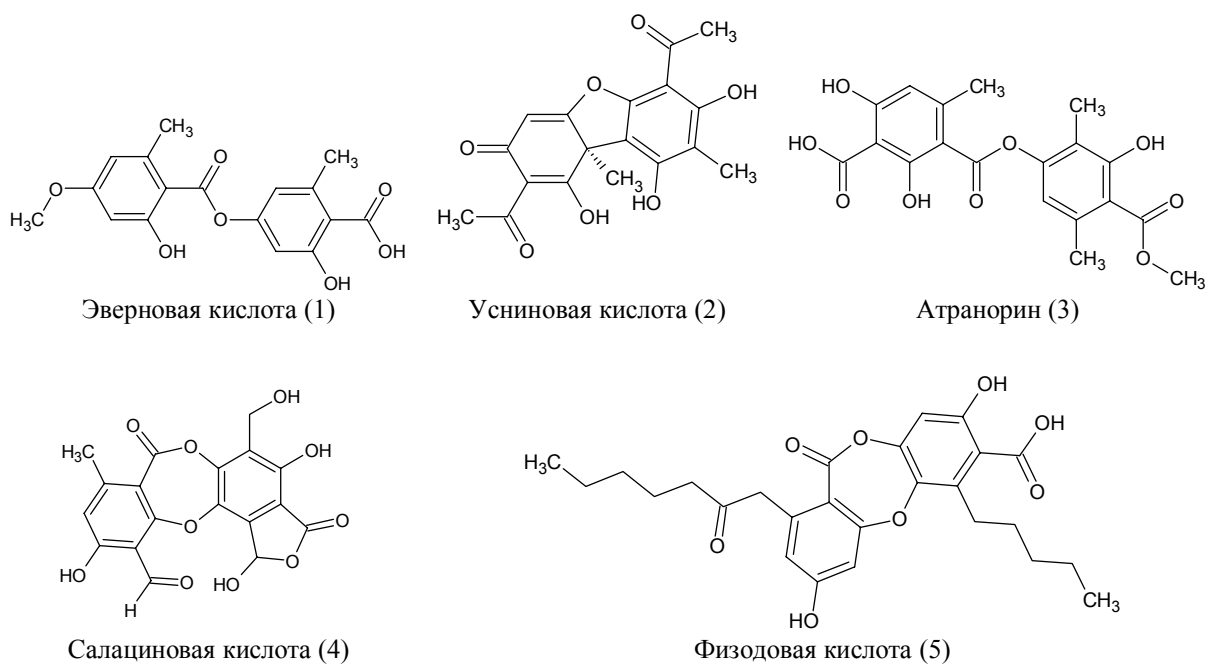
Рис. 4. Изменение относительной оптической плотности полосы 1715 см^{-1} ($D_{1715/1465}$) в ИК-спектрах ПЭ пленок, содержащих экстракт трутовика скошенного (*Inonotus obliquus*) (кривая 1); трутовика серно-желтого (кривая 2) (*Laetiporus sulphureus*); лужги гречихи посевной (кривая 3) (*Fagopyrum esculentum*); лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*) (кривая 4), от времени термоокисления при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ на кристаллах КВr

Наличие тех или иных лишайниковых веществ часто используют для видовой и родовой идентификации лишайников. Например, салациновая кислота, характерная для ряда видов *Parmelia* и *Usnea*, для рода *Xanthoria* характерна париетиновая кислота (париетин), она определяет оранжево-желтую окраску таллома [30]. Для лишайника *Evernia prunastri* характерна эверновая кислота (1), она была впервые выделена именно из этого вида. Эверновая кислота (1) представляет собой простой монометиловый эфир леканоровой кислоты, в отличие от леканоровой кислоты не дает окраски с белильной известью. Эверновая кислота легко подвергается щелочному гидролизу по сложноэфирной связи, расщепляясь на эверниновую кислоту, орсинин и CO_2 .

Кроме эверновой кислоты основными вторичными метаболитами вида *Evernia prunastri* являются: усниновая кислота (2), атранорин (3), салациновая (4) и физодовая (5) кислоты [30–31].

Проведен структурно-групповой анализ ИК-спектров экстрактов исследуемых природных наполнителей: лужки гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*), плодового тела трутовика серно-желтого (*Laetiporus sulphureus*), плодового тела трутовика скошенного (*Inonotus obliquus*), слоевища лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*). Экстракты природных наполнителей, полученные описанным выше способом, отбирали в объеме 0.02 мл микродозатором и наносили на подготовленные чистые и прокаленные кристаллы KBr. После испарения растворителя снимали спектры экстрактов в области 4000–400 cm^{-1} . Как мы видим (рис. 5), спектр 4 экстракта эвернии сливовой (*Evernia prunastri*) существенно отличается от спектров 1–3 остальных экстрактов. Его пропускание значительно меньше, в некоторых участках поглощается до 30% исходного ИК-излучения (рис. 5, спектр 4), в то время как спектры других экстрактов характеризуются пропусканием до 95% (поглощение около 5%) (рис. 5, спектры 1–3). Это значит, что при одинаковых условиях экстрагирования из лишайника получен более концентрированный экстракт, в котором содержится в несколько раз больше органических веществ, чем в экстрактах других изучаемых наполнителей.

Рассмотрим более подробно ИК-спектр экстракта эвернии сливовой (рис. 5, спектр 4). В спектре отмечается значительное поглощение в области 1659 cm^{-1} , которое относят к ароматическим или непредельным к сложным эфирам. Сложноэфирная связь есть в молекулах физодовой, салациновой и эверновой кислот, а также атранорина. Полоса поглощения 1737 cm^{-1} может быть отнесена сразу к нескольким группировкам атомов, так как в этой области спектра дают поглощение ароматические кислоты (эверновая, атранорин), α, β -ненасыщенные альдегиды (салациновая кислота), а также сложные α, β -ненасыщенные и ароматические эфиры. Соседние полосы поглощения с центрами в области 1618 и 1576 cm^{-1} относят к циклическим кетонам или β -кетонам (усниновая кислота, физодовая кислота), также в этой области поглощают вторичные амины и амиды [21]. В области 1280–1175 cm^{-1} (1268, 1210, 1162 cm^{-1}) поглощают неплоские деформационные колебания C–H ароматических соединений разной степени замещенности, эти же колебания обуславливают появление полос в области 1000–650 cm^{-1} . Таким образом, анализ ИК-спектра доказывает, что экстракт эвернии сливовой содержит смесь лишайниковых метаболитов.



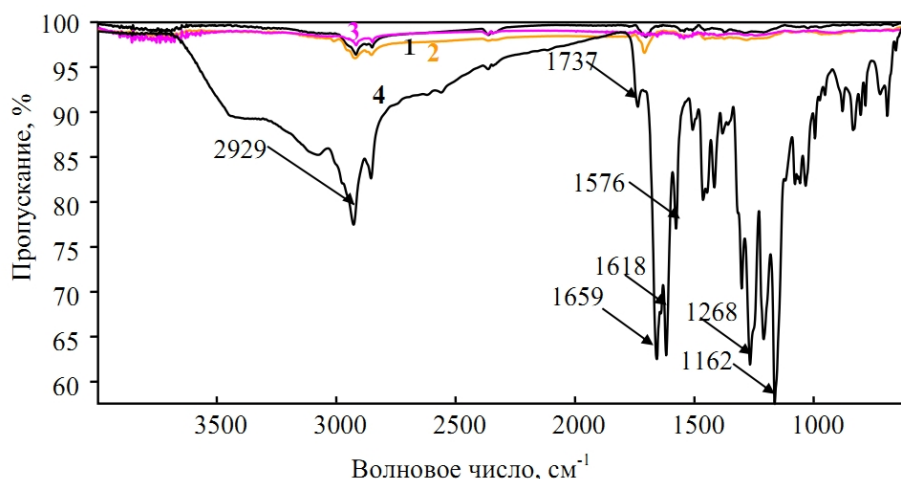


Рис. 5. ИК-спектры экстрактов в области 4000–900 cm^{-1} : спектр 1 – трутовика скошенного (*Inonotus obliquus*); спектр 2 – трутовика серно-желтого (*Laetiporus sulphureus*); спектр 3 – лузги гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*); спектр 4 – лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*)

Заключение

В работе экспериментально изучено влияние природных наполнителей на основе лузги гречихи посевной (*Fagopyrum esculentum*), плодового тела трутовика серно-желтого (*Laetiporus sulphureus*), плодового тела трутовика скошенного (*Inonotus obliquus*), слоевища лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*) и их экстрактов на термоокислительную стойкость полиэтилена. Выявлено, что природные наполнители потенциально могут придавать материалу антиокислительные свойства, но введение сухого остатка природных наполнителей является малоэффективным. Минимальная антиокислительная активность зафиксирована только при введении в полиэтилен 10% масс. сухого измельченного плодового тела трутовика серно-желтого (*Laetiporus sulphureus*) и лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*). Индукционный период окисления для экспериментальных образцов составил всего 2.5 ч, что на 1 ч больше, чем индукционный период ненаполненных образцов.

Установлено, что введение экстракта *Evernia prunastri* в полиэтилен существенно увеличило устойчивость полимерных пленочных образцов к термоокислению. Индукционный период окисления такого типа образцов составил 16 ч, что в 10.7 раза больше, по сравнению с индукционным периодом окисления исходных пленок полиэтилена. Таким образом, из всех изученных наполнителей и их экстрактов только экстракт лишайника эвернии сливовой (*Evernia prunastri*) может рассматриваться как потенциальный антиоксидант для полиэтилена.

Список литературы

1. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л., 1990. 288 с.
2. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л., 1972. 650 с.
3. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М., 1965. 367 с.
4. Маслова И.П., Золотарева К.А., Глазунова М.А. Химические добавки к полимерам. М., 1973. 272 с.
5. Lin D.G., Vorobyova E.V., Shapovalov V. M. Influence of Chemically Inert Fillers on the Efficiency of Polyethylene Inhibition by Antioxidants // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87. Pp. 966–973. DOI: 10.1134/S1070427214070192.
6. Lin D.G., Vorobyova E.V. Performance of a Phenolic Antioxidant Introduced by Different Procedures into Polyethylene Containing Dispersed Fillers // Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 86. Pp. 82–86. DOI: 10.1134/S107042721301014X.
7. Maghsoud Z., Rafiei M., Famili M. H. N. Effect of processing method on migration of antioxidant from HDPE packaging into a fatty food simulant in terms of crystallinity // Packaging Technology and Science. 2018. Vol. 31. Pp. 141–149. DOI: 10.1002/pts.2359.
8. Kang K. Migration Study of Butylated Hydroxytoluene and Irganox 1010 from Polypropylene Treated with Severe Processing Conditions // Journal of food science. 2018. Vol. 83. Pp. 1005–1010. DOI: 10.1111/1750-3841.14104.

9. Al-Malaika S., Ashley H., Issenhuth S. The antioxidant role of alpha-tocopherol in polymers. I. The nature of transformation products of alpha-tocopherol formed during melt processing of LDPE // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1994. Vol. 145. Pp. 25–40. DOI: 10.1002/pola.1994.080321610.
10. Cerruti P., Malinconico M., Rychly J., Matisova-Rychla L., Carfagna C. Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films // Polymer Degradation and Stability. 2009. Vol. 94. Pp. 2095–2100. DOI: 10.1016/j.polydegradstab.2009.07.023.
11. Abdel-Razik E.A. Aspects of degradation and stability of ABS copolymers. I. Effect of β -carotene as antioxidant // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1989. Vol. 27. Pp. 343–355. DOI: 10.1002/pola.1989.080270129.
12. Koontz J.L., Marcy J.E., O'Keefe S.F., Duncan S.E., Long T.E., Moffitt R.D. Polymer processing and characterization of LLDPE films loaded with α -tocopherol, quercetin, and their cyclodextrin inclusion complexes // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 117. Pp. 2299–2309. DOI: 10.1002/app.32044.
13. Samper M.D., Fages E., Fenollar O., Boronat T., Balart R. The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene // Journal of Applied Polymer Science. 2013. Vol. 129. Pp. 1707–1716. DOI: 10.1002/app.38871.
14. Alexy P., Košíková B., Podstránska G. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties // Polymer. 2000. Vol. 41. Pp. 4901–4908. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00714-4.
15. Ave'rous L. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers // Carbohyd Polym. 2006. Vol. 66. Pp. 480–493.
16. Каминский В.Д., Карунский А.И., Бабич М.Б. Гречневая лузга как кормовая добавка // Хранение и переработка зерна. 2000. №5. С. 26–31.
17. Киселева О. В. Технология выращивания биомассы мицелия серно-желтого трутовика *Laetiporus sulphureus* в условиях глубокого культивирования с целью получения белковых пищевых добавок: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2013. 20 с.
18. Баландайкин М.Э. К вопросу о химическом составе и медицинских свойствах *Inonotus bliquus* (Pers.) Pil. // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 15–22.
19. Варданян Л.З., Фтабекян Л.В., Фйрапетян С.Ф. Влияние растворителей на степень экстракции антиоксидантов из растительного сырья // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 83–88. DOI: 10.14258/jcrpm.2018011968.
20. Аньшакова В.В. Биотехнологическая механохимическая переработка лишайников рода *Cladonia*: монография. М., 2013. С. 31.
21. Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 592 с.
22. Stocker-Wörgötter E. Metabolic diversity of lichen-forming ascomycetous fungi: culturing, polyketide and shikimate metabolite production, and PKS genes // Natural Product Reports. 2008. Vol. 25. Pp. 188–200. DOI: 10.1039/b606983p.
23. Stark S., Kytöviita M.M., Neumann A.B. The phenolic compounds in *Cladonia* lichens are not antimicrobial in soils // Oecologia. 2007. Vol. 152. Pp. 299–306. DOI: 10.1007/s00442-006-0644-4.
24. Thadhani V.M., Choudhary M.I., Ali S., Omar I., Siddique H., Karunaratne V. Antioxidant activity of some lichen metabolites // Nat Prod Res. 2011. Vol. 25. Pp. 1827–1837. DOI: 10.1080/14786419.2010.529546.
25. Fernández-Moriano C., Gómez-Serranillos M.P., Crespo A. Antioxidant potential of lichen species and their secondary metabolites. A systematic review // Pharmaceutical Biology. 2015. Vol. 54. Pp. 1–17.
26. Behera B.C., Verma N., Sonone A., Makhija U. Antioxidant and antibacterial activities of lichen *Usnea ghattensis* in vitro // Biotechnol Lett. 2005. Vol. 27. Pp. 991–995. DOI: 10.1007/s10529-005-7847-3.
27. Teixeira T.S., Vale R.C., Almeida R.R., Ferreira T.P. Antioxidant Potential and its Correlation with the Contents of Phenolic Compounds and Flavonoids of Methanolic Extracts from Different Medicinal Plants // Rev. Virtual Quim. 2017. Vol. 9. Pp. 1546–1559.
28. Fernández-Moriano C., González-Burgos E., Divakar P.K., Crespo A., Gómez-Serranillos M.P. Evaluation of the Antioxidant Capacities and Cytotoxic Effects of Ten Parmeliaceae Lichen Species // Evidence-based Complementary and Alternative Medicine. 2016; 3169751. DOI: 10.1155/2016/3169751.
29. White P.A., Oliveira R.C., Oliveira A.P., Serafini M.R., Araújo A.A., Gelain D.P., Moreira J.C., Almeida J.R.G., Quintans J.S., Quintans-Junior L.J., Santos M.R. Antioxidant Activity and Mechanisms of Action of Natural Compounds Isolated from Lichens: A Systematic Review // Molecules. 2014. Vol. 19. Pp. 14496–14527. DOI: 10.3390/molecules190914496.
30. Гарибова Л.В., Лecomцева С.Н. Основы микологии: Морфология и систематика грибов и грибоподобных организмов. М., 2005. 220 с.
31. Шемякин М.М., Хохлов А.С. Химия антибиотических веществ. М.; Л., 1953. 260 с.

Поступила в редакцию 5 августа 2018 г.

После переработки 12 декабря 2018 г.

Принята к публикации 23 января 2019 г.

Для цитирования: Воробьева Е.В., Приходько Е.Л. Стабилизация полиэтилена природными наполнителями и их экстрактами // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 213–223. DOI: 10.14258/jcrpm.2019024291.

Vorobyova E.V.*, Prykhodzka E.L. STABILIZATION OF POLYETHYLENE BY NATURAL FILLERS AND THEIR EXTRACTS

Francisk Skorina Gomel State University; Sovetskaya str., 104, Gomel, 246019, Republic of Belarus,
e-mail: evorobyova@gsu.by

The possibility of using natural fillers, as well as their extracts as antioxidant additives for polyethylene, was studied. Dried and shredded buckwheat husk sowing (*Fagopyrum esculentum*), carposome of crab-of-the-woods (*Laetiporus sulphureus*), carposome of chaga mushroom (*Inonotus obliquus*), thallus of lichen of oakmoss (*Everonia prunastri*) were used as natural fillers. Polymer films were made from mixtures of powders of low-pressure polyethylene and natural fillers (the first type of samples) or from a mixture of polyethylene powder and an extract of natural fillers (the second type of samples) by thermal pressing. The degree of oxidation of polyethylene films was controlled by IR spectroscopy.

The paper shows that the stabilization of the polyethylene structure proved to be the most effective when used as an additive to the polymer of an extract of the oakmoss (*Evernia prunastri*). The result is attributed to the presence of secondary lichen metabolites in the extract. The introduction of dry residues of natural fillers proved to be ineffective for polymer stabilization.

Keywords: polyethylene, natural filler, antioxidant, induction oxidation period, stabilization, IR spectroscopy.

References

1. Denisov Ye.T. *Okisleniye i destruktziya karbotsepynykh polimerov*. [Oxidation and destruction of carbon-chain polymers]. Leningrad, 1990, 288 p. (in Russ.).
2. Foygt I. *Stabilizatsiya sinteticheskikh polimerov protiv deystviya sveta i tepla*. [Stabilization of synthetic polymers against the action of light and heat]. Leningrad, 1972, 650 p. (in Russ.).
3. Emanuel' N.M., Denisov Ye.T., Mayzus Z.K. *Tsepynye reaktsii okisleniya uglevodorodov v zhidkoy faze*. [Chain reactions of oxidation of hydrocarbons in the liquid phase]. Moscow, 1965, 367 p. (in Russ.).
4. Maslova I.P., Zolotareva K.A., Glazunova M.A. *Khimicheskiye dobavki k polimeram*. [Chemical additives to polymers]. Moscow, 1973, 272 p. (in Russ.).
5. Lin D.G., Vorobyova E.V., Shapovalov V.M. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, pp. 966–973. DOI: 10.1134/S1070427214070192.
6. Lin D.G., Vorobyova E.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, pp. 82–86. DOI: 10.1134/S107042721301014X.
7. Maghsoud Z., Rafiei M., Famili M.H.N. *Packaging Technology and Science*, 2018, vol. 31, pp. 141–149. DOI: 10.1002/pts.2359.
8. Kang K. *Journal of food science*, 2018, vol. 83, pp. 1005–1010. DOI: 10.1111/1750-3841.14104.
9. Al-Malaika S., Ashley H., Issenhuith S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1994, vol. 145, pp. 25–40. DOI: 10.1002/pola.1994.080321610.
10. Cerruti P., Malinconico M., Rychly J., Matisova-Rychla L., Carfagna C. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, vol. 94, pp. 2095–2100. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.023.
11. Abdel-Razik E.A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1989, vol. 27, pp. 343–355. DOI: 10.1002/pola.1989.080270129.
12. Koontz J.L., Marcy J.E., O'Keefe S.F., Duncan S.E., Long T.E., Moffitt R.D. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 117, pp. 2299–2309. DOI: 10.1002/app.32044.
13. Samper M.D., Fages E., Fenollar O., Boronat T., Balart R. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, vol. 129, pp. 1707–1716. DOI: 10.1002/app.38871.
14. Alexy P., Košíková B., Podstránska G. *Polymer*, 2000, vol. 41, pp. 4901–4908. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00714-4.
15. Ave'rous L. *Carbohydr Polym.*, 2006, vol. 66, pp. 480–493.
16. Kaminskiy V.D., Karunskiy A.I., Babich M.B. *Khraneniye i pererabotka zerna*, 2000, no. 5, pp. 26–31. (in Russ.).
17. Kiseleva O.V. *Tekhnologiya vyrashchivaniya biomassy mitseliya serno-zhelтого trutovika Laetiporus sulphureus v usloviyakh glubinnogo kul'tivirovaniya s tsel'yu polucheniya belkovykh pishchevykh dobavok : avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk*. [Technology of cultivating the biomass of the mycelium of sulfur-yellow tinder *Laetiporus sulphureus* in conditions of deep cultivation in order to obtain protein food additives: abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences]. Krasnoyarsk, 2013, 20 p. (in Russ.).
18. Balandaykin M.E. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 2, pp. 15–22. (in Russ.).
19. Vardanyan L.Z., Ftakbekyan L.V., Fyrapetyan S.F. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 1, pp. 83–88. DOI: 10.14258/jcprm.2018011968 (in Russ.).
20. An'shakova V.V. *Biotehnologicheskaya mekhanokhimicheskaya pererabotka lishaynikov roda Cladonia: monografiya*. [Biotechnological mechanochemical processing of lichens of the genus *Cladonia*: monograph]. Moscow, 2013, pp. 31. (in Russ.).
21. Bellami L.Dzh. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul*. [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, 1963, 592 p. (in Russ.).
22. Stocker-Wörgötter E. *Natural Product Reports*, 2008, vol. 25, pp. 188–200. DOI: 10.1039/b606983p.
23. Stark S., Kytöviita M.M., Neumann A.B. *Oecologia*, 2007, vol. 152, pp. 299–306. DOI: 10.1007/s00442-006-0644-4.
24. Thadhani V.M., Choudhary M.I., Ali S., Omar I., Siddique H., Karunaratne V. *Nat Prod Res.*, 2011, vol. 25, pp. 1827–1837. DOI: 10.1080/14786419.2010.529546.
25. Fernández-Moriano C., Gómez-Serranillos M.P., Crespo A. *Pharmaceutical Biology*, 2015, vol. 54, pp. 1–17.

* Corresponding author.

26. Behera B.C., Verma N., Sonone A., Makhija U. *Biotechnol Lett.*, 2005, vol. 27, pp. 991–995. DOI: 10.1007/s10529-005-7847-3.
27. Teixeira T.S., Vale R.C., Almeida R.R., Ferreira T.P. *Rev. Virtual Quim.*, 2017, vol. 9. Pp. 1546–1559.
28. Fernández-Moriano C., González-Burgos E., Divakar P.K., Crespo A., Gómez-Serranillos M.P. *Evidence-based Complementary and Alternative Medicine*, 2016; 3169751. DOI: 10.1155/2016/3169751.
29. White P.A., Oliveira R.C., Oliveira A.P., Serafini M.R., Araújo A.A., Gelain D.P., Moreira J.C., Almeida J.R.G., Quintans J.S., Quintans-Junior L.J., Santos M.R. *Molecules*, 2014, vol. 19, pp. 14496–14527. DOI: 10.3390/molecules190914496.
30. Garibova L.V., Lekomtseva S.N. *Osnovy mikologii: Morfologiya i sistematika gribov i gribopodobnykh organizmov*. [Basics of mycology: Morphology and systematics of fungi and mushroom-like organisms]. Moscow, 2005, 220 p. (in Russ.).
31. Shemyakin M.M., Khokhlov A.S. *Khimiya antibioticheskikh veshchestv*. [Chemistry of antibiotic substances]. Moscow – Leningrad, 1953, 260 p. (in Russ.).

Received August 4, 2018

Revised December 12, 2018

Accepted January 23, 2019

For citing: Vorobyova E.V., Prykhodzka E.L. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 213–223. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019024291.

