УДК 543.8:66.018.65

# ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ДЕСТРУКЦИИ ПЛЕНОК ИЗ ОКСОБИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ ПО ИНФОРМАЦИИ «ЭЛЕКТРОННОГО НОСА»

Т.А. Кучменко\*, В.И. Корчагин, Е.В. Дроздова, Н.В. Ерофеева, А.В. Протасов

(Воронежский государственный университет инженерных технологий, \*e-mail: tak1907@mail.ru)

Представлены результаты детектирования легколетучих органических соединений — продуктов деструкции под действием УФ-излучения пленок полимеров из оксобиоразлагаемого полиэтилена с применением анализатора газов «электронный нос» на основе разноселективных пьезосенсоров. Полимерные пленки получены с использованием различных прооксидантов —  $\mathbf{d}_2$ w, стеарата и карбоксилата железа. Установлена зависимость состава выделяющихся из пленок смесей соединений от времени обработки, мощности УФ-излучения и природы добавки.

**Ключевые слова**: биоразлагаемые полимеры, полиэтилен, катализаторы, устойчивость к УФ-излучению, выделение органических соединений, анализ, пьезосенсоры, «электронный нос».

Увеличение объемов производства и, соответственно, отходов синтетических высокомолекулярных соединений, особенно бытовых полимеров, приводит к ухудшению экологического состояния окружающей среды. Необходим поиск технических решений по их переработке или самопроизвольной кратковременной деструкции. Эту проблему можно решить путем создания и широкого внедрения биоразлагаемых полимеров.

Приоритетными в этом направлении являются синтезируемые различными группами микроорганизмов полигидроксиалканоаты, которые способны быстро разрушаться в естественных условиях, в отличие от синтетических пластиков. При этом они нетоксичны, биосовместимы и производятся из возобновляемых природных источников [1]. В мировой практике известен вариант модификации синтетических полимеров с использованием прооксиданта на основе металлов переменной валентности, например  $d_2$ w. Разлагаясь, это вещество фрагментирует синтетические полимеры и существенно сокращает период их распада [2].

Наиболее предпочтительным воздействием на полимер, вызывающим его деструкцию, является УФ-излучение [3]. Фотодеструкция протекает при относительно низкой температуре, ускоряется при ее повышении и в присутствии кислорода. С учетом того, что УФ-излучение максимально воздействует на тонкие поверхностные слои полимера, скорость деградации пленок определяется именно устойчивостью к этому воздействию. Ранее на примере композитных полипропиленов

установлено, что одновременное освещение УФсветом и термообработка существенно изменяют их вязкость, хрупкость, вызывают растрескивание и повышают чувствительность к дальнейшей микробной атаке [4].

Для изучения интенсивности деградации полимеров применяют методы оценки [5]:

высоты зоны просветления под колониями грибов;

образования углекислого газа или метана; изменения механических свойств полимеров; структуры методом сканирующей электронной микроскопии;

термостабильности методом дифференциальной микроколориметрии [1];

убыли веса.

Последний метод наиболее доступен и прост, однако чувствительность его определяется разрешением современных аналитических весов (до 1 мкг), кроме того, он длителен и требует соблюдения постоянства температуры при измерении.

При термической деструкции снижается вес полимера, образуются летучие продукты, поэтому возможна оценка изменения состояния тонких пленок полимеров под действием разрушающих факторов с применением анализаторов газов с высокой чувствительностью. Таким методом может являться пьезокварцевое микровзвешивание (чувствительность до  $10^{-12}$  г) [6], при этом модификация поверхности пьезовесов различными сорбентами и формирование массива нескольких разнородных сенсоров со временем детектирова-

ния, не превышающим 5 мин без пробоподготовки, делает такой подход наиболее предпочтительным в анализе пленок полимеров [7].

В настоящей работе представлены результаты оценки уровня возможной эмиссии легколетучих органических соединений и установления корреляции аналитической информации анализатора газов «электронный нос» на пьезосенсорах с интенсивностью и длительностью обработки полимерных пленок УФ-излучением.

#### Экспериментальная часть

Объекты исследования и аппаратура. В работе использовали пленки полимера ПВД 15803-020, совмещенного с 0,25 мас.% проксиданта на основе стеарата и карбоксилата железа, подвергающиеся воздействию УФ-облучением в течение 36, 72, 108, 144 ч с мощностью, равной 15 и 30 Вт.

Состав выделяющейся смеси легколетучих веществ изучали в НИЛ МИП ООО «Сенсорика – Новые Технологии» (ВГУИТ, Воронеж) на лабораторном анализаторе запахов «МАГ-8», используя методологию «электронный нос» (Россия) (рис. 1). «Электронный нос» представляет собой массив химических газовых сенсоров, помещенных в фторопластовую ячейку объемом 60 см<sup>3</sup>, обеспечивающую герметичность измерения и фронтальный ввод паров легколетучих соединений, выделяющихся из проб, в околосенсорное пространство.

В работе использованы восемь сенсоров (набор «Polymers») на основе пьезокварцевых резонаторов (ПКР) ОАВ-типа с базовой частотой колебаний 10,0 МГц (ЗАО «Пьезо», Россия) с разноселективными пленочными сорбентами на серебряных электродах диаметром 5 мм [6, 7]. Покрытия выбраны в соответствии с задачей испытаний (возможная эмиссия из проб разных органических соединений, в том числе непредельных углеводородов).

### Набор «Polymers»

**Сенсор 1.** Многослойные углеродные нанотрубки, МУНТ (г. Черноголовка, Россия).

Сенсор 2. Пчелиный клей (прополис) – спиртовый раствор фармпрепарата (ЗАО «ВИФИТЕХ», для медицинского применения, Россия), ПчК.

**Сенсор 3.** Пчелиный клей (прополис) с железом (FeCl<sub>3</sub>) 10 мас.%, ПчК с Fe<sup>3+</sup>.

**Сенсор 4.** Полиэтиленгликоль себацинат, ПЭГСб.

Сенсор 5. Полиэтиленгликоль фталат, ПЭГФ. Сенсор 6. Полиэтиленгликоль сукцинат, ПЭГСк.

Сенсор 7. Полифениловый эфир, ПФЭ.

**Сенсор 8.** Триоктилфосфиноксид, ТОФО (Новосибирск, Россия).

Все хроматографические фазы (ПЭГС, ПЭГСб, ПЭГФ, ПФЭ) производства «Fluka», «Sigma-Aldrich®» и «AlfaAesar®». Полимерные фазы наносили на электроды ПКР способом «статическое испарение капли», после удаления растворителей (этанол, пропанол-2, хлороформ или толуол) масса пленок на электродах ПКР составила 10–15 мкг, 2 мкг для МУНТ, что соответствует области оптимальных значений массы покрытия, обеспечивающих максимальную чувствительность микровзвешивания.

Методика подготовки проб к анализу. Для оценки качественного и количественного состава смеси легколетучих органических соединений (ЛОС), выделяющихся из представленных для испытания пленок оксобиоразлагаемого полиэтилена трех видов (с прооксидантами d<sub>2</sub>w, стеарата и карбоксилата железа), вырезали образцы пленок площадью по 2 см<sup>2</sup>. Подготовленные образцы помещали в стеклянный пробоотборник с герметичной крышкой и подвергали воздействию УФоблучением мощностью 15 и 30 Вт в течение 36, 72, 108, 144 ч. После 40 мин (не менее) термостатирования при температуре 20±1 °C, пробоотборник совмещали с ячейкой детектирования и удаляли крышку для свободной диффузии паров от полимера к сенсорам. Отдельно измеряли отклики сенсоров в равновесной газовой фазе (РГФ) над пробами индивидуальных соединений (тествещества), которые могут выделяться из полимеров при деструкции и в нормальном состоянии (без воздействия интенсивного УФ-излучения) при температуре воздуха  $20\pm1$  °C: спирты  $C_3-C_4$ нормального и изомерного строения, ацетон, этилацетат, бутилацетат, предельные углеводороды (в частности гексан, декан, смесь углеводородов). Все препараты «х.ч.» (ОАО «РеаХим», Россия). Для установления возможного влияния прооксидантов на состав летучей фракции полимеров в качестве объектов исследования выбраны образцы полиэтилена без добавок марки ПВД 15803-020 (стандарт) и с добавками карбоксилата и стеарата железа, навеску которых массой 5 г помещали в пробоотборники и анализировали РГФ над ними аналогично пробам полимеров.

**Методика измерения.** Время измерения откликов сенсоров в парах легколетучих соединений 120 с, режим фиксирования откликов сенсоров равномерный (с шагом 1 с), оптимальный алгоритм — фиксирование максимальных откликов отдельных сенсоров. Погрешность измерения

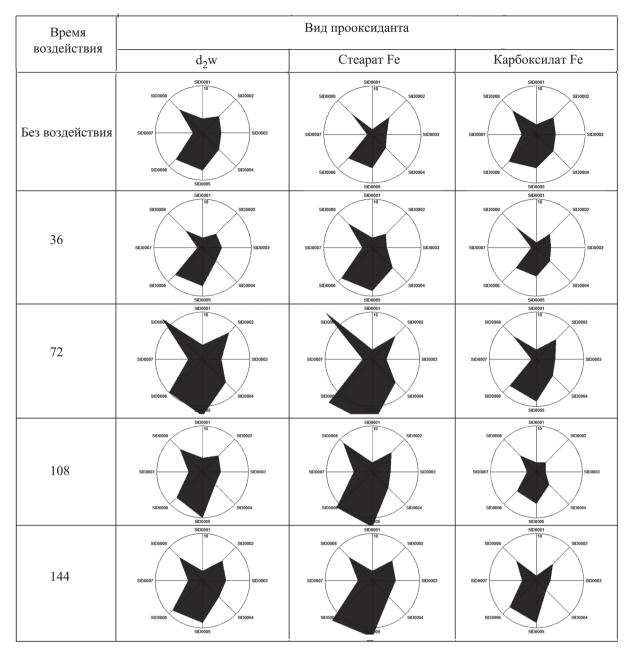


Рис. 1. «Визуальные отпечатки» максимальных сигналов сенсоров в РГФ над пробами полимеров с различными добавками при увеличении времени УФ-облучения мощностью 30 Вт. По осям указаны максимальные отклики каждого сенсора в РГФ над пробами ( $\Delta F_{\text{макс}}$ ,  $\Gamma$ ц), по кругу отмечены номера сенсоров в массиве (см. экспериментальную часть)

10%. Число повторений для каждой пробы n=3. Дрейф системы до 35 Гц·с, фон пробоотборника составляет от 50 до 80 Гц·с. Первичной регистрируемой информацией массива сенсоров являются хроночастотограммы — зависимость изменения частоты колебаний каждого сенсора от времени измерения ( $\Delta F_i$ ,  $\Gamma \mu = f(\tau, c)$ ).

**Количественные характеристики.** Площадь полного «визуального отпечатка» ( $S_{\Sigma}$ ,  $\Gamma_{\mathfrak{U}}$ -c), построенного по сигналам всех сенсоров за полное время измерения, ее величина пропорциональна общему содержанию легколетучих соединений в

околосенсорном пространстве и в РГФ над пробами, взвешенных пьезосенсорами;  $S_i$ ,  $\Gamma \mathbf{u} \cdot \mathbf{c} - \mathbf{n}$ лощадь под выходными кривыми для каждого пьезосенсора (хроночастотограммой), этот параметр применяется для оценки содержания отдельных классов органических соединений в РГФ методом нормировки [8].

**Качественная характеристика.** Параметр идентификации  $A_{ij}$ , рассчитанный по сигналам сенсоров в анализируемых и стандартных образцах, а также в добавках и тест-веществах [9], применен для распознавания в смеси отдельных

классов соединений. Многомерная качественная характеристика состава легколетучей фракции над пробами — диаграмма (спектр) идентификационных параметров. Степень тождественности спектров параметров  $A_{ij}$  для анализируемых проб и стандартов является критерием общности качественного состава легколетучей фракции. Форма «визуальных отпечатков» максимальных сигналов сенсоров и степень идентичности их для различных проб позволяют судить о схожести состава РГФ.

### Результаты и обсуждение

Для установления влияния УФ-облучения на устойчивость пленок, изготовленных по разной рецептуре, использовали традиционные физические показатели, а кроме того, оценивали природу и общее содержание легколетучих органических соединений, которые могут диффундировать из таких полимеров в РГФ, с помощью «электронного носа» на основе восьми пьезосенсоров с разноселективными пленками сорбентов. Средние сигналы сенсоров (как первичная информация массива сенсоров) представлены в табл. 1 для одной партии изученных образцов пленок с добавлением  $\mathbf{d}_2$  w.

Установлено, что отклики всех сенсоров в равновесной газовой фазе над исследуемыми образцами полимера с добавлением d<sub>2</sub>w значи-

мы, статистически надежно отличаются от шума системы без нагрузки и дрейфа сенсоров. Изменения откликов массива сенсоров при эмиссии ЛОС от пленок полимеров после УФ-облучения различаются в зависимости от его интенсивности и продолжительности. Аналогичные неоднозначные изменения характерны для всех изученных образцов (стандарта, полимеров с добавлением карбоксилата и стеарата железа). При этом изменения внутри каждой группы образцов различны. Рассмотрим изменения в составе выделяющихся летучих соединений проб, фиксируемых набором выбранных химических пьезосенсоров. Наименее информативные аналитические сигналы «электронного носа» - «визуальные отпечатки» максимальных откликов сенсоров - позволяют в первом приближении установить различия в составе (качественном и количественном) легколетучих фракций РГФ над пробами (рис. 1).

По форме фигуры «визуального отпечатка» максимальных откликов сенсоров в массиве установлены различия в химическом составе равновесной газовой фазы над пробами внутри каждой группы, определяемой природой основы полимера и добавки, при разном времени воздействия и мощности УФ-излучения. При этом различаются составы эмиссирующих смесей соединений и характер их изменения в зависимости от рецептуры полимера как для исходных проб, так и для

Таблица 1 Интегральные отклики ( $S_p$ ,  $\Gamma$  $\mathfrak{q}$ - $\mathfrak{c}$ ) и суммарная площадь «визуального отпечатка» сигналов сенсоров в РГФ над пробами полимера с добавкой  $\mathfrak{d}_2$ w после обработки УФ-излучением

	Сенсор								
Условия об-	МУНТ	ПК	ПКсГе	ПЭГСб	ПЭГФ	ПЭГСк	ЕФП	ТОФО	$S_{\Sigma}$ , Гц $\dot{c}$
работки пробы УФ-излучением	Дрейф системы								
	0,03	0,10	19,1	2,47	6,80	0,54	0,50	1,25	30,7
ПВД 158 (стандарт)	8,15	23,5	43,4	59,4	119	125	3,27	55,4	437
Без воздействия	4,08	17,7	6,50	22,5	67,4	63,9	2,71	38,1	223
15 Вт, 36 ч	1,98	14,8	3,10	39,7	51,8	57,4	0,10	20,5	189
15 Вт, 72 ч	6,59	15,9	14,1	41,5	176	192	4,00	103	552
15 Вт, 108 ч	0,80	19,2	19,7	37,1	189	152	1,95	48,0	426
15 Вт, 144 ч	3,27	12,6	11,6	25,9	130	82,6	0,18	46,0	313
30 Вт, 36 ч	1,82	20,1	4,11	33,4	90,2	87,2	2,09	40,6	280
30 Вт, 72 ч	4,63	88,7	11,8	65,8	148	141	3,63	177	640
30 Вт, 108 ч	8,61	28,6	9,94	15,5	170	128	17,0	67,8	445
30 Вт, 144 ч	5,06	19,0	23,2	51,5	171	139	13,5	52,0	477

УФ-облученных образцов. Химический состав исходных проб полимеров близок, уровень эмиссии ЛОС минимален для пробы с добавлением стеарата железа. Наибольшие изменения состава РГФ над пробами при воздействии УФ в течение минимального времени характерны для образца с добавкой  $d_2$ w.

Проследить за изменениями в качественном составе проб и появлением/исчезновением соединений легколетучей фракции позволяет параметр  $A_{ii}$ , показывающий постоянство соотношения

концентраций отдельных классов легколетучих соединений в РГФ (табл. 2). Если показатели  $A_{ij}$  для анализируемых проб близки или совпадают, то можно считать, что соотношение содержания в пробах указанных соединений одинаково [3]. Если соотношение сигналов сенсоров в РГФ над пробами отличается от таковых для стандартов, то запах проб различается значительно (табл. 2). Чем большее число параметров  $A_{ij}$  для проб различается, тем существеннее отличия в запахе, которые с высокой степенью вероятности фикси-

Таблица 2 Соотношение сигналов нескольких сенсоров для тестируемых проб и тест-веществ при различном воздействии УФ-облучения мощностью 15 Вт

Тест-вещества и пробы	Показатель $A_{ij}$ , $\pm \ 0,1$						
	ПчК/ ПчКсFе	МУНТ/ ПчК	МУНТ/ ПФЭ	ПЭГФ/ ПЭГСб	ПЭГСб/ ПчКсFe	ПчКсFе/ ПФЭ	
Номер параметра	1	2	3	4	5	6	
	Т	ест-веществ	a				
Ацетон	1,3	0,2	3,6	2,7	1,8	32 ±1	
Ацетальдегид/ формальдегид	2,7	2,4	2,1	1,4	5,4	2,4	
Этилацетат	3,5	3,2	3,6	2,2	1,8	3,9	
Бутилацетат	2,4	1,6	0,2	1,0	2,3	0,3	
Пропанол-1	2,6	1,8	1,2	0,3	7,4	1,7	
Пропанол-2	3,5	3,3	2,2	0,5	9,2	2,3	
Бутанол-1	2,8	1,2	1,0	0,45	6,6	2,3	
Бутанол-2	5,6	4,2	0,6	0,2	14	0,8	
Гексан	7,7	5,3	4,0	1,4	4,2	5,8	
Смесь углеводородов	3,1	3,1	1,2	0,8	1,9	1,2	
I	Іленки полимер	оов с различн	ыми добавк	ами			
d <sub>2</sub> w (36 ч)	4,79	0,13	19,80	1,30	12,81	31,00	
d <sub>2</sub> w (72 ч)	1,13	0,41	1,65	4,23	2,95	3,52	
d <sub>2</sub> w (108 ч)	0,98	0,04	0,41	5,09	1,89	10,09	
d <sub>2</sub> w (144 ч)	1,09	0,26	18,17	5,02	2,25	64,17	
Стеарат Fe (36 ч)	4,72	0,11	3,75	4,81	6,08	7,27	
Стеарат Fe (72 ч)	2,52	0,09	1,34	5,99	3,51	6,13	
Стеарат Fe (108 ч)	1,80	0,13	0,68	4,65	1,67	2,83	
Стеарат Fe (144 ч)	1,46	0,17	0,47	13,57	0,78	1,92	
Карбоксилат Fe (36 ч)	1,58	0,38	1,64	3,20	2,17	2,75	
Карбоксилат Fe (72 ч)	1,91	0,61	6,08	6,85	3,99	5,25	
Карбоксилат Fe (108 ч)	1,94	0,42	3,40	5,25	2,26	4,18	
Карбоксилат Fe (144 ч)	0,34	0,68	0,31	12,11	1,22	1,36	

руются при органолептической оценке дегустаторами [3].

Оценим число идентификационных параметров  $A_{ij}$ , которые совпадают для проб пленок, изготовленных по разной рецептуре и в разной степени УФ-облученных (табл. 2). Чем большее

число параметров совпадает для проб и стандартов, тем больше вероятность присутствия тест-веществ и летучих соединений стандартов в пробах полимеров. Удобной формой представления набора параметров  $A_{ij}$  является круговая диаграмма — спектр идентификационных параме-

Вид	Cmanner Ea	HDH 15002 020	W-96-9	
прооксидантов	Стеарат Fe	ПВД 15803-020	Карбоксилат Fe	
Стандарты	10 1 5 5 2	5 5 2	5 5 2	
Полимеры	Стеарат Fe	$d_2w$	Карбоксилат Fe	
Без воздействия	5 5 2	5 5 2	5 5 2	
30 Вт, 36 ч	5 10 2	5 5 2	5 5 2	
30 Вт, 72 ч	5 5 2	10 10 2 4	5 5 2	
30 Вт, 108 ч	5 5 2	5 5 2	10 5 5 5 8	
30 Вт, 144 ч	10 1 2	5 5 2	15 2	

Рис. 2. Спектры идентификационных параметров для смесей летучих соединений, выделяющихся из анализируемых пленок и стандартов: по осям указаны номера характеристических идентификационных параметров  $A_{ij}$  (табл. 2). По вертикали — величины  $A_{ij}$ 

тров (рис. 2). Спектры идентификационных параметров для стандартов, анализируемых проб и отдельных выбранных тест-веществ сравнивали и выделяли наиболее похожие (табл. 2, рис. 2). Это подтверждает наличие летучих органических соединений, эмиссирующих из пленок полимеров как при воздействии УФ-облучения, так и без него.

По тождественности формы спектров идентификационных параметров для паров тест-веществ и анализируемых образцов установлено, что воздействие УФ-излучением изменяет состояние пленки полимеров всех групп (с добавлением  $d_2$ w, стеарата и карбоксилата железа). С высокой долей вероятности по совпадению параметров в пробах идентифицируются тест-вещества, определяющие опасность полимеров из полиэтилена (табл. 3). При этом содержание идентифицированных и других компонентов в РГФ над пленками адекватно отражается количественным параметром микровзвешивания — площадью «визуального отпечатка» (табл. 1).

Дополнительно проследим изменения в количественном составе воздуха над пробами всех видов по относительному содержанию основных классов легколетучих соединений, на которые настроен массив сенсоров. Установлено, что по содержанию детектируемых сенсорами паров органических соединений пробы полимеров с разными добавками различаются. Общее содержание легколетучих компонентов, выделяемых пленками после УФ-облучения, изменяется по сравнению с исходными пробами (табл. 3).

Изменения содержания легколетучих соединений в РГФ над пленками разного состава после воздействия УФ-излучением различной мощности представлены на рис. 3.

Анализ спектров идентификационных параметров и изменения площади «визуальных отпечатков» для полимеров с разными добавками в зависимости от продолжительности воздействия разрушающего фактора позволяет сделать ряд обобщающих выводов. Для исходного состояния (до облучения) установлено минимальное выделение летучих веществ для пленок полимера на основе карбоксилата железа. Для полимеров с добавкой фум при мощности облучении 15 и 30 Вт деструкция максимальна после 72 ч, при этом с увеличением мощности излучения возрастает степень деструкции и соответственно содержание ЛОС в РГФ, детектируемое массивом сенсоров. Для полимеров на основе стеарата железа наибольшая деструкция пленок достигается после 108 ч воздействия УФ-облучением. Для

таких пленок содержание ЛОС также возрастает при увеличении мощности облучения, при этом общее содержание выделяющихся соединений из полимеров со стеаратом железа больше, чем для полимеров с d<sub>2</sub>w, т.е. пленки со стеаратом железа более устойчивы. Меньшая эмиссия летучих органических соединений установлена для пленок на основе карбоксилата железа. Наибольшую деструкцию вызывает облучение в течение 72 ч, увеличивается деструкция также при длительном воздействии более мощного УФ-облучения.

Таким образом, при любых изученных воздействиях УФ-облучения все полимеры разрушаются и выделяют ЛОС – продукты окисления и деградации полимера. При этом с точки зрения безопасности выделяемых соединений предпочтительна полимерная пленка на основе карбоксилата железа, а наиболее опасна пленка со стеаратом железа. Если оценивать деградацию полимеров с точки зрения их самоутилизации после рекомендуемого срока использования, то большая скорость деградации характерна для полимерной пленки со стеаратом железа. Экологическая нагрузка на атмосферу при деструкции полимерных пленок оценивается не только с точки зрения роста концентрации ЛОС в околопленочном воздухе, но и по потенциальной опасности (класс опасности) основных выделяющихся веществ. Даже с учетом детектирования не всех летучих соединений, выделяемых полимерами, а только тех, на которые настроен массив сенсоров, установлено существенное содержание при деструкции пленок соединений второго и третьего классов опасности (табл. 3). Общая токсичность веществ, выделяющихся из полимерных пленок в изученных условиях, наибольшая для полимеров с карбоксилатом железа, д₂w и наименьшая для полимеров со стеаратом железа.

Предложенный способ оценки состава равновесной газовой фазы над полимерными пленками характеризуется высокой производительностью (до 10 образцов в 1 ч), минимальным временем подготовки системы (40 мин) и быстрой регенерацией после измерения (5 мин), отсутствием пробоподготовки, как минимум двухлетней надежной эксплуатацией набора сенсоров, хорошей воспроизводимостью результатов при количественной оценке уровня эмиссии ЛОС из полимеров. Эти достоинства предложенного аналитического решения принципиально отличают анализатор газов «МАГ-8» от существующих приборов, действующих по методу «электронный нос».

Таблица 3 Изменения качественного и количественного состава РГФ над образцами полимеров при различном воздействии на них

Анализируемая проба	Время воздействия, ч	Идентифицированные микропримеси при $T = 20 \pm 1$ °C	Степень отклонения содержания от пробы без воздействия, %		
ПВД 15803-020	без воздействия	примесь* ацетона, альдегида (ненадежно)	436 ± 30		
d <sub>2</sub> w (стандарт)	без воздействия	ацетон, альдегиды, бутанол-1	222 ± 30		
$d_2 w (W_{y\Phi} = 15 Br)$	36	альдегиды, ацетон, спирты	изменения незначимы (15%)		
	72	ацетон, алкилацетаты	увеличение в 2,5 раза		
	108	ацетон, ацетаты	увеличение в 1,9 раза		
	144	ацетон	увеличение на 40 %		
$d_2 w (W_{y\Phi} = 30 B_T)$	36	пропанол-1,2, ацетон, смесь углеводородов	увеличение на 26 %		
	72	бутиловые спирты, ацетон, этилацетат, смесь легких углеводородов	увеличение в 2,9 раза		
	108	ацетон, бутанол-2, смесь тяжелых углеводородов	увеличение в 2 раза		
	144	ацетон, бутилацетат, примесь спиртов	увеличение в 2,1 раза		
Стеарат Fe (стандарт)	без воздействия	примеси ацетона	227 ± 30		
Стеарат Fe $(W_{y\Phi} = 15 \text{ Br})$	36	ацетон, бутанол-2	увеличение на 38 %		
	72	спирты C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	увеличение на 66 %		
	108	ацетон, бутиловые спирты	увеличение в 3,2 раза		
	144	ацетон	увеличение в 2 раза		
Стеарат Fe $(W_{y\Phi} = 30 \text{ Bt})$	36	примесь спиртов	увеличение на 47 %		
	72	этилацетат, примесь изобутилового спирта и углеводородов	увеличение в 3 раза		
	108	ацетон, примесь спиртов $C_3$ - $C_4$ , не идентифицированные соединения	увеличение в 3,6 раза		
	144	ацетон, бутиловые спирты, алкилацетаты	увеличение в 2,2 раза		
Карбоксилат Fe (стандарт)	без воздействия ацетон, этилацетат		200 ± 30		
	36	ацетон, ацетальдегид	увеличение на 30 %		
Карбоксилат Fe	72	легкие углеводороды	увеличение на 91 %		
$(W_{y\Phi} = 15 Br)$	108	алкилацетаты, ацетон	увеличение на 40 %		
	144	не надежно ацетаты	незначимо		
Карбоксилат Fe (W <sub>уФ</sub> = 30 Bт)	36	ацетальдегид, гексан	уменьшение на 33 %		
	72	бутилацетат, пропиловые спирты, альдегиды	увеличение на 63 %.		
	108	пропиловые спирты, бутанол-1, ацетальдегид, бутилацетат	незначимо		
	144	бутилацетат, неидентифицированные примеси	увеличение на 90 %.		

<sup>\*</sup> Примесь фиксируется ненадежно, но присутствует в пробе.

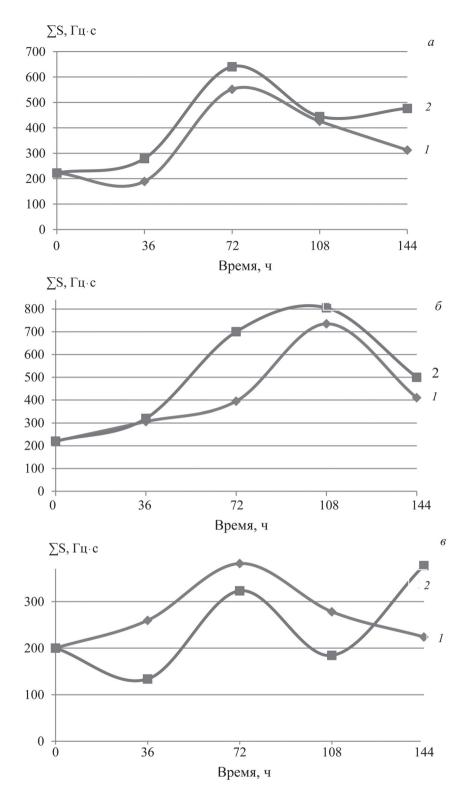


Рис. 3. Зависимость площади «визуального отпечатка» сигналов восьми сенсоров ( $\sum$ S,  $\Gamma$ ц·с) от времени воздействия УФ-облучения мощностью, Вт: 15 (I) и 30 (2) (a –  $d_2$ w,  $\delta$  – Стеарат Fe,  $\epsilon$  – Карбоксилат Fe)

Работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» по соглашению о предоставлении субсидии № 14.577.21.0205 от 27 октября 2015 г. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0205.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гоготов И.Н. // Пластические массы. 2012. № 11. С 54
- Тертышная Ю.В. Пантюхов П.В., Ольхов А.А., Попов А.А. // Пластические массы. 2012. № 5. С. 61.
- Гоготов И.Н., Баразов С.Х. // Пластические массы. 2012. № 12. С. 55.
- Kaczmarek H., Oldak D. // Polymer Degrad. and Stab. 2006. Vol. 91. P. 2282.
- Lee B., Pometto A.L., Fratzke A., Bailey T.B. // Appl. and Environ. Microbiol. 1991. Vol. 57. P. 678.
- 6. *Кучменко Т.А.* Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов / Проблемы аналитической химии. Т. 14 / Под ред. Ю.Г. Власова. 2011. М., С. 127
- 7. *КучменкоТ.А.*, Дроздова Е.В. // ЖАХ. 2015. Т. 70. № 11. С. 1191.
- 8. *Кучменко Т.А.* Инновационные решения в аналитическом контроле. Воронеж, 2009.
- 9. *Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В.* // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 1.

Поступила в редакцию 12.09.16

## ASSESSMENT OF THE DEGREE OF DESTRUCTION OF BIODEGRADABLE POLYETHYLENE FILMS UNDER UV RADIATION ACCORDING TO THE «ELECTRONIC NOSE»

T.A. Kuchmenko\*, V.I. Korchagin, N.V. Yerofeyeva, E.V. Drozdova A.V. Protasov

(Voronezh State University of Engineering Technology; \*e-mail: tak1907@mail.ru)

The results of the detection of volatile organic compounds – degradation products of polymers under the influence of UV radiation decomposition of polymer films from oxobiodegradable polyethylene on the samples using a gas analyzer «electronic nose» based on other selective piezosensors. The polymer films obtained by using different prooxidants –  $d_2$ w, carboxylate and iron stearate. The dependence of the composition of the films of the compounds released from the treatment time, the power of UV radiation and the additive nature.

**Key words:** biodegradable polymers, polyethylene, catalysts, UV-resistance, separation of organic compounds, analysis, piezosensors, «electronic nose».

Сведения об авторах: Кучменко Татьяна Анатольевна—зав. кафедрой физической и аналитической химии факультета экологии и химической технологии ВГУИТ, докт. хим. наук, профессор (tak1907@ mail.ru); Корчагин Владимир Иванович—зав. кафедрой инженерной экологии факультета экологии и химической технологии ВГУИТ, докт. техн. наук, профессор (kvi-vgta@rambler.ru); Дроздова Евгения Викторовна— ассистент кафедры физической и аналитической химии ВГУИТ, канд. хим. наук (devrn13@mail.ru); Ерофеева Наталья Владимировна— инженер кафедры инженерной экологии ВГУИТ (VGTA.Erofeeva@yandex.ru); Протасов Артем Викторович— доцент кафедры инженерной экологии ВГУИТ, канд. техн. наук (pav-vgta86@mail.ru).