

Биоразлагаемые полимерные плёнки на основе полиэтилена низкой плотности и хитозана

М. В. Базунова, Р. Ю. Лаздин, И. В. Крупеня, Р. М. Ахметханов

Получены полимерные плёнки на основе ультрадисперсных порошков полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), модифицированного природным полисахаридом хитозаном (ХТЗ), в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации. Оценены их водопоглощающая способность и способность к биоразложению.

Ключевые слова: полиэтилен низкой плотности, хитозан, биоразлагаемые полимерные плёнки.

A polymer-based film of ultrafine powder of low density polyethylene, modified natural polysaccharide, chitosan, under the combined effect of high pressure and shear. Judged by their water absorption capacity and ability to biodegrade.

The keywords: low density polyethylene, chitosan, biodegradable polymer films.

Введение

Проблема придания свойств биоразлагаемости хорошо освоенным многотоннажным промышленным полимерам занимает важное место в современных исследованиях. Для создания экологически безопасных полимерных материалов, способных разлагаться в естественных условиях, перспективно использование смесей синтетических полимеров с природными, которые могут играть как роль наполнителя, так и модификатора, обеспечивая при этом фрагментацию макромолекулы синтетического полимера за счет собственной биодеструкции.

Модифицирование синтетического полимера природным может быть достигнуто при их совмещении в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации. Использование данного способа получения полимерных композитов позволит решить сразу несколько задач. Во-первых, при одновременном воздействии высокого давления и сдвиговой деформации могут быть получены ультрадисперсные порошковые материалы с высокой степенью гомогенизации компонентов, облегчающей технологический процесс получения изделий на их основе [1]. Во-вторых, процесс упруго-деформационного воздействия на полимерный материал может привести к химичес-

кому модифицированию макромолекул синтетического полимера блоками природного полимера за счёт процессов рекомбинации образующихся макрорадикалов, а следовательно, обеспечить процесс биоразложения полимерного материала. И, в третьих, подбор оптимальных условий воздействия высокого давления и сдвиговой деформации на полимерную смесь (степени модифицирования, температуры процесса, давления в рабочей зоне диспергатора, величины напряжения сдвига и т.д.), может привести к созданию экологически безопасных полимерных композиционных материалов, перерабатываемых в изделия традиционными способами, при этом способных разлагаться в естественных условиях.

Цель данной работы — разработка способа получения биоразлагаемых полимерных плёнок на основе ультрадисперсных порошков ПЭНП, модифицированного природным полимером (ХТЗ) в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации.

Экспериментальная часть

В качестве компонентов при получении биоразлагаемых полимерных плёнок использованы ПЭНП марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77, молекулярная масса

90000, степень кристалличности 53 %, плотность $0,917 \text{ г/см}^3$) и образцы ХТЗ производства ЗАО “Биопрогресс” (Россия), полученные щелочным дезацетилизированием крабового хитина (степень дезацетилизирования ~84%), с молекулярной массой $M_{sd} = 115000$.

Исходные высокодисперсные порошки ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов получены методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВТСИ) в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации в аппарате экструзионного типа с диаметром шнека 32 мм конструкции Института химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН [2, 3]. Температуры в камерах пластикации, сжатия и диспергирования составляли 150, 150 и 70 °С, соответственно.

Размеры частиц порошков ПЭНП, ХТЗ и ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов определены на анализаторе размеров частиц “Shimadzu Salid – 7101”.

Плётки получали методом ротационного формирования [4] при температурах 135 и 150 °С. Толщина плёночных образцов составляла 100 и 800 мкм.

Коэффициент поглощения сконденсированных паров летучей жидкости (воды, н-гептана) K' в статических условиях определен методом полного насыщения сорбента парами адсорбата в стандартных условиях при 20 °С [5] и рассчитан по формуле:

$$K' = \frac{m_{\text{погл.ж}}}{m_{\text{обр}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{погл.ж}}$ — масса поглощённых сконденсированных паров летучей жидкости, г; $m_{\text{обр}}$ — масса навески осушенного образца, г.

Для определения коэффициента водопоглощения плёночные образцы выдерживали в водной среде и в среде ферментного препарата длительное время, в течение которого определяли массу поглощенной воды. В качестве ферментного препарата использовали фермент “Лириза” концентрацией 0,1 г/л (производства ГУП “Имуннопрепарат”, г. Уфа). Коэффициент водопоглощения плёночных образцов ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов определён по формуле:

$$K = \frac{m_{\text{погл.воды}}}{m_{\text{обр}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{погл.воды}}$ — масса воды, удерживаемой образцом, $m_{\text{обр}}$ — масса образца. Для предотвращения микробного заражения в раствор ферментного препарата

добавляли азид натрия. Каждые три дня на протяжении всего времени испытания водную среду и раствор ферментного препарата меняли.

В экспериментах по определению коэффициента поглощения сконденсированных паров летучей жидкости и коэффициента водопоглощения при доверительной вероятности 0,95 и количестве повторных опытов 5 погрешность эксперимента не превышает $\pm 7\%$.

Для оценки способности к биоразложению (по потере массы) полученные плёночные образцы выдерживали в почве, согласно методике [6]. Влажность почвы поддерживали на уровне 50–60 %. Контроль влажности почвы осуществляли измерителем влажности (влагомером) ЕТР-310. Кислотность используемой почвы близка к нейтральной, $\text{pH} = 5,6 - 6,2$ (контроль с помощью рН метра Зв1Ph).

Механические свойства плёнок (предел прочности (σ) и относительное удлинение (ϵ)) определяли на разрывной машине ZWIC Z005 при скорости растяжения 50 мм/мин. Относительная погрешность определения разрывной прочности не превышает $\pm 10\%$ при доверительной вероятности 0,95. Относительная погрешность определения относительного удлинения не превышает $\pm 20,0\%$ при доверительной вероятности 0,95.

Обсуждение результатов

Известно, что процессу высокотемпературного измельчения подвергаются аморфно-кристаллические полимеры, за счет сдвигового воздействия на полимер. Например, при ВТСИ ПЭНП всегда достигается практически значимый результат [2]. Несмотря на то, что один из компонентов композиций ХТЗ, в отличие от ПЭНП, является неплавким полимером, после их совмещения в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации на выходе из роторного диспергатора образовался ультрадисперсный порошок с размерами частиц около 6–60 мкм (табл. 1). В процессе ВТСИ удалось получить порошки смесей ПЭНП/ХТЗ с содержанием ХТЗ, не превышающим 60 масс. %. Распределение по размерам частиц порошков смесей ПЭНП/ХТЗ практически не зависит от соотношения компонентов смеси, а также мало отличается от распределения частиц по размерам порошка индивидуального ПЭНП, полученного методом ВТСИ.

Известно, что скорость гидролитической деструкции полимерных материалов тесно связана с их способностью к набуханию (водопоглощению), в связи с чем для ряда образцов порошков смесей

Таблица 1

Коэффициент поглощения сконденсированных паров летучей жидкости (воды, н-гептана)
K' порошков ПЭНП/ХТЗ при 20 °С

№ п/п	Содержание ХТЗ в порошке ПЭНП/ХТЗ, масс. %	Размер частиц, мкм	K'	
			по парам воды, %	по парам н-гептана, %
1	0	5,5 – 8,0; 10,0 – 80,0	1,10 ± 0,08	17 ± 1
2	20	6,5 – 63,0	12,3 ± 0,8	11,0 ± 0,8
3	40	6,5 – 50,0	20 ± 1	5,0 ± 0,4
4	50	4,3 – 63,0	25 ± 2	4,0 ± 0,3
5	60	6,5 – 63,0	35 ± 2	4,0 ± 0,3

Таблица 2

Значения равновесных коэффициентов водопоглощения K плёнок ПЭНП/ХТЗ при 20 °С

№ п/п	Содержание ХТЗ в порошке ПЭНП/ХТЗ, масс. %	K, %			
		Среда — вода		Среда — фермент лираза (0,1 г/л)	
		Толщина плёнки, мкм		Толщина плёнки, мкм	
		100	800	100	800
1	20	5,0 ± 0,4	2,0 ± 0,2	5,0 ± 0,4	4,0 ± 0,3
2	40	10,0 ± 0,7	4,0 ± 0,3	13,0 ± 0,9	7,0 ± 0,5
3	50	38 ± 3	14 ± 1	40 ± 3	45 ± 3
4	60	—	31 ± 2	—	95,8 ± 0,7

ПЭНП/ХТЗ были определены значения их адсорбционной ёмкости по парам воды и гептана (табл. 1). Установлено, что коэффициент поглощения сконденсированных паров воды практически напрямую зависит от содержания ХТЗ.

Так же как и исходные порошки, плёнки, полученные методом ротационного формования, с высоким содержанием ХТЗ хорошо поглощают воду (табл. 2). При этом, плёнки малой толщины быстрее и в большей степени поглощают воду.

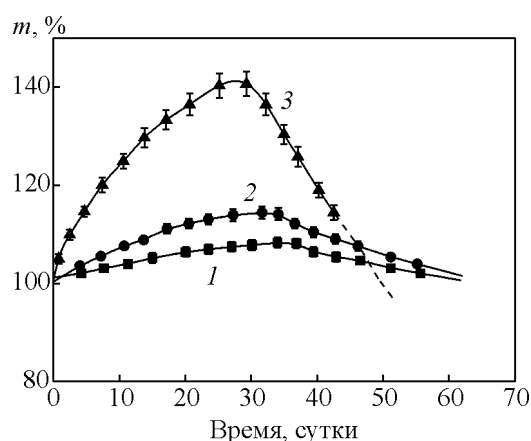


Рис. 1. Относительное изменение массы плёночных образцов ПЭНП/ХТЗ толщиной 100 мкм с содержанием ХТЗ, %: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 50, погруженных в раствор ферментного препарата “Лириза” концентрацией 0,1 г/л (20 °С).

В том случае, когда плёночные образцы помещали не в водную среду, а в раствор ферментного препарата, характер водопоглощения несколько менялся. Во-первых, можно отметить, что равновесные значения коэффициента водопоглощения плёнок в ферментной среде несколько выше, чем при использовании в качестве среды воды (табл. 2). При использовании в качестве среды воды, потери массы не наблюдали. В случае использования в качестве среды ферментного препарата, более длительная выдержка плёнок (более 30–40 дней) сопровождалась потерей массы плёночных образцов. Более того, после 40 дней испытаний, плёнка с содержанием 50 масс. % ХТЗ и толщиной 100 мкм, потеряла целостность (рис. 1). Данные факты можно понять, если учесть, что используемая в качестве ферментного препарата “Лириза” способна к разрыву β-гликозидной связи, имеющейся в ХТЗ. Таким образом, разрушение целостности плёнки вызвано протекающим в ней процессом биодеструкции. Процессом ферментативной деструкции цепей ХТЗ, можно объяснить и более высокие значения коэффициента водопоглощения, вследствие некоторого разрыхления структуры плёночного материала (табл. 2).

Об этом же свидетельствуют и эксперименты по выдерживанию образцов в почве. Установлено, что в течение первых пяти месяцев масса плёнок уменьшается на 13–14 %. При этом наибольшая потеря массы наблюдается для образцов, содержащих 50–60 масс. % ХТЗ.

Физико-механические свойства плёнок ПЭНП/ХТЗ

№ п/п	Содержание ХТЗ в плёнке ПЭНП/ХТЗ, масс. %	Предел прочности, σ , МПа		Относительное удлинение, ϵ , %	
		Толщина плёнки, мкм		Толщина плёнки, мкм	
		100	800	100	800
1	0	13 ± 3	40 ± 4	500 ± 90	130 ± 30
2	20	5,0 ± 0,5	21 ± 2	24 ± 5	13 ± 3
3	40	8,0 ± 0,8	27 ± 3	13 ± 3	8 ± 2
4	50	11 ± 1	30 ± 3	6 ± 1	5 ± 1
5	60	12 ± 1	31 ± 3	5 ± 1	4,0 ± 0,8

Введение ХТЗ в полиэтиленовую матрицу сопровождается изменением физико-механических свойств пленочных материалов (табл. 3).

Как следует из данных табл. 3, введение полисахарида в композицию с ПЭНП, в общем, приводит к небольшому снижению предела прочности плёнок. При этом, количество введенного ХТЗ практически не сказывается на прочности композиций. Однако плёнки ПЭНП/ХТЗ имеют гораздо меньшие значения величины относительного удлинения по сравнению с ПЭНП-плёнками, полученными в тех же условиях. Следовательно, можно говорить о том, что плёнки, полученные на основе ультрадисперсных порошков ПЭНП, модифицированных ХТЗ, обладают меньшей пластичностью при сохранении удовлетворительных прочностных характеристик.

Выводы

Разработан способ получения композиций на основе ультрадисперсных порошков ПЭНП, модифицированных ХТЗ в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации.

Полученные образцы обладают приемлемыми прочностными характеристиками, хорошей водо-

поглощающей способностью и способны к био-разложению.

Литература

1. Базунова М.В., Бабаев М.С., Вильданова Р.Ф., Прочухан Ю.А., Колесов С.В., Ахметханов Р.М. Порошково-полимерные технологии в создании сорбционно-активных композиционных материалов. Вестник Башк. ун-та, 2011, т. 16, № 3, с. 684 – 688.
2. Ениколопан Н.С., Фридман М.Л., Кармилов А.Ю., Ветшева А.С., Фридман Б.М. Упруго-деформационное измельчение смесей термопластичных полимеров. Доклады АН СССР, 1987, т. 296, № 1, с. 134 – 138.
3. Ахметханов Р.М., Минскер К.С., Заиков Г.Е. О механизме тонкого диспергирования полимерных продуктов при упруго-деформационном воздействии. Пластические массы, 2006, № 8, с. 6 – 9.
4. Шерышев М.А. Формование полимерных листов и плёнок. Под редакцией Брагинского В.А. Л. Изд-во Химия, 1989, 120 с.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984, 592 с.
6. Ермолович О.А., Макаревич АВ., Гончарова Е.П., Власова Ф.М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов. Биотехнология, 2005, № 4, с. 47 – 54.

Специалист в области 7.08.2013 г.

Базунова Марина Викторовна — Башкирский государственный университет (г. Уфа), кандидат химических наук, доцент, специалист в области технологии полимерных композиционных материалов. E-mail: mbazunova@mail.ru.

Ахметханов Ринат Маснавич — Башкирский государственный университет (г. Уфа), доктор химических наук, профессор, специалист в области технологии полимерных композиционных материалов. E-mail: rimasufa@rambler.ru.

Лаздин Роман Юльевич — Башкирский государственный университет (г. Уфа), студент 2-го курса, специалист в области технологии полимерных композиционных материалов. E-mail: onlyalena@mail.ru.

Крупеня Иван Владимирович — Башкирский государственный университет (г. Уфа), студент 4-го курса, специалист в области технологии полимерных композиционных материалов. E-mail: jnbfd@mail.ru.