

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХИТОЗАНОМ

© 2014 М. В. Базунова, Е. И. Кулиш, И. В. Крупеня, Д. Р. Валиев, Р. М. Ахметханов

*Башкирский государственный университет,  
ул. Заки Валиди, 32, 450076 Уфа, Республика Башкортостан, Россия  
e-mail: mbazunova@mail.ru*

Поступила в редакцию 31.12.2013 г.

**Аннотация.** Исследованы сорбционные свойства и склонность к биоразложению композиций на основе ультрадисперсных порошков полиэтилена низкой плотности, модифицированного природным полимером хитозаном, в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации. Полученные образцы полимерных плёнок на основе полиэтилена низкой плотности, модифицированного хитозаном, обладающие приемлемыми прочностными характеристиками, хорошей водопоглощающей способностью и способные к биоразложению, могут быть использованы для изготовления биоразлагаемых упаковочных материалов.

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

### ВВЕДЕНИЕ

Для материалов, предназначенных для изготовления упаковки пищевых продуктов и изделий одноразового использования, целесообразно использование биоразлагаемых полимеров. Такие продукты сохраняют эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевают физико-химические и биологические превращения под действием факторов окружающей среды и легко включаются в процессы метаболизма природных биосистем.

Проблема придания биоразлагаемости хорошо освоенным многотоннажным производствам промышленных полимеров занимает важное место в современных исследованиях. Одним из направлений создания полимерных материалов, способных разлагаться в естественных условиях, перспективно использование смесей синтетических полимеров с природными, последние 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. Данный способ 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 упругодеформационного воздействия на полимерный материал может привести к химическому модифицированию макромолекул синтетического продукта блоками природного полимера за счёт процессов рекомбинации образующихся макрорадикалов. Следовательно, модифицирование обеспечивает процесс биоразложения полимерного материала.

В качестве компонентов при получении биоразлагаемых полимерных композитов использованы крупнотоннажный синтетический полимер полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и полисахарид природного происхождения хитозан (ХТЗ).

В качестве параметров, характеризующих склонность композиций к биодеструкции, выбраны их водопоглощающая способность (степень набухания) и потеря массы при выдерживании образцов в почве. Водопоглощающая способность служит

одним из косвенных показателей склонности материала к биоразложению, так как в набухшем материале ускоряются процессы диффузии синтезируемых микроорганизмами ферментов, катализирующих процесс биологической деструкции [2].

Целью работы является исследование сорбционных свойств и склонности к биоразложению композиций на основе ультрадисперсных порошков ПЭНП, модифицированного природным полимером ХТЗ в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении биоразлагаемых полимерных композиций использованы ПЭНП марки 10803-020 (ГОСТ 16337-77, молекулярная масса  $90 \cdot 10^3$ , степень кристалличности 53%, плотность  $0.917 \text{ г/см}^3$ ) и ХТЗ производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия), полученный щелочным дезацетилизацией крабового хитина (степень дезацетилирования ~84%), с  $M_{sd} = 115 \cdot 10^3$ .

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 ИХФ РАН [3, 4]. Температуры в камерах пластикации, сжатия и диспергирования составляли  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $70$  соответственно.

Размеры частиц порошков ПЭНП, ХТЗ и ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов определены на анализаторе размеров частиц «Shimadzu Salid — 7101».

В качестве меры степени модифицирования ( $P$ , грамм ХТЗ на 1 грамм полиэтилена) принята масса ХТЗ, который «прививается» на полиэтилен. При этом допускается, что ХТЗ, химически связанный с полиэтиленом, нерастворим в 1%-ном растворе уксусной кислоты, в отличие от несвязанного ХТЗ. Расчет степени модифицирования производился по формуле:

$$P = \frac{m_{\text{исходного образца}} - m_{\text{убыли при растворении}} - m_{\text{полиэтилена в образце}}}{m_{\text{полиэтилена в образце}}}$$

Доля ( $D$ ) ХТЗ, вступившего в процесс модификации с полиэтиленом, от его общей массы рассчитана по формуле:

$$D = \frac{m_{\text{хитозана в образце}} - m_{\text{растворившегося хитозана}}}{m_{\text{хитозана в образце}}} \times 100\%$$

Оценка молекулярной массы несвязанного ХТЗ, выделенного из раствора, производилась вискозиметрическим методом согласно стандартной методике на вискозиметре Уббелодде при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  с использованием в качестве растворителя ацетатного буфера с  $\text{pH}=4.5$  [5]. Значение средневязкостной молекулярной массы  $M_w^{0.85}$  было рассчитано по уравнению  $[\eta] = 1.38 \cdot 10^{-4} M_w^{0.85}$  [6].

Коэффициент поглощения  $K'$  сконденсированных паров летучей жидкости (воды, *n*-гептана) в статических условиях определен методом полного насыщения порошков ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов парами адсорбата в стандартных условиях при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  [7] и рас-

считан по формуле:  $K' = \frac{m_{\text{поглощённ. жидкости}}}{m_{\text{образца}}} \times 100\%$ ,

где  $m$  — масса поглощённых сконденсированных паров летучей жидкости, г;  $m_{\text{образца}}$  — масса навески осушенного образца порошка ПЭНП/ХТЗ, г.

На основе высокодисперсных порошков ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов методом ротационного формования [8] при температурах  $135$  и  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  получены плёночные образцы толщиной  $100$  мкм и  $800$  мкм.

С целью определения коэффициента водопоглощения плёночные образцы выдерживались в водной среде и в среде ферментного препарата длительное время, в течение которого определялась масса поглощенной воды. Коэффициент водопоглощения плёночных образцов ПЭНП/ХТЗ с разным массовым соотношением компонентов опре-

делён по формуле:  $K = \frac{m_{\text{поглощённ. воды}}}{m_{\text{образца}}} \times 100\%$ , где

$m_{\text{поглощённ. воды}}$  — масса воды, удерживаемой образцом,  $m_{\text{образца}}$  — масса образца. Для предотвращения микробного заражения в раствор ферментного препарата добавлялся азид натрия. Каждые три дня на протяжении всего испытания и водная среда, и раствор ферментного препарата, менялись. В качестве ферментного препарата использовали фермент «Лириза» концентрацией  $0.1 \text{ г/л}$  (производства ГУП «Имуннопрепарат, г. Уфа).

В опытах 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

выдерживались в почве, согласно методике [9]. Влажность почвы поддерживалась на уровне 50—60%. Контроль влажности почвы осуществлялся измерителем влажности (влажмером) ЕТР-310. Кислотность используемой почвы близка к нейтральной, рН = 5.6—6.2 (контроль с помощью рН метра Зв1Ph).

При оценке белковосвязывающей активности предлагаемых композитов в качестве биологического маркера использован модельный раствор альбумина [10], полученный осаждением казеина из непастеризованного молока с последующим отделением казеина путём центрифугирования. Концентрация альбумина до сорбции и после неё определена спектрофотометрически по формуле:

$$\text{Содержание белка} = 1.45 \cdot A_{280} - 0.74 \cdot A_{260}, \text{ (мг/мл)},$$

где  $A_{280}$  — оптическая плотность раствора при 280 нм;

$A_{260}$  — оптическая плотность раствора при 260 нм.

Механические свойства плёнок (разрывную прочность ( $\sigma$ ) и относительное удлинение ( $\varepsilon$ )) 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

Процесс упруго-деформационного воздействия на смесь ПЭНП и ХТЗ может привести к химическому модифицированию макромолекул синтетического полимера блоками природного полимера за счёт процессов деструкции и последующей рекомбинации образующихся макрорадикалов. В связи с этим произведена оценка степени модифицирования полиэтилена хитозаном путём обработки высокодисперсных порошков ПЭНП/ХТЗ, полученных методом ВТСИ, избытком 1%-ного раствора уксусной кислоты. При этом допускается, что хитозан, химически связанный с полиэтиленом, нерастворим в 1%-ном растворе уксусной кислоты, в отличие от несвязанного хитозана. Данные о степени модифицирования полиэтилена хитозаном ( $P$ ) и его содержании ( $D$ ), вступившего в процесс модификации с полиэтиленом, от его общей массы, представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Степень модифицирования полиэтилена хитозаном ( $P$ ) и доля ( $D$ ) ХТЗ, вступившего в процесс модификации с полиэтиленом в процессе ВТСИ

№	Содержание хитозана в порошке ПЭНП/ХТЗ, масс. %	Размер частиц порошка ПЭНП/ХТЗ, мкм	$P$ , г ХТЗ/1 г ПЭНП	$D$ , %
1	0	5.5—8.0; 10.0—80.0	-	-
2	20	6.5—63.0	0.19	25.7
3	40	6.5—50.0	0.32	38.3
4	50	4.3—63.0	0.45	44.6
5	60	6.5—63.0	0.73	48.4

Из данных табл. 1 следует, что совмещение исходных компонентов в условиях ВТСИ приводит к достаточно высокой степени модифицирования полиэтилена фрагментами макромолекул хитозана. При этом даже при постепенном увеличении содержания ХТЗ (вплоть до 60%) степень модифицирования растёт. Это свидетельствует о том, что «насыщение» полиэтилена не происходит.

Известно, что скорость гидролитической деструкции полимерных материалов тесно связана

с их способностью к набуханию (водопоглощению), в связи с чем, для ряда образцов порошков смесей ПЭНП/ХТЗ были определены значения их адсорбционной ёмкости по парам воды и, для сравнения, по парам гептана (табл. 2). Установлено, что коэффициент поглощения сконденсированных паров воды практически напрямую зависит от содержания хитозана.

Так же как и исходные порошки, пленки с высоким содержанием ХТЗ, полученные методом

**Таблица 2.** Коэффициент поглощения сконденсированных паров летучей жидкости (воды, н-гептана)  $K'$  порошков ПЭНП/ХТЗ при 20 °С

№ п/п	Содержание хитозана в порошке ПЭНП/ХТЗ, масс.%	$K'$ по парам воды, %	$K'$ по парам н-гептана, %
1	0	1.10±0.08	17±1
2	20	12.3±0.8	11.0±0.8
3	40	20±1	5.0±0.4
4	50	25±2	4.0±0.3
5	60	35±2	4.0±0.3

ротационного формования, хорошо поглощают воду (табл. 3). При этом пленки малой толщины быстрее и в большей степени поглощают воду.

В том случае, когда пленочные образцы помещались 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. 3). При использовании в качестве среды воды потери массы не наблюдалось. В случае же использования ферментного препарата более длительная выдержка пленок (более 30—40 дней) сопровождалась потерей массы пленочных образцов. Более того, после 40 дней испытаний пленка с содержанием ХТЗ 50 масс.% и толщиной 100 мкм потеряла целостность (рис. 1). Данные факты можно понять, если учесть, что используемая в качестве ферментного препарата «Лириза» способна к разрыву  $\beta$ -гликозидной связи, имеющейся в ХТЗ. Таким образом, разрушение целостности пленки вызывается протекающим процессом биодеструкции. Протеканием процесса ферментативной деструк-

ции цепей ХТЗ можно объяснить и более высокие значения коэффициента водопоглощения, вследствие некоторого разрыхления структуры пленочного материала (табл. 3).

Об этом же свидетельствуют и испытания по выдерживанию образцов в почве. Установлено, что в течение первых шести месяцев масса пленок уменьшается на 12—13 %. При этом наибольшая потеря массы наблюдается для образцов, содержащих 50—60 масс.% ХТЗ.

Имеются сведения об использовании материалов на основе хитозана в качестве сорбентов веществ разной природы [11]. Можно предположить, что полимерные плёнки на основе ультрадисперсных порошков ПЭНП, модифицированного ХТЗ, будут обладать сорбционной активностью по отношению к патологическим агентам белковой природы.

При оценке белковосвязывающей активности предлагаемых композитов в качестве биологического маркера использован модельный раствор альбумина. Установлено, что максимальной белковосвязывающей активностью после выдержки образцов в модельном растворе в течение 24 ч обладают плёнки ПЭНП/ХТЗ состава 40/60 мас.%,

**Таблица 3.** Значения равновесных коэффициентов водопоглощения  $K$  (%) плёнок ПЭНП/ХТЗ при 20 °С

№ п/п	Содержание хитозана в порошке ПЭНП/ХТЗ, масс.%	$K, \%$			
		Среда — вода		Среда — фермент лириза (0.1 г/л)	
		Толщина плёнки 100 мкм	Толщина плёнки 800 мкм	Толщина плёнки 100 мкм	Толщина плёнки 800 мкм
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

Таблица 4. Физико-механические свойства плёнок ПЭНП/ХТЗ

№ п/п	Содержание хитозана в плёнке ПЭНП/ХТЗ, масс. %	σ, МПа		ε, %	
		Толщина плёнки 100 мкм	Толщина плёнки 800 мкм	Толщина плёнки 100 мкм	Толщина плёнки 800 мкм
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

понижающие концентрацию альбумина примерно на 17%. Следовательно, полученные композиты проявляют сорбционную активность в отношении маркеров биологической природы.

Введение ХТЗ в полиэтиленовую матрицу сопровождается изменением физико-механических свойств пленочных материалов (табл. 4). Как следует из этих данных, 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. С учетом этого можно говорить о том, что плёнки, полученные на основе ультрадисперсных порошков ПЭНП, модифицированного ХТЗ, обладают меньшей пластичностью при сохранении удовлетворительных прочностных характеристик.

Таким образом, получены композиции на основе ультрадисперсных порошков ПЭНП, модифицированного ХТЗ в условиях комбинированного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации. Образцы модифицированных полимерных плёнок на основе ПЭНП, обладающие приемлемыми прочностными характеристиками, хорошей водопоглощающей способностью и способные к биоразложению, могут быть использованы для изготовления биоразлагаемых упаковочных материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Базунова М. В., Бабаев М. С., Вильданова Р. Ф., Прочухан Ю. А., Колесов С. В., Ахметханов Р. М. // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16. № 3. С. 684—688.

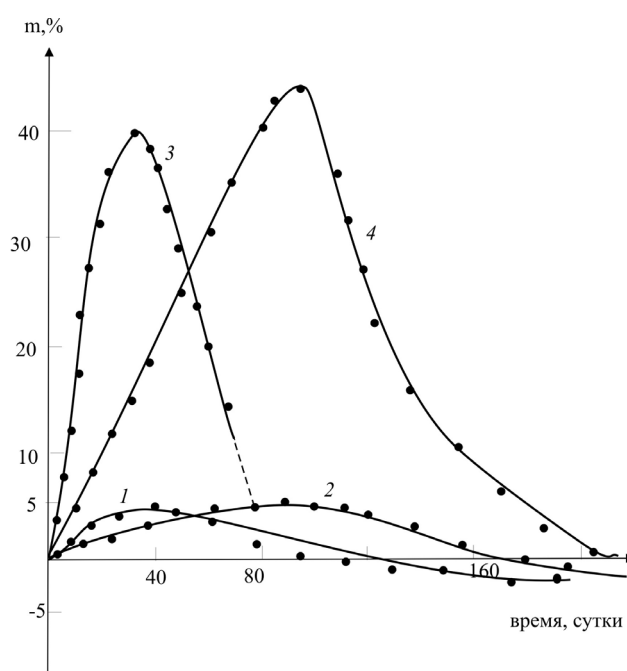


Рис. 1. Кривые относительного изменения массы пленочных образцов ПЭ/ХТЗ, погруженных в раствор ферментного препарата «Лираза» концентрацией 0.1 г/л (20 °С): (1) — содержание ХТЗ 20 масс.%, толщина плёнки 100 мкм; (2) — содержание ХТЗ 20 масс.%, толщина плёнки 800 мкм; (3) — содержание ХТЗ 50 масс.%, толщина плёнки 100 мкм; (4) — содержание ХТЗ 50 масс.%, толщина плёнки 800 мкм

2. Фомин В. А., Гузев В. В. // Пласт. массы. 2001. № 2. С. 42—46.

3. Ениколопян Н. С., Фридман М. Л., Кармилов А. Ю., Ветшева А. С., Фридман Б. М. // Доклады АН СССР. 1987. Т. 296. № 1. С. 134—138.

4. Ахметханов Р. М., Минскер К. С., Заиков Г. Е. // Пласт. массы. 2006. № 8. С. 6—9.

5. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Химия, 1978. 320 с.

6. Вихорева Г. А., Роговина С. З., Пчелко О. М., Гальбрайт Л. С. // Высокомолекул. соединения. Сер. Б. 2001. Т. 43. № 6. С. 1079—1084.

7. Шершнев М. А. Формование полимерных листов и пленок. / Под редакцией Брагинского В. А. Л.: Химия, 1989. 120 с.

8. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.

9. Ермолович О. А., Макаревич А. В., Гончарова Е. П., Власова Е. М. // Биотехнология. 2005. № 4. С. 47—54.

10. Эшер У. Дж., Девис Т. А., Клейн Э. Сорбенты и их клиническое применение / Под ред. К. Джиордано. Киев: Наукова думка, 1989. 398 с.

11. Сливкин А. И., Лапенко В. Л., Арзамасцев А. П. и др. // Вестник ВГУ. 2005. № 2. С. 73—84

---

*Базунова Марина Викторовна* — к. х. н., доцент кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет; тел.: (347) 2299686, факс: (347) 2299707, e-mail: mbazunova@mail.ru

*Кулиш Елена Ивановна* — д. х. н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет; тел.: (347) 2299686, факс: (347) 2299707, e-mail: onlyalena@mail.ru

*Крупеня Иван Владимирович* — студент 4 курса кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет; тел.: (347) 2299686, факс: (347) 2299707, e-mail: jnbfd@mail.ru

*Валиев Денис Радикович* — магистрант 2 года кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет; тел.: (347) 2299686, факс: (347) 2299707, e-mail: valief@mail.ru

*Ахметханов Ринат Маснавич* — д. х. н., профессор кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет; тел./факс (347) 2299707, e-mail rimasufa@rambler.ru

*Bazunova Marina V.* — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the High-Molecular Connections and General Chemical Technology Chair of the Chemistry Department, Bashkir State University; tel.: (347) 2299686, fax: (347) 2299707, e-mail: mbazunova@mail.ru

*Kulich Elena I.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the High-Molecular Connections and General Chemical Technology Chair of the Chemistry Department, Bashkir State University; tel.: (347) 2299686, fax: (347) 2299707, e-mail: onlyalena@mail.ru

*Krupenya Ivan V.* — the student of the High-Molecular Connections and General Chemical Technology Chair of the Chemistry Department, Bashkir State University; tel.: (347) 2299686, fax: (347) 2299707, e-mail: jnbfd@mail.ru

*Valiev Denis R.* — the undergraduate student of the High-Molecular Connections and General Chemical Technology Chair of the Chemistry Department, Bashkir State University; tel.: (347) 2299686, fax: (347) 2299707, e-mail: valief@mail.ru

*Akhmetkhanov Rinat M.* — Dr. Sci. (Chem.), Dean of the Department of Chemistry of the Bashkir State University; tel./fax (347) 2299707, e-mail rimasufa@rambler.ru