

Н. С. Шмакова, О. А. Сдобникова, В. А. Панкратов,
А. В. Канарский

ВЛИЯНИЕ КАТИОННЫХ ПАВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: четвертичные аммониевые соли, эфиры целлюлозы, пленочные материалы.

Исследовано влияние ПАВ на реологические свойства пленочных материалов на основе эфиров целлюлозы. Показана перспектива использования катионных ПАВ при модификации полимеров в технологии производства упаковочных материалов для пищевых продуктов.

Key words: quaternary ammonium salts, ethers and esters of cellulose, film materials.

The effect of small amounts of surfactant on rheological and physic-mechanical properties of film materials on base ether and esters of cellulose was studied. The perspective of using of cationic surfactants in modification of polymers in the technology of packaging materials for food products was demonstrated.

Актуальность. При создании экологически чистых упаковочных материалов применяются простые и сложные эфиры целлюлозы. Для улучшения биоразлагаемости и снижения затрат при производстве пленочных материалов в качестве наполнителя целесообразно использовать крахмал [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Однако введение крахмала в состав пленочных материалов повышает вязкость расплава, что затрудняет переработку полимеров в пленочные материалы методом экструзии.

Для улучшения совместимости ингредиентов различных композиций, применяемых во многих отраслях промышленности, рекомендуется использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ) [7, 8, 9]. Применение ПАВ в переработке полимеров ограничивается тем, что большая часть промышленных ПАВ выпускаются в виде жидкостей или паст, а полимерные композиции готовятся из твердых или порошкообразных компонентов.

Весьма перспективны для этой цели – катионные ПАВ, основные представители которых – четвертичные аммониевые соли (ЧАС). В чистом виде ЧАС – это твердые кристаллические вещества, многие из которых имеют достаточно высокие точки плавления. Следует отметить, что ЧАС относят к перспективным для промышленности и наименее изученным ПАВ. Четвертичные аммониевые соли отличаются от других ПАВ высокой поверхностной активностью как в кислой, так и в щелочной средах, хорошей совместимостью с веществами разной природы. В связи с этим ЧАС являются хорошими межфазными катализаторами гетерогенных реакций [10]. Среди специфических свойств ЧАС следует отметить в первую очередь антимикробные свойства. Практически, все поверхностно-активные ЧАС – бактерициды, а многие из них также обладают фунгицидными, вирулицидными и спороцидными свойствами [11]. Эти свойства особенно важны при создании пленочных материалов для упаковки пищевых продуктов. Другим важным качеством ЧАС является способность придавать материалам антистатические свойства, повышая на несколько порядков электропроводность материалов.

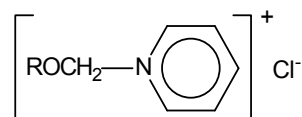
Однако высокая стоимость кристаллических ЧАС ограничивает их применение в различных от-

раслях промышленности. Видимо, одним из путей расширения спектра их применения является поиск рациональных способов использования с малыми количествами в составе материалов. В этом случае применение в полимерных материалах ЧАС может быть вполне рентабельным.

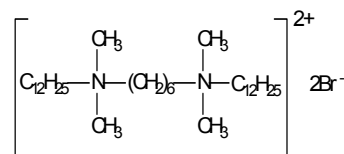
Цель работы – изучение влияния четвертичных аммониевых солей на реологические свойства расплава эфиров целлюлозы и физико-механические свойства пленочных материалов.

Материалы и методы исследований

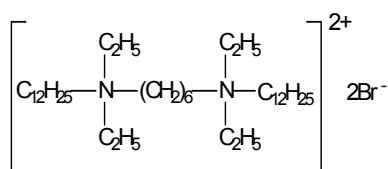
В экспериментах использовали препарат алкоксиметилпиридинийхлорид (АМПИК). От других ЧАС АМПИК отличается наличием оксиметиленовой группы в гидрофобном радикале. По сравнению с аналогами АМПИК лучше растворим в воде, обладает более сильными антимикробными и эмульгирующими свойствами. Это побудило авторов синтезировать несколько подобных бис-четвертичных аммониевых солей с алкоксиметильными радикалами при азоте. ЧАС с двумя гидрофобными радикалами и двумя катионными центрами образуют мицеллы при значительно меньших концентрациях, чем моночетвертичные соли. При этом наблюдаются отличия в динамических структурах мицелл ЧАС [12]. Ниже приводятся условные обозначения и структурные формулы ЧАС, которые использованы в настоящей работе.



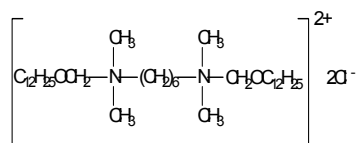
АМПИК



ГМ-120



ГМЭ-120



ГМ-12

Изучалось влияния выше указанных четвертичных аммониевых солей на реологические свойства расплава наполненных и ненаполненных эфиров целлюлозы – диацетилцеллюлоза (ДАЦ) и этилцеллюлоза (ЭЦ). В качестве наполнителя к эфирам целлюлозы добавляли крахмал кукурузный.

Для предварительной оценки минимально необходимого количества ЧАС в полимерах, влияющих на их реологические свойства, определяли критические концентрации мицеллообразования (ККМ) и предельные адсорбции (Γ_{max}) АМПИК, ГМ - 120, ГМЭ - 120, ГМ - 12 в растворах. Расчеты велись методом построения изотерм поверхностного натяжения и по моделям Стюарта-Бриггса. Установлено, что для исследованных ЧАС ККМ варьируется в пределах $1 \div 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а предельная адсорбция – $2 \div 6 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

Влияние добавок ЧАС на реологические свойства наполненных и ненаполненных эфиров целлюлозы – ДАЦ и ЭЦ определялось на приборе ИИРТ методом капиллярной вискозиметрии [13]. В таблице 1 приведены массовые соотношения компонентов в исследованных композициях полимеров.

Таблица 1 - Состав полимерных композиций

№	Полимер		Пластификатор	Наполнитель	ПАВ			
	ДАЦ	ЭЦ	Триацетин	Крахмал кукурузный	АМПИК	ГМ - 120	ГМ-12	ГМЭ - 120
1	100	-	35	-	-	-	-	-
2	50	-	35	50	-	-	-	-
3	100	-	35	-	0,1	-	-	-
4	100	-	35	-	-	0,1	-	-
5	100	-	35	-	-	-	0,1	-
6	100	-	35	-	-	-	-	0,1
7	-	100	35	-	-	-	-	-
8	-	50	35	50	-	-	-	-
9	-	100	35	-	0,1	-	-	-
10	-	100	35	-	-	0,1	-	-
11	-	50	35	50	0,1	-	-	-
12	-	50	35	50	-	0,1	-	-

Пленочные материалы были изготовлены на базе Учебно-научно-методического центра «Упаковка. Новые материалы и оборудование» на лабораторном экструдере. Температура по зонам экструдера: зона загрузки 160°C, зона пластикации 180 °С и голова 190 °С.

Сравнительные испытания проводились на разрывной машине «Инстрон» по ГОСТ 14236-69. В качестве образцов пленочных материалов испытывались стренги сечением 2 мм и длиной 100 мм. Испытания проводились в режиме одноосного растяжения при температуре 20 ± 3 °С, скорость деформации – 10 мм/мин [14].

Результаты и обсуждение

Предварительные результаты показали, что при введении в полимерную матрицу ЧАС разного строения характер течения расплава не меняется, но эффективная вязкость заметно уменьшается. Анализ коллоидных свойств промышленных, полупромышленных и синтезированных авторами ЧАС позволяет предположить, что данный эффект может проявляться при массовом соотношении ЧАС – полимер 1 : 1000 и более низком содержании этого ПАВ. Экспериментально показано, что график зависимости вязкости расплава полимера от содержания ПАВ носит экстремальный характер. При этом не исключено, что повышение концентрации ЧАС, в частности бис-четвертичных солей, приведет и к образованию химически связанных структур.

Изучение композиций состава 3 - 6 (таблица 1) показало, что кривая зависимости вязкости расплава от концентрации ЧАС имеет минимум. Эта закономерность особенно характерно проявляется для расплава ДАЦ, содержащего АМПИК (Рис. 1). Установлено, что оптимальное содержание ЧАС, необходимое для получения расплавов рассматриваемых полимеров с наименьшей вязкостью, составляет от 0,1 до 0,3 %.

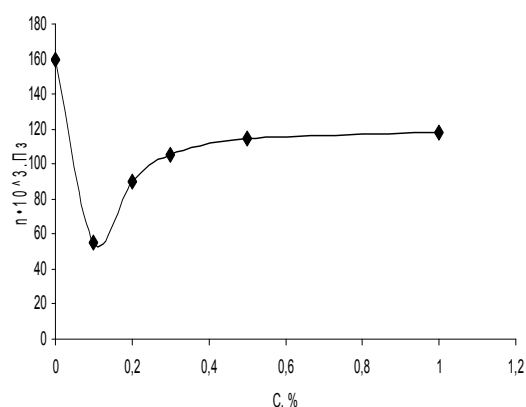


Рис. 1 - Кривая зависимости вязкости расплава ДАЦ от содержания АМПИК (температура расплава 190 °С, нагрузка 10 кг)

На рис. 2 приведены кривые течения расплава ДАЦ с введением в их состав ЧАС ГМ - 120 и АМПИКа. Анализ представленных результатов позволяет сделать вывод о том, что введение в состав

эфиров целлюлозы малых количеств ПАВ значительно улучшается пригодность этих полимеров к переработке экструзией. Наиболее характерно этот эффект проявляется при введении в эфир целлюлозы ДАЦ АМПИКа.

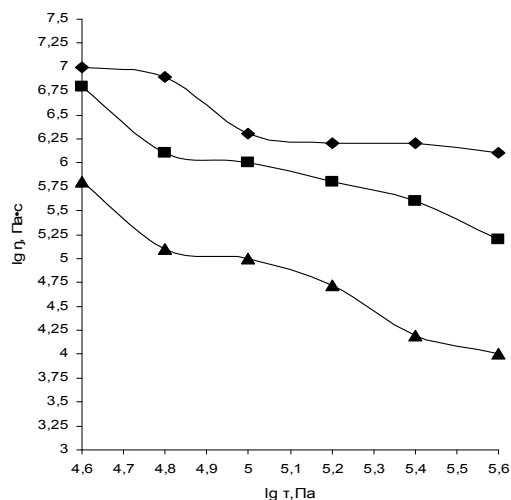


Рис. 2 - Кривые течения для расплава ДАЦ с ГМ-120 и АМПИКа (температура расплава 190 °С)

Варианты по составу в таблице 1:

- ◆ - №1,
- ▲ - №3,
- - №4

Для производства пленочных материалов значительный интерес представляет применение воспроизводимого биополимера – крахмала. Исследовано влияние ЧАС на свойства расплавов смеси эфиров целлюлозы и крахмала. Установлено, в частности, что добавка 0,1 % препарата АМПИК позволяет заменить 50 % ЭЦ крахмалом кукурузным. При этом реологические свойства расплава улучшаются, о чем можно судить по результатам исследований, представленным на рис. 3

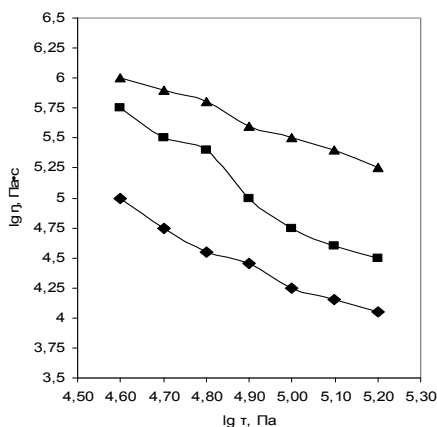


Рис. 3 - Кривые течения расплава этилцеллюлозы с кукурузным крахмалом (температура расплава 190 °С)

Варианты в таблице 1:

- - № 7;
- ▲ - № 8;
- ◆ - № 11.

Исследованиями установлено, что введение ЧАС в эфиры целлюлозы повышает механическую прочность пленочных материалов. Наблюдается увеличение работы, необходимой для их разрушения, и улучшение деформационных свойств пленочных материалов. Наиболее характерные результаты, отражающие влияние ЧАС на деформационные свойства пленочных материалов, представлены на рис. 4.

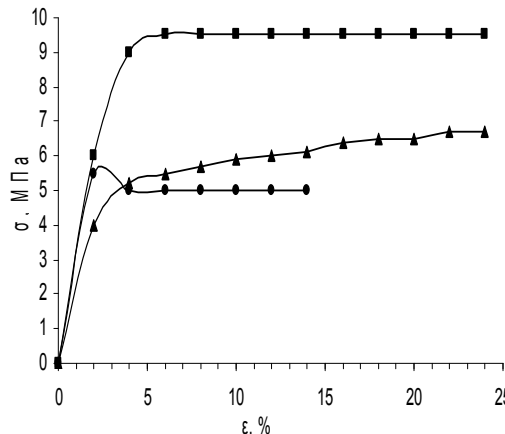


Рис. 4 - Кривые напряжение-деформация для образцов ДАЦ

Варианты по составу в таблице 1:

- - № 1;
- ▲ - № 3;
- - № 4

В таблице 2 приведены физико-механические показатели пленочных материалов из эфиров целлюлозы с добавками бис-четвертичных солей АМПИК, ГМ-120, ГМЭ-120 и ГМ-12.

Таблиц 2 - Физико-механические показатели пленочных материалов

Вариант*	σ, МПа	ε, %
№1	5,5	14
№3	5,5	25
№4	9	25
№5	4	12
№6	4	11

*Вариант по составу в таблице 1

Так как бис-четвертичные соли в большей степени влияют на прочность материала, по-видимому, имеет место и химическое взаимодействие ЧАС с полимерной матрицей эфиров целлюлозы. Как видно из структурных формул препаратов ряда ГМ, расстояние между катионными центрами составляет приблизительно 10 Å. Два гидрофобных радикала одного бис-четвертичного катиона могут взаимодействовать с разными макромолекулами, придавая материалу дополнительную прочность, в то же время, не препятствуя свободному перемещению звеньев друг относительно друга.

Выводы

Показана технологическая целесообразность использования алкоксиметилпиридинийхлорида и бис-четвертичной аммониевой соли ГМ - 120 при получении пленочных материалов экструзией из эфиров целлюлозы и крахмала. Применение алкоксиметилпиридинийхлорида и бис-четвертичной аммониевой соли ГМ - 120 повышает прочностные и деформационные характеристики пленочных материалов.

Литература

1. Т.В. Панина, О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова, Т.И. Аксенова. Мясная индустрия. 5. С. 45 - 46. (2011).
 2. А.Л. Пешехонова, Л.Г. Самойлова, Т.В. Иванова, В.А. Панкратов, Н.Д. Лукин, С.В. Краус. Пат. РФ 2318006. (2006).
 3. В.В. Колтакова, З.Г. Скобелевская, В.В. Ананьев, О.А. Сдобникова, В.А. Панкратов. Пат. РФ 2349612. (2007).
 4. О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова, В.А. Панкратов, Во Тхи Хоай Тху. Пат. РФ 2418014. (2009).
 5. А.Ш. Закирова., Т.Н. Манахова, З.А. Канарская, А.В. Канарский. «Вестник Казанского технологического университета» Т. 16. № 6. С. 117 – 121. (2013).
 6. А.Ш. Закирова, З.А. Канарская, А.В. Канарский «Вестник Казанского технологического университета» Т. 16. № 7. С. 164 - 167. (2013).
 7. К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: Пер. с англ. – М., БИНОМ. Лаборатория знаний. М. 528 с. (2007).
 8. В.А. Волков. Элек. учебник. Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства. (2005).
 9. А.В. Федотова, О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова, Н.А. Савченко, Т.В. Панина. Молочная промышленность. № 1, С. 22 – 23. (2012).
 10. А.Б. Миргородская, Л.А. Кудрявцева, В.А. Панкратов, С.С. Лукашенко, ЖОХ, 76, 10, С. 1696 – 02. (2006).
 11. К.Р. Ланге. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение: Профессия. СПб. 240 с. (2007).
 12. Н.Н. Вылегжанина, А.Б. Миргородская, В.А. Панкратов, Ю.Ф. Зуев. Кол. Ж., 72, 2, 162-170 с., (2010).
 13. О.А. Сдобникова, Л.Г. Самойлова, В.А. Панкратов. Пат. РФ 2425849. (2009).
 14. V.A. Pankratov, O.A. Sdobnikova, N.S. Shmakova, ASPES, 5, 1, 35 - 42 p. (2013).
-
- © Н. С. Шмакова – асп., каф. биоорганической химии Московского госуд. ун-та пищевых производств, natashashmakov@yandex.ru; О. А. Сдобникова - к.т.н, ст. науч. сотр. того же ун-та; В. А. Панкратов - д.х.н., проф. каф. биоорганической химии Московского госуд. ун-та пищевых производств, vital93@bk.ru; А. В. Канарский - д.т.н., профессор, каф. пищевой биотехнологии КНИТУ, alb46@mail.ru.