

А. К. Загруднинова, А. А. Гужова, Р. З. Хайруллин

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ХИТОЗАНА

Ключевые слова: полиэтилен, хитозан, короноэлектрет, биоразложение.

В работе изучены электретные характеристики материала на основе полиэтилена высокого давления и хитозана. Показано, что наполнение полиэтилена хитозаном снижает его электретные характеристики. Исследован процесс биоразложения композитов различного состава в почве. Показано, что при хранении в почве электретное состояние композиций полиэтилена с хитозаном релаксирует к 20-м суткам и не мешает их ассимиляции различными микроорганизмами.

Key words: polyethylene, chitosan, corona electret, biodegradation.

The electret material characteristics based on LDPE and chitosan have been studied. Chitosan addition was shown to reduce polyethylene electret characteristics. Biodegradation process of composites in soil have been explored. Electret state of polyethylene-chitosan compositions stored in soil has relaxed by the 20th day, so it doesn't prevent their assimilation by various microorganisms.

Введение

В настоящее время, благодаря развитию упаковочной отрасли, темпы роста производства биоразлагаемых полимеров неуклонно возрастают [1-3]. Их применение позволяет решить проблему утилизации упаковки, сводя к минимуму ее вредное влияние на окружающую среду. Используемые биоразлагаемые материалы должны сохранять эксплуатационные характеристики только в течение периода потребления, а затем претерпевать физико-химические превращения под действием факторов окружающей среды, т.е. превращаться в безопасные для человека и природы вещества.

Подобные материалы можно получать из смесей синтетических полимеров с широко распространенным в природе хитозаном. Хитозан является частично деацетилированным производным хитина, наиболее распространённого структурного компонента гетеротрофных организмов – бактерий, грибов, членистоногих. Хитин в свою очередь является аналогом целлюлозы – самого распространённого структурного вещества растений. Его запасы в природе, как источника для получения хитозана, возобновляемы и практически неисчерпаемы [4].

В то же время в упаковочной промышленности все чаще используются «активные» материалы. Есть данные [5-7], что в качестве «активной» упаковки можно использовать полимерные электретные пленки. Электреты – диэлектрики, способные длительно сохранять электрический заряд на своей поверхности и, тем самым, являться источником постоянного электрического поля [8, 9]. Наличие у упаковки электрического поля может подавить рост и развитие различных микроорганизмов [5, 6, 10], оказать стабилизирующее влияние на сохранение внешнего вида и консистенцию пищевых продуктов [5], изменить газовую среду внутри упаковки [7], что может значительно продлить их срок хранения.

В связи с вышесказанным, целью работы явилось изучение электретного состояния

полимерных биоразлагаемых материалов на основе синтетического полимера и хитозана.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран ПЭВД 11503-070 (ТУ 6-05-1636-97) и хитозан (ТУ № 9289-046-04689375-96) в виде чешуек размерами 0,2-0,5 мм. Смешение полимера с наполнителем осуществляли на микровальцах при 140 °С в течение 5 минут. Пленки толщиной 0,8 мм изготавливали методом прессования при 170 °С.

Электретирование полимерных пленок осуществляли в отрицательном коронном разряде с помощью электрода, содержащего 196 заостренных игл, равномерно расположенных на площади 49 см² в виде квадрата. Расстояние между образцом и электродом составляло 20 мм, напряжение поляризации $U_{пол} = 30$ кВ, время поляризации $\tau_{пол} = 30$ с. Перед электретированием образцы выдерживали в течение 10 мин при 90 °С.

Электрическую разность потенциалов $U_{ЭРП}$ изучали методом вибрирующего электрода (бесконтактным индукционным методом) по ГОСТ 25209-82. Потенциал поверхности V_s , напряженность электрического поля E и эффективную поверхностную плотность заряда $\sigma_{эф}$ электретов определяли с помощью прибора ИПЭП-1, принцип действия которого основан на методе периодического экранирования приемного электрода, находящегося на некотором расстоянии от поверхности электрета.

Для проведения исследований по биоразложению пленки помещались в емкости с почвой Высокогорского района Республики Татарстан. Процесс биоразложения образцов оценивался по их внешнему виду и массе.

Результаты и их обсуждение

В связи с тем, что хитозан представляет собой грубодисперсный, не подвергающийся дальнейшему (в ходе смешения с полимером, находящемся в вязкотекучем состоянии) диспергированию наполнитель и его распределение в полиэтилене

неоднородно, не качественно. Это проявляется в наличии в составе пленок крупных частиц, нарушающих ее целостность.

Коронозлектреты на основе полиэтилена обладают довольно высокими значениями электретных характеристик. В начальный период хранения они нестабильны, что связано с высвобождением и перераспределением инжектированных носителей заряда из поверхностных ловушек [8, 9]. Далее заряд стабилизируется и на 20-е сутки хранения значения электретных свойств составляют: $U_{ЭРП} = 1,25$ кВ, $V_z = 1,05$ кВ, $E = 72$ кВ/м, $\sigma_{эф} = 0,58$ мкКл/м².

Ранее было показано, что введение в полиэтилен дисперсных наполнителей существенно изменяет его электретные характеристики [8, 11-14]. Хитозан, как порошкообразный материал, также может оказывать влияние на проявление электретного эффекта в ПЭВД. Электретное состояние присуще и самому хитозану [15]. Для выяснения вопроса о влиянии хитозана на поляризуемость полиэтилена в коронном разряде были созданы композиции ПЭВД с различным содержанием наполнителя и на их основе были приготовлены коронозлектреты.

Исследования показали, что наполнение полиэтилена высокого давления хитозаном влияет на его электретное состояние: при увеличении содержания наполнителя значения $U_{ЭРП}$, V_z , E и $\sigma_{эф}$ снижаются (рис. 1, табл. 1).

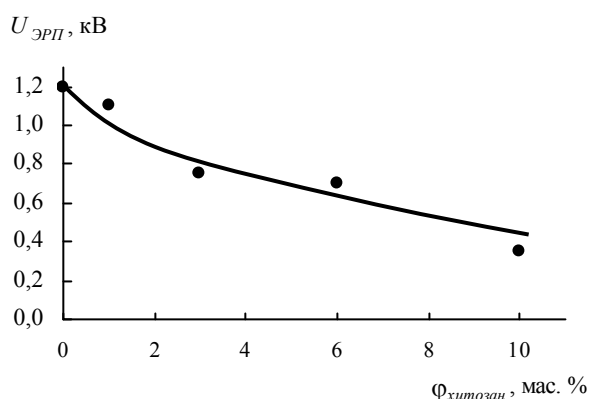


Рис. 1 - Зависимость электретной разности потенциалов коронозлектретов на основе композиций ПЭВД с хитозаном от содержания наполнителя на 30-е сутки хранения

Таблица 1 - Электретные свойства полиэтилена и его композиций с наполнителем. Срок хранения электретов – 30 суток

Композиция	V_z , кВ	E , кВ/м	$\sigma_{эф}$, мкКл/м ²	$U_{ЭРП}$, кВ
ПЭВД	1,00	70	0,55	1,20
ПЭВД с 1 % хитозана	0,90	62	0,50	1,10
ПЭВД с 3 % хитозана	0,60	43	0,35	0,75
ПЭВД с 6 % хитозана	0,45	32	0,30	0,70
ПЭВД с 10 % хитозана	0,20	15	0,15	0,35

Снижение значений электретных характеристик объясняется следующим образом. Хитозан, как полярный материал, обладает гораздо меньшей способностью электретироваться в коронном разряде. Логично, что снижение доли электретлируемого компонента в композиционном материале снижает его электретные свойства.

К тому же, некачественная структура композиций полиэтилена с хитозаном приводит к тому, что при их поляризации носители зарядов в основном сосредотачиваются в фазе хитозана, как компонента с большей электропроводимостью. Времени релаксации электретного состояния в таком полярном материале малы. Это и обуславливает понижение электретных характеристик композиций полиэтилена с хитозаном в отличие от ненаполненного полимера.

В то же время, появление межфазной границы «полиэтилен – наполнитель», как высокоэнергетической ловушки для инжектированных носителей заряда должно благотворно сказываться на электретных свойствах полимера [13, 14, 16], поэтому уровень электретных свойств полиэтиленовых композиций остается достаточным для их практического применения в качестве упаковочного материала.

Далее композиции ПЭВД с хитозаном были помещены в почву и в дистиллированную воду для исследования влияния условий среды на их электретные свойства. Исследования показали, что при хранении в почве на 20-е сутки значения электретных свойств композиций снижаются до нулевых значений. В воде этот срок сокращается и составляет 8 суток (рис. 2).

Другими словами, электретное поле материала после захоронения не должно мешать его ассимиляции различными микроорганизмами. Для исследования процессов биоразложения, полученные электретные композиционные материалы хранились в почве, их ежемесячно вынимали, промывали и оценивали по внешнему виду (визуально, под оптическим микроскопом) и массе.

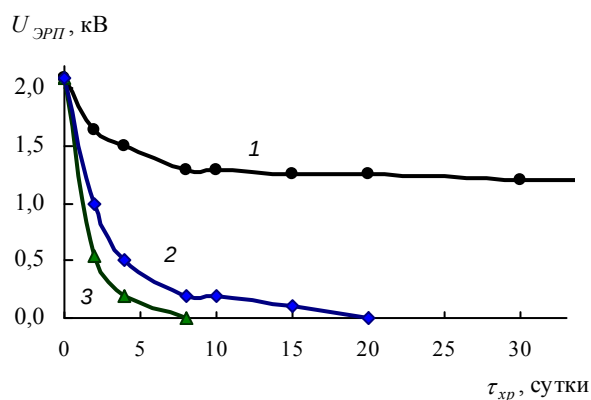


Рис. 2 - Зависимость электретной разности потенциалов коронозлектретов на основе композиций ПЭВД с 4 % хитозана от времени хранения на воздухе (1), в почве (2) и в дистиллированной воде (3)

Внешний вид пленок полиэтилена и его композиций с небольшим (до 3 %) содержанием хитозана в процессе биоразложения не менялся. Для композиций ПЭВД с 6 и 10 % наполнителя наблюдались следующие изменения. В начале эксперимента все пленки были гладкие, ровные. Через некоторое время на поверхности образцов с большим содержанием хитозана появлялись шероховатости, темные мелкие пятна, края становились неровными. Затем пленки становились пористыми, темными, при извлечении из почвы композиции полиэтилена с 10 % хитозана теряли свою целостность. Однако полного разложения полиэтиленовых композиций в почве за 12 месяцев хранения не наблюдалось.

Потери в массе композиций за год хранения в почве составили: для ПЭВД – 1 %, для ПЭВД с 1 % хитозана – 1 %, для ПЭВД с 3 % хитозана – 2 %, для ПЭВД с 6 % хитозана – 17 %, для ПЭВД с 10 % хитозана – 23 %.

Таким образом, наполнение полиэтилена высокого давления хитозаном снижает его электретные характеристики, хотя их уровень достаточен для практического применения разработанных материалов в качестве упаковочных. При хранении в почве электретное состояние композиций полиэтилена с хитозаном релаксирует к 20-м суткам, т.е. после захоронения электретное поле материалов не мешает их ассимиляции различными микроорганизмами. За год хранения композиций полиэтилена с хитозаном в почве, потеря массы в результате их биоразложения достигает 23 %.

Литература

1. Закирова А.Ш., Канарская З.А., Михайлова О.С., Василенко С.В. Биодegradуемые пленочные материалы. Часть 2. Биодegradуемые пленочные материалы на основе синтетических и микробиологически синтезированных полимеров // Вестник Каз. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 9. С. 155-162.
2. Закирова А.Ш., Канарская З.А., Михайлова О.С., Василенко С.В. Биодegradуемые пленочные материалы. Часть 2. Биодegradуемые пленочные материалы на основе природных искусственных и химически модифицированных полимеров // Вестник Каз. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 10. С. 114-121.
3. Фомин В.А., Гузеев В.В. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования. // Пласт. массы. 2001. № 2. С.42-46.
4. Хитин и хитозан: получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. Москва: Наука, 2002. 368 с.
5. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Крыницкая А.Ю., Дебердеев Р.Я. Влияние активного упаковочного материала на качество молока. // Изв. Вузов. Пищевая технология. 2005. № 2-3. С. 71-73.
6. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Дебердеев Р.Я. Бактериостатическая упаковка для мясных продуктов. // Пищевая промышленность. 2006. №12. С. 42-43
7. Галиханов М.Ф., Борисова А.Н., Дебердеев Р.Я. Активный упаковочный материал для яблок // Вестник Казанского технологического университета. 2004. № 2. С. 163-167.
8. Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A. Electrets in Engineering: Fundamentals and Applications. Boston-Dordrecht-London: Kluwer Acad. Publ., 2000. 281 p.
9. Yovcheva T. Corona charging of synthetic polymer films. New York: Nova Science Publishers Inc, 2010. 60 p.
10. Крыницкая А.Ю., Борисова А.Н., Галиханов М.Ф., Сысоева М.А., Гамаюрова В.С. Влияние «активного» упаковочного материала на развитие микроорганизмов в пищевых продуктах // Пищевая промышленность. 2011. № 1. С. 27-29.
11. Zhang H., Yang Q., Wang W., Lei Q. The effect of inorganic filler on charging properties of low density polyethylene. // Proc. of 9th Int. Symp. on Electrets. Shanghai, China, 1996. P. 323-326.
12. Гольдаде В.А., Воронежцев Ю.И., Пинчук Л.С., Снежков В.В., Струк В.А. Влияние наполнения и деформирования на заряд полимерных пленочных электретов. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 511-514.
13. Galikhanov M.F., Minnakmetova A.K., Zhigaeva I.A., Deberdeev R.Y. Effect of the electrets charge of polyethylene-starch composites on their biodegradability // International Polymer Science and Technology. 2010. V. 37. N. 11. P. T/59-T/62.
14. Temnov D., Fomicheva E., Tazekov B., Karulina E., Gorokhovatsky Yu. Electrets Properties of Polyethylene Films with Starch and Aerosil // Journal of Materials Science and Engineering, A. 2013. V. 7. N 3. P. 494-498
15. Бобрицкая Е.И., Кастро Р.А., Темнов Д.Э. Термоактивационная и диэлектрическая спектро-скопия пленок хитозана // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. Вып. 1. С. 193-197.
16. Галиханов М.Ф., Жигаева И.А., Миннахметова А.К., Дебердеев Р.Я., Муслимова А.А. Электретные свойства композиций сополимеров этилена с винилацетатом с крахмалом // Известия российского государственного педагогического университета имени А.И. Герцена. 2009. № 11 (79): Естественные и точные науки. Физика. С. 115-119.

© А. К. Загруднинова - канд. техн. наук, инженер, учебно-воспитательный центр КНИТУ, habibati@bk.ru; А. А. Гужова - асп. каф. технологии переработки полимеров и композиционных материалов КНИТУ, alina_guzhova@mail.ru; Р. З. Хайруллин – канд. биол. наук, ст. препод. каф. пром. безопасности КНИТУ, khayrullinrz@gmail.com.

© А. К. Zagrudnina - Ph.D. in Technical Sciences, engineer, Educational Center, KNRTU, habibati@bk.ru; А. А. Guzhova - Ph.D. student, Department of Processing Technology of Polymers and Composite Materials, KNRTU, alina_guzhova@mail.ru; R. Z. Khayrullin - Ph.D. in Biology, Senior Lecturer, Department of Industrial Safety, KNRTU, khayrullinrz@gmail.com.