

МОРФОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ХИТОЗАНА

© 2024 г. Т. Н. Попырина^{а, б, *}, М. А. Хавпачев^{а, б}, П. Л. Иванов^а, К. З. Монахова^а,
И. О. Кучкина^а, Ю. М. Евтушенко^а, Г. П. Гончарук^а, А. Н. Зеленецкий^а

^аИнститут синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393, Москва, Профсоюзная ул., 70

^бИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
283050 Донецк, Розы Люксембург ул., 70

*e-mail: tanjaropyrina@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.04.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 29.08.2024 г.

Введение гидрофильных наполнителей в матрицу гидрофобных термопластичных полимеров является сложной задачей, обусловленной термодинамической несовместимостью компонентов и низкими адгезионными характеристиками. Особенно ярко данные проблемы проявляются, если наполнитель представляет собой гидрофильный полимер, не способный к плавлению без разложения, как это свойственно полисахаридам. Для получения композитов на основе полиолефинов в работе использовали метод безрастворной экструзии как для модифицирования химической структуры хитозана с целью придания ему амфифильных свойств, так и для смешения полученных производных с полиэтиленом. Исследовано влияние параметров проведения процессов, наличия пластификатора и содержания наполнителя на термические и механические свойства композитных пленочных материалов, а также на их морфологию. Обнаружено, что введение гидрофобных фрагментов в структуру хитозана незначительно улучшает механические свойства материалов по сравнению с немодифицированным полисахаридом. Гораздо больший эффект оказывает одновременное введение пластификатора, приводящее к материалам с однородной морфологией и улучшенной пластичностью.

DOI: 10.31857/S2308112024040047, EDN: MCKSZV

ВВЕДЕНИЕ

Полимеры стали основой большинства материалов в современном обществе, поскольку они обладают рядом нужных свойств, таких как универсальность, простота переработки, прочность и легкость. Они пригодны для многократного использования, например, в упаковочной, автомобильной, медицинской промышленности, строительстве, электронной промышленности и многих других. Материалы на основе синтетических полимеров дешевы в производстве и в полной мере обладают перечисленными выше свойствами. Однако последние требования к производству и утилизации пластмасс с помощью экологически чистых подходов вынуждают производителей использовать биоразлагаемые материалы, в состав которых, как правило, входят полисахариды [1, 2]. Известно, что наполнение термопластичных полимеров природными компонентами приводит

к появлению микропластика, что не решает проблему безопасной утилизации. Однако использование хитозана оправдано, поскольку способствует получению материалов с новыми полезными свойствами. Одним из преимуществ материалов на основе хитозана являются их хорошие антимикробные свойства [3, 4]. Хитозан состоит из звеньев D-глюкозамина и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных β -(1–4) гликозидными связями, и представляет собой продукт деацетилирования хитина, экстрагируемого из панцирей ракообразных, некоторых грибов и микроорганизмов. В последнее время большое внимание уделяется использованию наполнителей на основе хитозана в функциональных материалах. Высокая сорбционная и хелатирующая способность хитозана определяет его применение в качестве носителя различных активных компонентов, а также для изготовления нанокompозитных пленочных материалов. Такие наполнители способны не только

улучшать физико-химические и механические свойства материалов, но и играть роль антибактериальных, противогрибковых и антиоксидантных средств [5–7]. Введение хитозана в матрицу синтетических полимеров перспективно также для получения сорбционных материалов с широким спектром использования, например, для удаления красителей или ионов металлов [8–10]. Совмещение хитозана с синтетическими полимерами не только существенно расширяет сорбционную способность, но и обеспечивает устойчивость биополимера в кислых средах и механическую прочность материалов на его основе.

Введение природных компонентов в термопласты является сложной с технологической точки зрения задачей, которая требует или использования дополнительных агентов-компатибилизаторов [11–13], или предварительного модифицирования химической структуры природного полимера [14, 15]. Второй вариант обеспечивает больший диапазон возможностей для расширения доступных технологий формования, в том числе из неводных растворов, а также предполагает разработку полимерных материалов с требуемыми функциональными свойствами.

Литературные данные показывают, что наполнение хитозаном улучшает механические и термические свойства полимерных композиционных материалов на основе полиэтилена, однако применяется ограниченно из-за низкой адгезии наполнителя и матрицы [16]. Для улучшения совместимости полимерной матрицы и хитозана предложено также модифицирование структуры полиолефинов, например, с помощью малеинового ангидрида, или использование компатибилизующих добавок в ходе реакционной экструзии [17–19]. Было показано, что введение добавок увеличивает межфазное взаимодействие между хитозаном и полиолефиновой матрицей, в результате чего увеличиваются прочность при разрыве и модуль Юнга, а также термическая стабильность композитов. При этом наблюдали уменьшение пластичности и водопоглощения материалов за счет увеличения кристалличности полиолефинов.

Одним из способов, позволяющих преодолеть термодинамическую несовместимость компонентов, является безрастворная реакционная экструзия, осуществляемая выше или ниже температуры плавления синтетического термопластичного полимера [20–23]. Было показано, что в условиях твердофазного синтеза протекают реакции ацилирования хитозана с помощью малеинового ангидрида, сопровождаемые реакцией имидизации образовавшейся амидокислоты, а также реакцией по двойным связям, приводя, таким образом, к производным янтарного ангидрида. Реализация процесса в присутствии полиэтилена низкой

плотности (ПЭНП) позволила получать композитные материалы, отличающиеся от немодифицированных смесей по физико-механическим свойствам, как описано в рассмотренных выше работах [24]. Ранее нами также осуществлен твердофазный (безрастворный низкотемпературный) синтез гидрофобных производных хитозана, содержащих алкильные фрагменты различной длины в боковых цепях [25].

Цель настоящей работы — получение пленочных материалов на основе полиолефинов, наполненных алкилпроизводными хитозана; оценка влияния состава и условий формования на их морфологию, реологические и термические свойства, а также на их деформационные и прочностные характеристики. Для включения алкилированного хитозана в полиолефиновые матрицы были использованы два метода — твердофазный механохимический, предполагающий проведение процесса смешения ниже температуры плавления полимера-основы, и расплавной способ введения наполнителя в смесителях экструдерного (роторного и червячного) типа.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

Хитин краба (влажность 4.3%, зольность 1.8%) приобретен у компании “Xiamen Fine Chemical Import & Export CO., LTD” (Китай) и использован без дополнительной подготовки. Хитозан (X, средневязкостная молекулярная масса 140×10^3 , степень ацетилирования 7%) готовили путем механохимического щелочного деацетилирования хитина (Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук) по опубликованной методике [26, 27]. Гидрофобные производные хитозана (образец X-C22) получали взаимодействием полисахарида с моноглицидовым эфиром докозана (ГЭ-C22) в двухшнековом экструдере согласно опубликованной процедуре [25]. Суммарная степень замещения аминокрупп полимера, рассчитанная по данным элементного анализа, составила 0.07. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД, Stamylen HD фирмы DSM, показатель текучести расплава $\text{ПТР}^{2,16}_{190} = 6.3 \text{ г/10 мин}$) и полипропилен (PPG 1250-20, $\text{ПТР}^{2,16}_{230} = 28.8 \text{ г/10 мин}$) использовали без дополнительной подготовки.

Методы

Смешение полиолефинов с хитозаном в расплаве. При проведении предварительных экспериментов для введения алкилированного хитозана

в количестве 10, 20, 40 и 70 мас. % в полиолефиновую матрицу использовали традиционный расплавной способ в смесителях экструдерного типа (смеситель типа Брабендер марки МРЧ-83 М1, завод “Редуктор”). При подготовке выбранных для дальнейших испытаний образцов смешение гранул полиолефинов (ПЭНД, ПП) с хитозаном и его производными проводили в двухшнековом микрокомпаундере “DSM Xplore 5 ml Microcompounder” (Нидерланды) при температуре 190 °С для ПП и 150 °С для ПЭНД при скорости вращения шнеков экструдера 100 мин⁻¹. Содержание полисахаридного наполнителя в полиолефиновых матрицах составляло 10 и 20% (образцы ПЭНД/хитозан и ПП/хитозан 90/10 и 80/20). Для улучшения распределения частиц алкилированного хитозана в вязкой среде использовали также вазелиновое масло (Акционерное общество “Татхимфармпрепараты”, Россия) в качестве пластификатора ПЭНД. На выходе из экструдера получали образцы в виде стренгов, из которых впоследствии готовили пленочные материалы методом горячего прессования. Для приготовления образца сравнения использовали твердофазный способ смешения в условиях сдвиговых деформаций в опытно-промышленном двухшнековом экструдере марки “Berstorff” (Германия) с диаметром шнеков 40 мм (образец ПЭНД/хитозан 90/10ср). Время прохождения реакционной массы по длине экструдера составляло 5 мин при температуре обработки 90 °С и скорости вращения шнеков 60 мин⁻¹. Полученный порошкообразный образец использовали для изготовления пленочных материалов без дополнительной обработки и в отсутствие пластификатора.

Получение пленок. Пленки толщиной 100–120 мкм получали горячим прессованием при температуре 150 °С для ПЭНД, 190 °С для ПП, и давлении 15–17 МПа с последующим охлаждением в пресс-форме на воздухе. Из полученных пленок вырубали образцы в виде лопаток с размерами рабочей части 20 × 3 мм для проведения механических испытаний.

Термические испытания. Для определения калориметрических эффектов использовали прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 фирмы “NETSCH”. Измерения проводили в герметичных тиглях (Al₂O₃) при скорости нагревания 10 °С/мин в диапазоне температур 40–700 °С в атмосфере воздуха или аргона при скорости потока 30 мл/мин. Массу образцов в разных экспериментах варьировали от 6 до 9 мг. Для взвешивания использовали систему термонановесов прибора. ПТР определяли по стандартной процедуре на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5М при температуре 190 °С для ПЭНД и 230 °С для

ПП при нагрузке 2.16 кг. Вычисления проводили по формуле:

$$\text{ПТР} = (m_{\text{ср}} \cdot \tau_0) / \tau,$$

где τ_0 – стандартное время испытаний для полиолефина, τ – время истечения расплава в эксперименте, $m_{\text{ср}}$ – средняя масса из пяти измерений.

Механические испытания. Исследование деформационно-прочностных свойств полученных материалов проводили с помощью универсальной разрывной машины “Hounsfield H1K-S” (Великобритания). Пленки толщиной 100–120 мкм были одноосно деформированы на воздухе при комнатной температуре (20–22 °С, относительная влажность около 50%) при скорости растяжения 5 мм/мин. Были построены зависимости напряжения σ (МПа) от степени деформации ϵ (%), из которых определяли предел прочности при растяжении σ_p (МПа), разрывное удлинение ϵ_p (%) и модуль Юнга E (ГПа). Полученные значения механических параметров усредняли, относительная погрешность их величин не превышала 10–15%.

Сканирующая электронная и оптическая микроскопия. Диспергирование алкилированного хитозана в полиэтиленовых пленках исследовали при помощи оптического микроскопа “Leica” (“Leica Microsystems”, Германия).

Для исследования пленок методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образцы готовили по методике хрупкого разрушения в жидком азоте; сколы прикрепляли к поверхности специального микроскопического столика при помощи двустороннего проводящего углеродного скотча и напыляли слоем золота толщиной 50–70 нм на установке “Giko IB-3”. Просмотр образцов осуществляли на микроскопе “JCM-6000PLUS” (Япония). Цифровую обработку микроскопических фотографий проводилась при помощи программы Altami Studio.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ

По данным ДСК пик плавления алкилирующего агента ГЭ-С22, использованного для получения гидрофобно модифицированного хитозана, обнаружен при температуре 58.4 °С (рис. 1а).

Тепловыделение для образца модификатора при повышении температуры носит пульсирующий характер (рис. 1а), а остаточная масса при 700 °С по данным термогравиметрического анализа (ТГА) (рис. 1б) составляет 3.3%. Эти

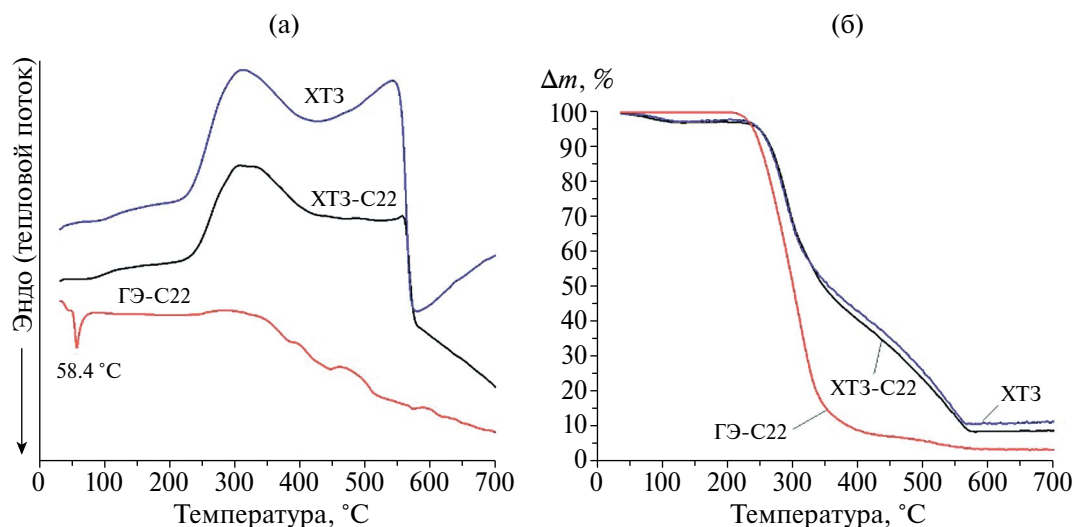


Рис. 1. Кривые ДСК (а) и ТГА (б) для ГА-С22, хитозана (ХТЗ) и ХТЗ-С22. Атмосфера — воздух. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

особенности характерны для образцов, на поверхности которых в ходе эксперимента образуются термостойкие пленки, обладающие низкой теплопроводностью. Осцилляция пиков на кривой ДСК отвечает частичной деструкции образующихся пленок и формированию более термостойких. Наиболее вероятным является появление карбонизированных слоев на поверхности образца.

Согласно литературным данным, термическое разложение частично *N*-ацетилированного хитозана (степень ацетилирования 15–25%) с молекулярной массой в интервале $(200–350) \times 10^3$ начинается при температуре около 300 °С (экзотермический процесс) [28]. Вес материала стабилен вплоть до температуры около 250 °С, за исключением потерь, обусловленных выделением физически сорбированной воды в районе 100–150 °С, содержание которой обычно не превышает 5–7%. Далее в работе наблюдали резкое снижение веса при 334 °С, а при 350 °С — изменение наклона кривой термограммы, свидетельствующее о протекании второго процесса, более медленного, чем предыдущий. Соответствующая производная кривая имела длинный хвост, достигавший нулевого значения около 750 °С без явных отчетливых флуктуаций. ИК-фурье-анализ выделившегося газа показал, что при разложении хитозана выделяется сложная газообразная смесь, состоящая в основном из H_2O (3566 см^{-1}), NH_3 (965 см^{-1}), CO (2185 см^{-1}), CO_2 (2359 см^{-1}), CH_3COOH (от ацетилированных звеньев, 1179 см^{-1}) и CH_4 (3016 см^{-1}). Отслеживая эволюцию образца в температурно-временной шкале, ИК-фурье-анализ выявил сложную картину деградации, характеризующуюся частично перекрывающимися

этапами. Основной процесс с выделением воды, аммиака, угарного газа, диоксида углерода и уксусной кислоты наблюдался в интервале температур 250–450 °С и вызывал потерю массы 54 мас. %. Данный процесс был отнесен к пиролитической деградации хитозана, также описанной в литературе [29]. Высвобождение аммиака начиналось при более низкой температуре, чем для других газов (наибольшей скорости оно достигало при 325 °С); это свидетельствует о том, что для образования NH_3 требуется низкая энергия активации. Затем в интервале 450–750 °С происходил второй процесс, характеризующийся выделением метана (наибольшая скорость около 590 °С) и вызывающий небольшую потерю массы (9 мас. %). Указанный процесс свидетельствует о том, что дальнейшая модификация материала происходит, когда структура почти полностью восстанавливается, приводя к образованию метана и последующему формированию графитоподобной структуры посредством механизма дегидрирования, как это предлагается в литературе.

На рис. 1 представлены результаты термического анализа в виде кривых ДСК и ТГА для исходного хитозана (атмосфера — воздух), полученного методом твердофазного механохимического синтеза из хитина (степень ацетилирования 7%, молекулярная масса 140×10^3). Из представленных данных видно, что картина термического разложения образца соответствует литературным данным.

Следует отметить, что на кривой ДСК для алкилированного хитозана Х-С22 (рис. 1а) отсутствует пик плавления модификатора ГА-С22, что может быть следствием присоединения глицидилового эфира к аминок группам хитозана.

Таблица 1. Данные ТГА и ДСК прекурсоров и композитов (атмосфера — воздух)

Образец	Тепловые эффекты					Температура потери массы, °C			Остаток при 700 °C, %
	$T_{\text{пик}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{к}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$\Delta m, \%$	5%	15%	30%	
ГЭ-С22	58.4	54.1	65.4	–153.0	92.6	261	304	327	3.3
Хитозан	306.8	239.4	397.6	3602.0	88.7				11.3
Х-С22	304.7	242.6	400.6	2847.0	91.1	246	278	464	8.9
ПЭНД	136.4	127.4	144.0	–202.3	100	421	443	457	0
ПЭНД/Х-С22 90/10	138.8	127.3	147.3	–206.1	95.1	304	371	437	4.9
	253.6	243.3	268.0	67.5					
	384.3	377.5	390.9	–36.5					
	506.1	487.3	520.4	1455.0					
ПЭНД/Х-С22 80/20	138.7	128.3	146.3	–170.8	94.4	280	332	402	5.6
	250.0	241.8	248.5	34.1					
	492.6	476.7	509.9	937.3					
ПЭНД/Х-С22 60/40	134.8	125.8	142.6	–120.5	95.4	266	305	401	4.6
	259.0	239.4	279.2	240.1					
	407.7	374.2	442.6	798.3					
	513.9	484.5	563.7	2604.0					
ПЭНД/Х-С22 30/70	135.8	126.1	145.2	–78.2	98.7	256	286	333	1.3
	245.9	233.0	261.5	139.5					
	440.4	411.4	476.2	406.3					
ПП	165.4	153.7	173.5	–56.8	100	286	312	338	0
	292.4	267.7	322.2	157.6					
	373.2	355.4	396.3	66.0					
	416.3	410.9	426.7	194.9					
ПП/Х-С22 90/10	147.1	142.8	146.6	–1.5	92.6	291	306	337	7.4
	164.9	157.0	171.8	–34.0					
	385.5	378.6	402.2	614.8					
	490.0	—	507.8	65.0					

На рис. 1б видно, что экзотермическая реакция термодеструкции Х-С22 достаточно полно протекает при температуре 300–400 °C. Потеря массы образца, как и в случае исходного хитозана, происходит в два этапа, различающихся по скорости, с сохранением остаточной массы при 700 °C.

Таким образом, данные термических испытаний свидетельствуют о наличии аддуктов, образующихся за счет механохимической обработки смеси хитозана и моноглицидилового эфира докозана, и о возможности использования выбранного модификатора в качестве компатибилизатора

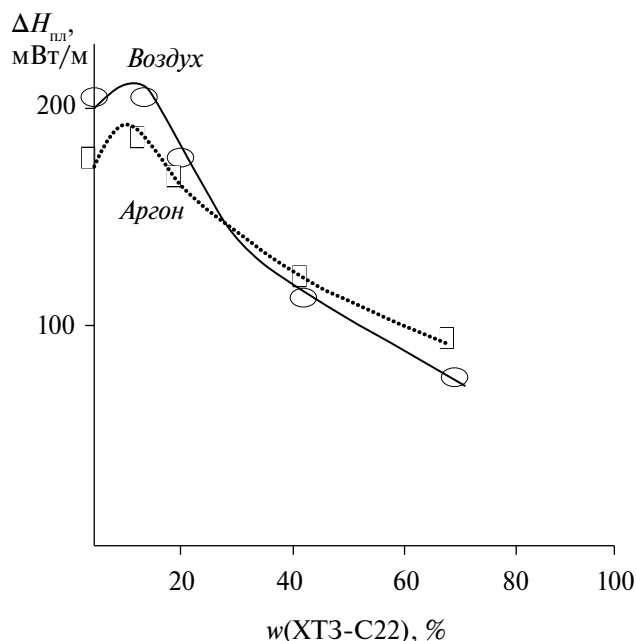


Рис. 2. Зависимость энтальпии плавления $\Delta H_{пл}$ композитов на основе алкилированного хитозана и ПЭНД от массовой доли w X-C22.

смешения хитозана с полиолефинами в ходе реакционной экстракции.

Данные ТГА образцов полиолефинов с разным содержанием наполнителя (10–70%), полученных смешением в расплаве с использованием смесителя Брабендера, представлены в табл. 1. Из приведенных данных следует, что введение до 20% алкилированного хитозана в ПЭНД незначительно влияет на температуру плавления

композитов. В отличие от алкилирующего агента ГЭ-С22 и продукта его взаимодействия с хитозаном (X-С22), 5 и 15%-ная потеря массы ПЭНД наблюдается выше 400 °C (табл. 1).

Наиболее чувствительными к концентрации наполнителя являются эндоэффекты плавления композитов, величина которых снижается по мере увеличения доли наполнителя (рис. 2).

Хорошо видно, что введение в ПЭНД 10% алкилированного хитозана несколько повышает $\Delta H_{пл}$, однако при содержании наполнителя 20% эта величина существенно снижается как в воздушной, так и в инертной атмосфере (рис. 2). Сопоставляя данные ДСК композитов при нагревании на воздухе и в атмосфере аргона, следует отметить, что термоокислительная деструкция для композита с максимальным содержанием наполнителя (ПЭНД/хитозан 30/70) протекает с выделением тепла в осциллирующем режиме, при этом остаточная масса при 700 °C близка к нулю (рис. 3). Термодеструкция в инертной атмосфере (аргон) протекает в мономодальном режиме с поглощением тепла и при этом остаточная масса при 700 °C составила 25% (рис. 3).

Структурно неоднородные твердофазные системы, способные к химическим превращениям, относятся к сложным отличным от равновесного термодинамическим системам. Твердофазные реакции сопровождаются перекрестными эффектами, существенно изменяющими картину термоокислительной деструкции относительно индивидуальных компонентов. Внедрение хитозана в полимерную матрицу при 190 °C не позволяет оценить вклад химических превращений методами ТГА и ДСК ниже этой температуры. Однако, исходя из наличия осциллирующих

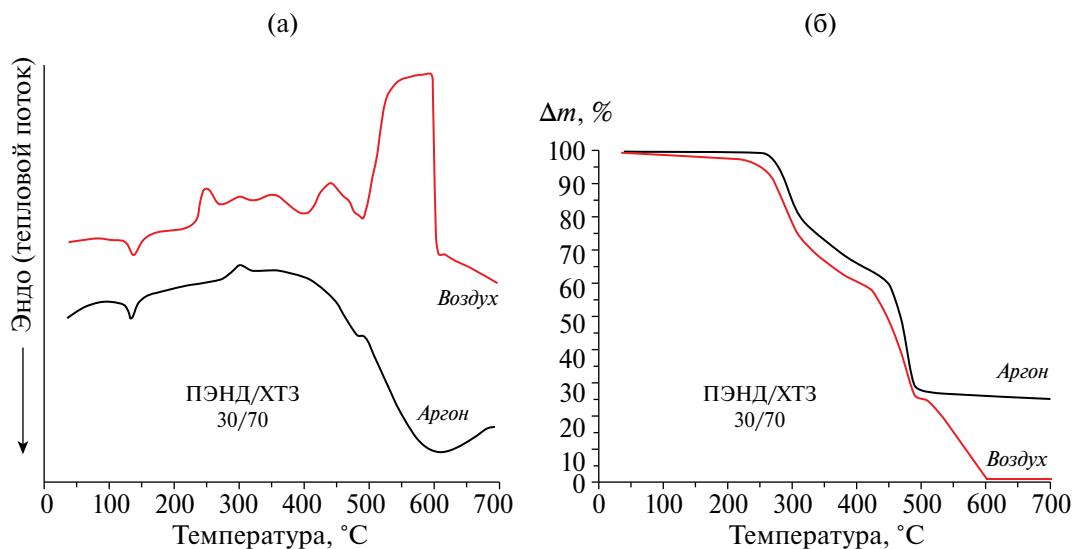


Рис. 3. Кривые ДСК (а) и ТГА (б) для образца ПЭНД/ хитозан 30/70, полученные на воздухе и в аргоне.

Таблица 2. Механические характеристики и ПТР композитов, полученных смешением компонентов в расплаве в смесителе Брабендера или твердофазным смешением в двухшнековом экструдере (образец сравнения ПЭНД/хитозан 90/10ср)

Образец	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, ГПа	ПТР ^{2.16} ₁₉₀
ПЭНД	11.0	649.0	0.86	6.3
ПЭНД/Х-С22 90/10	19.0	3.2	1.50	8.2
ПЭНД/Х-С22 90/10ср	23.5	5.6	1.50	6.5
ПЭНД/Х-С22 80/20	17.9	2.2	2.00	6.4
ПЭНД/Х-С22 60/40	13.1	1.4	1.70	4.5

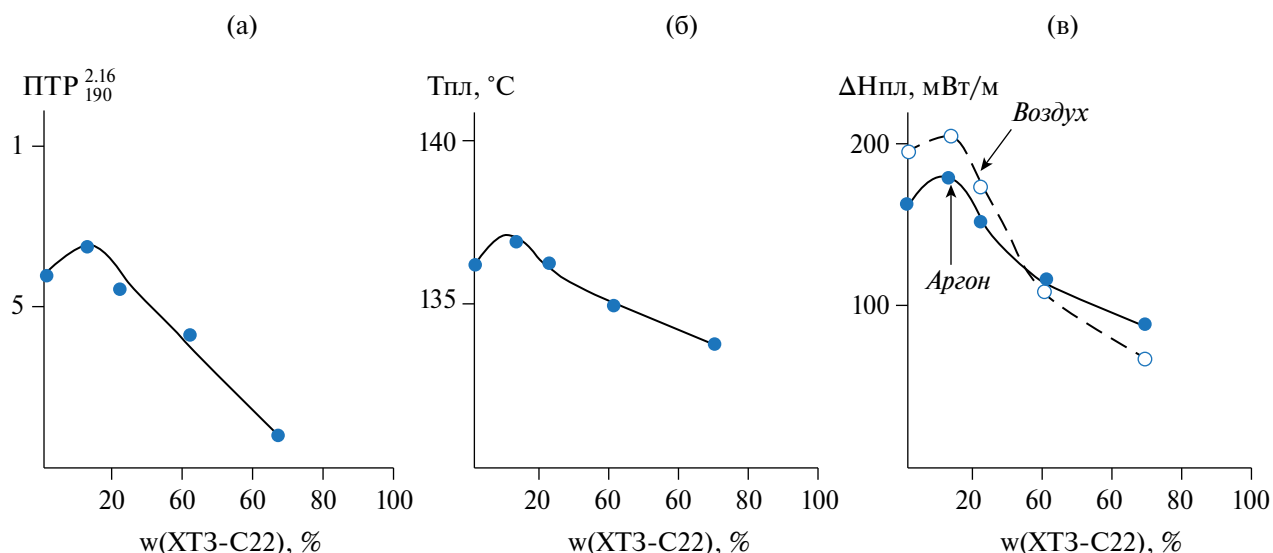


Рис. 4. Зависимость ПТР¹⁹⁰ (а), пика температуры плавления (б) и энтальпии плавления (в) композитов от массовой доли w X-C22 в матрице ПЭНД.

тепловых эффектов при температуре выше 190 °С, не исключена возможность образования аддуктов хитозана с ПЭНД на стадии экструзии в результате механохимического воздействия. При повышении температуры возможны дальнейшие химические превращения в ПЭНД, хитозане и перекрестные химические реакции, в том числе в аддуктах-заготовках. Появление осциллирующих тепловых эффектов на кривых ДСК композитов свидетельствует об образовании более термостойких по отношению к прекурсорам промежуточных соединений, которые деградируют при дальнейшем повышении температуры. Наличие осцилляций на кривой ДСК объясняется синергетическими эффектами в открытой далекой от равновесия системе хитозан–ПЭНД.

На рис. 4 представлены зависимости показателя текучести расплава ПТР^{2.16}₁₉₀, температуры

пика плавления и энтальпии плавления композитов от массовой доли X-C22 в образцах ПЭНД. Повышение температуры плавления и снижение вязкости расплава наблюдаются при массовой доле наполнителя 10–20%.

Пересчет $\Delta H_{пл}$ с учетом содержания ПЭНД показал, что степень кристалличности образца ПЭНД/хитозан 90/10 возрастает на 13%, а затем с увеличением массовой доли наполнителя постепенно уменьшается. Согласно литературным данным, введение хитозана в матрицы термопластичных полимеров до 10% может оказывать нуклеирующий эффект, о чем свидетельствуют и полученные нами данные [27, 30]. Повышение содержания наполнителя оказывает обратный эффект и снижает способность матрицы к кристаллизации.

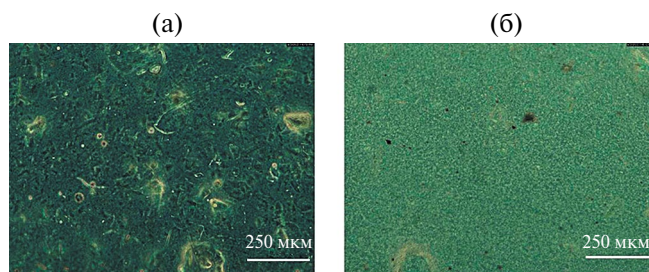


Рис. 5. Оптические микрофотографии композитных пленок на основе ПЭНД и Х-С22 (10% (а), 10% после твердофазной экструзии (б)).

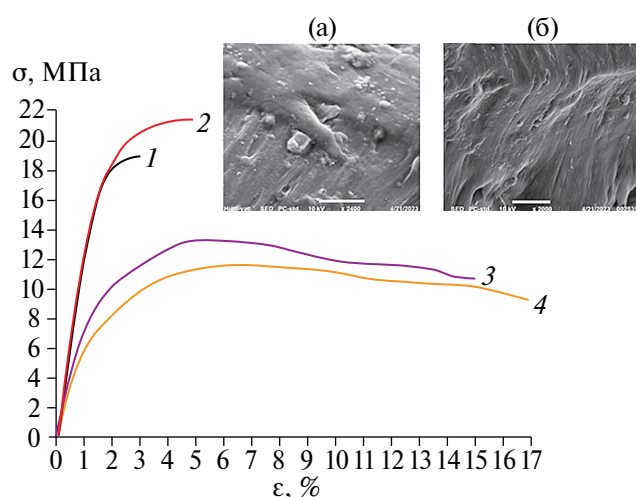


Рис. 6. Динамометрические кривые, полученные в процессе одноосной деформации композитных пленок ПЭНД/хитозан 80/20 (1), ПЭНД/Х-С22 80/20 (2), ПЭНД/Х-С22 80/20 + 5% вазелинового масла (3) и ПЭНД/Х-С22 80/20 + 10% вазелинового масла (4). На вставках приведены СЭМ микрофотографии сколов, полученных из пленок ПЭНД/Х-С22 без вазелинового масла (а) и с 10 мас. % вазелинового масла (б).

Механические испытания

Влияние присутствия алкильного фрагмента в химической структуре хитозана на однородность его распределения в полиолефиновой матрице и механические свойства композитных пленок оценивали методами динамометрии и СЭМ. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что увеличение доли Х-С22 в композитных пленках приводит к уменьшению разрывных удлинений. Включение 10% Х-С22 в ПЭНД снижает ϵ_p с 649 до 3.2–5.6%. Предел прочности при растяжении σ_p при введении 10% алкилированного хитозана растет относительно исходного ПЭНД независимо от способа введения наполнителя (от 11.0 до 19.0–23.5 МПа), а модуль Юнга увеличивается с 0.86 до 1.50 ГПа. Предполагается, что подобные резкие изменения

значений механических параметров могут быть вызваны не только присутствием наполнителя, но и возрастанием степени кристалличности ПЭНД, что было установлено по данным ДСК. При дальнейшем увеличении доли наполнителя (20 и 40%) в образцах степень кристалличности снижается, что в свою очередь приводит к уменьшению значений разрывного напряжения. При содержании наполнителя 20% ПТР не меняется относительно чистого ПЭНД, а в случае 10%-ного наполнения возрастает. Наблюдаемый эффект снижения вязкости композиции при введении в ПЭНД 10% алкилированного хитозана может быть вызван пластификацией полиолефиновой матрицы под влиянием гидрофобных цепей докозана, присоединенных ковалентно к аминогруппам полисахарида. По мере увеличения массовой доли алкилированного хитозана в смеси данный эффект пластификации, вероятно, подавляется (увеличивается массовая доля немодифицированной части хитозана по отношению к ПЭНД), что, как следствие, вызывает повышение вязкости композиции. Изменение модуля упругости носит неоднозначный характер, однако для состава ПЭНД/Х-С22 80/20 обнаружен значительный рост относительно чистого ПЭНД (2.0 и 0.86 ГПа соответственно).

Как видно из приведенных на рис. 5 микрофотографий, смешение в расплаве с использованием смесителя роторного типа не обеспечивает полностью гомогенное распределение наполнителя в полимерной матрице при невысоких степенях наполнения. Предварительное твердофазное реакционное смешение компонентов в двухшнековом экструдере при температуре ниже температуры плавления термопластичного полимера-матрицы (90 °С в нашем случае) позволило получить пленочные материалы с более гомогенной структурой при наполнении ПЭНД предварительно алкилированным на том же оборудовании хитозаном (рис. 5).

Наблюдаемое повышение однородности морфологии полученной таким образом пленки отражается на ее реологических и механических характеристиках (табл. 2, образец ПЭНД/хитозан 90/10ср). Так, ПТР композита практически не меняется по сравнению с чистым ПЭНД, однако прочность на разрыв возрастает в 2 раза. Снижение относительного удлинения по сравнению с ненаполненным образцом носит общий характер, однако это существенно менее выражено (почти в 2 раза) по сравнению с пленкой для композита с одинаковым содержанием наполнителя, но полученного смешением в расплаве ПЭНД. Можно сделать вывод, что, несмотря на предварительное модифицирование наполнителя с целью придания гидрофобных свойств, способ его введения в полимерную матрицу носит

Таблица 3. Механические характеристики и ПТР композитов, полученных смешением компонентов в расплаве в двухшнековом микрокомпаундере

Образцы	σ_p , МПа	ε_p , %	E, ГПа	ПТР
ПЭНД	11.0	649.0	0.86	6.3
ПЭНД/ хитозан 80/20	19	3.0	2.00	6.0
ПЭНД/Х-С22 80/20	21	5.0	1.91	6.4
ПЭНД/Х-С22 80/20 + 5% ВМ	11	15.0	0.81	8.4
ПЭНД/Х-С22 80/20 + 10% вазелинового масла	9	17.0	0.59	—
ПП	38.3	707.0	1.35	28.8
ПП/хитозан 80/20	24	3.0	1.47	16.7
ПП/Х-С22 80/20	24	6.0	1.28	23.7

определяющий характер для достижения оптимальных реологических и механических свойств композитных материалов. В связи с этим, учитывая все выявленные закономерности, для дальнейших испытаний были получены образцы наполненных композитов ПЭНД и ПП смешением в расплаве в двухшнековом микрокомпаундере с содержанием наполнителя 20% (исходный или алкилированный хитозан; образцы ПЭНД/хитозан 80/20 и ПП/хитозан 80/20). Для улучшения распределения частиц алкилированного хитозана в вязкой среде использовали также вазелиновое масло в качестве пластификатора ПЭНД.

Механические свойства пластифицированных образцов ПЭНД/Х-С22. Вазелиновое масло добавляли к смеси ПЭНД/Х-С22 80/20 (5 и 10 мас. %) до перемешивания компонентов в экструдере. Результаты механических испытаний представлены на рис. 6 и в табл. 3.

Из полученных данных следует, что включение частиц немодифицированного хитозана или его гидрофобизированного производного Х-С22 в матрицы полиолефинов (ПЭНД, ПП) вызывает значительное сокращение разрывных удлинений, что, вероятно, связано с неравномерным распределением наполнителя в этих матрицах. Действительно, анализ СЭМ микрофотографий (рис. 6, вставка а) подтверждает образование грубой смеси компонентов, состоящей из довольно крупных агрегатов полисахарида (от 0.6 до 5.2 мкм, средний размер 2.5 мкм), вкрапленных в непрерывную матрицу ПЭНД. Тем не менее следует отметить, что даже в условиях неоднородного распределения частиц наполнителя в матрицах полиолефинов композитные пленки с алкилированным хитозаном демонстрируют большее относительное удлинение по сравнению с образцами, наполненными немодифицированным хитозаном (табл. 3).

Введение вазелинового масла оказывает пластифицирующее воздействие на ПЭНД, что выражается в снижении прочности на разрыв, уменьшении модуля Юнга и увеличении разрывного удлинения композитных пленок относительно непластифицированных образцов (рис. 6, кривые 1–4; табл. 3). Установлено, что в таких пленках наполнитель распределяется более однородно (рис. 6, вставка б), а размеры обнаруженных в объеме материала частиц находятся в диапазоне от 0.4 до 2.4 мкм (средний размер 1.0 мкм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние химической структуры наполнителя и матрицы, способа смешения и соотношения компонентов на структуру и физико-механические характеристики наполненных материалов на основе полиолефинов и хитозана. Все полученные композиты могут быть переработаны методом экструзии. Выявлено повышение температуры плавления и снижение вязкости расплава полиэтилена при массовой доле алкилированного хитозана 10–20%. Повышение температуры плавления связано с изменением степени кристалличности полимера (увеличение на 10–28%) под влиянием наполнителя. Выдвинуто предположение, что снижение вязкости композиции при введении в ПЭНД 10% алкилированного хитозана может быть вызвано пластификацией полиолефиновой матрицы под влиянием гидрофобных цепей докозана, присоединенных ковалентно к аминогруппам полисахарида. Композитные пленки на основе полиэтилена и полипропилена имеют удовлетворительные механические характеристики при содержании модифицированного природного наполнителя 20 мас. %.

Исследование композитов, полученных в настоящей работе, методом дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FRES-2024-0001 Новые функциональные материалы на основе модифицированных форм полисахаридов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dey A., Dhumal C.V., Sengupta P., Kumar A., Pramanik N.K., Alam T. // J. Food Sci. Technol. 2021. V. 58. P. 3251.
2. Rajalekshmy G.P., Lekshmi Devi L., Joseph J., Rekha M.R. Functional Polysaccharides for Biomedical Applications. United Kingdom: Woodhead Publ. Inc., 2019. P. 33.
3. Dutta P.K., Tripathi S., Mehrotra G.K., Dutta J. // Food Chem. 2009. V. 114. P. 1173.
4. Bakshi P.S., Selvakumar D., Kadirvelu K., Kumar N.S. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 150. P. 1072.
5. Alavi M. In Nanotechnology in Skin, Soft Tissue, and Bone Infections. United Kingdom: Springer Cham. Inc., 2020.
6. Budiarso I.J., Rini N.D.W., Tsalsabila A., Birowosuto M.D., Wibowo A. // ACS Biomater. Sci. Eng. 2023. V. P. 3084.
7. Notario-Pérez F., Martín-Illana A., Cazorla-Luna R., Ruiz-Caro R., Veiga M.D. // Marine Drugs. 2022. V. 20. P. 396.
8. Sirajudheen P., Poovathumkuzhi N.C., Vigneshwaran S., Chelaveettil B.M., Meenakshi S. // Carbohydr. Polymers. 2021. V. 273. P. 118604.
9. Sarode S., Upadhyay P., Khosa M.A. // Int. J. Biol. Macromol. 2019. V. 121. P. 1086.
10. Saheed I.O., Da O.W., Suah F.B.M. // J. Hazardous Mater. 2021. V. 408. P. 124889.
11. La Mantia F.P., Morreale M. // Polym. Eng. Sci. 2006. V. 46. P. 1131.
12. Ashori A., Nourbakhsh A. // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 2515.
13. Jose E.T., Joseph A., Skrifvars M., Thomas S., Joseph K. // Polym. Compos. 2010. V. 31. P. 1487.
14. Yu J., Ai F., Dufresne A., Gao S., Huang J., Chang P.R. // Macromol. Mater. Eng. 2008. V. 293. P. 763.
15. Rahman M.R., Huque M.M., Islam M.N., Hasan M. // Compos. Part A. Appl. Sci. Manuf. 2009. V. 40. № 4. P. 511.
16. Mir S., Yasin T., Halley P.J., Siddiqi H.M., Nicholson T. // Carbohydr. Polym. 2011. V. 83. № 2. P. 414.
17. Salmah H., Azieyanti A.N. // J. Reinf. Plast. Compos. 2011. V. 30. № 3. P. 195.
18. Faisal A., Salmah H., Kamarudin H. // J. Thermoplastic Composite Materials. 2013. V. 26. № 7. P. 878.
19. Salmah H., Faisal A., Kamarudin H. // Int. J. Polymeric Mater. Polymer Biomater. 2011. V. 60. № 7.
20. Akopova T.A., Popyrina T.N., Demina T.S. // Int. J. Molec. Sci. 2022. V. 23. № 18. P. 10458.
21. Akopova T. // Materials Today: Proc. 2019. V. 12. P. 86.
22. Акопова Т.А. Хитозан. М.: Центр “Биоинженерия” РАН. 2013. С. 185.
23. Озерин А.Н., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А., Зеленецкий С.Н., Владимиров Л.В., Жорин В.А., Могилевская Е.Л., Чернышенко А.О., Вихорева Г.А. Пат. RU 2292354 C1. М.: Стандартинформ. 2007.
24. Akopova T.A., Vladimirov L.V., Zhorin V.A., Zelenetskii A.N. // Polymer Science B. 2009. V. 51. №. 3–4. P. 124.
25. Akopova T.A., Demina T.S., Khavpachev M.A., Popyrina T.N., Grachev A.V., Ivanov P.L., Zelenetskii A.N. // Polymers. 2021. V. 13. № 16. P. 2807.
26. Акопова Т.А., Роговина С.З., Вихорева Г.А., Зеленецкий С.Н., Гальбрайт Л.С., Ениколопов Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 10. С. 735.
27. Akopova T.A., Zelenetskii A.N., Ozerin A.N. Focus on Chitosan Research. New York: Nova Science Publ. Inc., 2011. Ch. 8. P. 223.
28. Corazzari I., Nisticò R., Turci F., Faga M.G., Franzoso F., Tabasso S., Magnacca G. // Polym. Degrad. Stab. 2015. V. 112. P. 1.
29. de Britto D., Campana-Filho S.P. // Thermochim. Acta. 2007. V. 465. № 1–2. P. 73.
30. Amri F., Husseinsyah S., Hussin K. // Composites A. 2013. V. 46. P. 89.