

Модификация низкомолекулярного полиэтилена малеиновым ангидридом и хитозаном

Modification of low molecular weight polyethylene with maleic anhydride and chitosan

А.М. ФУТОРЯНСКАЯ¹, В.О. КУДЫШКИН²

A.M. FUTORYANSKAYA¹, V.O. KUDYSHKIN²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва

² Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент

¹ Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Institute of Chemistry and Physics of Polymers, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent

alexafutoryanskaya@mail.ru

В условиях сдвигового поля осуществлена модификация низкомолекулярного полиэтилена малеиновым ангидридом, а также синтез привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена с малеиновым ангидридом и хитозаном в расплаве с использованием инициатора радикальной полимеризации. Факт образования сополимера подтвержден методом элементного анализа и данными ИК-спектроскопии. Синтезированные сополимеры могут быть использованы для получения композиций полиэтилена с хитозаном. Их присутствие способствует увеличению показателя текучести расплава, что приводит к улучшению распределения частиц дисперсной фазы в композиции и технологичности процесса её переработки.

Ключевые слова: низкомолекулярный полиэтилен, хитозан, сополимер, показатель текучести расплава, биоразлагаемая композиция

Modification of lowmolecularweight polyethylene with maleic anhydride and synthesis of grafted copolymer of low-molecular-weight polyethylene with maleic anhydride and chitosan in melt using radical polymerization initiator were carried out under shear field conditions. The fact of copolymer formation was confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy data. The synthesized copolymers can be used to obtain compositions of polyethylene with chitosan. Their presence contributes to an increase in the melt flow index, which leads to an improved distribution of particles of dispersed phase in the composition and manufacturability of its processing.

Keywords: lowmolecularweight polyethylene, chitosan, copolymer, melt flow index, biodegradable composition

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-06-40-42

Введение

Одним из наиболее известных методов создания биоразлагаемых материалов на основе полиолефинов является введение в полимерную композицию наполнителей, которые способны к биодegradации под воздействием факторов окружающей среды. В качестве подобных наполнителей могут быть использованы природные полисахариды, в частности, хитозан [1, 2]. Создание композиций на основе полиолефинов с полисахаридами затруднено вследствие их несовместимости. Для предотвращения такой проблемы используют пластификаторы [3, 4], которые способствуют разрыву водородных связей между макромолекулами полисахарида, переводя его в термопластичное состояние, а также компатибилизаторы, которые представляют собой блочные или привитые сополимеры, предотвращающие агломерацию частиц дисперсной фазы и снижающие межфазное натяжение. Часто для этих целей применяют полиэтилен, который модифицируют путем химической прививки к его макромолекулам малеинового ангидрида [5–7] или акриловой кислоты [8, 9]. Полиэтиленовый воск, модифицированный полярными соединениями, может быть использован для улучшения совместимости полиэтилена с крахмалом. Ранее мы синтезировали сополимеры акриловой кислоты с низкомолекулярным полиэтиленом и продемонстрировали возможность их использования в качестве компатибилизаторов в композициях полиэтилена высокого давления, а также линейного полиэтилена низкой плотности с крахмалом [10, 11].

Целью настоящего исследования является установление возможности модификации низкомолекулярного полиэтилена малеиновым ангидридом и получение композиций на основе модифицированного низкомолекулярного полиэтилена, хитозана и полиэтилена высокой плотности.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) – побочный продукт получения полиэтилена высокой плотности (Устюртский Газохимический комплекс, Узбекистан): температура начала плавления – 110°C, белизна – 90%, зольность – 0,028%. Хитозан *Bombyx mori* (ХЗ) был синтезирован в соответствии с технологическим регламентом Института химии и физики полимеров АН РУз: содержание азота – 8,39%, степень дезацетилирования – 77%, $M_n \approx 110000$. Малеиновый ангидрид (МА) – ч.д. а., производство ЗАО «Мосреактив» (Россия); персульфат калия (ПСК) – х.ч. (перекристаллизованный), производство ОАО «Уральский завод химических реактивов» (Россия). Полиэтилен высокой плотности (ПЭ) – марка Р-У 342, производство Шуртанский газохимический комплекс (Узбекистан).



Рис. 1. Лабораторная установка для проведения сополимеризации НМПЭ с МА и ХЗ.

Модификация низкомолекулярного полиэтилена

Синтез сополимеров НМПЭ/МА и НМПЭ/МА/ХЗ осуществляли на лабораторной установке (рис. 1), которая включала в себя неподвижный и вращающийся цилиндры, зазор между которыми составлял 1 мм. Пространство между цилиндрами являлось зоной протекания реакции. Цилиндры были помещены в глицериновую баню с регулируемой температурой.

Получение композиций на основе ПЭ : НМПЭ : ХЗ

Композиции ПЭ с НМПЭ и ХЗ изготавливали на смесителе типа Брабендер (ОНG Duisburg, Германия) в течение 20 мин при температуре 190°C и скорости вращения ротора 50 об/мин. Масса навески составляла 20 г.

Методы исследования

Показатель текучести расплава определяли на стандартном пластометре XNR 1134 (Chengde Desheng Testing Equipment, Китай) в соответствии с ГОСТ 11645–73 при 190°C и нагрузке 2,16 кг с использованием капилляра длиной 8,000±0,025 мм и внутренним диаметром 2,095±0,005 мм.

ИК-спектроскопические исследования синтезируемых образцов проводили на спектрометре Specord 75 IR (Carl Zeiss, Германия).

Элементный анализ на определение содержания элементарного азота в образцах проводили по методу Дюма.

Результаты и обсуждение

Эксперименты на лабораторной установке (рис. 1) проводили с целью доказательства факта химического взаимодействия между НМПЭ, МА и ХЗ в расплаве. Можно было ожидать, что введение звеньев МА в состав НМПЭ будет способствовать его взаимодействию с макромолекулами ХЗ. В предварительных экспериментах для осуществления прививки МА к НМПЭ нами был подобран инициатор – ПСК, а также установлена его оптимальная концентрация: 0,028 масс.%. Для доказательства факта взаимодействия НМПЭ и МА эксперименты были проведены при массовом соотношении НМПЭ:МА = 83:17. Реакцию маленизации НМПЭ осуществляли в расплаве при 110°C в течение 3 часов. После проведения синтеза из системы удаляли непрореагировавший МА путем экстракции полученной смеси ацетоном. Остаток сушили до постоянной массы под вакуумом. Выход сополимера НМПЭ/МА после экстракции составлял 84%.

Факт маленизации НМПЭ подтвержден методом ИК-спектроскопии (рис. 2). В ИК-спектре маленизированного НМПЭ (рис. 2, кривая 2) сохраняются полосы поглощения, соответствующие СН₂-группам: маятниковые и деформационные колебания при 700 и 1460 см⁻¹, симметричные и асимметричные валентные колебания в области 2850 и 2920 см⁻¹. Помимо этого появляется новая полоса поглощения с максимумом в области 1700 см⁻¹, характерная для карбонильных групп малеинового ангидрида.

Предполагается, что механизм реакции МА с НМПЭ аналогичен механизму привитой сополимеризации МА на ПЭ [6]. Сополимер представляет собой одиночные звенья МА, статистически распределенные по цепи НМПЭ. Маленизация НМПЭ по сравнению с аналогичной реакцией для высокомолекулярного ПЭ имеет важное преимущество в том, что процесс протекает при температуре плавления НМПЭ, то есть при 110°C, тогда как для высокомолекулярного ПЭ эта реакция протекает при 190°C. Приведенные результаты показали возможность маленизации НМПЭ в сдвиговом поле с использованием инициатора радикальной полимеризации – ПСК.

В дальнейшем маленизированный НМПЭ был использован для осуществления привитой сополимеризации с ХЗ. Синтез осуществляли в расплаве на лабораторной установке (рис. 1) в присутствии МА и ПСК при температуре 110°C в течение трех часов. С целью доказательства взаимодействия модифицированного НМПЭ и ХЗ полученную реакционную массу измельчали и очищали от гомополимеров ХЗ и НМПЭ путем последовательной промывки композиции растворителями. Непрореагировавший НМПЭ экстрагировали ксилолом при температуре 80°C в течение 2 часов. Для удаления непрореагировавшего ХЗ использовали 2% уксусную кислоту, время экстракции составляло 2 часа. Остаток после удаления гомополимеров сушили под вакуумом до постоянной массы. Элементный анализ полученных образцов показал наличие в

них 0,3–0,7 масс.% азота, тогда как содержание элементарного азота в исходном ХЗ составляет 8,39%. Поскольку ХЗ в ксилоле не растворяется, полученные результаты свидетельствуют о наличии взаимодействия между ХЗ и модифицированным НМПЭ. В результате проведенных исследований нами была установлена оптимальная концентрация инициатора (ПСК), равная для данной системы 0,4 масс.%, при которой массовая доля нерастворимого в ксилоле остатка составляла 14 масс.%.

Для доказательства факта образования сополимера НМПЭ : МА : ХЗ, проводили ИК-спектроскопические исследования синтезированных образцов (рис. 2).

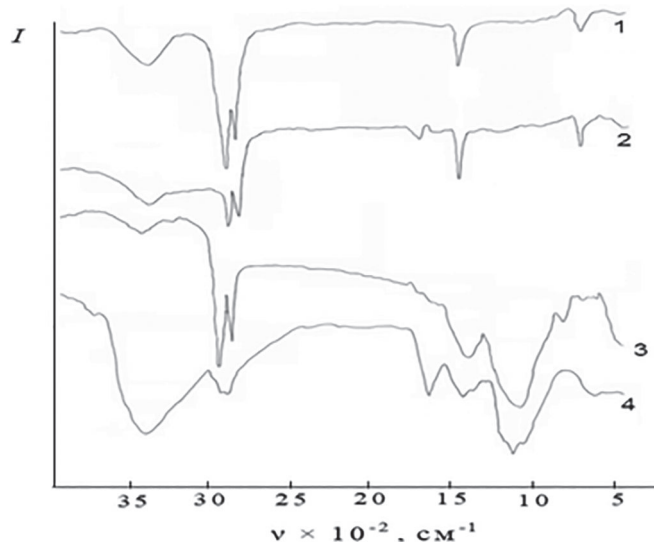


Рис. 2. ИК-спектр НМПЭ (1), маленизированного НМПЭ (2), привитого сополимера НМПЭ : МА : ХЗ (3), ХЗ Bombyx mori (4).

По данным ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что в синтезированном сополимере (рис. 2, кривая 3) присутствуют полосы поглощения, характерные как для исходного ХЗ в области 1680–1600 см⁻¹ – амид I (валентные колебания C=O) и амид II (валентные колебания C–N), так и для НМПЭ – симметричные и асимметричные валентные колебания в области 2850 и 2920 см⁻¹, соответствующие СН₂ – группам. В области 1700 см⁻¹ присутствует полоса поглощения, характерная для карбонильных групп малеинового ангидрида.

Таким образом, проведенные эксперименты на качественном уровне доказывают факт образования привитых сополимеров ХЗ и НМПЭ в расплаве в присутствии ПСК и МА. Химическое взаимодействие между цепями НМПЭ и ХЗ может способствовать получению хорошего распределения частиц ХЗ в композиции на основе ПЭ.

Таблица 3. ПТР композиций ХЗ, НМПЭ и ПЭ (концентрация ПСК 0,4 масс.%).

Концентрации компонентов в композиции, масс. %				ПТР, г/10 мин
ХЗ	НМПЭ	ПЭ	МА	
5	10	84	1	0,49
10	10	79	1	0,41
20	10	69	1	0,29
–	0	100	–	0,30
–	2,5	97,5	–	0,33
–	5	95	–	0,37
–	7,5	92,5	–	0,45
–	10	90	–	0,63

Получение композиций ПЭ : НМПЭ : МА : ХЗ.

При производстве материалов на основе полиолефинов важным параметром является показатель текучести расплава композиций (ПТР). Введение в матрицу ПЭ полисахаридов приводит к увеличению вязкости расплава. Данный факт негативно сказывается на технологичности процесса. Для предотвращения такой проблемы можно использовать НМПЭ, который обладает свойствами лубриканта и в определенной степени компенсирует снижение ПТР композиции, наблюдаемое в присутствии полисахарида. В настоящем исследовании было установлено влияние концентрации

НМПЭ на ПТР реакционной системы и выявлено оптимальное соотношение НМПЭ : ХЗ (табл. 3).

Из анализа полученных данных видно, что наличие в композиции частиц ХЗ компенсирует увеличение ПТР. Отметим, что при содержании в композиции 20 масс.% ХЗ и 10% НМПЭ ПТР композиции практически совпадает с ПТР исходного ПЭ. Тогда как в отсутствии ХЗ в реакционной смеси увеличение содержания НМПЭ в композиции от 0 до 10 масс.% приводит к закономерному росту ПТР от 0,3 до 0,63 г/10 мин.

Таким образом, показана возможность малеинизации НМПЭ в расплаве в присутствии инициатора ПСК, а также осуществлено взаимодействие между ХЗ и модифицированным НМПЭ. Факт образования сополимеров на основе НМПЭ и ХЗ подтвержден методом элементного анализа и данными ИК-спектроскопии. Полученные сополимеры могут представлять интерес для получения биоразлагаемых материалов на основе ПЭ и ХЗ. Присутствие в композиции привитых сополимеров на основе НМПЭ и ХЗ приводит к улучшению распределения частиц дисперсной фазы в композиции при смешении в расплаве, способствует увеличению показателя текучести расплава, что положительно сказывается на технологичности процесса её переработки.

Литература

1. Аكوпова Т.А. Твердофазный синтез, структура, свойства и перспективы применения материалов на основе полисахарида хитозана: дисс. докт. хим. наук. М.: 2013. 284 с.
2. Rogovina S., Aleksanyan K., Vladimirov L. et al. Development of Novel Biodegradable Polysaccharide-Based Composites and Investigation of Their Structure and Properties // *J Polym Environ*. 2018. V. 26. P. 1727–1736. DOI: 10.1007/s10924-017-1069-3.
3. Vasilyev I.Y., Ananyev V.V., Kolpakova V.V., Sardzhveladze A.S. Development of technology for producing biodegradable hybrid composites based on polyethylene, starch and monoglycerides // *Fine. Chem. Technol*. 2020. V. 15, N6. P. 44–55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>.
4. Vasil'ev I.Y., Anan'ev V.V., Sultanova Y.M., Kolpakova V.V. The Influence of the Composition of Polyethylene, Starch and Monoglyceride Biodegradable Compositions on Their Physicomechanical Properties and Structure // *Polym. Sci. Ser. D*. 2022. V. 15, N1. P. 122–127. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010257>.
5. Beg M.D.H., Kormin S., Bijarimi M., Zaman H.U. Preparation and Characterization of Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Composites // *Adv. Polym. Technol*. 2016. V. 35. P. 21521. <https://doi.org/10.1002/adv.21521>.
6. Xianru He, Shirong Z., Guangsu H., Yaoqiang R. Solution Grafting of Maleic Anhydride on Low-Density Polyethylene: Effect on Crystallization Behavior // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2013. V. 52. P. 1265–1282. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.764217>.
7. Зеленецкий А.Н., Сизова М.Д., Волков В.П., Зеленецкий С.Н., Болдуев В.С. Модификация полиолефинов методами реактивной экструзии: сравнение расплавной и твердотельной модификации, проводимой на одинаковом оборудовании // *Пластические массы*. 2019. №11–12. С. 21–26. DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-21-26.
8. Tahseen A.S. Reactive melt blending of low-density polyethylene with poly (acrylic acid) // *Arabian Journal of Chemistry*. 2015. V. 8. N2. P. 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.05.021>.
9. Шейпак Т.М., Горбачев А.А., Третинников О.Н. Сорбция ионов цинка нетканым материалом из полипропилена, модифицированным полиакриловой кислотой, привитой к поверхности волокна: роль плотности прививки и водородных связей // *Высокомолек. соед. А*. 2018. Т 60, №4. С. 284–288.
10. Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Ashurov N. Sh., Ashurov N.R., Rashidova S.Sh. On the Application of Modified Low Molecular Weight Polyethylene in Compositions with Starch // *Russ. J. Appl. Chem*. 2021. V. 94. P. 947–953. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070120>.
11. Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Ashurov N.Sh., Ashurov N.R., Rashidova S.Sh. Structure and properties of compositions of linear low-density polyethylene with starch // *Polymers for Advanced Technologies*. 2023. P. 1172–1756. DOI: 10.1002/pat.6008.