

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ АЛЬГІНАТ / ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ ГІБРИДНИХ КОМПЗИТІВ

Слісенко О.В., Мамуня Є.П., Пилипенко А.М.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, olgasilenko@ukr.net

Розвиток харчової промисловості забезпечує збільшення виробництва пакувальної тари, яка переважно розроблена як одноразова і зазвичай викидається, а не переробляється. Найбільш часто для харчової упаковки використовують поліетилен, поліпропілен, полістирол, полівінілхлорид, полівінілацетат, етиленвініловий спирт. Створення біорозкладних матеріалів для упаковки на основі біополімерів, таких як целюлоза, карбоксиметилцелюлоза, хітозан, крохмаль, сироватковий протеїн або желатин, є одним із шляхів вирішення проблеми забруднення. Істотними недоліками матеріалів на основі біополімерів є недостатні механічні та термічні властивості, які можна покращити різними методами, такими як змішування біополімерів із звичайними полімерами або за рахунок розробки нового полімеру або композиту. В даній роботі запропоновано новий метод синтезу полімерних композитів з покращеними властивостями шляхом введення неорганічного полімерного компонента в біорозкладний полімер, що дозволяє поєднувати гнучкість органічного полімеру та жорсткість неорганічного кремнезему.

В цій роботі як органічний компонент використано природний полісахарид – альгінат натрію, який знаходить широке застосування в тканинній інженерії (біочорнила), харчовій промисловості, біомедицині - завдяки високій біосумісності, біорозкладанню, низькій токсичності, високій доступності та низькій вартості. З іншого боку, альгінат натрію характеризується низькими і недостатніми механічними характеристиками. Для підвищення міцності та гнучкості композитів в роботі додатково використовували полівініловий спирт, а також для підвищення механічних і термічних властивостей вводили неорганічний компонент. Неорганічну складову, полісилоксанову сітку, отримували *in situ*, конденсацією силанольних груп 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану (ГПТМС) за допомогою золь-гель процесу.

Гібридні альгінат/полісилоксанові композити отримували додаванням ГПТМС до водного розчину альгінату натрію (Алг). До розчину ГПТМС - модифікованого альгінату додавали попередньо приготовлений розчин полівінілового спирту (ПВС) в різних співвідношеннях. Гліцерин (Глі) був доданий як пластифікатор для підвищення гнучкості. Зразки відливали на тефлонову поверхню і сушили до постійної маси. Структуру альгінат/полісилоксанових композитів, а також перебіг реакції між альгінатом натрію та ГПТМС досліджено методом ІЧ-спектроскопії і представлено на рис. 1.

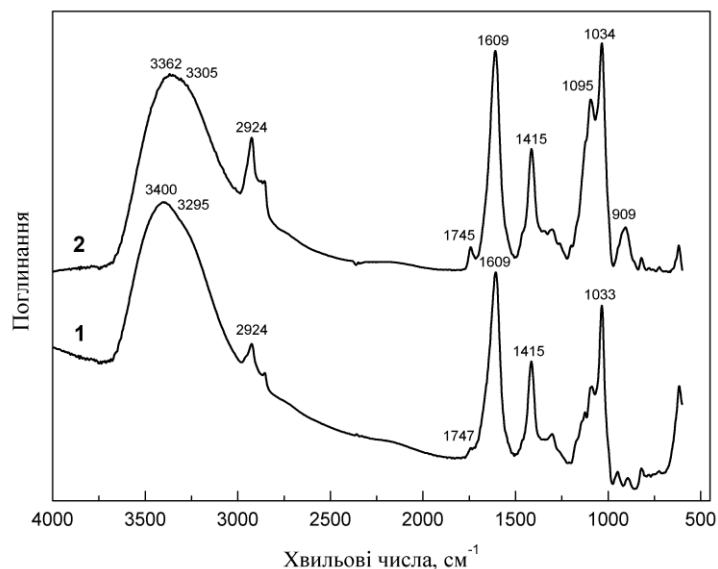


Рис. 1 ІЧ-спектри Алг (1) і Алг/ГПТМС = 65:35 (2).

Показано, що між карбоксильною групою Алг та епоксидною групою ГПТМС відбувається хімічна взаємодія в результаті якої утворюється полімерний ланцюг з триметоксисилановими функціональними групами. Крім того, ці групи легко гідролізуються в кислих умовах з утворенням силанольних груп і наступною конденсацією в золь-гель процесі з отриманням полісилоксанової сітки, ковалентно зв'язаної з полімером. Основним доказом протікання хімічної реакції між $-COOH$ Алг та епоксидною групою ГПТМС є зникнення смуги валентних коливань $C-O$ оксиранового кільця з максимумом 909 см^{-1} . Хімічна взаємодія Алг з ГПТМС призводить до зміщення максимуму смуги валентних коливань $-OH$ з 3400 до 3362 см^{-1} . В області 1095 см^{-1} зафіксовано появу нової смуги коливань, що характеризує валентні коливання $Si-O$ в ГПТМС.

Термічні властивості Алг-вмісних композитів було досліджено методом ТГА, відповідні криві представлено на рис. 2. Зразок Алг/ПВС характеризується одним максимумом на кривій ДТГ при 263°C який є результатом суперпозиції температур розкладання Алг і ПВС. Взаємодія Алг з ГПТМС приводить до появи додаткових піків в області 401°C , що відображає деструкцію коротких вуглецевих ланцюгів конденсованої ГПТМС та гібридної матриці Алг/ГПТМС. Максимум при 641°C , утворений перекриванням двох піків при 624 і 641°C , характеризує деструкцію вуглеводневих ланцюгів гібридного композиту, і цей процес супроводжувався втратою маси близько 12% .

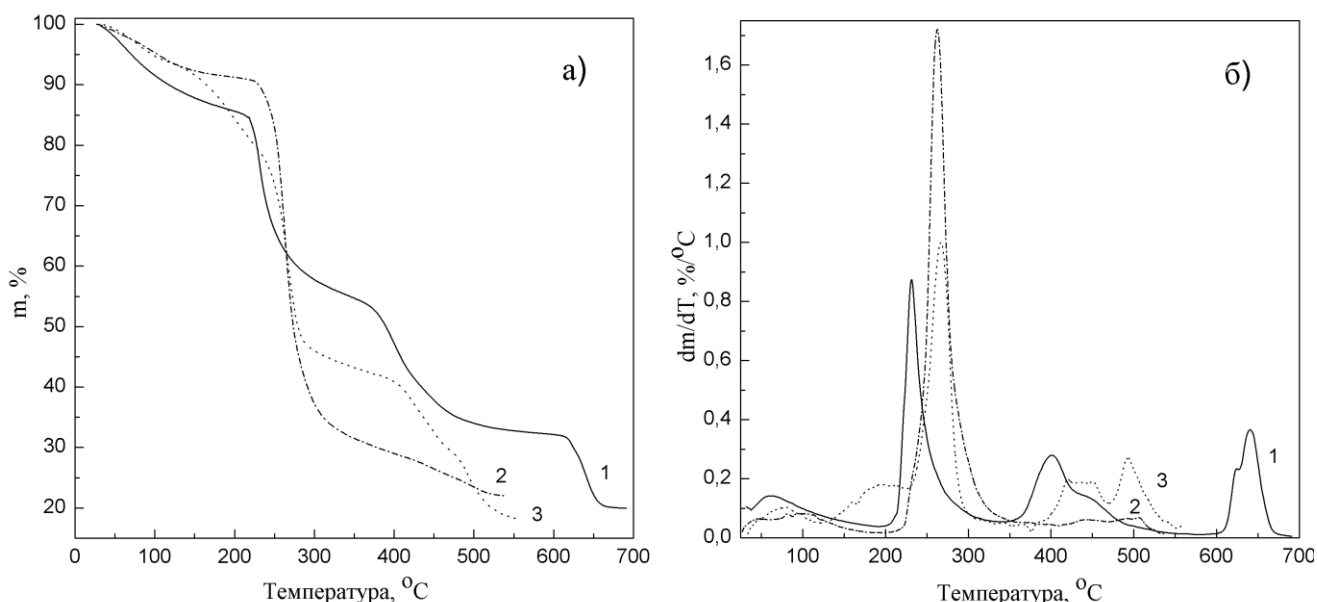


Рис. 2 Втрата маси ТГ (а) і ДТГ криві (б) Алг-вмісних композитів: 1 – Алг/ГПТМС; 2 – Алг/ПВС; 3 - Алг/ГПТМС/ПВС/Глі

Введення ПВС в альгінат/полісилоксановий гібрид приводить до появи нових типів водневих зв'язків і, відповідно, розширює їх диференціацію за енергією та міцністю. Таким чином, нові гібридні композити мають розгалужену мережу Н-зв'язків, яка характеризується ефективною теплопередачею та покращеною термостабільністю. Випробування механічних характеристик композитів (розривна міцність при розтязі) показали, що плівки Алг/ГПТМС/ПВС/Глі мають високу міцність у порівнянні поліетиленовими плівками з ПЕНГ (28 МПа проти 12 МПа) і на 15% більше відносно подовження (132% проти 115% для ПЕНГ). Висока міцність, достатня гнучкість і еластичність, дешева сировина свідчать про те, що розроблені композити є перспективними для використання в якості плівкового пакувального матеріалу.