




Влияние катионных поверхностно-активных веществ на физико-механические свойства полимерных композиций

Наталья С. Шмакова¹ shmakova@technopark-slava.ru  0000-0001-6758-7502
 Ирина А. Кирш² irina-kirsh@ya.ru  0000-0003-3370-4226
 Валентина А. Романова² bwal1307@mgupp.ru  0000-0002-7234-2267




¹ АО «Технопарк Слава», Научный проезд, 20, стр 2, г. Москва, 117246, Россия

² Московский государственный университет пищевых производств, Волоколамское шоссе, 11, г. Москва, 125080, Россия

Аннотация. При создании наполненных полимерных композиционных материалов часто возникают трудности, связанные с плохой совместимостью полимеров с модифицирующими добавками. Для решения подобных проблем во многих отраслях промышленности успешно используются поверхностно-активные вещества (ПАВ), однако в переработке полимеров они практически не применяются. Во многом это связано с недостаточным ассортиментом выпускаемых ПАВ, пригодных для введения в полимеры, особенно в пленкообразующие. Анионные и неионогенные ПАВ используются при синтезе и переработке эластомеров, но в производстве пленочных материалов они не применяются. Об использовании же катионных ПАВ данные до сих пор вообще отсутствовали. От других типов ПАВ они отличаются разнообразием строения, числом и взаимным расположением катионных центров и гидрофобных радикалов, а также антимикробными свойствами. Показана перспектива использования четвертичных аммониевых солей для модификации упаковочных материалов. Доказана целесообразность использования катионных ПАВ для модификации полимерных материалов. Показано что, применение четвертичных аммониевых солей улучшает физико-механические свойства пленок на основе полиэтилена и полипропилена. Доказано, что катионные ПАВ технологически совместимы с полиолефинами, что позволяет перерабатывать полимерные композиции методом экструзии. На сегодняшний день для упаковки пищевых продуктов самыми распространенными полимерами являются полиэтилен и полипропилен. Это обусловлено их низкой стоимостью, безопасностью при контакте с пищевыми продуктами, пригодностью к переработке в пленки разной толщины. Всё больше внимания уделяется вопросам создания упаковочных материалов с антимикробными свойствами. Придание таких свойств достигается путем введения антимикробной добавки в расплав полимера. Наиболее целесообразно вводить добавки непосредственно в расплав полимерной композиции при переработке, поскольку, например, в процессе экструзии происходит гомогенизация полимера с добавкой.

Ключевые слова: аммониевые соли, поверхностно-активные вещества, упаковочные материалы, полиэтилен, полипропилен

Influence of cationic surfactants on physical and mechanical properties of polymer compositions

Natalya S. Shmakova¹ shmakova@technopark-slava.ru  0000-0001-6758-7502
 Irina A. Kirsh² irina-kirsh@ya.ru  0000-0003-3370-4226
 Valentina A. Romanova² bwal1307@mgupp.ru  0000-0002-7234-2267

¹ SC "Technopark Slava", Nauchnyi proezd, 20, 2, Moscow, 117246, Russia

² Moscow State University of Food Production, Volokolamskoe sh., 11, Moscow, 125080, Moscow, Russia

Abstract. When creating filled polymer composite materials, difficulties often arise due to poor compatibility of polymers with modifying additives. To solve such problems, surface-active substances (SAS) are successfully used in many industries, but they are practically not used in polymer processing. This is largely due to the insufficient assortment of surfactants produced that are suitable for introduction into polymers, especially film-forming ones. Anionic and nonionic surfactants are used in the synthesis and processing of elastomers, but they are not used in the production of film materials. As for the use of cationic surfactants, there are still no data at all. They differ from other types of surfactants in a variety of structures, in the number and relative positions of cationic centers and hydrophobic radicals, and also in antimicrobial properties. The prospects of using quaternary ammonium salts for the modification of packaging materials are shown. The expediency of using cationic surfactants for the modification of polymeric materials is proved. It is shown that the use of quaternary ammonium salts improves the physical and mechanical properties of films based on polyethylene and polypropylene. It is proved that cationic surfactants are technologically compatible with polyolefins, which allows the processing of polymer compositions by extrusion. Today, the most common polymers for food packaging are polyethylene and polypropylene. This is due to their low cost, safety in contact with food products, and suitability for processing into films of different thicknesses. More and more attention is being paid to the creation of packaging materials with antimicrobial properties. The imparting of such properties is achieved by introducing an antimicrobial additive into the polymer melt. It is most expedient to introduce additives directly into the melt of the polymer composition during processing, since, for example, during the extrusion process, polymer homogenization with the additive.

Keywords: ammonium salts, surfactants, packaging materials, polyethylene, polypropylene

Для цитирования

Шмакова Н.С., Кирш И.А., Романова В.А. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на физико-механические свойства полимерных композиций // Вестник ВГУИТ. 2020. Т. 82. № 1. С. 225–229. doi:10.20914/2310-1202-2020-1-225-229

For citation

Shmakova N.S., Kirsh I.A., Romanova V.A. Influence of cationic surfactants on physical and mechanical properties of polymer compositions. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2020. vol. 82. no. 1. pp. 225–229. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2020-1-225-229

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Введение

На сегодняшний день для упаковки пищевых продуктов самыми распространенными полимерами являются полиэтилен и полипропилен. Это обусловлено их низкой стоимостью, безопасностью при контакте с пищевыми продуктами, пригодностью к переработке в пленки разной толщины [1]. Всё больше внимания уделяется вопросам создания упаковочных материалов с антимикробными свойствами. Придание таких свойств достигается путем введения антимикробной добавки в расплав полимера.

Наиболее целесообразно вводить добавки непосредственно в расплав полимерной композиции при переработке, поскольку, например, в процессе экструзии происходит гомогенизация полимера с добавкой [2].

Поверхностно-активные вещества широко известны как добавки, которые используются в процессе синтеза полимеров. Кроме этого, значительную роль они играют при создании композиционных материалов. ПАВ способствуют лучшему диспергированию ингредиентов в матрице полимера, их технологической совместимости, что приводит к улучшению перерабатываемости смесей и модификации физико-механических свойств материалов [3]. Еще одним перспективным направлением в области применения ПАВ в качестве модификатора полиолефинов является создание высоконаполненных биоразлагаемых полимерных композиций. Для улучшения биоразлагаемости в качестве наполнителя часто используется крахмал, однако его введение заметно повышает вязкость расплава, что ухудшает перерабатываемость материала [4,5].

Большинство промышленных ПАВ представляют собой жидкости, пасты или легкоплавкие твердые вещества, что затрудняет их использование в технологии переработки полимеров методом экструзии. Исключение

составляют катионные ПАВ (КПАВ), главные представители которых – четвертичные аммониевые соли (ЧАС), в чистом виде – твердые кристаллические вещества. Ранее было доказано, что ЧАС совместимы с полисахаридами и эластомерами [6–8].

В последнее время среди катионных ПАВ широкое распространение получили соли с двумя гидрофобными радикалами [9]. Как и моночетвертичные соли, они обладают высокой поверхностной активностью [10]. Однако работ по модификации полимеров солями аммония в процессе экструзии недостаточно, что затрудняет вести оценку их влияния на физико-механические свойства полимерной композиции.

Цель работы – изучение влияния четвертичных аммониевых солей на физико-механические свойства упаковочных материалов на основе полиэтилена и полипропилена.

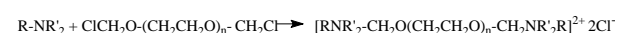
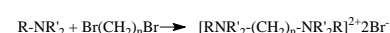
Материалы и методы

Для получения упаковочных материалов были выбраны полиэтилен высокой плотности (ПЭ) марки Hostalen ACP 9255 и полипропилен (ПП) марки HP 52 2H компании Basel. В качестве модификаторов были взяты моно- и бис-четвертичные аммониевые соли.

В работе проводили синтез бис-четвертичных солей путем взаимодействия высших галогеналканов или хлорметиловых эфиров высших спиртов с третичными диаминами по следующей реакции:



Кроме того, в работе проводили синтез солей по другой реакции высших третичных аминов с дибромалканами, бис-хлорметиловыми эфирами гликолей или хлорексом:



В качестве третичных аминов использовали также высшие N-алкил-пиперидины и морфолины. В результате были синтезированы группы ЧАС и исследованы их строение и свойства (таблица 1).

Таблица 1.

Строение и свойства бис-четвертичных солей $[\text{R-NR}'_2-\text{X-NR}'_2-\text{R}]^{2+} 2\text{Hal}^-$

Table 1.

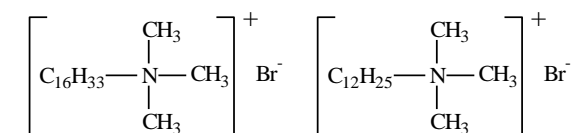
Structure and properties of bis-quaternary salts $[\text{R-NR}'_2-\text{X-NR}'_2-\text{R}]^{2+} 2\text{Hal}^-$

Условные обозначения Name	R	R'2 N	X	Hal	Tпл, °C
1	2	3	4	5	6
ХМ-100	C10 H21	(CH3)2 N	CH2 OCH2	Cl	
ХМ-10	C10 H21 OCH2	(CH3)2 N	CH2 OCH2	Cl	
ХМЭ-10	C10 H21 OCH2	(C2 H5)2 N	CH2 OCH2	Cl	
ХЛ-100	C10 H21	(CH3)2 N	CH2 CH2 OCH2 CH2	Cl	
ХЛ-160	C16 H33	(CH3)2 N	CH2 CH2 OCH2 CH2	Cl	80
ЭД-110	C11 H23	(CH3)2 N	CH2 CH2	Br	165
ЭД-12	C12 H25 OCH2	(CH3)2 N	CH2 CH2	Cl	
ЭД-120	C12 H25	(CH3)2 N	CH2 CH2	Br	167
ЭД-140	C14 H29	(CH3)2 N	CH2 CH2	Br	143

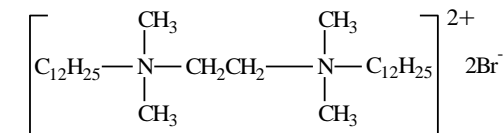
Продолжение таблицы 1 | Continuation of table 1

1	2	3	4	5	6
ЭД-160	C ₁₆ H ₃₃	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ CH ₂	Br	140
ЭДЭ-12	C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₂ CH ₂	Cl	
ЭДЭ-120	C ₁₂ H ₂₅	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₂ CH ₂	Br	182
ЭДЭ-160	C ₁₆ H ₃₃	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₂ CH ₂	Br	125
МД-120	C ₁₂ H ₂₅	(CH ₃) ₂ N	CH ₂	Br	162
ЭДП-120	C ₁₂ H ₂₅	Пиперидин Piperidine	CH ₂ CH ₂	Br	126
ТМП-120	C ₁₂ H ₂₅	Пиперидин Piperidine	(CH ₂) ₃	Br	150
ЭГ-100	C ₁₀ H ₂₁	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂	Cl	
ЭГ-160	C ₁₆ H ₃₃	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OCH ₂	Cl	56
ДГ-10	C ₁₀ H ₂₁ OCH ₂	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₂	Cl	
ДГ-100	C ₁₀ H ₂₁	(CH ₃) ₂ N	CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₂	Cl	
ДГЭ-100	C ₁₀ H ₂₁	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₂ (OCH ₂ CH ₂) ₂ OCH ₂	Cl	
МДЭ-120	C ₁₂ H ₂₅	(C ₂ H ₅) ₂ N	CH ₂	Br	
ПТЭ-120	C ₁₂ H ₂₅	(C ₂ H ₅) ₂ N	(CH ₂) ₄	Br	196
ПТП-120	C ₁₂ H ₂₅	Пиперидин Piperidine	(CH ₂) ₄	Br	168
ПТМ-120	C ₁₂ H ₂₅	Морфолин Morpholine	(CH ₂) ₄	Br	189
ГМ-120	C ₁₂ H ₂₅	(CH ₃) ₂ N	(CH ₂) ₆	Br	185
ГМП-120	C ₁₂ H ₂₅	Пиперидин Piperidine	(CH ₂) ₆	Br	204
ГММ-120	C ₁₂ H ₂₅	Морфолин Morpholine	(CH ₂) ₆	Br	230
ОМЭ-120	C ₁₂ H ₂₅	(C ₂ H ₅) ₂ N	(CH ₂) ₆	Br	119

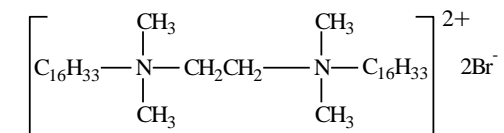
Одним из важных критериев для применения ЧАС в качестве модификатора полимерных материалов является температура плавления и гигроскопичность. На основании исследований установлено, что соли, в составе которых есть алкоксиметильные радикалы, достаточно гигроскопичны, что негативно сказывается на свойствах пленок. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны ТМ-120, ЭД-120, ЭД-160 и образец промышленного производства цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) SERVA (Германия). ЦТАБ представляет собой белый порошок с температурой плавления 237 °С, хорошо растворимый в воде. Химические формулы ЧАС:



ЦТАБ ТМ-120



ЭД-120



ЭД-160

Полимерные материалы были изготовлены в Московском государственном университете пищевых производств на лабораторных экструдерах. Полиэтиленовую пленку получали экструзией

с раздувом рукава в температурном интервале 180–200 °С, а полипропиленовую – плоскощелевой экструзией при температуре 220–240 °С.

Испытания физико-механических характеристик проводились на разрывной машине РМ-50 по ГОСТ 14236–81. Испытания проводились в режиме одноосного растяжения при температуре 20±3 °С, скорость деформации – 10 мм/мин. Определение реологических свойств полимерных композиций производилось на приборе ИИРТ методом капиллярной вискозиметрии. Также определялся показатель текучести расплава (ПТР) согласно ГОСТ 11645–80.

Результаты и обсуждение

На первом этапе работы были проведены исследования реологических свойств полимерных композиций при введении ЧАС (рисунок 1).

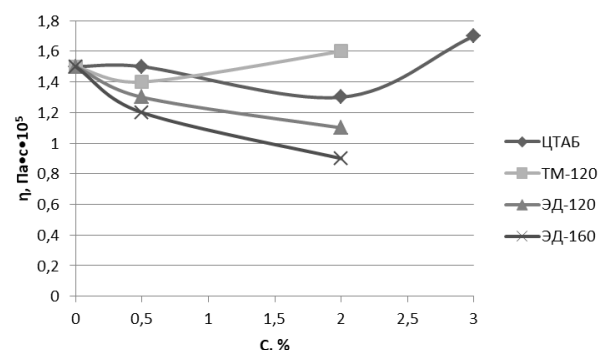


Рисунок 1. Зависимость эффективной вязкости расплава композиции от содержания ЧАС в полиэтилене

Figure 1. Dependence of the effective viscosity of the melt composition on the content of salts in polyethylene

Хорошо заметно, что введение ЧАС практически не изменяет реологических свойств полимерной композиции на основе полиэтилена.

Далее проводили исследования физико-механических свойств полимерных композиций. На рисунке 2 представлена зависимость разрушающего напряжения при разрыве, на рисунке 3 относительного удлинения при разрыве от содержания ЧАС в композиции на основе ПЭВП.

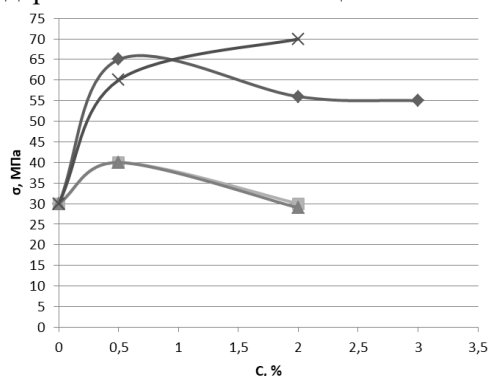


Рисунок 2. Зависимость разрушающего напряжения при разрыве от содержания ЧАС в ПЭВП

Figure 2. Dependence of the breaking stress at break of the concentration of salts in HDPE

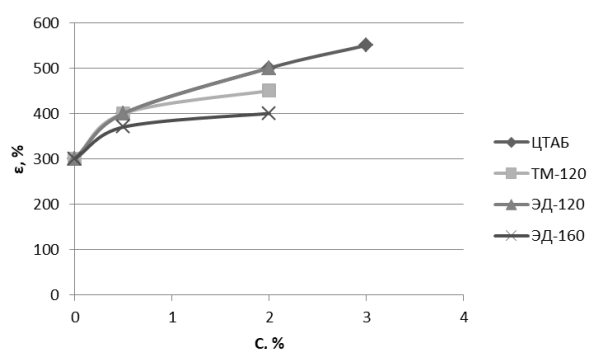


Рисунок 3. Зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания ЧАС в ПЭВП

Figure 3. Dependence of elongation at break on salt content in HDPE

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение ЧАС в полиэтилен приводит к резкому увеличению относительного удлинения при разрыве, особенно для композиций на основе полиэтилена и ЦТАБ. Аналогичный эффект влияния ЧАС был отмечен для композиций на основе полипропилена (рисунок 4 и 5).

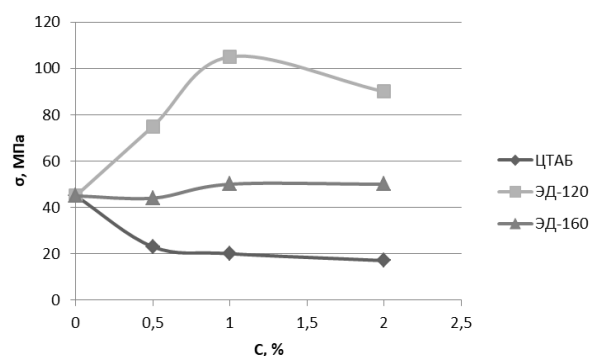


Рисунок 4. Зависимость разрушающего напряжения при разрыве от содержания ЧАС в ПП

Figure 4. Dependence of the breaking stress at break of the salt content in PP

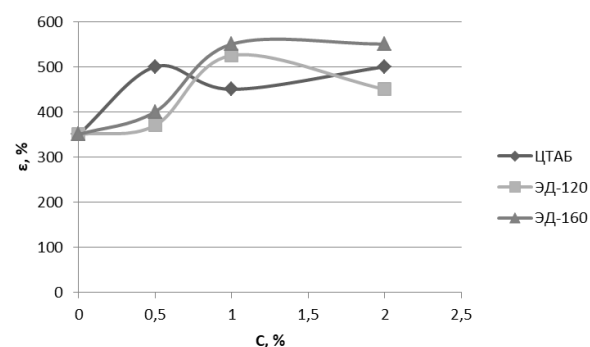


Рисунок 5. Зависимость относительного удлинения при разрыве от содержания ЧАС в ПП

Figure 5 Dependence of elongation at break on salt content in PP

Анализируя полученные результаты, можно выделить наиболее оптимальное содержание модифицирующей добавки ЧАС в полимерной композиции в количестве 1%. Введение 1% ЭД-120 повышает прочность материала в 2,5 раза и увеличивает относительное удлинение при разрыве до 500%. При этом повышение концентрации добавок в полимерном композите до 2% приводит к их снижению.

Закключение

На основании полученных результатов можно отметить, что введение ЧАС в полимерные композиции приводит к увеличению разрушающего напряжения в 1,5–2,0 раза, что хорошо при получении упаковки малой толщины.

Литература

- 1 Кирш И.А., Бутенко Д.С., Зима С.А., Кудряшова И.А. и др. «Активная» упаковка // Передовые пищевые технологии: состояние, тренды, точки роста: I научно-практическая конференция с международным участием. 2018. С. 34–44.
- 2 Уайт Дж.Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины; пер. с англ. Санкт-Петербург, Профессия, 2006. 250 с.
- 3 Майер Г. Возможности химической и физической модификации полимерных материалов // Полимерные материалы. 2017. № 7. С. 10–19.
- 4 Захаров Д., Кирш И.А. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Современное состояние и перспективы развития упаковки в пищевой промышленности: материалы конференции с международным участием. 2018. С. 18–20.
- 5 Тагер А.А. Физикохимия полимеров: 4-е изд., перераб. и доп. М.: Научный мир, 2007. 573 с.

6 Шмакова Н.С., Сдобникова О.А., Панкратов В.А., Канарский А.В. Влияние катионных ПАВ на реологические свойства расплавов эфиров целлюлозы и физико-механические показатели пленочных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 10. С. 204–207.

7 Zhang H., Deng L., Zeeb B., Weiss J. Solubilization of octane in cationic surfactant–anionic polymer complexes: Effect of polymer concentration and temperature // Journal of colloid and interface science. 2015. V. 450. P. 332–338.

8 Zorin V.A., Baurova N.I., Shakurova A.M. Control of microstructure and properties of filled polymer compositions // Polymer Science Series D. 2013. V. 6. № 1. P. 36–40.

9 Холмберг К., Йенссон Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. 2015. 531 с.

10 Oda R., Huc I., Danino D., Talmon Y. Aggregation Properties and Mixing Behavior of Hydrocarbon, Fluorocarbon, and Hybrid Hydrocarbon–Fluorocarbon Cationic Dimeric Surfactants // Langmuir. 2000. V. 16. № 25. P. 9759–9769.

References

1 Kirsh I.A., Butenko D.S., Winter S.A., Kudryashova I.A. et al. “Active” packaging. Advanced food technology. status, trends, growth points: I scientific-practical conference with international participation. 2018. pp. 34–44. (in Russian).

2 White J.L., Choi D.D. Polyethylene, polypropylene and other polyolefins; trans. with eng. St. Petersburg, Professiya, 2006. 250 p. (in Russian).

3 Mayer G. Possibilities of chemical and physical modification of polymeric materials. Polymer materials. 2017. no. 7. pp. 10–19. (in Russian).

4 Zakharov D., Kirsh I.A. Biodegradable polymer materials based on starch. Current status and development prospects of packaging in the food industry: conference materials with international participation. 2018. pp. 18–20. (in Russian).

5 Tager A.A. Physicochemistry of polymers. Moscow, Nauchnyy mir, 2007. 573 p. (in Russian).

6 Shmakova N.S., Sdobnikova O.A., Pankratov V.A., Kanarsky A.V. The effect of cationic surfactants on the rheological properties of melts of cellulose ethers and physical and mechanical properties of film materials. Bulletin of Kazan Technological University. 2013. no. 10. pp. 204–207. (in Russian).


7 Zhang H., Deng L., Zeeb B., Weiss J. Solubilization of octane in cationic surfactant–anionic polymer complexes: Effect of polymer concentration and temperature. Journal of colloid and interface science. 2015. vol. 450. pp. 332–338.


8 Zorin V.A., Baurova N.I., Shakurova A.M. Control of microstructure and properties of filled polymer compositions. Polymer Science Series D. 2013. vol. 6. no. 1. pp. 36–40.


9 Holmberg K., Jensson B., Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solutions. 2015. 531 p. (in Russian).

10 Oda R., Huc I., Danino D., Talmon Y. Aggregation Properties and Mixing Behavior of Hydrocarbon, Fluorocarbon, and Hybrid Hydrocarbon–Fluorocarbon Cationic Dimeric Surfactants. Langmuir. 2000. vol. 16. no. 25. pp. 9759–9769.

Сведения об авторах

Наталья С. Шмакова заместитель руководителя, ТЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы», АО «Технопарк Слава», Научный проезд, д.20, стр.2, г. Москва, Россия, shmakova@technopark-slava.ru
 <https://orcid.org/0000-0001-6758-7502>

Ирина А. Кириш д.х.н., профессор, кафедра прикладной механики и инжиниринга технических систем, Московский государственный университет пищевых производств, Волоколамское шоссе, 11, г. Москва, 125080, Россия, irina-kirsh@ya.ru
 <https://orcid.org/0000-0003-3370-4226>

Валентина А. Романова м.н.с., лаборатория композитных материалов, Московский государственный университет пищевых производств, Волоколамское шоссе, 11, г. Москва, 125080, Россия, bwal1307@mgupp.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-7234-2267>


Вклад авторов


Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат


Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Natalya S. Shmakova deputy head, center of nanotechnology and nanomaterials, SC “Technopark Slava”, Nauchnyi proezd, 20, 2, Moscow, 117246, Russia, shmakova@technopark-slava.ru
 <https://orcid.org/0000-0001-6758-7502>

Irina A. Kirsh Dr. Sci. (Chem.), professor, applied mechanics and engineering of technical systems department, Moscow State University of Food Production, Volokolamskoe sh., 11, Moscow, 125080, Moscow, Russia, irina-kirsh@ya.ru
 <https://orcid.org/0000-0003-3370-4226>

Valentina A. Romanova junior researcher, lab of composite materials, Moscow State University of Food Production, Volokolamskoe sh., 11, Moscow, 125080, Moscow, Russia, bwal1307@mgupp.ru
 <https://orcid.org/0000-0002-7234-2267>

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 16/01/2020	После редакции 28/01/2020	Принята в печать 07/02/2020
Received 16/01/2020	Accepted in revised 28/01/2020	Accepted 07/02/2020