

ВАЛЕРИЙ ПАДОХИН, НАТАЛИЯ КОЧКИНА¹

ИМПУЛЬСНО-ВОЛНОВОЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОБИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И NA-МОНТМОРИЛЛОНИТА

PULSE-WAVE METHOD OF OBTAINING NANOBIOKOMPOZITS FROM STARCH AND NA-MONTMORILLONITE

Аннотация

В статье рассмотрена возможность повышения эффективности формирования бионанокomпозитов на основе крахмала и Na-монтмориллонита (ММП) путем применения сложных механотермических действий, создаваемых в разработанном исследуемом роторно-импульсном аппарате (РИА). РИА обеспечивает высокую производительность всех этапов получения биокomпозитов: желатинизации крахмала ММТ, дисперсия и смешивание составных компонентов. В результате были подготовлены интеркалированные и эксфолированные структуры ММТ с участием крахмала.

Ключевые слова: роторно-импульсный аппарат, крахмал, Na-монтмориллонит, бионанокomпозиты

Abstract

The possibility to improve the efficiency of formation of bionanocomposites on the base of starch and Na-montmorillonite (MMT) by the application of the complex mechanothermal action, generated in the rotor-impules devise (RID) was under the investigation. RID provides high performance of all stages of the bionanocomposites obtainment: MMT dispersion, starch gelatinization, blending of composite components. As a result intercalated starch-MMT bionanocomposite and exfoliated cationic starch-MMT bionanocomposite were produced.

Keywords: rotor-impules devise, starch, Na-montmorillonite, bionanocomposites

¹ Д.т.н., профессор Валерий Алексеевич Падохин, научный сотрудник Наталия Евгеньевна Кочкина, Институт химии растворов РАН.

1. Введение

Крахмал, природный полисахарид, объемы производства и потребления которого в мире неуклонно растут. Он обладает рядом преимуществ перед синтетическими полимерами: низкой стоимостью, биоразлагаемостью, технологичностью и, кроме того, его запасы в природе легко возобновляемы. Поэтому крахмал, в настоящее время рассматривается как полимерная основа в композиционных пластиках различного назначения [1, 2]. Для придания композитам на базе крахмала гидрофобности, высокой прочности и термостойкости обычно смешения биополимера с синтетическими ВМС. Однако, это снижает экологическую безопасность целевого продукта и удорожает его.

Более перспективным путем получения высококачественных крахмальных биоразлагаемых пластмасс является добавление к биополимеру дешевых и доступных наноразмерных наполнителей. Такими наполнителями являются алюмосиликатные пластины глинистых минералов толщиной ~ 1 нм, способные придать композиции требуемые эксплуатационные свойства. Механизм формирования полимерных нанокomпозиционных материалов с участием слоистых силикатов заключается в насыщении межплоскостных пространств кристаллитов глины макромолекулами. Этот процесс, называемый интеркаляцией, в пределе может завершаться полным разрушением (эксфолиацией) кристаллической структуры глины до наноразмерных по толщине частиц. Полимерные нанокomпозиты с эксфолированной структурой наполнителя имеют наилучшие физико-механические характеристики [3]. В принципе для получения нанокomпозитов может быть использован любой слоистый силикат, однако, практическое применение находит монтмориллонит (ММТ), обладающий наибольшей склонностью к набуханию и пептизации.

Ранее нами был предложен новый способ получения клейстеризованных дисперсий крахмала, заключающийся в обработке его суспензий в двухступенчатом роторно-импульсном аппарата комбинированного принципа действия (РИА) [4]. В РИА реализуется комплекс физических и физико-химических воздействий на обрабатываемые системы, которые обеспечивают высокую степень разрушения зерен биополимера, что крайне важно для успешного формирования нанокomпозитов. В роторно-импульсных аппаратах могут быть интенсифицированы процессы диспергирования и интеркаляции частиц ММТ, что обуславливает целесообразность использования активатора в качестве энергосберегающего реактора для получения нанокomпозитов.

Целью данной работы являлось изучение возможности получения нанокomпозиционных материалов на основе крахмала (КР) и катионного крахмала (КК) в РИА и оценка их свойств.

2. Материалы и методы

В работе использовали кукурузный крахмал (ГОСТ 7697-82) и катионный крахмал со степенью замещения 0,026. Наполнителем служил натриевый ММТ Даш-Салахинского месторождения (Азербайджан), который предварительно

подготавливали в соответствии с методикой, приведенной в работе [5]. Получение композиционных материалов осуществляли следующим образом. Суспензию ММТ диспергировали в РПУ в течение 20 с. Далее в РИА получали клейстеризованную дисперсию КР или КК путем нагрева водной суспензии до 80°C. Время нагрева составляло 1 мин. К дисперсии КР или КК в РПУ добавляли суспензию ММТ и глицерин и обрабатывали в течение 30 с. Концентрация крахмала – 5%, глицерина – 2%, ММТ – 0,25%. Все операции в РИА выполняли при скорости сдвига $45 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$.

Анализ размеров частиц ММТ проводили с помощью лазерного дифракционного анализатора «Analyzette 22 Compact». Емкость катионного обмена ММТ определяли по ГОСТ 21283-93 с использованием красителя метиленового голубого.

Рентгенофазовый анализ пленочных образцов выполняли на дифрактометре ДРОН-3, используя излучение CuK_α , выделенное сбалансированным Ni-фильтром. Пленки композитов получали путем высушивания на тефлоновой поверхности жидкофазных систем.

Краевой угол смачивания пленок определяли в соответствии с ГОСТ 23904-79. Механические свойства пленок определяли на разрывной машине 2099 Р-5 в соответствии с ГОСТ 21353-75.

3. Обсуждение результатов

Натриевый ММТ является высокогидрофильным слоистым силикатом, склонным к комкованию при диспергировании в воде. Поэтому приготовление гомогенной суспензии ММТ, предназначенной для получения нанокomпозиционных материалов требует длительного интенсивного перемешивания или ультразвуковой обработки системы [6, 7]. РИА позволяет решать эту задачу быстро и эффективно. Установлено, что при скорости вращения ротора РИА 5000 с^{-1} средний арифметический диаметр частиц ММТ в суспензии за 20 секунд обработки снижается с 5,58 до 0,68 мкм, а среднее квадратическое отклонение – с 21,98 до 0,26 мкм. Одновременно возрастает емкость катионного обмена минерала с 99 до 115 мг-экв/100гр ММТ, что, по-видимому, обусловлено увеличением числа дефектов на поверхности слоистого силиката после механообработки в РИА [8]. Дальнейшее диспергирование (более 30 секунд) провоцирует процесс агрегирования частиц ММТ.

На рис. 1 представлены дифрактограммы чистого ММТ и нанокomпозитов ММТ/КР и ММТ/КК. Рентгенодифрактограммы пленок, сформованных из клейстеризованных дисперсий КР и КК, обработанных в РКА, характеризуются известным для данных систем набором рефлексов низкой интенсивности [9], свидетельствующих об их аморфном состоянии, и не отличаются от дифрактограмм исходных образцов, поэтому на данном рисунке они не приведены.

Рентгенограмма слоистого силиката имеет четко выраженный базальный рефлекс при угле дифракции $2\theta = 6,9$, отвечающем расстоянию между кремнекислородными слоями 1,28 нм. Как видно, кратковременного смещения в РИА активированной дисперсии ММТ и клейстеризованного КР достаточно для получения интеркалированного нанокomпозита, о чем свидетельствует смещение положения максимума дифракции до значения $2\theta = 4,8$ и, следовательно, увеличение межплоскостного

расстояния до 1,84 нм. В данном случае, формирование наноструктуры образца, вероятнее всего, обусловлено чисто механическим внедрением макромолекул глицерина и полисахаридов крахмала в межслоевое пространство ММТ.

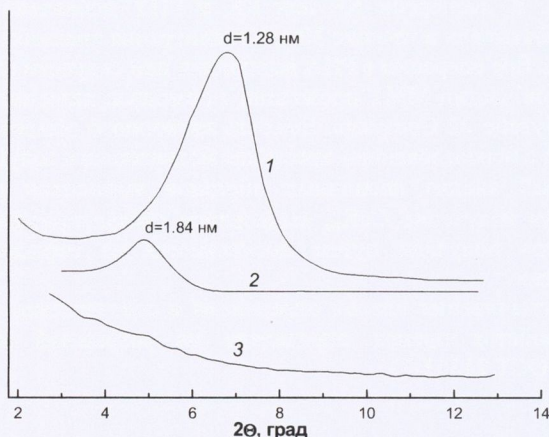


Рис. 1. Диффрактограммы ММТ (1), а также нанокompозитов крахмал + ММТ (2) и катионный крахмал + ММТ (3). Состав нанокompозитов: биополимер:глицерин:ММТ = 69:27,5:3,5

Fig. 1. XRD patterns for the pristine montmorillonite (MMT) (1), starch-MMT bionanocomposite (2) and cationic starch-MMT bionanocomposite (3). Weight ratio of nanocomposite components starch:glycerol:MMT = 69:27,5:3,5

Композит, в качестве полимерной основы которого был использован КК, характеризуется отсутствием на диффрактограмме базального рефлекса в области малых углов, что указывает на эксфолиированное состояние ММТ в нем. Здесь расширение межслоевого пространства силиката, по-видимому, происходит как за счет механических усилий, так и благодаря обменной адсорбции катионных полисахаридов на ММТ. В итоге создаются условия, обеспечивающие разрушение кристаллической решетки глинистого минерала до единичных пластин, которые, благодаря интенсивному перемешиванию в РИА, распределяются в биополимерной матрице.

Необходимо отметить, что из двух полисахаридов, составляющих крахмал, проникать в ММТ может только линейная амилоза, в то время как огромным глобулам разветвленного амилопектина это сделать практически невозможно. Ранее мы показали, что использование РИА для получения клейстеризованных дисперсий крахмала способствует повышению в них удельного содержания линейных макромолекул в сравнении с дисперсиями, полученными традиционным путем [10]. Увеличение количества линейных биополимерных цепей в системе, происходящее, вероятно, за счет механохимического деветвления амилопектина, является

дополнительным фактором, создающим благоприятные условия для формирования наносистем.

В таблице 1 представлены характеристики прочности и смачиваемости водой биополимерных пленок.

Т а б л и ц а 1

Характеристики пленок на основе крахмала или катионного крахмала и ММТ

Тип пленки	Краевой угол смачивания, °	Разрывная нагрузка, МПа	Разрывное удлинение, %
Крахмал	27	0,43	10,1
Крахмал + ММТ	73	1,83	4,3
Катионный крахмал	38	0,5	12
Катионный крахмал + ММТ	79	2,48	2,2

Образцы, включающие ММТ более прочные и менее гидрофильные в сравнении с ненаполненными системами. Причем прирост разрывной нагрузки и краевого угла смачивания выше для эксфолированного нанокompозита ММТ/КК, нежели для интеркалированного образца ММТ/КР, что связано с более высокой степенью взаимодействия между эксфолированными наночастицами слоистого силиката и макромолекулами биополимера.

В заключении, необходимо отметить, что результаты проведенного исследования могут быть использованы также при разработке энергосберегающих высокоэффективных технологий получения жидкофазных материалов на базе крахмала и ММТ, например, буровых растворов. Известно, что эффективность применения крахмала, играющего роль понизителя фильтрации в составе бурового раствора, сильно зависит от его взаимодействия с другими компонентами системы, в том числе с ММТ [11]. Формирование интеркалированных и эксфолированных структур ММТ с участием крахмала является фактором способным обеспечить снижение концентрации реагентов без потери качества промывочной жидкости.

Л и т е р а т у р а

- [1] Борисов Е.: The Chemical Journal, 5, (2005), 68-71.
- [2] Суворова А. И., Тьюкова И. С., Труфанова Е. И.: Успехи химии, 5, (2000), 494-505.
- [3] Mallapragada S., Narasimhan B.: *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, American Scientific Publishers, USA, 2005.
- [4] Федосеева Т. В., Кочкина Н. Е., Падохин В. А.: Известия вузов. Химия и химическая технология, 11, (2008), 44-46.
- [5] Покидько Б. В., Титорский И. А., Битт В. В., СклЯревская Н. М., Журавлева П. Л.: Колл. журнал. 6, (2009), 792-797.

- [6] Chivrac F., Pollet E., Schmutz M., Avérous L.: *Biomacromolecules*, 3, (2008), 896-900.
- [7] Zheng J. P., Li P., Yao K. D.: *J. Materials Science Letters*, 21, (2002), 779-781.
- [8] Круглицкий Н. Н., Горовенко Г. Г., Малюшевский П. П. *Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях*, Наукова думка, Киев 1983.
- [9] Завадский А. Е., Куликова И. В.: *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2, (2000), 139-142.
- [10] Кочкина Н. Е., Федосеева Т. В., Падохин В. А.: *ЖПХ*, 12, (2009), 2075-2077.
- [11] Булатов А. И., Рябченко В. И., Сухарев С. С.: *Основы физико-химии промывочных жидкостей и тампонажных растворов*, Недра, Москва, 1968.