

УДК 661.183. 544.732.212

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ПОЛИЭТИЛЕНОМ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕГО**

© М. В. Базунова*, Р. М. Ахметханов, Д. Р. Валиев

*Бакирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450074 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.
Тел.: +7 (347) 229 96 88. Факс: +7 (347) 229 97 07.
E-mail: mbazunova@mail.ru*

Использование нанодисперсного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) в качестве связующего позволило получить формованные композиционные материалы с приемлемыми сорбционными свойствами. Варьирование соотношения компонентов композиций на основе трехкомпонентных и четырехкомпонентных смесей порошков ПЭНП, активированного углеродного волокна (АУВ), целлюлозы (ЦЗ) и активированного угля (АУ) приводит к достижению селективности сорбционных свойств по парам определенных летучих жидкостей. Следовательно, предлагаемые композиты целесообразно применять при разделении и очистке газовых и паровых смесей различной природы. Данные о белковосвязывающей активности позволяют рекомендовать полученные образцы для использования в качестве энтеросорбентов и для очистки сточных вод от токсикантов белковой природы.

Ключевые слова: *полиэтилен низкой плотности, целлюлоза, сорбенты, активированное углеродное волокно.*

При решении задач охраны окружающей среды, в медицине, в процессах очистки и осушки углеводородных газов незаменимыми являются эффективные сорбенты, в том числе и полимерные нанокompозиты, полученные на основе доступного сырья.

Для получения сорбентов, сочетающих и высокую сорбционную активность, и удобство в применении, предложены формованные полимерные композиты на основе смесей порошков активированного углеродного волокна (АУВ) (размеры частиц 5–50 мкм), нанодисперсного полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) (размеры частиц 80–150 нм), активированного угля (АУ) и целлюлозы (ЦЗ) (размеры частиц менее 110 мкм).

При формовании композитов в качестве исходных материалов использовались именно порошковые компоненты, в том числе и связующее (ПЭНП), т.к. формование из расплава смесей полимера с активными компонентами имеет существенные недостатки: расплав при высоких степенях наполнения теряет текучесть, при низких же степенях наполнения невозможно достичь необходимой функционализации материала.

Выбор компонентов разрабатываемых сорбентов обусловлен следующими причинами:

1. Порошок ПЭНП, полученный методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВТСИ) [1, 2], имеет малый размер частиц (от 60 до 150 нм), невысокую температуру размягчения и достаточно высокую удельную поверхность (до 2,2 м²/г) [3]. Эти свойства нанодисперсного порошка ПЭНП позволяют проводить формование исходных пресс-порошков при низких температурах, обеспечивают равномерное распределение связующего в матрице и придают получаемым сорбентам гидрофобность и механическую прочность. Также, поли-

этилен – инертный материал, устойчивый в биологических средах.

2. Целлюлоза имеет развитую капиллярно-пористую структурой, благодаря которой она обладает хорошо известными сорбционными свойствами [4] по отношению к полярным жидкостям, газам и парам.

3. Ультрадисперсные углеродные компоненты (порошок АУВ, АУ) за счет их высокой удельной поверхности служат функционализирующей добавкой.

Экспериментальная часть

Высокодисперсные порошки ПЭНП, ЦЗ и смесей ПЭНП/ЦЗ получены методом ВТСИ в условиях одновременного воздействия высокого давления и сдвиговой деформации в аппарате экструзионного типа с диаметром шнека 32 мм конструкции ИХФ РАН [1, 2].

Размеры частиц порошка ПЭНП, определенные электронной микроскопией на приборе ЭМВ-100Л при электроннооптическом увеличении 350000 с последующим оптическим увеличением снимка, находятся в пределах от 60 до 150 нм.

Порошок АУВ получен размолотом волокна на мельнице «Herzog HSM-SG» в течение 10 с. Размер частиц порошка АУВ, определенный на анализаторе размеров частиц «Shimadzu Salid – 7101», составляет 5–50 мкм.

Исходные смесевые пресс-порошки получены механическим смешением отдельных готовых порошков ПЭНП, АУВ, ЦЗ и активированного угля. Оптимальный массовый состав матрицы ПЭНП/ЦЗ в композиции – 20/30 мас. % с 50 мас. % содержанием углеродных материалов [3].

Формование композитов проведено термобарическим прессованием при давлении 127 кПа.

Измерение прочности таблеток проведено на автоматическом прочномере катализаторов ПК-1,

* автор, ответственный за переписку

производство СКБ НХА, Уфа 1989. Прочность образцов сорбентов находится в диапазоне 620–750 Н.

Адсорбционная емкость (A) образцов в статических условиях по сконденсированным парам воды, бензола, н-гептана и ацетона определена методом полного насыщения сорбента парами адсорбата в стандартных условиях при 20 °С [5] и рассчитана по формуле: $A=m/(M \cdot d)$, где m – масса поглощенного бензола (ацетона, н-гептана), г; M – масса навески осушенного образца, г; d – плотность адсорбата, г/см³.

Во всех весовых методах при доверительной вероятности 0.95 и количестве повторных опытов 3 погрешность эксперимента не превышает 5 %.

Обсуждение результатов

Для ряда образцов сорбентов определены их величины статической емкости по парам бензола, которые указывают на то, что сформованная смесь ПЭНП/АУВ/АУ состава 20/60/20 мас. % и ПЭНП/АУВ состава 20/80 мас. % обладают сорбционной емкостью по парам бензола, равной 0.46 см³/г и 0.54 см³/г соответственно, что существенно превышает емкость активированного угля (*рис. 1*). Высокие значения сорбционной емкости по парам бензола обусловлены, по-видимому, слабоспецифическим взаимодействием π -электронной системы ароматического кольца с карбоциклическим углеродным скелетом АУВ [6].

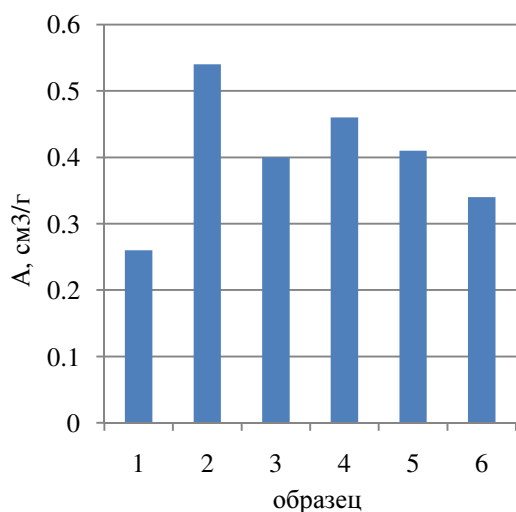


Рис. 1. Статическая емкость сорбентов A (см³/г) по парам бензола (20 °С): 1-нанодисперсный ПЭНП; 2-сформованная смесь ПЭНП/АУВ состава 20/80 мас. %; 3-сформованная смесь ПЭНП/АУВ /ЦЗ состава 20/60/20 мас. %; 4-сформованная смесь ПЭНП/АУВ /АУ состава 20/60/20 мас. %; 5-порошок АУВ; 6-порошок АУ.

Статическая емкость этих же сорбентов по парам гептана незначительно превышает емкость активированного угля (*рис. 2*), вероятно, это связано с низкой поляризуемостью молекул низкомолекулярных алканов.

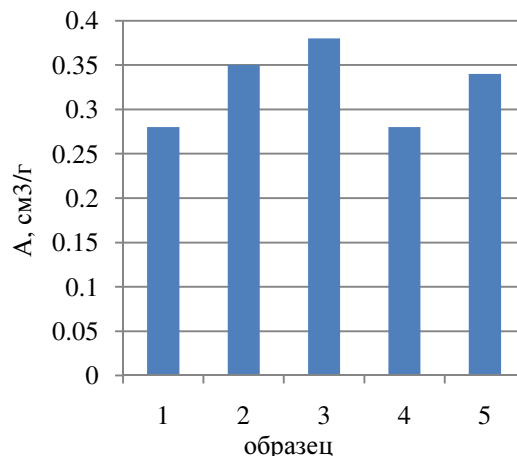


Рис. 2. Статическая емкость сорбентов A (см³/г) по парам н-гептана (20 °С): 1-нанодисперсный ПЭНП; 2-сформованная смесь ПЭНП/АУВ /ЦЗ состава 20/60/20 мас. %; 3-сформованная смесь ПЭНП/АУВ /АУ состава 20/60/20 мас. %; 4-порошок АУВ; 5-порошок АУ.

Статическая емкость полученных композитов по парам ацетона (*рис. 3*) уступает емкости углеродных сорбентов, особенно порошку АУВ. Этот факт можно объяснить вкладом низкой емкости нанодисперсного ПЭНП (0.04 см³/г) в общую емкость композита.

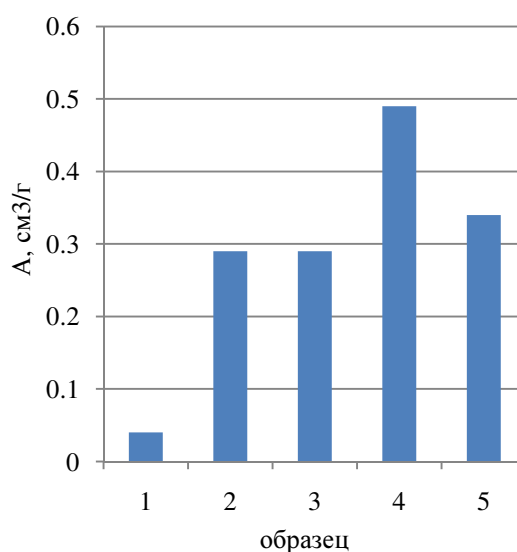


Рис. 3. Статическая емкость сорбентов A (см³/г) по парам ацетона. (20 °С): 1-нанодисперсный ПЭНП; 2-сформованная смесь ПЭНП/АУВ /ЦЗ состава 20/60/20 мас. %; 3-сформованная смесь ПЭНП/АУВ /АУ состава 20/60/20 мас. %; 4-порошок АУВ; 5-порошок АУ.

Вероятно, та же причина является объяснением низкой статической емкости сформованных композитов ПЭНП/АУВ /АУ состава 20/60/20 мас. % и ПЭНП/АУВ состава 20/80 мас. % по парам воды (*рис. 4*).

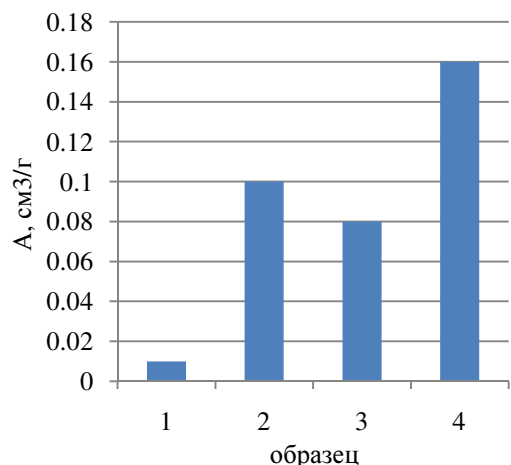


Рис. 4. Статическая емкость сорбентов А (см³/г) по парам воды (20 °С): 1-нанодисперсный ПЭНП; 2-сформованная смесь ПЭНП/АУВ /ЦЗ состава 20/60/20 мас. %; 3-сформованная смесь ПЭНП/АУВ /АУ состава 20/60/20 мас. %; 4-порошок АУВ.

Данные измерения остаточного содержания бензола (таблица 1) показывают, что в случае сорбента ПЭНП/АУВ /АУ состава 20/60/20 масс. % наблюдается минимальное остаточное содержание бензола после его десорбции из пор при $t=70$ °С в течение 120 мин, что позволяет сделать вывод о том, что разработанные сорбенты обладают лучшей способностью к регенерации в данных условиях по сравнению с активированным углем.

Таблица 1

Характеристики сорбентов: суммарный объем пор $V_{\text{общ}}$; статическая емкость (А) по парам бензола при время сорбции 2 суток; остаточная масс. доля поглощенного бензола после сушки при $t=70$ °С в течение 120 мин

Состав сорбента ПЭНП/АУВ /АУ, % масс.	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г	А, см ³ /г	Остаточное содержание бензола в результате десорбции, %
20/60/20	1.54	0.46	2.9
- / - / 100	1.6	0.34	32.0

Имеются сведения об использовании пористых углеродных материалов, например, активированного угля, в качестве энтеросорбентов.

Энтеросорбенты отличаются по структуре с сорбатом, фармакологической форме и другим признакам, но все они должны отвечать определенным требованиям [7]:

1) нетоксичность: препараты в процессе прохождения по ЖКТ не должны разрушаться до компонентов, которые при всасывании способны оказывать прямое или опосредованное действие на органы и системы;

2) нетравматичность: должны быть устранены механические, химические и другие виды неблаго-

приятного взаимодействия со слизистой оболочкой полости рта, пищевода, желудка и кишечника, приводящие к повреждению органов;

3) высокая сорбционная емкость по отношению к удаляемым компонентам химуса;

4) отсутствие десорбции веществ в процессе эвакуации и изменение рН среды, способной привести к неблагоприятным проявлениям;

5) удобная фармацевтическая форма препарата, позволяющая применять его в течение длительного времени, отсутствие отрицательных органолептических свойств сорбента.

Можно предположить, что и сорбенты на основе смесей порошков ПЭНП, ЦЗ и углеродных материалов (АУВ и АУ), имеющие развитую пористую структуру, будут обладать сорбционной активностью по отношению к патологическим агентам белковой природы и отвечать вышеперечисленным требованиям.

Согласно общепринятым методикам [8], показателем, определяющим возможность применения пористых материалов в качестве энтеросорбентов, является способность поглощать маркеры биологической природы, например альбумин.

При оценке белковосвязывающей активности предлагаемых композитов в качестве биологического маркера использован модельный раствор альбумина, полученный осаждением казеина из непастеризованного молока с последующим его отделением путем центрифугирования. Концентрация альбумина до сорбции и после нее определена спектрофотометрически по формуле:

$\text{Содержание белка} = 1.45 \cdot A_{280} - 0.74 \cdot A_{260}$ (мг/мл),

где A_{280} – оптическая плотность раствора при 280 нм;

A_{260} – оптическая плотность раствора при 260 нм.

Данные по изменению концентрации белка представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сорбционная способность композиций к поглощению веществ белковой природы (альбумина) при температуре 20 °С

Состав композиции, мас. %	20/80 ПЭНП/АУ В	20/60/0/20 ПЭНП/АУ/Ц 3	20/80/0/0 ПЭНП/А У
Изменение концентрации альбумина в модельном растворе, %	46	26	15

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, максимальной белковосвязывающей активностью после сорбции в течение 24 часов обладают сорбенты ПЭНП/АУВ состава 20/80 мас. % и ПЭНП/АУ/ЦЗ

состава 20/60/20 мас. %, понижающие концентрацию альбумина в модельном растворе соответственно на 46 и 26 %. Следовательно, полученные композиты проявляют сорбционную активность в отношении маркеров биологической природы.

Таким образом, использование нанодисперсного ПЭНП в качестве связующего позволило получить формованные композиционные материалы с приемлемыми сорбционными свойствами. Варьирование соотношения компонентов композиций на основе трехкомпонентных и четырехкомпонентных смесей порошков ПЭНП, целлюлозы и углеродных материалов (АУВ, АУ) приводит к достижению селективности сорбционных свойств по парам определенных летучих жидкостей. Эти факты позволяют утверждать, что предлагаемые композиты целесообразно применять при разделении и очистке газовых и паровых смесей различной природы.

Данные о белковосвязывающей активности позволяют рекомендовать полученные образцы для использования в качестве энтеросорбентов и для очистки сточных вод от токсикантов белковой природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопан Н. С., Фридман М. Л., Кармилов А. Ю., Ветшева А. С., Фридман Б. М. Уруго-деформационное измельчение смесей термопластичных полимеров. // Доклады АН СССР. 1987. Т. 296. №1. С. 134–138.
2. Ахметханов Р. М., Минскер К. С., Заиков Г. Е. О механизме тонкого диспергирования полимерных продуктов при уруго-деформационном воздействии // Пластические масс. 2006. №8. С. 6–9.
3. Баунова М. В., Бабаев М. С., Вильданова Р. Ф., Прочухан Ю. А., Колесов С. В., Ахметханов Р. М. Порошково-полимерные технологии в создании сорбционно-активных композиционных материалов. // Вестник Башк. ун-та. 2011. Т. 16. №3. С. 684–688.
4. Расповов Л. Н., Руссиян Л. Н., Злобинский Ю. И. Водостойкость композитов, включающих дисперсную древесину и полиэтилен // Высокомолекулярные соединения. 2007. Б. Т. 50. №3. С. 547–552.
5. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
6. Валинурова Э. Р., Кадырова А. Д., Кудашева Ф. Х. Адсорбционные свойства углеродного гидратцеллюлозного волокна // Вестник Башк. ун-та. 2008. Т. 13. №4. С. 907–910.
7. Морозова А. А., Ермоленко И. Н., Данилов И. П. Высокопористые угольные волокнистые сорбенты для гемо- и лимфосорбции // Химико-фармацевтический журнал. 1983. Т. 18. №11. С. 1362–1368.
8. Веприкова Е. В., Кузнецова С. А., Скворцова Г. П. Свойства и применение сорбционных материалов из луба коры березы. // Journal of Siberian federal university. Сер. Хим. 2008. №3. С. 286–292.

Поступила в редакцию 23.07.2012 г.