

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ВЛИЯНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Черная И.В.

ФГБОУ Московский политехнический университет

Abstract

An extrusion process has been developed for the production of biodegradable hybrid compositions (BHC) based on polyolefin – low – density polyethylene and thermoplastic starch (TPS) with different starch – containing fillers – corn starch, pea starch, rice starch, and the integration of a new filler–distilled monoglyceride (DMG) plasticizer – in the composition of TPS. We have studied the rheological properties, and operational properties of biodegradable hybrid compositions (BHC). We have studied mechanical properties by differential scanning calorimetry (DSC) method. As a result, the studies have been performed to determine the direction for further improvement of the technology for producing TPS with plasticizing additive (DMG) for biodegradable film products.

Keywords: *biodegradation, filler, plasticizer, composite, material, thermoplastic starch, polyethylene, structure, hybrid composition.*

Введение

В связи с растущим мировым производством полимерных изделий и повышением внимания к защите окружающей среды актуальными являются проблемы утилизации полимерных отходов путем разработки биоразлагаемых композиционных материалов и пластиков [1–3]. Сегодня в мире производится около 130 млн. т. пластических масс. Объем таких материалов, полученных из возобновляемого природного сырья, составляло всего около 7–8 тыс. т. В 2019 г. количество их возросло до 1,3 млн. т. На европейском рынке полимеров, **по мнению экспертов Института перспективных технологических исследований Европейской Комиссии, это составило около 5% к 2020 г.** [4].

Сегодня перспективным считается изготовление полимерных изделий, которые сохраняют физико-механические характеристики только в течение периода эксплуатации, а затем подвергаются химическому, фи-

зико-химическим, биологическим и деструктивным преобразованиям под воздействием факторов окружающей среды, включаясь в процессы метаболизма природных биосистем [4-8]. Разработка композиционных полимерных материалов (КПМ) – одно из наиболее перспективных направлений данного подхода. Причиной их популярности является устойчивая тенденция замены традиционных пластиков на композиции из термопластичных полимеров с различными наполнителями. Их свойства можно варьировать в широких пределах в зависимости от используемой матрицы, типа наполнителя, дисперсности, концентрации, сочетания нескольких наполнителей. Рост потребления биопластиков в мире является главной тенденцией развития сырьевой базы для производства биоразлагаемой упаковки пищевого назначения, одноразовой посуды, различного рода контейнеров, в области медицины.

Биоразлагаемые полимеры представляют собой высокомолекулярные соединения, обычно природного происхождения, содержащие компоненты биологических организмов (целлюлоза, белок, крахмал, нуклеиновые кислоты, смолы и т.д.), многие из которых способны в соответствующих условиях разрушаться под действием факторов окружающей среды. В биологически активной среде эти полимеры претерпевают значительные изменения - в молекулярной массе, механических характеристиках, а также являются источником питательных веществ для микроорганизмов. В таких средах часто протекают процессы гидролиза и фотохимического разрушения биополимеров, которые распадаются на компоненты, участвующие в естественном цикле круговорота веществ: вода, углекислый газ, биомасса и т. д. Основным преимуществом биополимеров является их способность к биодеградации в течение довольно короткого времени, в отличие от аналогов, полученных из нефтехимического сырья [4-8]. **Полностью биоразлагаемыми считаются пластики и КПМ**, если они разлагаются в почве под действием микроорганизмов до воды, CO₂ или метана в течение 3–6 месяцев с остатком около 10–50% при компостировании, и 1–2 года – в естественных условиях [4].

Во ВНИИ крахмалопродуктов проводят исследования по использованию модифицированных крахмалов для получения биоразлагаемой полимерной продукции. Гибридные композиции (ГК) на основе ТПК получали в научно-исследовательской лаборатории испытаний полимерных пленок Московского политехнического университета.

Целью настоящей работы являлось совершенствование технологического процесса изготовления биологически разрушаемых гибридных композиций (БГК) термопластичного крахмала (ТПК) с новой добав-

кой-пластификатором моноглицеридом дистиллированным (МГД) с полиэтиленом в виде пленок, предназначенных для изготовления био-разлагаемых упаковочных материалов пищевого назначения.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали: ПЭНП (высокого давления) марки 11503-070 производства ПАО «Казаньоргсинтез», а также композиционные материалы на его основе, наполненные крахмалосодержащими продуктами. В качестве наполнителей для ПЭНП использовали: крахмал кукурузный высшего или первого сорта (ГОСТ 32159-2013); глицерин дистиллированный марки ПК-94 (ГОСТ 6824-96); МГД – по ТУ 10-1197-95; крахмал гороховый (сертификат соответствия, фирма ROQUETTE, Франция); крахмал рисовый (ООО «Компания торгово-производственная и импорт-экспорт Винь Тхуан, Вьетнам»).

Методы исследования

Для выбора режимов изготовления композиций на лабораторной экструзионной установке предварительно были определены реологические характеристики расплавов (ГОСТ 11645-73 ИИРТ-5, Россия) исходных материалов, установлены форма и размеры частиц наполнителей в композитах на их основе. Оптические исследования проводили с помощью микроскопа Axio Imager Z2m, Carl Zeiss (Германия) при увеличении $\times 50$ и $\times 200$ в проходящем и отраженном свете. Механические свойства при растяжении образцов определяли с помощью испытательной машины РМ-50 (Россия) с программным обеспечением «Stretch Test». Были определены значения разрушающего напряжения и относительное удлинение при разрыве. Испытания проводили при температуре 23 ± 2 °С, относительной влажности $50 \pm 5\%$. Каждое значение было получено усреднением по 5 измерениям. Испытания проводили при скорости деформации образцов 100 мм/мин в соответствии с ГОСТом 14236-81. Образцы пленок для испытаний были получены с помощью вырубного устройства, форма образцов соответствовала типу 1В (EN ISO 527-3:1995). Степень кристалличности и температуру плавления образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра Netzsch Phoenix DSC 204 F1 при скорости нагрева/охлаждения – 5 град/мин и навеске образцов 15–16 мг.

Результаты и их обсуждение

Из результатов проведенных ранее исследований известно, что для улучшения совместимости с неполярными полимерами типа поли-

этилена и полипропилена перспективными являются эфиры крахмала и высших жирных кислот [9]. Эфирные группы с длинными алкильными радикалами увеличивают совместимость крахмала с неполярным синтетическим компонентом и действуют как внутренние пластификаторы. Для совершенствования процесса изготовления биологически разрушаемых гибридных композиций БГК и полимерных пленок на их основе, проведены исследования по изучению возможности замены сорбитола на моноглицерид дистиллированный (МГД). Степень замены сорбитола на МГД составляла 100%, при этом выполняли соотношение крахмала, глицерина и МГД в общей массе термопластичного наполнителя 60%, 30% и 10% соответственно [10].

Перед компаундированием наполнители высушивали в вакуумном термощафе в течение суток при температуре 60°C. ТПК получали с помощью **экструдера марки РЗ-КЭД-88, при температуре на выходе из него 120°C**. На основе гранул ТПК разных видов крахмалов, путем смешивания с ПЭНП при соотношениях ТПК:ПЭНП в интервале от 40:60 до 60:40, получали биологически разрушаемые гибридные композиции (БГК). Исходные ТПК и БГК были приготовлены в виде стренг на двухшнековом экструдере, после чего стренги дробили на гранулы размером около 2 мм. Эти гранулы загружали в лабораторный экструдер с плоскощелевой головкой и на выходе, при помощи протяжного устройства с охлаждаемыми приемными валами, получали БГК композиции в виде пленочного материала.

Оценку реологических свойств БГК композиций проводили на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 при максимальной массовой доле ТПК:ПЭНП 60:40. Показатели текучести расплавов чистого ПЭНП и БГК композиций на его основе определяли при 190°C и нагрузке 2,16 кг. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. ПТР композиций БГК и исходного ПЭНП

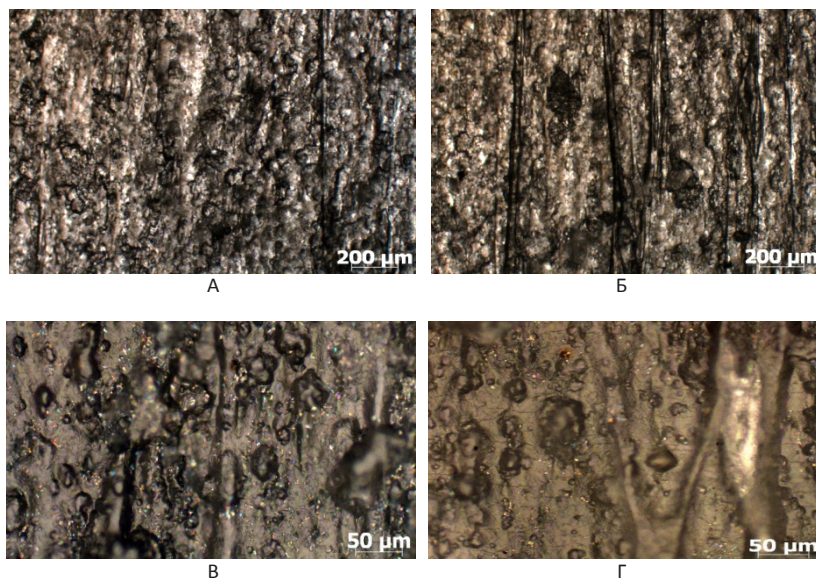
№ п/п	Композиции	ПТР, г/10мин
1.	Исходный ПЭНП	7
2.	БГК (ТПК гороховый крахмал)	5,6
3.	БГК (ТПК кукурузный крахмал)	5,4
4.	БГК (ТПК рисовый крахмал)	5,1

Как следует из приведенных значений ПТР, вязкость расплавов БГК композиций снижалась по сравнению с исходным ПЭНП от 7 до

5,1 г/10 мин. Можно предположить, что введение добавки пластификатора МГД в ТПК влияет на вязкость расплава, приводя к ее снижению. Что, в свою очередь, будет сказываться на производительности экструзионного оборудования при производстве таких материалов.

Степень дисперсности и размеры частиц наполнителя, равномерность их распределения в полимерной матрице оказывают значительное влияние на свойства композиционных материалов, в том числе и на их способность к биоразложению.

На рис.1 приведены микрофотографии образцов композитов БГК, изготовленных на основе рисового ТПК, где массовая доля ТПК:ПЭНП варьировали в соотношении 40:60 и 60:40. Микрофотографии были получены в отраженном свете.



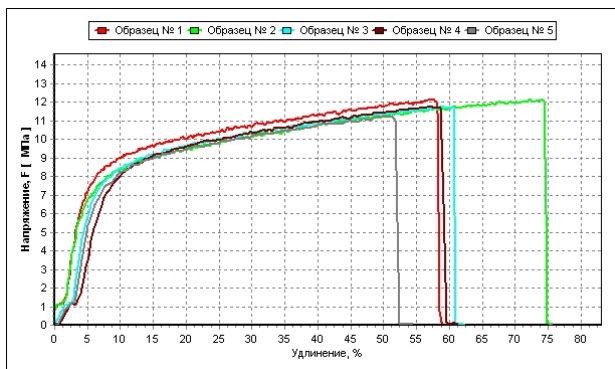
*Рис. 1. Микрофотографии пленочных образцов
А, В – ТПК:ПЭНП 40:60, Б, Г – ТПК:ПЭНП 60:40; А, Б – увеличение $\times 50$,
В, Г – увеличение $\times 200$*

На микрофотографиях пленочных образцов ТПК:ПЭНП 40:60 наблюдается достаточно равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице, что говорит о хорошей гомогенизации компонентов в процессе их изготовления. Однако можно увидеть и небольшие агломераты, представляющие собой зерна крахмала. Для пленочных образцов ТПК:ПЭНП 60:40 неравномерность структуры выражена зна-

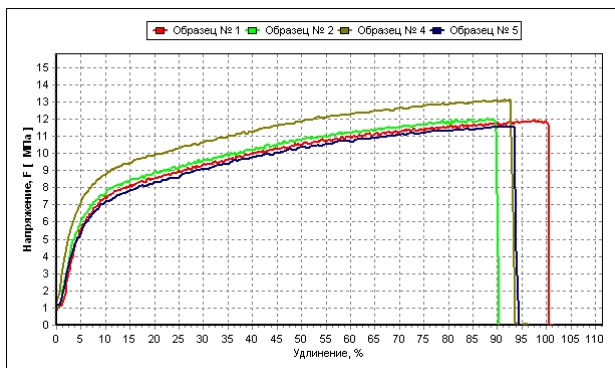
чительно сильнее, видимо, вследствие худшей гомогенизации такой композиции, на микрофотографиях наблюдаются скопления агломератов, продольные тяжи ПЭНП, которые могут ухудшать прочностные свойства композиционного материала.

С целью получения представления об эксплуатационных свойствах материалов определяли физико-механические характеристики при растяжении: разрушающее напряжение при растяжении (δ) и относительное удлинение при разрыве (ϵ). Результаты исследований физико-механических характеристик представлены в табл. 2.

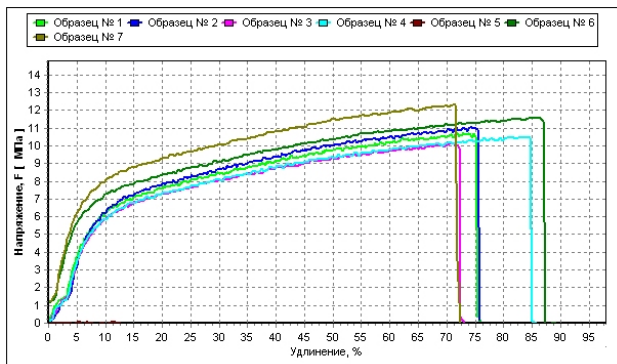
В качестве примера на рисунке 2 приведены физико-механические характеристики ГК с ТПК, приготовленные с использованием рисового крахмала. Аналогичные данные были получены и для других исследуемых видов крахмала.



(А)



(Б)



(B)

Рис.2. Физико-механические характеристики ГК с ТПК из рисового крахмала
 А – ТПК:ПЭНП 40:60, Б – ТПК:ПЭНП 50:50, В – ТПК:ПЭНП 60:40

Таблица 2. Физико-механические характеристики БГК композиций

№ п/п	Соотношение ТПК:ПЭНП	Разрушающее напряжение δ , МПа	Относительное удлинение ϵ , %	Толщина пленки, h , мкм
1	БГК с ТПК из кукурузного крахмала			
	40:60	9,10	72,75	160
	50:50	9,04	68,91	160
	60:40	10,17	62,44	138
2	БГК с ТПК из горохового крахмала			
	40:60	8,37	66,6	168
	50:50	8,24	59,63	166
	60:40	6,41	27,88	161
3	БГК с ТПК из рисового крахмала			
	40:60	11,83	79,00	125
	50:50	12,01	93,65	120
	60:40	9,50	78,98	110

Известно, что крахмал, в зависимости от его происхождения и химической природы, имеет разные структурные и физико-химические характеристики, что может отразиться и на физико-механических, орга-

нолептических свойствах, а также и повлиять на способность к биоразложению разрабатываемых пленок. При изучении влияния различных видов крахмала на физико-механические свойства пленок, изготовленных при различном соотношении ТПК:ПЭНП, определено, что для БГК, изготовленной из кукурузного крахмала, значения разрушающего напряжения при разрыве увеличивались при увеличении массовой доли ТПК. Для БГК, которую изготавливали из рисового крахмала, с увеличением доли ТПК первоначально прослеживалось увеличение разрушающего напряжения при разрыве, но затем с увеличением массовой доли ТПК, начиная с соотношения ТПК:ПЭНП 50:50 наблюдали уменьшение прочностных свойств. Что касается БГК, изготовленной из горохового крахмала, то с увеличением массовой доли ТПК, у данной композиции наблюдалось снижение разрушающего напряжения при разрыве.

Известно, что у различных видов крахмалов дисперсность зерен разная. Также стоит отметить, что в процессе нагревания зерен крахмала начальная температура его клейстеризации и температура максимальной вязкости увеличиваются, а энтальпия плавления зерен и максимальная клейстера уменьшаются, поэтому, чем выше температура клейстеризации, как, например, в случае рисового крахмала, тем вязкость его меньше, поэтому у такого образца больше времени в процессе экструзии для взаимодействия с глицерином, МГД и ПЭНП. В этом случае полисахарид оказывается гомогенизирован в большей степени, и в результате это отражается на равномерности распределения компонентов в процессе экструзии.

Для БГК, приготовленных из кукурузного и горохового крахмала, наблюдали снижение относительного удлинения при увеличении массовой доли ТПК. В то же время для БГК, приготовленной из рисового крахмала, наблюдали незначительное увеличение относительного удлинения при соотношении ТПК:ПЭНП 50:50, после чего происходит снижение этого показателя. Это может быть связано с тем, что композиции с твердыми наполнителями разрушаются хрупко, поскольку у них отсутствует пластическое течение, и, в результате, наблюдается снижение относительного удлинения.

С увеличением содержания кукурузного крахмала в ТПК с 40 до 60%, толщина получаемой пленки при тех же режимах переработки уменьшилась на 20% (от 160 до 138 мкм), с рисовым крахмалом – на 13% (от 125 до 110 мкм). Следует отметить, что при одинаковых значениях физико-химических показателей более тонкие пленки быстрее разлагаются в окружающей среде, и являются наиболее перспективными с точки зрения экологической безопасности.

Методом ДСК были исследованы процессы плавления ПЭНП, а также биологически разрушаемых гибридных композиций (БГК) на его основе. Были определены температуры плавления и степень кристалличности. Регистрационные термограммы ДСК представлены на рисунке 3.

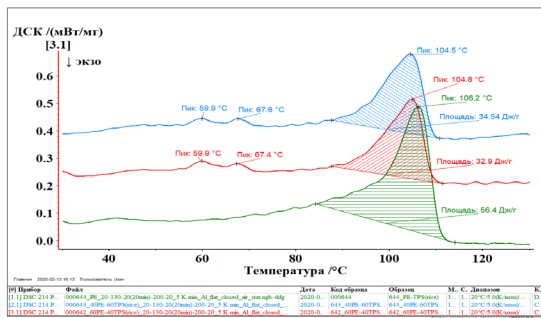
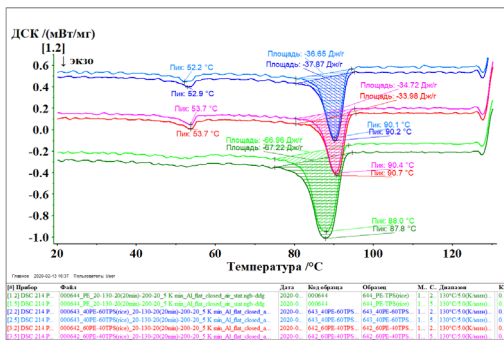


Рис.3. Термограммы плавления и кристаллизации ПЭНП и БГК композиций.

Зеленые кривые на термограммах – пики плавления и кристаллизации ПЭНП; красные - композиции на основе ПЭ и кукурузного крахмала; синие – композиции на основе ПЭ и рисового крахмала.

Как следует из термограмм плавления и кристаллизации композиций, пики плавления и кристаллизации ПЭ компонента практически соответствуют характерным для ПЭ температурам – 88 и 106 °С. Изменения их температур в композициях не превышает 2–3 °С. Теплоты плавления и кристаллизации пропорциональны относительному содер-

жанию ПЭ в БГК, что является косвенным свидетельством гетерофазной структуры БГК.

Заключение

Выполнены исследования, направленные на расширение ассортимента пластификаторов для биоразлагаемых композиционных материалов на основе ПЭНП с использованием термопластичного крахмала (ТПК) и добавок – моноглицеридов дистиллированных (МГД).

Выявлены перспективные концентрационные соотношения ТПК, где содержание крахмала, глицерина и МГД в общей массе термопластичного наполнителя составляло: 60:30:10% соответственно. На основе ПЭНП и ТПК были изготовлены БГК композиции. Соотношения компонентов в БГК варьировали в пределах ТПК:ПЭНП 40:60, 50:50, 60:40 массовых % соответственно.

Получены экспериментальные данные по ПТР композиций. По мере увеличения массовой доли ТПК в составе БГК наблюдали снижение вязкости расплавов на величину до 30%, что может положительно сказаться на эффективности технологического процесса производства БГК.

Установлены зависимости изменения физико-механических свойств от состава композиций. Для БГК, изготовленной из ПЭНП и ТПК на основе кукурузного наполнителя, прочностные свойства повышаются на 10%, в то время как деформационные свойства снижаются на 20%.

Для БГК, изготовленной из ПЭНП и ТПК на основе горохового наполнителя, при увеличении массовой доли ТПК в составе композиции прочностные и деформационные свойства снижаются на 30% и 40% соответственно.

Для БГК, изготовленной из ПЭНП и ТПК на основе рисового наполнителя, монотонных зависимостей прочностных и деформационных характеристик не наблюдали.

ТПК с кукурузным и рисовым крахмалом следует признать наиболее эффективными модификаторами, так как пленки на их основе, при заданных значениях физико-химических показателей, могут быть изготовлены более тонкими, и, следовательно, будут быстрее разлагаться при попадании в окружающую среду.

Список используемых источников

1. Вильданов Ф.Ш., Латыпова Ф.Н., П.А. Красуцкий, Р.Р. Чанышев Биоразлагаемые полимеры – состояние и перспективы использования // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19. № 1. С. 135–139.

2. Васильева Н.Г. Биоразлагаемые полимеры // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 22. С. 156–157.
3. Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Дробышевская Н.Е., Урецкая О.В. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала (обзор) // Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого. 2015. № 2. С. 31–41.
4. Razavi S.M.A., Cui S.W., and Ding H. Structural and physicochemical characteristics of a novel water-soluble gum from *Lallemantiaroyleana* seed. *International journal of biological macromolecules*. 2016. vol. 83, pp. 142–151. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.11.076.
5. Kwon S.S., Kong B.J., and Park S.N. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions. *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics*, 2015. vol. 92. pp. 146–154. doi: 10.1016/j.ejpb.2015.02.025.
6. Salarbashi D., Tajik S., Shojaee-Aliabadi S., et al. Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporated *Zataria multiflora* Boiss and *Mentha pulegium* essential oils. *Food Chemistry*, 2014, no. 146, pp. 614–622.
7. Tajik S., Maghsoudlou Y., Khodaiyan F., et al. Soluble soybean polysaccharide: A new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging. *Carbohydrate polymers*. 2013. vol. 97. no. 2, pp. 817–824.
8. Asyakina L. K., Dolganyuka V. F., Belova D. D. et al. The study of rheological behavior and safety metrics of natural biopolymers // *Foods and Raw Materials*, 2015. vol. 4. no. 1. pp. 70–78. doi: 10.21179/2308-4057-2016-1-70-78.
9. Клинков А.С. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, М.В. Соколов – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. - 80 с.
10. Совершенствование технологии применения термопластичного крахмала для биоразлагаемой полимерной пленки // Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Ананьев В.В., Васильев И.Ю. // *Пищевая промышленность*. 2017. № 8. 34–38.