

УДК 547.458.61

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И КРАХМАЛА

**А. В. ПАВЛЕНКО, О. В. ДАВЫДОВА, Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ,
Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, А. А. БОЙКО**

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

В. М. ШАПОВАЛОВ

*Институт механики металлополимерных систем
имени В. А. Белого, НАН Беларуси, г. Гомель*

Ключевые слова: получение, свойства, биоразлагаемые композиционные материалы, поливиниловый спирт, крахмал.

Введение

Особый интерес в мире в последние годы проявляется к биоразлагаемым и биоконпостируемым полимерам, которые после их использования распадаются на безопасные для окружающей среды компоненты [1]. Опережающий рост потребления биопластиков в мире является главной тенденцией развития сырьевой базы для производства биоразлагаемой упаковки, посуды, различного рода контейнеров. В отличие от большинства пластмасс, биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды с помощью микроорганизмов, таких как бактерии или грибы. Полимер, как правило, считается полностью биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в шесть месяцев. Одними из первых биополимеров были получены материалы на основе крахмала из различных видов растительного сырья – картофеля, кукурузы, пшеницы, риса [2]. Создание биоразлагаемых материалов на основе крахмала основано на двух основных вариантах: формование смесей гранулированного крахмала с синтетическими пластиками – полиолефинами (полиэтиленом, полипропиленом) [3], [4] и получение смесей термопластифицированного крахмала с биоразлагаемыми природными и синтетическими полимерами [5], [6]. К природным полимерам относятся, например, целлюлоза, лигнин, древесная мука, опилки, к синтетическим биоразлагаемым – полимолочная кислота, полиэфир и поливиниловый спирт (ПВС). Поливиниловый спирт является синтетическим полимером, он не токсичен, гибок, растворим в воде и относится к биоразлагаемым материалам [7]. Он также обладает отличными механическими и барьерными свойствами, причем хорошо совмещается с крахмалом [8]. Физические свойства ПВС, такие как электросопротивление, растворимость в воде, термические характеристики и проницаемость для газов, варьируют в зависимости от степени кристалличности, которая зависит, в свою очередь, от степени гидролиза и молекулярного веса полимера. На процент кристалличности ПВС влияет наличие пластификатора, масса молекул воды в структуре и т. п. ПВС достаточно дорогой полимер, поэтому широко изучаются его смеси с более дешевыми наполнителями, которые к тому же могут повысить потенциальную биоразлагаемость (крахмал, целлюлоза).

Так, например, были исследованы пленочные материалы состава крахмал/ПВС (3/1) с глицерином в качестве пластификатора (0–20 %) для биомедицинских применений [9], крахмал/ПВС для инкапсулирования и медленного высвобождения химических в агрохимии [10], композиты на основе ПВС, картофельного крахмала и растительных отходов для формования вспененных продуктов [11], [12].

Настоящая работа посвящена проблемам получения и изучению некоторых свойств биоразлагаемых композиционных материалов на основе смесей поливинилового спирта и крахмалов – нативного кукурузного крахмала (КК) и картофельного модифицированного крахмала (карбоксиметилкрахмала – КМК). В ряде экспериментов использовали добавление к матрице ПВС–КМК небольших количеств древесной муки и микроволластонита в качестве наполнителей.

Материалы и методы исследований

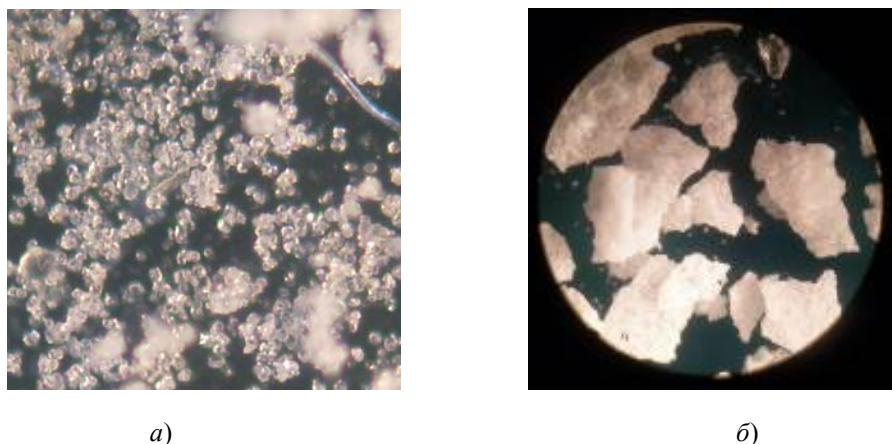
Для получения экспериментальных образцов биоразлагаемых материалов на основе поливинилового спирта и крахмалов были использованы следующие исходные материалы: поливиниловый спирт ПВС 16/1, ГОСТ 10779–78; крахмал кукурузный пищевой (нативный), ГОСТ Р51965–2002, сорт высший; карбоксиметилкрахмал КМК-ОК, ТУ 2231-003-68730626–2011, массовая доля воды – не более 12,5 %; ϵ -капролактан, химическая формула $C_6H_{11}NO$; глицерин дистиллированный, $C_3H_8O_3$, $HOCH_2-CH(OH)-CH_2OH$, ГОСТ 6824–96, квалификации ХЧ; пропиленгликоль, пропан-1,2-диол, хим. формула $CH_2(OH)-CH(OH)-CH_3$; древесная мука М-180, ГОСТ 16361–87. Размер частиц – менее 0,17 мм; микроволластонит фракционированный марки МИВОЛЛ – силикат кальция $CaSiO_3$.

Для изучения структурных свойств и морфологии композиционных материалов использованы методы оптической микроскопии (микроскоп МИКМЕД ВР-2 с фотоприставкой), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия). Дисковые образцы композитов получали методом горячего прессования на специальном приспособлении с диапазоном нагрева от 150 до 170 °С и давлением 5–10 кг/см². Ленточные образцы вытягивали на одношнековом экструдере НААКЕ RHEOCORD 90 (Германия), диаметр шнека 20 мм, длина шнека 500 мм, скорость вращения 50 об./мин. Испытания на прочность до разрыва и относительное удлинение образцов проводили на разрывной машине РМИ 5 при комнатной температуре.

Экспериментальная часть

Крахмал – полисахарид, накапливаемый в процессе жизнедеятельности растений в их клубнях, семенах, стеблях и листьях.

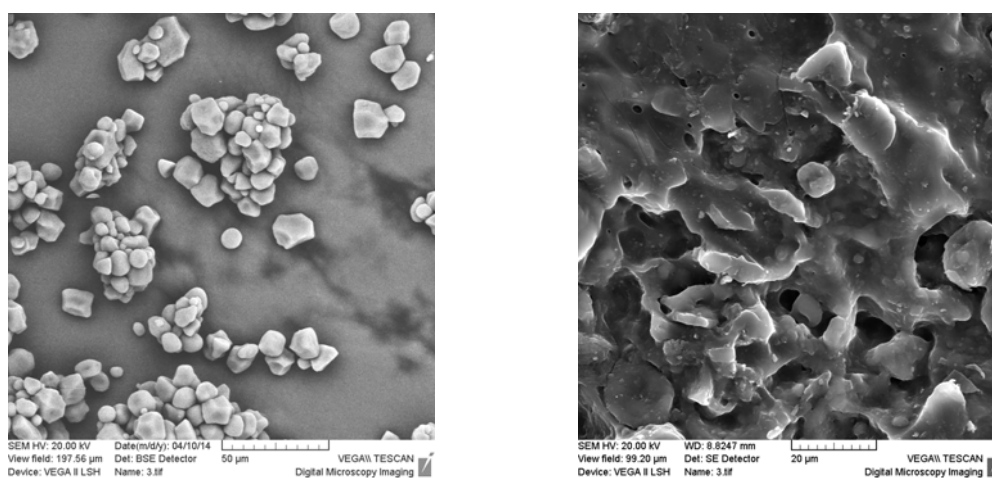
В растениях крахмал присутствует в виде гранул, диаметр которых колеблется от 5 до 100 мкм в зависимости от вида растения [13], [14]. Такой крахмал называется природным или нативным крахмалом. Кукурузный крахмал (КК) представляет собой порошок белого цвета с размерами зерен 10–15 мкм (рис. 1, а), модифицированный крахмал поставляется в виде пористых агломерированных гранул с размерами до 1 мм (рис. 1, б). Крахмал имеет аморфно-кристаллическую структуру и не является истинным термопластом, но в присутствии пластификаторов (вода, глицерин, гликоли, сорбитол и т. д.), при высокой температуре (90–180 °С) и сдвиге он плавится и разжижается, формируя так называемый термопластифицированный крахмал (ТПК) [15], что позволяет его использовать на литьевом, экструзионном и раздувном оборудовании, применяемом для синтетических пластмасс (рис. 2). К сожалению, ТПК имеет несколько недостатков, например, сильный гидрофильный характер (чувствительность к воде) и довольно плохие механические свойства по сравнению с обычными полимерами [16].



а)

б)

Рис. 1. Исходные порошки крахмалов для получения композиционного материала:
а – нативный кукурузный крахмал; б – карбоксиметилкрахмал (увеличение 200^x)



а)

б)

Рис. 2. СЭМ-изображения: а – гранул кукурузного крахмала;
б – пленки термопластифицированного крахмала

Карбоксиметилкрахмал (КМК) получают обработкой картофельного крахмала монохлоруксусной кислотой в спиртовой среде с последующей нейтрализацией смеси и отмочкой продукта 8%-м спиртом. Степень замещения гидроксильных групп в молекуле крахмала карбоксиметильными – 0,1. Так как структурные изменения незначительные, то данный крахмал по свойствам близок натуральному крахмалу. Однако вследствие частичного разрушения водородных связей происходит некоторое ослабление структуры крахмального зерна. Поэтому карбоксиметилкрахмал растворяется уже в холодной воде, его растворы более устойчивы к механическим и термическим воздействиям, несклонны к ретроградации и синерезису, что выгодно отличает его от натуральных крахмалов [17].

Для приготовления исходной смеси ПВС с крахмалами в настоящей работе использовали «холодное» смешивание компонентов в высокоскоростном блендере. Для модифицирования ПВС применяли раствор ϵ -капролактама (ϵ -КЛ), для пластифицирования ПВС и крахмалов – пропиленгликоль (ПГ) и глицерин (ГЛ). Нативный кукурузный крахмал (10 мас. %) и другие наполнители (микроволластонит (МВ) и древесная мука (ДМ) – по 10 мас. %) вводили на последней стадии смешивания.

Модифицированный картофельный крахмал КМК также служит разделяющим агентом для гранул ПВС: при набухании в холодной воде гранулы МКМ увеличива-

ются в размере и после нагрева смеси не дают возможности слипаться набухшим гранулам ПВС, образуя рыхлую композицию (рис. 3). Исходные составы композиционных материалов на основе ПВС, крахмалов, пластификаторов и наполнителей приведены в табл. 1.



Рис. 3. Модифицированный поливиниловый спирт в смеси с карбоксиметилкрахмалом и раствором ϵ -капролактама после набухания (увеличение 200^x)

Таблица 1

Составы композиционных материалов

Обозначение образца	Компоненты, мас. %							Результат
	ПВС	МКМ	ϵ -КЛ	ПГ	ГЛ	Н ₂ O сверх 100 %	Наполнитель, мас. %	
Д1	60	12	12	16	нет	16	нет	Прозрачный диск
Д2	55	10	10	10	5	14	КК-10	Матовый диск
Д3	55	10	10	15	нет	14	МВ-10	Полупрозрачный диск
Л1	60	12	12	16	нет	16	нет	Прозрачная лента
Л2	55	10	10	15	нет	14	КК-10	Матовая лента
Л3	55	10	10	15	нет	14	ДМ-10	Полупрозрачная лента, коричн. цвет

Процесс получения биоразлагаемого композиционного материала осуществляют следующим образом. Порошок поливинилового спирта ПВС 16/1 загружают в смеситель из нержавеющей стали, далее загружают модифицированный крахмал МКМ-ОК и ϵ -капролактан, смешивают компоненты в течение 10–15 мин в холодном со-

стоянии (комнатная температура) с помощью якорной мешалки, затем добавляют при перемешивании раствор пропиленгликоля или глицерина в воде. Происходит набухание гранул карбоксиметилкрахмала (10 мин), и далее включают нагрев рубашки смесителя на 90 °С, что вызывает набухание гранул ПВС. Вращение смеси продолжают в течение 20 мин. Далее, при той же температуре производят удаление избыточной влаги из смеси (30 мин). Для модифицирования свойств композитов в состав матрицы вводили нативный кукурузный крахмал, древесную муку и микроволластонит (по 10 мас. %). Далее, шихту извлекают из смесителя, остужают до комнатной температуры и отбирают по 1 г каждого состава для получения образцов дисковой формы. Затем на ручном прессе формируют таблетки при давлении 150 кг/см². После этого таблетки помещают в приспособление для горячего прессования между двумя фторопластовыми пластинками и нагревают до температуры 160 °С. Таблетки плавятся, и после извлечения и остывания извлекаются диски диаметром 3–5 мм и толщиной 0,5–1 мм в зависимости от состава (рис. 4). Для получения ленты шихту после сушки охлаждают до комнатной температуры и передают для переработки на одношнековый лабораторный экструдер (HAAKE RHEOCORD 90) и методом плоскощелевой экструзии при температуре 170–180 °С вытягивают ленту. Схема формирования дисков и ленты из композиционного материала с наполнителями показана на рис. 5.



Рис. 4. Дисковые образцы биоразлагаемых композиционных материалов, полученные горячим прессованием с наполнителями: слева – с нативным крахмалом; справа – с древесной мукой

Ленты, формируемые на экструдере, окрашены от светло-желтого до коричневого цвета в зависимости от отсутствия или наличия наполнителей – микроволластонита или древесной муки (рис. 6 и 7). Результаты испытаний дисков и лент биоразлагаемого пластика, полученных с использованием модифицированного поливинилового спирта (ПВС), крахмалов и наполнителей на прочность при растяжении до разрыва и относительное удлинение, приведены в табл. 2.

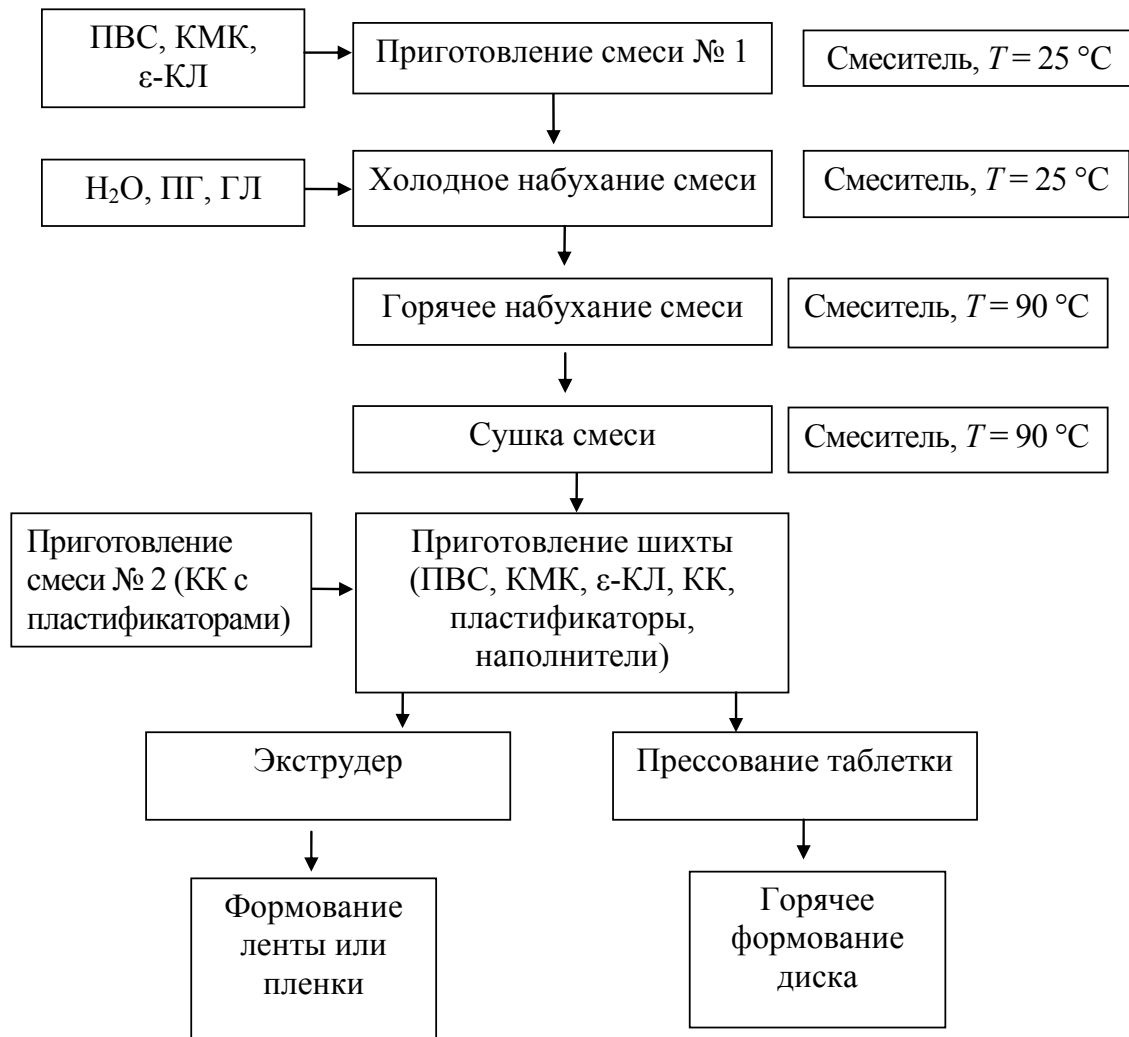
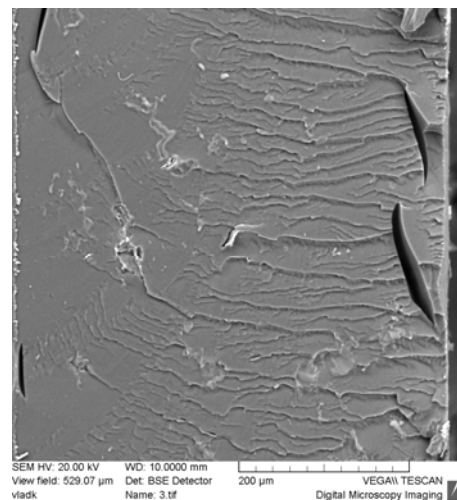


Рис. 5. Схема процесса получения биоразлагаемого композиционного материала с наполнителями



а)



б)

Рис. 6. Лента композита на основе ПВС–КМК без наполнителя: а – общий вид; б – СЭМ-изображение структуры

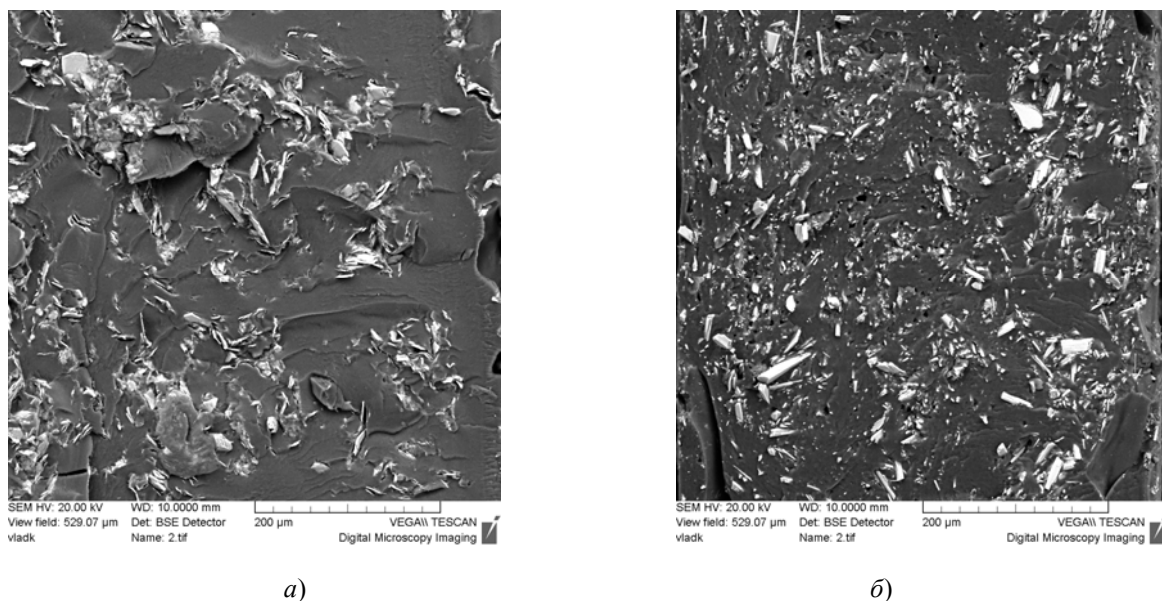


Рис. 7. СЭМ-изображение структуры композитов с добавлением:
а – древесной муки; *б* – микроволокна

Таблица 2

Результаты испытаний дисков и лент биоразлагаемого пластика

Номер образца	Состав образцов	Прочность при растяжении, МПа (усред. из трех измер.)	Относительное удлинение, %	Примечания
1	Диск: ПВХ–КМК, без наполнителей	11,3	25,0	Образец прозрачный
2	Диск: ПВХ–КМК, с 10 мас. % КК	5,6	5,0	Образец матовый
3	Лента: ПВХ–КМК без наполнителей	6,9	50,0	Измерение вдоль вытяжки
		0,89	0,2	Измерение поперек вытяжки
4	Лента: ПВХ–КМК с 10 мас. % ДМ	7,6	10,0	Измерение вдоль вытяжки
		6,1	10,5	Измерение поперек вытяжки
5	Лента: ПВХ–КМК с 10 мас. % МВ	19,6	9,0	Измерение вдоль вытяжки
		16,1	8,5	Измерение поперек вытяжки

Из рассмотрения табл. 2 следует, что композиционные материалы на основе ПВХ и модифицированного крахмала (КМК) без наполнителей имеют более высокие физико-механические характеристики, чем композиты с природными наполнителями (прочность на растяжение до разрыва – 11,3 МПа, относительное удлинение – до 50 %). Введение нативного кукурузного крахмала или древесной муки уменьшает прочность и относительное удлинение, однако может привести к повышению биоразлагаемости. Добавление микроволластонита увеличивает прочность ленты в продольном и поперечном направлении, но уменьшает величину относительного удлинения, скорее всего, за счет хрупкости частиц силиката кальция и наличия некоторого количества замкнутых пор в матрице биополимера.

Заключение

1. Проведены экспериментальные работы по получению дисков и лент из биоразлагаемого пластика без введения полиолефинов (полиэтилена и полипропилена) на основе ПВХ и карбоксиметилкрахмала в качестве разделителя набухающих порошков при приготовлении шихты на горячем лабораторном смесителе с последующим горячим прессованием таблеток и вытяжкой лент на лабораторном одношнековом экструдере.

2. Для модифицирования ПВХ применяли раствор ϵ -капролактама, для пластифицирования ПВХ и крахмалов – пропиленгликоль и глицерин. Нативный кукурузный крахмал (10 мас. %) и другие наполнители (микроволластонит и древесная мука – по 10 мас. %) вводили на последней стадии смешивания.

3. Ленты, формируемые на экструдере, самопроизвольно окрашиваются за счет выделения красителя из наполнителя – нативного крахмала или древесной муки – в цвета от светло-желтого до коричневого в зависимости от вида и концентрации наполнителя.

4. Установлено, что композиционные материалы на основе ПВХ и модифицированного крахмала (КМК) без наполнителей демонстрируют более высокие физико-механические характеристики, чем композиты с природными наполнителями (прочность на растяжение до разрыва – 11,3 МПа, относительное удлинение – до 50 %), а введение в состав композита нативного крахмала или древесной муки уменьшает прочность и относительное удлинение.

Литература

1. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2015. – № 2. – С. 31–41.
2. Averous, L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging / L. Averous, C. Fringant, L. Moro // Starch. – 2001. – Vol. 53. – P. 368–371.
3. Kalambur, S. An overview of starch-based plastic blends from reactive extrusion / S. Kalambur, S. H. J. Rizvi // Plastic Film Sheeting. – 2006. – Vol. 22. – 39–58.
4. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе смесей крахмала и синтетических полимеров / Е. Н. Подденежный [и др.] // Горная механика и машиностроение. – 2016. – № 1. – С. 89–95.
5. Starch–methylcellulose based edible films: Rheological properties of film-forming dispersions / D. Peressini [et al.] // Food Eng. – 2003. – Vol. 59. – P. 25–32.
6. Structure development and control of injection-molded hydroxylapatite-reinforced starch / EVOH composites / R. L. Reis [et al.] // Adv. Polym. Technol. – 1997. – Vol. 16. – P. 263–277.

7. Ушаков, С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. I–II / С. Н. Ушаков. – М.–Л. : Изд-во АН СССР, 1960.
8. Key interactions in biodegradable thermoplastic starch / poly(vinyl alcohol) / montmorillonite micro- and nanocomposites / K. M. Dean [et al.] // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 68. – P. 1453–1462.
9. Preparation and characterization of starch / PVA blend for biodegradable packaging material / F. Parvin [et al.] // *Advanced Materials Research.* – 2010. – Vol. 123. – P. 351–354.
10. Zou, G. X. Extruded starch / PVA composites: Water resistance, thermal properties, and morphology / G. X. Zou, P. Q. Jin, L. Z. Xin // *J. Elastom. Plast.* – 2008. – Vol. 40. – P. 303–316.
11. Foamed articles based on potato starch, corn fibers and poly(vinyl alcohol) / P. Cinelli [et al.] // *Polymer Degradation and Stability.* – 2006. – Vol. 91. – P. 1147–1155.
12. Effect of polyvinylalcohol and corn hominy on improvement of physical and mechanical properties of cassava starch-based foam / E. S. Iriani [et al.] // *European Journal of Scientific Research.* – 2012. – Vol. 81, № 1. – P. 47–58.
13. Physical properties of starch-based foams as affected by extrusion temperature and moisture content // J. Y. Cha [et al.] // *Ind. Crops Prod.* – 2001. – Vol. 14. – P. 23–30.
14. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics / S. D. Zhang [et al.] // *Starch.* – 2007. – Vol. 59. – P. 258–268.
15. Stepto, R. F. T. Understanding the processing of thermoplastic starch / R. F. T. Stepto // *Macromol. Symp.* – 2006. – Vol. 245. – P. 571–577.
16. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects / A. M. Nafchi [et al.] // *Starch.* – 2013. – Vol. 65. – P. 61–72.
17. Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: Effects on water uptake, degradation behaviour and mechanical properties / D. Demirgoz [et al.] // *Polym. Degrad. Stabil.* – 2000. – Vol. 70. – P. 161–170.

Получено 01.03.2018 г.