

УДК 547.458.61

## БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДОВ, НАПОЛНЕННЫХ ЛЬНОКОСТРОЙ

**Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ, А. А. БОЙКО**

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

**В. М. ШАПОВАЛОВ**

*Государственное научное учреждение  
«Институт механики металлополимерных систем  
имени В. А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель*

*Получены биоразлагаемые композиты на основе полиамидов ПА11 и ПА6 в форме дисков и экструзионных лент. В качестве биоразлагаемого наполнителя применяли молотую льнокостру. Установлено, что в системе «полиамид – льнокостра» композиционный материал содержит частицы наполнителя, равномерно распределенные в матрице полимера, а также множество замкнутых микропор. Это способствует ускоренному гидро- и биологическому разложению материала в условиях компостирования.*

**Ключевые слова:** биоразлагаемые композиты, полиамиды, льнокостра, экструзия.

## BIODEGRADABLE COMPOSITES BASED ON POLYAMIDES FILLED WITH FLAX

**E. N. PODDENEZHNY, N. E. DROBYSHEVSKAYA, A. A. BOIKO**

*Educational Institution “Sukhoi State Technical University  
of Gomel”, the Republic of Belarus*

**V. M. SHAPOVALOV**

*State Research Institution “V. A. Bely Metal-Polymer  
Research Institute of NAS of Belarus”, Gomel*

*Biodegradable composites have been obtained based on PA11 and PA6 polyamides in the form of disks and extrusion tapes. Ground flax has been used as a biodegradable filler. It has been found that in the polyamide – flax system the composite material contains filler particles uniformly distributed in the polymer matrix and many closed micro pores. This contributes to the accelerated hydro and biological decomposition of the material under composting conditions.*

**Keywords:** biodegradable composites, polyamides, flax, extrusion.

### Введение

Наполнение полимеров лигноцеллюлозными биоразлагаемыми материалами природного происхождения, такими как древесная мука, солома, лузга злаковых культур удешевляет полимерные композиции и позволяет значительно уменьшить экологическую нагрузку на природу после их использования, что особенно важно для упаковочных материалов и одноразовой посуды [1]. В последнее время появился ряд статей и патентов, в которых описаны составы биоразлагаемых композитов на основе полиолефинов и органических наполнителей – крахмала, целлюлозы, рисо-

вой лужги [2], [3]. Недостатками предлагаемых композиций являются длительность биоразложения за счет большой доли гидрофобного полимера (полиэтилена или этиленвинилацетата), низкая термостойкость. Такие композиты относятся к классу медленно биоразлагаемых, а в результате их распада образуется микропластик, который может вызывать нежелательные последствия для растений и животных. В таких композициях удалось снизить время полного распада до 10–12 мес. в компосте при введении модификаторов, меняющих структуру полиолефинов и добавок, способствующих размножению полезных микроорганизмов (бактерий и грибов) [4]–[7].

Изучаются составы биоразлагаемых композитов с наполнением полимеров отходами производства изделий из льна, например, запатентована композиция из полиэтилена, льнокостры и связующего агента – сополимера этилена и винилацетата [8]. Недостатком композиции является большое содержание полиэтилена (до 82 мас. %), которое приводит к низкой термостойкости получаемых из композиции изделий, так как полиэтилен размягчается при температуре 80–90 °С, что исключает использование получаемых изделий для горячих напитков или нагрева их в СВЧ-печи. Одним из перспективных направлений создания новых биоразлагаемых композитов становится применение более термостойких полимеров и молотой льнокостры в качестве наполнителя, запасы которой в Беларуси практически неограниченны и постоянно возобновляются.

Целью настоящей работы является исследование составов и методов изготовления композиционных биоматериалов с полиамидными матрицами ПА11 и ПА6, наполненными молотой льнокострой, с уменьшенным периодом биологического разложения в условиях компостирования по сравнению с чистыми полиамидами.

#### Материалы и методы исследований

Для проведения экспериментальных работ по получению композиционных материалов на основе полиамидов, наполненных молотой льнокострой, использовали следующие компоненты: льнокостру, полиамиды ПА11 и ПА6, поливиниловый спирт, пропиленгликоль, хлорид кальция безводный.

Льнокостра – это одревеневшие части льняных стеблей. Костра имеет следующий химический состав, мас. %: целлюлоза – 45–58; лигнин – 21–29; гемицеллюлоза – 9,1; экстрактивные вещества – 9,9; пектины – 2,0; зола – 1,5; вода – 8 % [9]. Для использования льнокостры в качестве наполнителя ее необходимо предварительно очистить от загрязнений, размолоть и рассеять до порошкообразного состояния (рис. 1).



Рис. 1. Льнокостра: 1 – промышленная; 2 – молотая; размер частиц  $\leq 0,5$  мм

Полиамиды представляют собой класс термопластичных полимеров с повышенной термостойкостью и механической прочностью.

Полиамид ПА11 получают из возобновляемого натурального источника, которым является касторовое масло, добываемое из семян клещевины (*Ricinus Communis*), он допущен к использованию для контакта с пищевыми продуктами. Особенностью полиамида ПА11 является довольно большой процент водопоглощения при комнатной температуре, составляющий 1,2 мас. % за 24 ч при 23 °С в отличие от полиэтилена (водопоглощение полиэтилена составляет 0,02 мас. %).

Полиамид ПА6 является продуктом гидролитической полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, соответствует химической формуле  $(-NH-(CH_2)_5-CO-)_n$ , относится к цепным аморфно-кристаллическим полимерам. Полиамид ПА6 также имеет высокий уровень водопоглощения, составляющий 1,4–1,6 мас. % за 24 ч при 23 °С, и низкую стойкость к солнечной радиации, что объясняет его относительную недолговечность. В композитах подвержен медленному биоразложению. Полиамиды являются хрупкими полимерами, поэтому для улучшения процессов экструзии и последующего формования изделий из них используются жидкие пластификаторы – пропиленгликоль, глицерин.

Хлорид кальция безводный  $CaCl_2$  – кальциевая соль соляной кислоты. Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E509. Экологически безопасен.

Для изучения структурных свойств и морфологии композиционных материалов использованы методы оптической (микроскоп МИКМЕД ВР-2 с фотоприставкой) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия).

Ленточные образцы композитов вытягивали на одношнековом экструдере НААКЕ RHEOCORD 90 (Германия); диаметр шнека – 20 мм; длина шнека – 500 мм; скорость вращения – 50 об/мин. В качестве технологической характеристики использована плотность материала, определенная в соответствии с ГОСТ 15139–69.

Водопоглощение является косвенным показателем способности композитов к биоразложению, испытания на водопоглощение образцов за 24 ч проводили в соответствии с ГОСТ 4650–80.

Биоразлагаемость под действием природных факторов охарактеризована потерей массы образца в грунте, приготовленном в соответствии с ГОСТ 9.060–75, при экспозиции в течение 8 мес. при температуре воздуха 25 °С.

### **Экспериментальная часть**

С использованием льнокостры в качестве биоразлагаемого наполнителя проведены экспериментальные работы по получению композитов на основе полиамидов ПА11 и ПА6 в форме дисков и экструзионных лент.

Полиамид ПА6 пищевой квалификации производится в Республике Беларусь в промышленном масштабе, является доступным и относительно недорогим сырьем. Известно, что полиамид ПА6, модифицированный хлоридом кальция, имеет более низкую температуру плавления, чем чистый ПА6, и в большей степени подвержен биоразложению [10]. На рис. 2 представлен фрагмент молекулы модифицированного полиамида ПА6 [11].

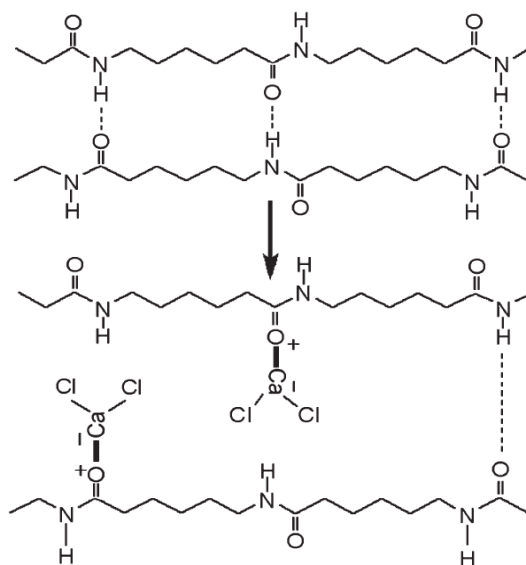
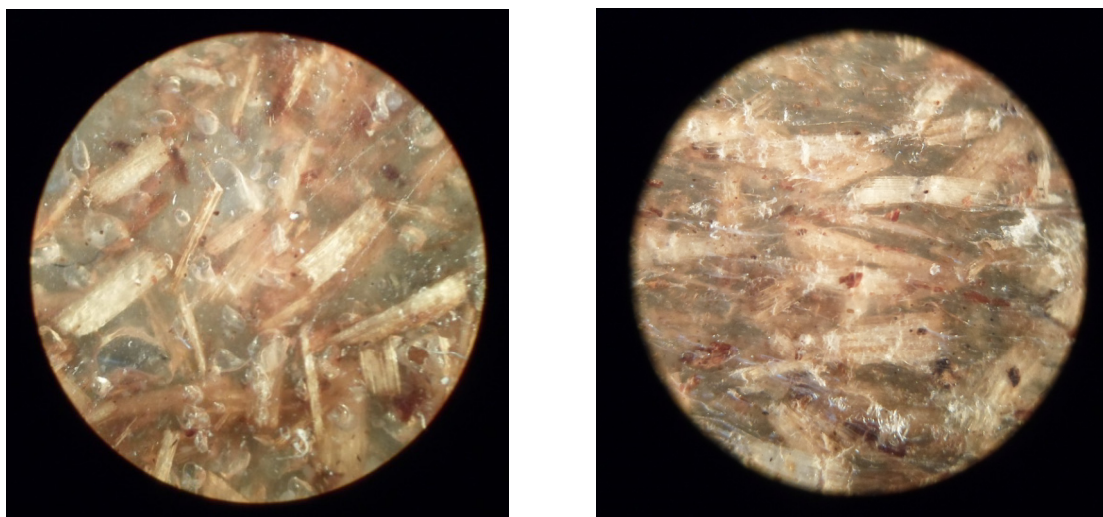


Рис. 2. Фрагмент молекулы модифицированного полиамида ПА6 [11]

Для повышения скорости биоразложения и разрыхления структуры полиамидов в композицию вводили порошкообразный поливиниловый спирт (ПВС). Он относится к синтетическим биоразлагаемым веществам, хорошо набухает в воде, что создает дополнительный источник водопоглощения композиционного материала. Известно, что поливиниловый спирт в количестве 5–10 мас. % смешивается при плавлении с полиамидами на молекулярном уровне за счет взаимодействия гидроксильных групп ПВС с амидными группами полиамида [12] и вместе с наполнителем формирует гетерофазную матрицу композиционного материала (рис. 3).



а)

б)

Рис. 3. Микрофотографии структуры композита «полиамид ПА6 – CaCl<sub>2</sub> – льнокостра»: а – дисковый образец, полученный горячим прессованием смеси; б – лента, вытянутая на экструдере (увеличение × 200)

Если рассматривать микрофотографии, видно, что при горячем прессовании молотая льнокостра в композите распределяется случайным образом, а при получении ленты на экструдере частицы располагаются длинной осью вдоль направления вы-

тяжки. В качестве примера получения композиционного материала с помощью экструдера рассмотрим вариант с использованием в качестве матрицы порошкообразного полиамида ПА11 марки Rilsan®. Пластификатором для полиамида был выбран пропиленгликоль пищевой марки А (ТУ 2422-069-05766801-97). Очищенную и подсушенную при 105 °С в течение 2–3 ч льнокостру измельчали, затем рассеивали на вибросите до состояния порошка с размерами частиц 140–250 мкм. Порошок ПА11 смешивали с порошком ПВС 16/1 (ГОСТ 10779–78), пропиленгликолем и порошком льнокостры в скоростном турбосмесителе, затем поднимали температуру до 90–105 °С и выдерживали смесь в течение 20–30 мин для получения гомогенной шихты и удаления избыточной влаги, после чего охлаждали до температуры 25–30 °С и загружали в бункер экструдера для расплавления и гомогенизации при температуре 160–180 °С. На выходе из экструдера получали ленту с помощью нагреваемой щелевой головки. Варьирование соотношений полиамидной матрицы ПА11 (40÷50 мас. %), костры (30÷40 мас. %), поливинилового спирта (5÷10 мас. %) и пропиленгликоля (10÷15 мас. %) позволило создать биоразлагаемые композиции с достаточно широкими пределами технических параметров (рис. 4 и таблица).



Рис. 4. Лента композита «полиамид ПА11 – льнокостра», полученная на экструдере (а) и СЭМ-изображение торца ленты (б)

#### Результаты испытаний композиционных материалов

Определяемые параметры	Методы испытаний	Полиамид ПА11	Параметры композитов
Плотность	ГОСТ 15139–69	1,04	1,12–1,24
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650–80	1,3	12,6–25,3
Потеря массы за 8 мес., %	ГОСТ 9.060–75	Не разлагается	18,6–56,5

Для сравнения в таблице приведены характеристики чистого ПА11, не обладающего свойством биоразлагаемости. По сравнению с полиамидом ПА11, не содержащим добавок, полученные образцы обладают более высоким водопоглощением за 24 ч и лучшей биоразлагаемостью.

При помещении изделий в компост или влажную почву после их использования жидкость по микроскопическим дефектам в матрице композита проникает вглубь материала, что вызывает постепенное набухание способных к этому компонентов.

При набухании ПВС в воде объем его частиц увеличивается в 2–4 раза и вследствие возникающих локальных напряжений в композите образуются новые дефекты, способствующие более быстрому и глубокому проникновению в объем материала воды, воздуха, микроорганизмов (бактерий, микромицетов). В случае применения в качестве матрицы системы «ПА6 – хлорид кальция», безводная соль также впитывает проникающую влагу, тем самым обеспечиваются условия для гидро- и биоразложения композита.

В результате проведенных исследований разработан состав новой термопластичной композиции с использованием дешевого наполнителя – льняной костры с температурой размягчения 100–110 °С, а также уменьшенным периодом биоразложения, изделия из которой разрушаются более чем на 50 % после эксплуатации под действием влаги и микрофлоры почвы за 8 мес. [13].

### Заключение

Разработаны композиции на основе полиамидов ПА11, ПА6 и природного растительного наполнителя – молотой льняной костры. Полученные из них композиционные материалы могут использоваться в производстве одноразовых биоразлагаемых изделий, в том числе пищевого назначения (тарелки, стаканы, контейнеры и др.), с температурой эксплуатации до 110 °С и полной биологической разрушаемостью после срока эксплуатации в течение 10–12 мес.

### Литература

1. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро [и др.] / Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2014. – Т. 17, № 21. – С. 160–163.
2. Способ изготовления изделий из лигноцеллюлозных полимерных композиционных материалов : пат. 2582498 Рос. Федерация, МПК С 08 L 23/6 ; опубл. 28.04.2010.
3. Биологически разрушаемая термопластичная композиция : пат. 2363711 Рос. Федерация, МПК С 08 L 23/6 ; опубл. 10.08.2009.
4. Получение и свойства биоразлагаемых композиционных материалов на основе поливинилового спирта и крахмала / А. В. Павленок [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2018. – № 1. – С. 38–46.
5. Композиты на основе полиолефинов : пер. с англ. / под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю. – СПб. : НОТ, 2014. – 744 с.
6. Василенко, А. Ю. Влияние методов смешения на структуру и свойства полимерных смесей на основе полиэтилена низкой плотности : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / А. Ю. Василенко. – М., 2010. – 220 с.
7. Биологически разрушаемая термопластичная композиция с использованием природного наполнителя : пат. 2418014 Рос. Федерация, МПК<sup>6</sup> С 08 L 23/06, С 08 L 23/08 ; опубл. 10.05.2011.
8. Биоразлагаемая термопластичная композиция : пат. 2473578 Рос. Федерация, МПК С 08 L 97/02 ; опубл. 27.01.2013.
9. Карпунин, И. И. Химия льна и перспективные технологии его углубленной переработки / И. И. Карпунин, И. А. Голуб, П. П. Казакевич. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 96 с.
10. A New Method to Prepare Low Melting Point Polyamide-6 and Study Crystallization Behavior of Polyamide-6/Calcium Chloride Complex by Rheological Method / Liu Dianxin [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2015. – DOI: 10.1002/APP.41513.

11. Study on Dry Spinning and Structure of Low Mole Ratio Complex of Calcium Chloride-Polyamide 6 / Yang Zhongkai [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 118. – P. 1996–2004.
12. Ramaraj, B. Development of Potentially Biodegradable Polyamide-6 and Polyvinyl Alcohol Blends: Physico-Mechanical Properties, Thermal Properties, and Soil Test / B. Ramaraj, P. Poomalai // J. Appl. Polym. Sci. – 2005. – Vol. 98. – P. 2339–2346.
13. Биоразлагаемая термопластичная композиция : патент 22958 Респ. Беларусь, МПК С 08 L 101/16 / А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный, Н. Е. Дробышевская ; заявитель Гомел. гос. техн. ун-т им. П. О. Сухого. – № а 20180482 ; заявл. 14.01.2019 ; опубл. 30.04.2020.

*Получено 18.05.2020 г.*