

УДК 547.458.61

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

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 Национальной академии наук Беларуси», г. Гомель

Биоразлагаемые композиты на основе полилактида и органических наполнителей были получены в форме экструзионных лент. В качестве основного органического наполнителя использовали кукурузный крахмал. Установлено, что композитный материал в системе «полилактид – пластификатор – крахмал» содержит частицы крахмала, расположенные в полимерной матрице случайным образом. Образцы композитов подвергались биологическому разложению в компосте в лабораторных условиях.

Ключевые слова: биоразлагаемые композиты, полилактид, крахмал, экструзия.

POLYLACTIDE BIODEGRADABLE COMPOSITES AND ORGANIC FILLERS

E. N. PODDEZHNY, N. E. DROBYSHEVSKAYA, A. A. BOYKO

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

V. M. SHAPOVALOV

State Scientific Institution “Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus”, Gomel

Biodegradable polylactide-based composites and organic fillers were prepared in the form of extrusion tapes. Corn starch is used as the main organic filler. It has been found that the composite material in the polylactide-plasticizer-starch system contains starch particles arranged randomly in the polymer matrix. Samples of composites were biodegradable in the compost under laboratory conditions.

Keywords: biodegradable composites, polylactide, starch, extrusion.

Введение

Основные усилия ученых, разработчиков в области «экологически безопасных материалов» направлены на поиск новых биоразлагаемых полимеров, в основном полиэфигов – полилактидов, полигидроксиалканоатов, различных биоразлагаемых сополимеров и композиционных материалов на их основе, а также путей снижения затрат на производство и изготовление изделий [1]–[7].

Следует уточнить, что широко употребляемый термин «биопластики» не является характерным при определении одной группы веществ и может относиться к полимерам различного происхождения. Так, следует разделять биоосновные (bio-based)

и биоразлагаемые (biodegradable) пластики [3]. Если первые предполагают получение мономера из природного сырья, а затем полимеризацию мономера в обычные пластики (полиэтилен, полиамид, полиэтилентерефталат и др.), то для вторых ключевой аспект – это возможность быстрого разложения пластика в естественной среде в течение короткого времени.

По данным Европейского института биопластиков [4], мировые мощности производства биопластиков в настоящее время составляют около 2,11 млн т, и 60 % из них приходится непосредственно на биоразлагаемые пластики, что в сравнении с рынком обычных пластиков составляет менее 1 %.

В структуре потребления биоразлагаемых пластиков в мире до 75 % занимает упаковка. Другими секторами потребления являются: общественное питание и фастфуд – до 9 %; волокна и нити – 4 %; медицина – 4 % и агрохимия – 2 %.

Столь большое значение упаковки в секторе можно объяснить самой идеей биоразлагаемых пластиков – снизить нагрузку на экосистему со стороны использованных упаковочных материалов, которые составляют значительную часть от массы бытовых отходов.

В отличие от абсолютного большинства пластмасс биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды путем реакций гидролиза и окисления, а также с помощью микроорганизмов, таких, как бактерии, грибы или водоросли. Полимер, как правило, считается биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в компосте, почве или воде в течение шести месяцев – ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929 : 2013). В случае аэробного разложения продуктами распада являются углекислый газ, вода и гумус.

Полимеры, поддающиеся биологическому разложению, были разработаны несколько десятилетий назад, но их полномасштабное коммерческое применение осуществляется достаточно медленно. Это происходит оттого, что их производство является более затратным, и многие из них имеют менее приемлемые физические свойства, чем традиционные пластмассы.

В структуре биоразлагаемых полимеров наибольшее место (до 43 %) занимает полилактид (polylactic acid, ПЛА, PLA), являясь наиболее типичным и распространенным биоразлагаемым пластиком [7]. Полилактид – это продукт полимеризации молочной кислоты, которая, в свою очередь, образуется в результате молочно-кислого брожения глюкозы (из кукурузы, пшеницы и т. п.). Мировое потребление полилактида растет с каждым годом в среднем на 20 %. Значимым моментом в технологии производства PLA и изделий из него является наличие стереоизомеров у молекулы молочной кислоты. Полимер молочной кислоты может существовать в двух вариантах (L и D), которые являются зеркальным отображением друг друга. Стопроцентный L-PLA имеет кристаллическую структуру, определенную температуру плавления, в то время как смесь изомеров – это аморфная стеклообразная структура. Варьируя соотношения изомеров, можно добиваться широкого ряда свойств у продуктов в зависимости от назначения [8].

В настоящее время актуальной задачей является создание композиций (смесей) из нескольких биоразлагаемых материалов, в которых непрерывная (матричная) фаза – это биоразлагаемый полимер, например, полилактид, а наполнитель – дешевое сырье – крахмал, древесная мука, лузга злаковых культур и т. д. [9]–[11].

Такие композиционные материалы разлагаются в природных условиях значительно быстрее, чем чисто полимерные, являются более дешевыми, однако при этом возникают проблемы совмещения гидрофобной полимерной матрицы с гидрофильными частицами наполнителя [9]. Методы получения и результаты исследований композиционных материалов с органическими наполнителями описаны в ряде обзорных работ.

ров и оригинальных статей [12]–[18], однако вопросы пластификации матричного полимера, совмещения компонентов, повышения биоразлагаемости все еще остаются до конца не решенными.

Настоящая работа посвящена изучению перспективных составов и исследованию некоторых свойств биоразлагаемых композитов на основе смесей полилактида и органического наполнителя – кукурузного крахмала с введением пластификатора и технологических добавок.

Материалы и методы исследований

Для получения экспериментальных ленточных образцов биоразлагаемых материалов на основе смеси полилактида и крахмала были использованы следующие исходные материалы: ПЛА марки Ingeo Biopolymer 4043D (производства Natureworks LLC, США) в гранулах в качестве матрицы; полиэтиленгликоль ПЭГ-4000 (ТУ 2481-008-71150986–2006; среднее значение молекулярной массы – в пределах 3500–4500; температура кристаллизации – 50–55 °С; массовая доля воды – не более 1,0 %), который служил пластификатором и совмещающим агентом для системы «ПЛА – крахмал». В качестве биологически разрушаемого наполнителя выбран кукурузный крахмал, который представляет собой порошок белого цвета с размерами зерен 10–15 мкм. Зерна кукурузного крахмала в отличие от других видов крахмалов характеризуются меньшими размерами, малым разбросом размеров частиц, поэтому в качестве наполнителя порошок кукурузного крахмала является предпочтительным. Для улучшения реологических характеристик смеси использовали моностеарат глицерина HG-60 (чистота – 98,1 %, $T_{пл}$ – 64,5 °С).

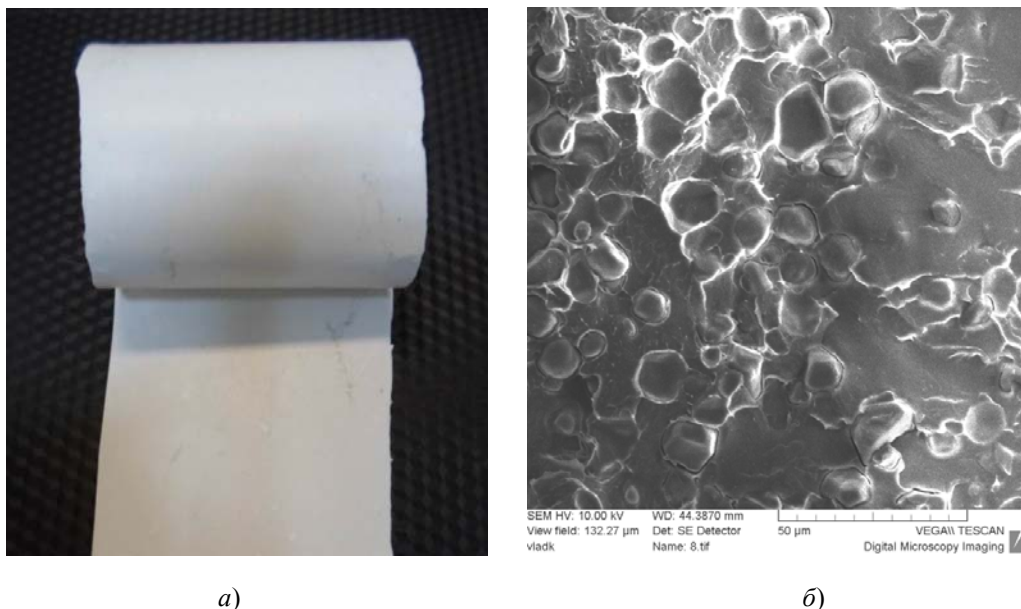
Используемый в составе композиционного материала диоксид титана в кристаллической форме анатаза TiONA AT-1 (ГОСТ 9808–84) – это фотоактивный агент, который способствует разрушению внутримолекулярных связей в полимерах при воздействии ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения [18]. Кроме того, диоксид титана известен как краситель белого цвета, и классифицируется он в качестве пищевой добавки E171.

Ленточные образцы композитов толщиной 0,5 мм вытягивали на одношнековом экструдере HAAKE RHEOCORD 90 (Германия): диаметр шнека – 20 мм; длина шнека – 500 мм; скорость вращения – 50 об/мин. Показатель текучести расплава определяли с помощью прибора ИИРТ-М5. Испытания на прочность до разрыва и относительное удлинение образцов проводили на разрывной машине Instron 5969 при комнатной температуре. Испытания на водопоглощение образцов осуществляли в соответствии с ГОСТ 4650–80, способность к биоразложению в компосте – по ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929 : 2013).

Экспериментальная часть

Состав исходной шихты варьируют таким образом: 35–40 мас. % гранулированного полилактида, 45–50 мас. % кукурузного крахмала, 3–5 мас. % полиэтиленгликоля ПЭГ-4000, 4–5 мас. % моностеарата глицерина и 1–3 мас. % диоксида титана. Биоразлагаемый композит изготавливают по следующей схеме. Гранулы полилактида смешивают с полиэтиленгликолем ПЭГ-4000 в скоростном обогреваемом турбомесителе при температуре 80 °С, добавляют в смесь крахмал, выдерживают при температуре 100 °С в течение 30 мин; далее добавляют в смеситель моностеарат глицерина, порошок диоксида титана, продолжают нагрев и вращение до получения однородной смеси, затем охлаждают смесь до 25–30 °С и после этого охлажденную шихту загружают в одношнековый экструдер для расплавления и гомогенизации. Температура расплава на выходе из шелевой головки экструдера – 180–185 °С. Полученный расплав поступает на каландр, где охлаждается и формируется в виде ленты (рис. 1, а).

Из анализа электронно-микроскопических снимков ленточного композита полилактида с крахмалом можно сделать заключение, что наличие в исходной смеси пластификатора (ПЭГ-4000) и моностеарата глицерина способствует формированию достаточно однородной гетерогенной системы, в которой частицы крахмала статистически распределены в матрице (рис. 1, б).



а)

б)

Рис. 1. Формирование композиционного материала «полилактид – пластификатор – крахмал»: а – лента, вытянутая на лабораторном экструдере; б – сканирующая электронная микроскопия скола композита в жидком азоте

Полученные образцы материала лент подвергали механическим и биологическим испытаниям, результаты которых приведены в таблице.

Результаты испытаний материала лент в зависимости от состава исходной смеси

Определяемые параметры	Методы испытаний	Полилактид Ingeo™ Biopolymer 4043D	Параметры ленты в зависимости от состава смеси
Показатель текучести расплава, г/10 мин, 2,16 кг, при 230 °С	ГОСТ 11645–73	6	2,8–3,6
Температура размягчения по Вика, °С	ГОСТ 15088–2014	60	70–80
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650–80	0,4	8,5–11,5
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, месяц	ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929 : 2013)	12–18	4–6

По результатам гидролитических и биологических испытаний было установлено, что биоразлагаемые композиты, содержащие крахмал и вспомогательные компоненты, разлагаются в компосте значительно быстрее, чем чистый полилактид. Стадии их разрушения можно описать следующим образом. Вначале следует образование микротрещин на поверхности и проникновение влаги вглубь образца. Механизм этих

процессов основан на гидролизе биоразлагаемого полимера – полилактида, набухании и растворении наполнителя – крахмала и растрескивании композиционного материала. Крупные и мелкие фрагменты в компосте или влажной почве подвергаются интенсивному воздействию микроорганизмов. В процессе обрастания фрагментов композита почвенными бактериями и микромицетами происходит деструкция материала и существенное падение его прочности (рис. 2). Микробные ферменты и метаболиты вместе с водой и химическими компонентами почвы вызывают дальнейшую биодеструкцию остатков изделия. Под действием ферментативных систем, имеющих в живых организмах, полимерные фрагменты вовлекаются в гидролитические и окислительно-восстановительные реакции, в результате которых продолжается образование новых свободных радикалов. Благодаря им, интенсивно разрушаются макромолекулы полилактида, в результате чего существенно понижается его молекулярная масса. Микрофрагменты с молекулярной массой около 5000 и ниже усваиваются почвенными микроорганизмами с выделением CO_2 , H_2O и гумуса, являющихся, в свою очередь, питательной средой для микрофлоры почвы. В случае нахождения композита на поверхности влажной почвы и попадании УФ-излучения на частицы TiO_2 , происходит образование дополнительных подвижных радикалов, которые вступают во взаимодействие с полимерными цепочками и вызывают их деструкцию до низкомолекулярных фрагментов [19]. Продуктами полного распада композиционного материала являются углекислый газ, вода и гумус.



а) б) в)
Рис. 2. Этапы биоразложения образцов на основе полилактида через четыре месяца нахождения в компосте:
а – матрица ПЛА без пластификатора; б – матрица ПЛА с пластификатором; в – композит «ПЛА – пластификатор – крахмал»

Таким образом, можно сделать заключение, что при изготовлении биоразлагаемого композиционного материала на основе полилактида и кукурузного крахмала с добавлением пластификатора – полиэтиленгликоля ПЭГ–4000 формируется гетерогенная система, в которой между частицами крахмала находятся модифицированный полилактид и некоторое количество околозеренных микропор, что в результате способствует ускоренному гидро- и биологическому разложению материала в условиях влажного компостирования.

Заключение

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

1. В лабораторных условиях проведены эксперименты по получению биоразлагаемых композитов на основе системы «полилактид – пластификатор – органический наполнитель» в форме экструзионных лент толщиной 0,5 мм. В качестве основного наполнителя применяли кукурузный крахмал.

2. Установлено, что образцы биоразлагаемых материалов, полученные с использованием полилактида и наполнителей, обладают значительным водопоглощением, что способствует ускоренному гидро- и биологическому разложению композита в условиях компостирования.

3. Образцы из предлагаемой композиции обладают температурой размягчения не менее 70–80 °С и биологической разрушаемостью во влажном компосте в течение 4–6 месяцев.

Работа выполнена в рамках задания 8.4.1.17 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии», финансируемого из средств республиканского бюджета по государственным программам научных исследований на 2021 г. в Республике Беларусь.

Литература

1. Биополимеры – дополнение, а не альтернатива / В. И. Керницкий [и др.] // Полимер. материалы. – 2015. – № 2. – С. 28–34.
2. European Bioplastics e.v. – Режим доступа: <http://www.european-bioplastics.org/market>. – Дата доступа: 01.11.2016.
3. Формирование биоразлагаемых композитов на основе гибридных матриц / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2019. – № 4. – С. 30–36.
4. Bioplastics market 2020–2025. – Режим доступа: <https://www.european-bioplastics.org/market>. – Дата доступа: 08.02.2020.
5. Масанов, А. Ю. Биоразлагаемые пластики: текущее состояние рынков и перспективы / А. Ю. Масанов. – 2017. – Режим доступа: <http://vestkhimprom.ru/posts/biorazlagaemye-plastiki-tekushchee-sostoyanie-rynkov-i-perspektivy>. – Дата доступа: 08.11.2020.
6. Биоразлагаемый пластик становится все более популярным в Европе. – 2017. – Режим доступа: https://energobelarus.by/news/V_mire/biorazlagaemyu_plastik_stanovitsya_vse_bolee_populyarnym_v_evrope. – Дата доступа: 08.11.2020.
7. Polylactic acid or Polylactide (PLA) is a biodegradable, aliphatic polyester. – Режим доступа: <https://omnexus.specialchem.com/product/t-uhde-inventafischerthyssenkrupp-poly lactide-pla>. – Дата доступа: 15.08.2019.
8. Хлопов, Д. С. Разработка получения L-лактида : автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д. С. Хлопов. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2011. – 18 с.
9. Biodegradation and thermal decomposition of poly(lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers / E. Petinakis [et al.] // Polymer Degradation and Stability. – 2010. – Iss. 95. – P. 1704–1707.
10. Assessment of physical, mechanical, and biological properties of bamboo plastic composite made with polylactic acid / M. Dehghan [et al.] // Maderas. Ciencia y tecnologia. – 2019. – Vol. 21, № 4. – P. 599–610. – DOI: 10.4067/S0718-221X2019005000415.
11. Полимерные биокомпозиты на основе биоразлагаемых связующих, армированных натуральными волокнами (обзор) / Д. В. Севастьянов [и др.] // Авиац. материалы и технологии. – 2017. – № 4 (49). – С. 42–50. – DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-42-50.
12. Ольхов, А. А. Биопластики на основе термопластов / А. А. Ольхов, А. Л. Иорданский, Г. Е. Заиков // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 10. Инновац. деятельность. – 2014. – № 3 (12). – С. 84–92

13. Влияние олигомеров полиэтиленгликоля на механические свойства и биоразлагаемость композиций на основе полилактида и полисахаридов / С. З. Роговина [и др.] // Изв. Волгогр. техн. ун-та. – 2015. – № 7 (164). – С. 68–71.
14. Plasticized Poly (lactic acid) with Low Molecular Weight poly(ethylene glycol): Mechanical, Thermal, and Morphology Properties / B. W. Chieng [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Vol. 130. – P. 4576–4580.
15. Effect of Polyethylene Glycol on the Crystallization and Impact Properties of Polylactide-Based Blends / F.-J. Li [et al.] // Polymers for Advanced Technologies. – 2015. – Vol. 26. – P. 465–475.
16. Обзор технологии получения биоразлагаемых пластиков. – Режим доступа: <http://www.simplexnn.ru/id=8543>. – Дата доступа: 07.04.2012.
17. Ahmed, J. Polylactides – Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review / J. Ahmed, S. K. Varshney // International Journal of Food Properties. – 2011. – Vol. 14, № 1. – P. 37–58. – DOI: 10.1080/10942910903125284.
18. Zuza, E. Composites from Renewable and Sustainable Materials / E. Zuza, E. Meaurio, J.-R. Sarasua // Biodegradable Polylactide – Based Composites. – 2016. – Ch. 7. – P. 133–150.
19. Тихонов, В. А. Исследование фотокаталитической активности высокодисперсного диоксида титана / В. А. Тихонов, С. В. Лановецкий, В. Э. Ткачева // Вестн. технолог. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 9. – С. 148–150.

Получено 28.07.2021 г.