

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **23552**

(13) **С1**

(46) **2021.10.30**

(51) МПК

C 08L 67/04 (2006.01)

C 08L 77/02 (2006.01)

C 08L 97/02 (2006.01)

C 08L 101/16 (2006.01)

(54) БИОРАЗЛАГАЕМАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

(21) Номер заявки: а 20200155

(22) 2020.05.29

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Бойко Андрей Андреевич; Подденежный Евгений Николаевич; Дробышевская Наталья Евгеньевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) RU 2451697 C1, 2012.

ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н. и др. Формирование биоразлагаемых композитов на основе гибридных матриц. Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого, 2019, № 4, с. 30-36.

МЕЩАНКИНА М.Ю. и др. Биоразлагаемые смеси, полученные реакционным смешением полилактида и полиамида-6. Высокомолекулярные соединения. Серия Б, 2016, т. 58, № 2, с. 167-179.

РОГОВИНА С.З. и др. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе полилактида. Химическая физика, 2019, т. 38, № 9, с. 39-46.

KR 10-1322600 B1, 2013.

US 5252646 A, 1993.

CN 110964300 A, 2020.

RU 2681909 C1, 2019.

RU 2473578 C1, 2013.

RU 2174132 C1, 2001.

(57)

Биоразлагаемая полимерная композиция, содержащая полимер, древесную муку, компатибилизатор и функциональные добавки, отличающаяся тем, что в качестве полимера содержит смесь полилактида и полиамида ПА6, в качестве компатибилизатора - лигнин гидролизный, а в качестве функциональных добавок - полиэтиленгликоль ПЭГ-4000, моностеарат глицерина и диоксид титана в форме анатаза при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полилактид	50-55
полиамид ПА6	10-15
древесная мука	20-25
лигнин гидролизный	2-3
полиэтиленгликоль ПЭГ-4000	10
моностеарат глицерина	1-2
диоксид титана в форме анатаза	1.

ВУ 23552 С1 2021.10.30

BY 23552 C1 2021.10.30

Изобретение относится к химической промышленности, в частности к составам биоразлагаемых пластиков, и может быть использовано для изготовления формованных изделий различного назначения, в том числе пищевого, способных подвергаться гидролитическому и биологическому разложению в условиях компостирования и в природной среде.

Известна биоразлагаемая термопластичная композиция, содержащая термопластичный полимер (полиэтилен или полипропилен), лигнин, растительные наполнители, неорганический наполнитель и технологические добавки [1]. В качестве растительных наполнителей использованы: древесная мука, порошок бамбука, молотая скорлупа орехов, дробленая солома пшеницы, риса, сои. В качестве неорганического наполнителя использованы карбонат кальция или тальк. Основной недостаток состава - длительный период биоразложения, а также образование частиц микропластика в результате неполного разложения полиолефинового составляющего.

Известна биоразлагаемая полимерная композиция, содержащая полиэтилен и лигноцеллюлозный материал, отличающаяся тем, что в качестве лигноцеллюлозного материала включает порошковую целлюлозу, выделенную из морских бурых водорослей [2].

Недостатки предлагаемого состава - малая термостойкость изделий, получаемых из этого композита при нагреве (размягчение в горячей воде при температуре 60-70 °С), длительный период биоразложения, а также образование частиц микропластика в результате неполного разложения полиолефинового составляющего.

Известен состав биоразлагаемой композиции на основе полимолочной кислоты, состоящий из смеси полимолочной кислоты и протеина от 0,02 до 5 мас. %, в качестве которого может быть использован шелк, желатин, кератин, эластин, глютен, цеин или соя. Композиция может включать биоразлагаемый маннан и неорганический наполнитель до 2 мас. % [3]. Данная композиция разлагается в почве и в воде на 40 % в течение 3 месяцев. Недостатками композиции являются: большое содержание полимолочной кислоты - выше 96 мас. %, что приводит к удорожанию изделий, получаемых из композиционного материала, пониженная температура термической деформации за счет применения в композиции полимолочной кислоты с температурой размягчения 60 °С и протеинов, что препятствует ее применению для упаковки и размещения горячих продуктов и исключает нагрев изделий в СВЧ-печи.

Известен состав биоразлагаемой композиции на основе двух полимеров, смешанных друг с другом, включающей полимолочную кислоту, блок-сополимер эфира и адипиновой кислоты, органический пероксид и минеральные частицы. Количество полимолочной кислоты в смеси составляет от 40 до 97 % от общей массы композиции, количество сополимера составляет от 0,5 до 35 %, количество органического пероксида, используемого в качестве совмещающего агента, выбранного из группы: диацетилпероксид, кумилгидропероксид, бензоилпероксид, диалкилпероксид и другие, составляет до 5 мас. % и наполнителя (силиката магния) составляет от 2 до 20 % от общей массы композиции. Композиция может включать от 5 до 35 мас. % поли(ϵ -капролактона) и пластификатор для снижения вязкости расплава [4]. Недостатками биоразлагаемой композиции являются пониженная температура термической деформации в связи с использованием двух полимеров с низкой температурой размягчения, исключающая ее применение для горячих продуктов и нагрев изделий в СВЧ-печи, а также применение в составе композиции легковоспламеняющихся органических пероксидов, представляющих пожарную и экологическую опасность.

Известен экологически безопасный упаковочный материал, состоящий из смеси полилактида с дисперсным наполнителем SiO₂ (аэросил) с концентрацией 1,9-2,1 об. % и размером частиц 12 нм, получаемый путем смешивания компонентов при температуре 180 °С с последующим прессованием до получения пленочного материала [5].

Недостатком композиционного материала является его ограниченное применение в связи с пониженной предельной температурой эксплуатации упаковки (60-70 °С), исклю-

чающая его применение для горячих продуктов и нагрев изделий в СВЧ-печи, а также длительный период биоразложения в условиях промышленного компостирования.

Наиболее близкой по технической сущности к предлагаемому изобретению является биоразлагаемая композиция, содержащая в качестве основы полиэтилен и природные продукты переработки древесины - древесную муку, а в качестве функциональных добавок - бентонит, сшитый поливиниловый спирт, в качестве компатибилизатора использован сополимер этилена и винилацетата и наноразмерные частицы неорганического материала (сульфата кальция или гидроокиси железа) при следующем соотношении компонентов в композиции: полиэтилен 100 мас. ч., древесная мука 70 мас. ч., бентонит 6 мас. ч., сшитый поливиниловый спирт 3 мас. ч., компатибилизатор 12 мас. ч., неорганические наночастицы [6]. Недостатками композиции являются большое содержание полиолефина, что приводит к увеличенному сроку биоразложения, наличие экологически небезопасных серо- и железо-содержащих наночастиц и пониженная температура термической деформации в связи с использованием полиэтилена в качестве основы, исключая ее применение для горячих продуктов и нагрев изделий в СВЧ-печи.

Задача изобретения - создание биоразлагаемой композиции с улучшенными теплофизическими характеристиками - более высокой температурой размягчения и увеличенной предельной температурой эксплуатации, а также экологически безопасной, изделия из которой быстро разрушаются под действием влаги, микрофлоры почвы и УФ-составляющей солнечного излучения.

Решение технической задачи достигается тем, что биоразлагаемая полимерная композиция, содержащая полимер, древесную муку, компатибилизатор и функциональные добавки, согласно изобретению, в качестве полимера содержит смесь полилактида и полиамида ПА6, в качестве компатибилизатора - лигнин гидролизный, а в качестве функциональных добавок - полиэтиленгликоль ПЭГ-4000, моностеарат глицерина и диоксид титана в форме анатаза при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полилактид	50-55
полиамид ПА6	10-15
древесная мука	20-25
лигнин гидролизный	2-3
полиэтиленгликоль ПЭГ-4000	10
моностеарат глицерина	1-2
диоксид титана в форме анатаза	1.

Выбор полилактида в качестве основного компонента для получения биоразлагаемого материала обусловлен тем, что полилактид является промышленным биоразлагаемым полимером молочной кислоты, получаемым путем сбраживания углеводсодержащего природного сырья - кукурузы, пшеницы, сахарного тростника. Температура его плавления 170-180 °С, температура размягчения 58-60 °С. Для повышения температуры размягчения и увеличения предельной температуры эксплуатации в состав композиционного материала вводятся термостойкий полиамид ПА6 и органический биоразлагаемый наполнитель - древесная мука.

Полиамид ПА6 - термопластичный полимер, получаемый на основе линейных синтетических высокомолекулярных соединений, содержащих в основной цепи амидные группы —CONH—. Температура плавления 215 °С, термостойкость по Вика 145 °С при 1,8 МПа, предел рабочих температур: верхний + 105 °С, нижний -40 °С. Особенностью полиамида ПА6 является довольно большой процент водопоглощения при комнатной температуре, составляющий 2,3 мас. % за 24 ч в отличие от полиэтилена (для полиэтилена низкой плотности процент водопоглощения составляет 0,02 мас. %), что положительно влияет на процесс гидро- и биоразложения. Полиамид ПА6 пищевой квалификации производится в РБ в промышленном масштабе, является доступным и относительно недорогим сырьем.

BY 23552 C1 2021.10.30

Полилактид и полиамид ПА6 являются взаимно смешиваемыми полимерами в широком диапазоне составов (от 20 до 90 мас. % полилактида в смеси), в связи с тем что образование водородных связей между полилактидом и полиамидом ПА6 приводит к совместимости компонентов [7].

В качестве биологически разрушаемого наполнителя выбрана древесная мука М-180, которая представляет собой порошок желтоватого цвета, получаемый при переработке хвойных, лиственных или смешанных пород дерева. Размер частиц муки менее 0,17 мм, влажность не более 8,0 %, насыпная плотность от 100 до 140 кг/м³.

Содержание биоразлагаемого наполнителя - древесной муки - ниже 20 мас. % от общей массы композиции приводит к увеличению длительности гидролитического и биологического разрушения, а выше 25 мас. % от общей массы ведет к быстро нарастающей потере прочностных свойств биоразлагаемой композиции.

В качестве пластификатора для полилактида, значительно понижающего его вязкость на стадии экструзии, использован полиэтиленгликоль ПЭГ-4000 - твердое вещество с температурой плавления 63 °С, который является смачивателем поверхности гранул полилактида и полиамида ПА6 и порошка древесной муки при нагревании смеси до 80 °С и способствует более однородному распределению наполнителя в смеси. Использование полиэтиленгликоля ПЭГ-4000 в количестве менее 10 мас. % неэффективно, а в количестве более 10 мас. % технологически неоправданно и экономически нецелесообразно. Полиэтиленгликоль ПЭГ-4000 является биоразлагаемым материалом, разрешенным для использования в контакте с пищевыми продуктами, и известен, как пищевая добавка Е1521.

В качестве совмещающего агента между гидрофобной смесью полимеров и гидрофильными частицами древесной муки применяли лигнин гидролизный - аморфное порошкообразное вещество с плотностью 1,25-1,45 г/см³, коричневого цвета, с молекулярной массой 5000-10000. С химической точки зрения лигнин представляет собой сложный трехмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую природу. Гидролизный лигнин содержит, мас. %: лигнин от 40 до 88, полисахариды от 13 до 45, смолистые и вещества лигногуминового комплекса от 5 до 19 и зольные элементы от 0,5 до 10. Гидролизный лигнин относится к гидрофобно-гидрофильным веществам, поэтому может совмещаться как с гидрофобными, так и гидрофильными составляющими заявляемой композиции. По данным статьи [8], полилактид хорошо совмещается с лигнином и способствует формированию однородной структуры композитов. Лигнин в природе перерабатывается различными грибами, насекомыми, земляными червями и бактериями. Основным продуктом разложения лигнина в природе является гумус. Лигнин является безвредным для человека и окружающей среды.

Диоксид титана в кристаллической форме анатаза в качестве фотоактивного агента способствует разрушению внутримолекулярных связей в полимерах при воздействии ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения [9]. Кроме того, диоксид титана обладает окрашивающей способностью, классифицируется как пищевой краситель Е171, придающий изделиям из композиционного материала декоративный кремовый цвет. Диоксид титана также обладает антибактериальной активностью против резистентных к антибиотикам штаммов кишечной палочки и золотистого стафилококка, что исключает необходимость обработки получаемых из композиционного материала изделий биоцидным ультрафиолетом.

Технологическая добавка функционального назначения - моностеарат глицерина - является неионогенным поверхностно-активным веществом и лубрикантом и использована для создания гетерогенной системы с заданными реологическими характеристиками в выбранном температурном интервале переработки (190-195 °С) на двухшнековом экструдере. Моностеарат глицерина является глицериновым эфиром стеариновой кислоты с температурой плавления 64,5 °С и относится к экологически безвредным биоразлагаемым веществам (пищевая добавка Е 417).

BY 23552 C1 2021.10.30

При контакте изготовленных из композиции изделий с водой после их использования жидкость по микроскопическим дефектам в матрице композита проникает вглубь материала к поверхности всех составляющих, что вызывает постепенное набухание способных к этому компонентов. При набухании древесной муки в воде объем ее частиц увеличивается в 1,5-2 раза, и вследствие возникающих при этом локальных напряжений в композите образуются новые дефекты, способствующие более быстрому и глубокому проникновению в объем материала воды, воздуха, микроорганизмов. Тем самым обеспечиваются условия для гидролиза и биоразложения смеси полилактида и полиамида ПА6, разрыхленной органическим наполнителем, пластификатором и добавками, что приводит к полному разрушению композиции в целом.

Изделия из предлагаемой композиции обладают температурой размягчения не менее 90-100 °С, предельной температурой эксплуатации не менее 100 °С и биологической разрушаемостью в природных условиях - в компосте, а также на увлажненной, освещаемой солнцем поверхности почвы после срока эксплуатации в течение 6-7 месяцев.

Композицию изготавливают следующим образом.

Пример 1.

В качестве биологически разлагаемого полимера использовали полилактид Ingeo™ Biopolymer 4043D. В качестве полимера, улучшающего теплофизические характеристики композита, использовали полиамид торговой марки "Гроднамид экструзионный ПА6-Э2" ТУ РБ 500048054.034-2004 (ОАО "Гродно Азот"), биоразлагаемый наполнитель - древесная мука М-180, ГОСТ 16361-87, пластификатор - полиэтиленгликоль ПЭГ-4000, ТУ 2481-008-71150986-2006, среднее значение молекулярной массы - в пределах 3500-4500, температура кристаллизации в пределах 50-55 °С, массовая доля воды не более 1,0 %, порошок диоксида титана марки TiONA AT-1, поверхностно-активное вещество - моностеарат глицерина HG-60, чистота 98,1 %, $T_{пл}$ 64,5 °С.

Гранулы полилактида в количестве 55 мас. % смешивают с 10 мас. % гранул полиамида ПА6 в скоростном обогреваемом турбосмесителе при температуре 80 °С, добавляют в смесь полиэтиленгликоль ПЭГ-4000 в количестве 10 мас. %, затем 2 мас. % моностеарата глицерина; далее в смеситель засыпают 20 мас. %, древесной муки, 2 мас. % лигнина, поднимают температуру до 100 °С, выдерживают при этой температуре 30 мин для удаления избыточной влаги; далее добавляют в смеситель 1 мас. % порошка диоксида титана в кристаллической форме анатаза, продолжают нагрев смеси при температуре 100 °С для получения гомогенной смеси, затем перегружают смесь в охлаждаемый турбосмеситель, где температура смеси снижается до 25-30 °С, и после этого охлажденную шихту перегружают в бункер. Из бункера смесь поступает в двухшнековый экструдер для расплавления и гомогенизации. Температура расплава на выходе из цилиндрической головки экструдера 190-195 °С. Полученный расплав в виде стренгов поступает на конвейер, где высушивается под действием горячего воздуха, далее стренги рубятся на гранулы и загружаются в тару. Из гранул методом инъекционного формования изготавливаются изделия, методом экструзии получают ленту, из которой путем вакуумного горячего прессования изготавливают одноразовую посуду, лотки или контейнеры.

Пример 2.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество полилактида 50 мас. %, количество полиамида ПА6 15 мас. %, количество полиэтиленгликоля ПЭГ-4000 10 мас. %, количество моностеарата глицерина 2 мас. %, количество древесной муки 20 мас. %, лигнина 2 мас. %, количество диоксида титана в кристаллической форме анатаза 1 мас. %.

Пример 3.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество полилактида 50 мас. %, количество полиамида ПА6 10 мас. %, количество полиэтиленгликоля ПЭГ-4000 10 мас. %, количество моностеарата глицерина 1 мас. %, количество древесной муки 25 мас. %, лигнина 3 мас. %, количество диоксида титана в кристаллической форме анатаза 1 мас. %.

BY 23552 C1 2021.10.30

В таблице приведен технический результат по примерам.

Определяемые параметры	Методы испытаний	Контроль (полиамид ПА6-Э2) ТУ РБ 500048054.034-2004	Контроль (полилактид Ingeo™ Biopolymer 4043D)	Параметры по примерам		
				1	2	3
Показатель текучести расплава, г/10 мин, 2,16 кг, при 230 °С	ГОСТ 11645-73	5	6	3,6	3,1	2,8
Температура размягчения по Вика, °С	ГОСТ 15088-2014	145	60	90	100	95
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650-80	1,4-1,6	0,4	8,5	9,0	11,5
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, мес.	ГОСТ Р 57226-2016 (ISO 16929:2013)	более 20 лет	12-18	6	7	7

Источники информации:

1. CN 102051002B, 2012.
2. RU 2674212, 2018.
3. US 2004/00341128A1, 2004.
4. US 7138439B2, 2006.
5. RU 2626022C1, 2017.
6. RU 2451697, 2012.
7. МЕШАНКИНА М.Ю и др. Биоразлагаемые смеси, полученные реактивным смешиванием полилактида и полпамида-6. Высокомолекулярные соединения. Серия Б., 2016, т. 58, № 2, с. 167-179.
8. HYE JUNG LEE et al. Synergistic effect of lignin / polypropylene as a compatibilizer in multiphase eco-composites. Composites Science and Technology, 2015, v. 118, No. 10, p. 193-197.
9. ТИХОНОВ В.А и др. Вестник технологического университета. Исследование фотокаталитической активности высокодисперсного диоксида титана, 2016, т. 19, № 9, с. 148-150.