

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23980

(13) С1

(46) 2023.04.30

(51) МПК

C 08L 67/04 (2006.01)

C 08L 99/00 (2006.01)

C 08L 101/16 (2006.01)

(54) БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ВКЛЮЧАЮЩИЙ ПОРОШОК КОФЕЙНОЙ ГУЩИ

(21) Номер заявки: а 20210336

(22) 2021.12.03

(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) EP 3369766 A1, 2018.

WO 2012/069721 A1.

CN 112961479 A, 2021.

CN 112625430 A, 2021.

KR 10-1578324 B1, 2015.

RU 2016151167 A, 2018.

(57)

Биоразлагаемый композиционный материал, включающий полимер, порошок кофейной гущи, минеральный наполнитель и модификаторы, отличающийся тем, что в качестве полимера содержит полилактид, в качестве минерального наполнителя - микротальк, а в качестве модификаторов - полиэтиленгликоль ПЭГ-4000, триацетин и моностеарат глицерина при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полилактид	45-47
порошок кофейной гущи	30-35
микротальк	5-8
полиэтиленгликоль ПЭГ-4000	5-8
триацетин	5-7
моностеарат глицерина	2-3.

Изобретение относится к получению биоразлагаемых материалов на основе полилактида, применяемых в производстве различных термоформованных изделий (потребительской тары, посуды и пр.), эксплуатируемых как в контакте с пищевыми продуктами, так и в технологических целях для народного хозяйства (коррексы для цветочной и овощной рассады, упаковка).

Одним из возможных направлений получения биологически разрушаемых материалов является модификация полимеров. Сочетание полимеров с природными органическими наполнителями, например, в виде вторичных ресурсов промышленного или сельскохозяйственного производства (древесной мукой, рисовой лузгой, лигнином и т. п.) или отходами потребления, например, такими как кофейная гуща, может придавать материалу новый

набор свойств, в частности повышенную способность к быстрому биоразложению и снижению себестоимости изделий.

В силу природного происхождения кофе, низкой стоимости отходов - после приготовления молотого кофе - кофейной гущи, а также ее состава, содержащего активные нутриенты для микроорганизмов и грибов, а также микроэлементы, способствующие удобрению почвы, целесообразно ее использование в качестве органического наполнителя биоразлагаемого композита.

Используемый для наполнения порошок кофейной гущи имеет следующий состав, мас. %: целлюлоза 8,6; гемицеллюлоза 36,7; лигнин 25-33; белок 6,7-13,6; липиды 10-20; полифенолы 2,5; кофеин 0,02; минеральная составляющая 0,82-3,52 (азот, калий, фосфор, магний) [1].

Известен состав изделий, изготовленных с использованием кофейных отходов [2], включающий порошок кофейной гущи, термореактивную смолу (меламин, фенол, мочевины или полиуретан), смешанную с крахмалом, карбонатом кальция, тальком и волокнистым наполнителем. Все ингредиенты применяются в порошкообразной форме с размерами порошков, близкими к размерам частиц кофейной гущи, а последняя высушивается до влажности от 5 до 15 %. Изделия изготавливаются методом термоформования при температуре 110-150 °С. Для окончательной доводки требуется грубая и тонкая шлифовка заготовок. Недостатком также является невозможность вторичной переработки изделий после использования, так как основой композита является термореактивная смола. Сведений о сроках биоразложения не приводится, однако известно, что термореактивные пластики плохо подвергаются гидро- и биоразложению.

Известен биопластик [3], включающий 10-20 мас. % кофейной гущи, 47-65 мас. % смеси полипропилена и полиэтилена, от 5 до 20 % неорганического наполнителя, в качестве которого могут быть использованы карбонат кальция, тальк, слюда, а также технологические добавки. Недостатками являются плохая биоразлагаемость композиции за счет большого содержания полимеров - смеси полиолефинов (до 65 мас. %) и возможность образования экологически вредного микропластика вследствие неполного разложения основы композиционного материала.

Известен состав биоразлагаемого композиционного материала [4], состоящий из следующих компонентов: 5-30 мас. % полимолочной кислоты, 20-70 мас. % биоразлагаемого полиэфира, 5-20 мас. % совмещающего агента, 5-15 мас. % пластификатора, 5-15 % клеящего агента (загустителя) и 10-50 мас. % наноразмерного порошка кофейной гущи. Получаемая композиция является термически недостаточно стойкой за счет наличия аморфной полимолочной кислоты и низкоплавких полиэфиров, не может применяться для горячих продуктов и напитков вследствие низкой температуры размягчения (50-60 °С), характеризуется сложностью состава и необходимостью размолла порошка кофейной гущи до частиц нанометрового размера, что удорожает конечный продукт и усложняет технологию его производства.

Известен биоразлагаемый композиционный материал, содержащий порошок кофейной гущи [5], включающий полимолочную кислоту, полибутилен адипат терефталат, винилбис стеарамид, эруциламид, полиэтиленовый воск и соли стеариновой кислоты. В качестве неорганических наполнителей используются тальк, карбонат кальция или волластонит. Композит характеризуется сложным составом, включающим пять полимерных компонентов, что удорожает конечный продукт и усложняет процесс производства. Сведений о биоразложении композиционного материала не приводится.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому изобретению является состав композита, включающий 20-50 мас. % высушенного порошка кофейной гущи, 40-70 мас. % пластика, выбранного из группы: полистирол, полипропилен, полиэтилен, 5-25 мас. % карбоната кальция, 3-10 мас. % модификатора смеси, состоящего из совмещающего агента и биндера [6]. Недостатками являются плохая

биоразлагаемость композита за счет большого содержания гидрофобного полимера - до 70 мас. % и возможность образования экологически вредного микропластика вследствие неполного разложения основы композиционного материала.

Задача изобретения - создание термопластичного композиционного материала с повышенной биоразлагаемостью с использованием в качестве основы биоразлагаемого полимера - полилактида и наполнителей - органического, в виде порошка кофейной гущи, и минерального, в форме микроталька, изделия из которого разрушаются под действием влаги и микрофлоры почвы.

Решение технической задачи достигается тем, что биоразлагаемый композиционный материал, включающий полимер, порошок кофейной гущи, минеральный наполнитель и модификаторы, согласно изобретению, в качестве полимера содержит полилактид, в качестве минерального наполнителя - микротальк, в качестве модификаторов - полиэтиленгликоль ПЭГ-4000, триацетин и моностеарат глицерина при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полилактид	45-47
порошок кофейной гущи	30-35
микротальк	5-8
полиэтиленгликоль ПЭГ-4000	5-8
триацетин	5-7
моностеарат глицерина	2-3.

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 изделий на основе полилактида в состав композиционного материала вводится минеральный наполнитель - микротальк, являющийся нуклеатором (зародышеобразователем), для превращения аморфного полилактида в кристаллическую модификацию [7].

Полиэтиленгликоль ПЭГ-4000 в составе модификаторов служит совмещающим агентом между гидрофобным полилактидом и гидрофильным порошком кофе-отходов, среднее значение молекулярной массы в пределах 3500-4500, температура кристаллизации в пределах 50-55 °С, массовая доля воды не более 1,0 %. Безвреден для здоровья. Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E1521.

В состав модификаторов смеси входит триацетин (триацетат глицерина), который представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с температурой кипения 258-260 °С. Широко используется в изготовлении пищевого пластика: контейнеров для пищи, одноразовой посуды, пакетов, упаковок, в качестве пластификатора для жестких полимеров и модификатора в полимерных композитах. Зарегистрирован как пищевая добавка E1518.

Моностеарат глицерина, входящий в состав модификаторов смеси, - глицериновый эфир стеариновой кислоты с температурой плавления 64,5 °С, является неионогенным поверхностно-активным веществом (ПАВ) и лубрикантом, используется для создания однородной гетерогенной системы с заданными реологическими характеристиками в выбранном температурном интервале переработки (180-185 °С) на двухшнековом экструдере. Моностеарат глицерина относится к экологически безвредным биоразлагаемым веществам (пищевая добавка E417).

Содержание биоразлагаемого наполнителя - порошка кофейной гущи ниже 30 мас. % от общей массы композиции приводит к сокращению водопоглощения и уменьшению длительности гидролитического и биологического разрушения, а выше 35 мас. % от об-

ВУ 23980 С1 2023.04.30

шей массы ведет к быстро нарастающей потере прочностных свойств биоразлагаемой композиции.

Использование минерального наполнителя микроталька в качестве нуклеатора в количестве менее 5 мас. % неэффективно, а в количестве более 8 мас. % технологически неоправданно и экономически нецелесообразно.

Изделия из предлагаемой композиции обладают температурой размягчения не менее 90 °С и биологической разрушаемостью в природных условиях - в компосте, а также в увлажненной почве после срока эксплуатации в течение 5-6 месяцев.

Предлагаемая композиция изготавливается следующим образом.

Гранулы полилактида и кофейную гущу подвергают сушке при температуре 80-90 °С в течение 6-8 ч, затем порошок кофейной гущи отсеивают от крупных частиц и примесей на вибросите с размерами ячеек 0,5 мм.

Изготовление композиционного материала.

Пример 1.

В качестве полимерной основы использовали полилактид Ingeo™ Biopolymer 4043D. В качестве органического наполнителя использовали порошок высушенной кофейной гущи с размерами частиц менее 0,5 мм, а минерального наполнителя - порошок микроталька МТ-К (ГОСТ 19284-79) со средним размером частиц 5-20 мкм (ООО "Батолит", г. Москва), совмещающий агент - полиэтиленгликоль ПЭГ-4000, ТУ 2481-008-71150986-2006 (ООО "Завод синтанолов", г. Дзержинск, Нижегородская обл., РФ). В составе модификатора использовали триацетин CAS102-76-1, (ООО "НЕБО", г. С.-Петербург) и моностеарат глицерина НГ-60, чистота 98,1 %, температура плавления 64,5 °С (ТОО "КазХимСеть", г. Казань).

Гранулы полилактида в количестве 45 мас. % смешивают в скоростном обогреваемом турбосмесителе с 8 мас. % порошка ПЭГ-4000 при температуре 80 °С, далее добавляют в смеситель 35 мас. % порошка кофейной гущи, далее в смеситель загружают 5 мас. % микроталька, 2 мас. % моностеарата глицерина и 5 мас. % триацетина, далее поднимают температуру до 100 °С и выдерживают смесь при этой температуре в течение 20-30 мин для удаления избыточной влаги, 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 целевой головки экструдера 180-185 °С. Полученный расплав поступает на каландр, охлаждается и в виде ленты толщиной 0,5-0,6 мм закручивается в рулон. Из ленты методом горячего прессования изготавливают стаканы, одноразовую посуду, лотки или контейнеры.

Пример 2.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество полилактида 46 мас. %, количество ПЭГ-4000 7 мас. %, количество кофе-гущи 32 мас. %, количество микроталька 6 мас. %, количество триацетина 6 мас. %, а количество моностеарата глицерина 3 мас. %.

Пример 3.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество полилактида 47 мас. %, количество ПЭГ-4000 5 мас. %, количество кофе-гущи 30 мас. %, микроталька 8 мас. %, количество триацетина 7 мас. %, а количество моностеарата глицерина 3 мас. %.

В таблице приведен технический результат по примерам.

ВУ 23980 С1 2023.04.30

Определяемые параметры	Методы испытаний	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	6	2,8	3,1	3,6
Температура размягчения по Вика, °С	ГОСТ 15088-2014	60	90	90	90
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650-80	0,4	8,55	9,0	11,2
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, мес.	ГОСТ Р 57226-2016 (ISO 16929:2013)	12-18	5	5	6

Таким образом, создан биоразлагаемый композиционный материал с использованием полилактида и биоразлагаемого наполнителя - кофейной гущи с улучшенными теплофизическими характеристиками: температурой размягчения 90 °С, уменьшенным периодом биоразложения, изделия из которого полностью разрушаются после эксплуатации под действием влаги и микрофлоры почвы за период от 5 до 6 месяцев.

Источники информации:

1. STYLIANOU M.A. et al. Potential environmental applications of spent coffee grounds. 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. Greece, 2017, p. 22.
2. US 7311864 B2, 2007.
3. KR 2013/0083742A1, Int. C1, 2013.
4. WO 2021/017030A1, Int. C1, 2021.
5. CN 2015/10076202.9, Int. C1, 2018.
6. EP 3369766A1, Int. C1, 2018.
7. OUCHIAR S. et al. Influence of the filler nature on the crystalline structure of polylactide based nanocomposites: new insights into the nucleating effect. *Macromolecules*, 2016, v. 49, p. 2782-2790.