

УДК 547.458.61

**ПРИМЕНЕНИЕ ЛЬНОКОСТРЫ
ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ
КОМПОЗИТОВ С ПОЛИЛАКТИДНОЙ МАТРИЦЕЙ**

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 материалы на основе полилактидной матрицы и органического природного наполнителя – костры льняной – были изготовлены в форме прессованных дисковых образцов и экструзионных лент. В качестве биоразлагаемого наполнителя была использована молотая льнокостра с размерами частиц 0,5 мм. Установлено, что биоразлагаемые материалы, полученные прессованием, содержат хаотически расположенные в полимерной матрице частицы наполнителя, а полученные в виде лент на экструдере – упорядоченные, вдоль направления вытяжки. Изучены возможности биологического разложения полученных материалов.

Ключевые слова: биоразлагаемые материалы, льнокостра, полилактид.

**THE USAGE OF FLAX FIBER FOR FORMING
BIODEGRADABLE COMPOSITES
WITH POLYLACTIDE MATRIX**

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

*Sukhoi State Technical University of Gomel,
the Republic of Belarus*

V. M. SHAPOVALOV

*State scientific institution
«V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute
of National Academy of Sciences of Belarus», Gomel*

Biodegradable materials based on a polylactide matrix and organic natural filler – flax fiber – were manufactured in the form of pressed disk samples and extrusion tapes. Ground flax with a particle size of 0.5 mm was used as a biodegradable filler. It has been established that biodegradable materials obtained by pressing contain filler particles randomly located in the polymer matrix, while those obtained in the form of tapes on an extruder are located along the direction of drawing. The possibilities of biological decomposition of the resulting materials were studied.

Keywords: biodegradable materials, flax fiber, polylactide.

Введение

В последние годы активно развивается поиск композиционных материалов, создаваемых на основе биоразлагаемых полимеров, например, полимолочной кислоты (полилактида), поликапролактона, полигидроксиалконоата, полностью разрушаемых в природных условиях [1, 2]. Такие материалы, используемые для создания упаковки, одноразовой посуды, разлагаемые в природной среде, промышленном или домашнем компосте, должны соответствовать принятым стандартам: ISO 16929 : 2013, ГОСТ Р 57226–2016 и дезинтегрироваться в течение 3–6 месяцев. Наполнение биоразлагаемых полимеров лигноцеллюлозными материалами природного происхождения, такими как древесная мука, солома, лузга злаковых культур, льнокостра, удешевляет полимерные композиции и позволяет значительно уменьшить длительность биоразложения изделий, а также экологическую нагрузку на природу после их использования.

В настоящее время широкое распространение в качестве гидрофобной основы биоразлагаемых композитов получила полимолочная кислота (полилактид) – полимер молочной кислоты, получаемый путем сбраживания углеводсодержащего природного сырья: кукурузы, пшеницы, сахарного тростника. Несмотря на ряд положительных характеристик (температура плавления 170–180 °С, биоразлагаемость и др.), полимер молочной кислоты отличается высокой хрупкостью, малым удлинением при растяжении и низкой температурой размягчения (54–58 °С), поэтому вызывает трудности при переработке и не может быть использован напрямую для изготовления термостойких и морозоустойчивых изделий. Период полного биологического разложения для полилактида составляет, в зависимости от модификации, 10–12 месяцев (в компосте, при $T = 60$ °С и относительной влажности 60 %) [1]. Кроме того, широкому применению полилактида в качестве основы композитов препятствует высокая цена полимера – в несколько раз выше, чем у полиэтилена или полипропилена. Известно достаточно много источников, посвященных проблемам получения, применения и изучения свойств композитов на основе полилактида; среди них имеется несколько обзорных статей [3, 4].

В ряде публикаций описано использование в композитах в качестве наполнителя волокна и костры льна [5, 6]. Так, в российском патенте [6] предлагается состав биоразлагаемой термопластичной композиции, включающей полиэтилен, костру льняную и связующий агент – сополимер этилена и винилацетата при содержании костры 15–60 мас. %. Недостатком композиции является большое содержание в составе неразлагаемых полимеров (полиэтилена и сэвилена), что приводит к малому водопоглощению, ограниченному биоразложению и формированию в результате вредных для экологии микрочастиц пластика.

Таким образом, поиск дешевых природных наполнителей, решение проблем повышения биоразлагаемости подобных композитов с использованием новых биоразлагаемых матриц, а также задачи совмещения частиц наполнителя с полимерной основой остаются актуальными.

Материалы и методы исследования

Для получения экспериментальных образцов биоразлагаемых материалов на основе полилактида, наполненного льнокострой, были использованы следующие исходные материалы:

- 1) полилактид марки INGEO™ Wurolymer 3001D в виде гранулированного материала;
- 2) поливиниловый спирт ПВС 16/1 (ГОСТ 10779–78);
- 3) микротальк марки МТ-К, (ГОСТ 19284–79);

5) полиэтиленгликоль ПЭГ-4000;

6) льнокостра Кормянского льнозавода (Гомельская обл., Беларусь).

Используемая в качестве биоразлагаемого наполнителя костра – это одревесневшие части льняных стеблей. Льнокостра имеет следующий химический состав, мас. %: целлюлоза 45–58; лигнин – 21–29; гемицеллюлоза – 9,1; экстрактивные вещества – 9,9; пектиновые вещества – 2,0; зола – 1,5; вода – 8 % [7]. Порошок костры льняной обладает гидрофобно-гидрофильной поверхностью, поэтому частично совместим с гидрофобным полимером – полилактидом.

Для использования льнокостры в качестве наполнителя ее необходимо предварительно очистить от загрязнений, высушить, размолоть и рассеять до порошкообразного состояния (рис. 1).



Рис. 1. Костра льняная:

слева – до размола, справа – после размола и отсева до размера частиц $\leq 0,5$ мм

Полиэтиленгликоль ПЭГ-4000 – неионный полимер, получаемый полимеризацией этиленоксида с раскрытием цикла. Представляет собой твердое вещество, хорошо растворим в воде. Химическая формула имеет следующий вид: $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$. Используется в композиции в качестве биндера, способствующего совмещению частиц костры и полилактида. Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E1521. Относится к биоразлагаемым веществам. Безвреден для здоровья.

Поливиниловый спирт (ПВС) 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 полилактидом на молекулярном уровне за счет взаимодействия винилацетатных групп ПВС с гидрофобной поверхностью полилактида [8], что способствует формированию однородной термопластичной матрицы – основы композиционного материала, обладающей повышенным биоразложением.

Тальк (химическая формула $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) – минерал из класса силикатов, кристаллическое вещество. Представляет собой жирный на ощупь рассыпчатый порошок белого цвета. Тальк используется в композиции в качестве зародышеобразователя для инициирования формирования кристаллической фазы полилактида при формировании композитов из расплава, что способствует повышению термостойкости. Тальк является мягким материалом. Имеет минимальную твердость (1–2 балла)

по шкале Мооса и не оказывает влияния на изнашивание стенок материального цилиндра и шнека экструдера, как другие минеральные наполнители.

Ленточные экспериментальные образцы композитов вытягивали на одношнековом экструдере HAAKE RHEOCORD 90 (Германия), диаметр шнека 20 мм, длина шнека 500 мм, скорость вращения 50 об/мин. Способность материалов к биоразложению под действием природных факторов охарактеризована водопоглощением за 24 ч (по ГОСТ 4650–80) и способностью к биоразложению в компосте в соответствии с ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929 : 2013).

Для изучения структурных свойств и морфологии композиционных материалов использованы методы оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Состав исходной шихты варьируют таким образом: 40–50 мас. % гранулированного полилактида, 30–40 мас. % костры льна, 5–10 мас. % поливинилового спирта, 8–12 мас. % полиэтиленгликоля ПЭГ-4000, 2–3 мас. % микроталька.

Технологический процесс изготовления экспериментальных образцов композиционных материалов представлен на рис. 2.

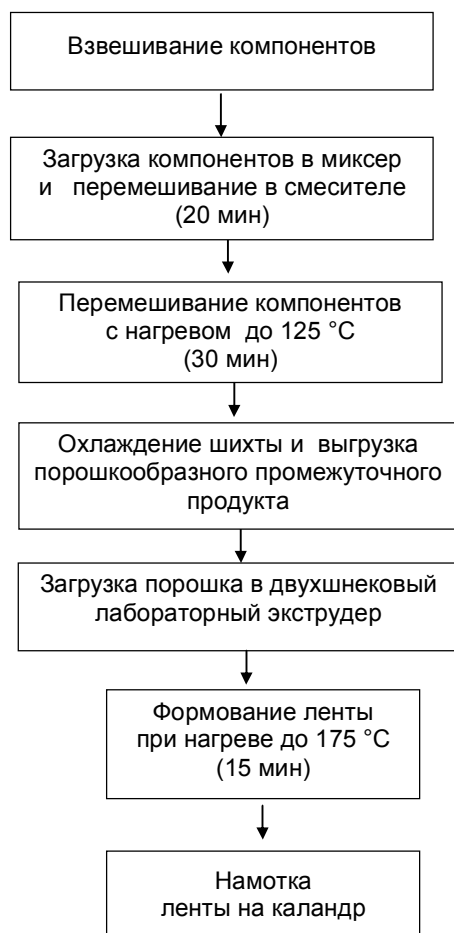


Рис. 2. Схема получения ленты на основе полилактида и льнокостры экструзионным методом

Очищенную и подсушенную в течение 2–3 ч при 105 °С костру измельчают в центробежной мельнице 20–30 мин, затем рассеивают на вибросите до состояния порошка с размерами частиц менее 0,5 мм.

Гранулы полилактида смешивают с порошком ПВС и полиэтиленгликоля ПЭГ-4000 в скоростном турбосмесителе, затем в смесь добавляют тальк и засыпают порошок костры и выдерживают смесь при вращении 20 мин, затем поднимают температуру в смесителе до 125 °С и обрабатывают шихту в течение 30 мин для удаления избыточной влаги и повышения однородности, после этого отключают нагрев и охлаждают шихту до комнатной температуры. Далее смесь загружают в экструдер со щелевой головкой для расплавления и гомогенизации при температуре 160–175 °С и закручивают на каландр (рис. 3).

Для получения дисковых образцов используют порошкообразный полилактид, а полученную смесь прессуют в форме цилиндрической таблетки под давлением 10 МПа на гидравлическом прессе и помещают в нагреваемое приспособление между двумя фторопластовыми пластинами. Нагрев производят под давлением при температуре 175 °С в течение 15 мин. При горячем прессовании дисковых образцов формируются композиты с хаотичным расположением частиц наполнителя в матрице, отсутствием крупных пор и плотным прилеганием частиц костры к полилактидной основе (рис. 4).



Рис. 3. Ленточные образцы на основе полилактида и дробленой льнокостры, полученные на экструдере



Рис. 4. Микрофотография поверхности дискового композита «полилактид – костра», увеличение x200

В таблице приведены результаты измерений некоторых параметров полученных экструзионных образцов.

Результаты измерений свойств экструзионных образцов

Определяемые параметры	Методы испытаний	Полилактид INGEO Вуоролумер 3001 D	Свойства
Плотность, г/см ³	ГОСТ 15139–69	1,24	1,1–1,2
Водопоглощение за 24 час, мас. %	ГОСТ 4650–80	1,3	6,6–8,3
Время полного биоразложения, мес.	ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929 : 2013)	12	5–6

Плотность полученных образцов составляет 1,1–1,2 г/см³, что сопоставимо с плотностью полилактида. По сравнению с чистым полилактидом полученные образцы обладают более высоким водопоглощением и повышенной способностью к био-

разложению за счет наличия органического наполнителя и более рыхлой структуры (рис. 5).

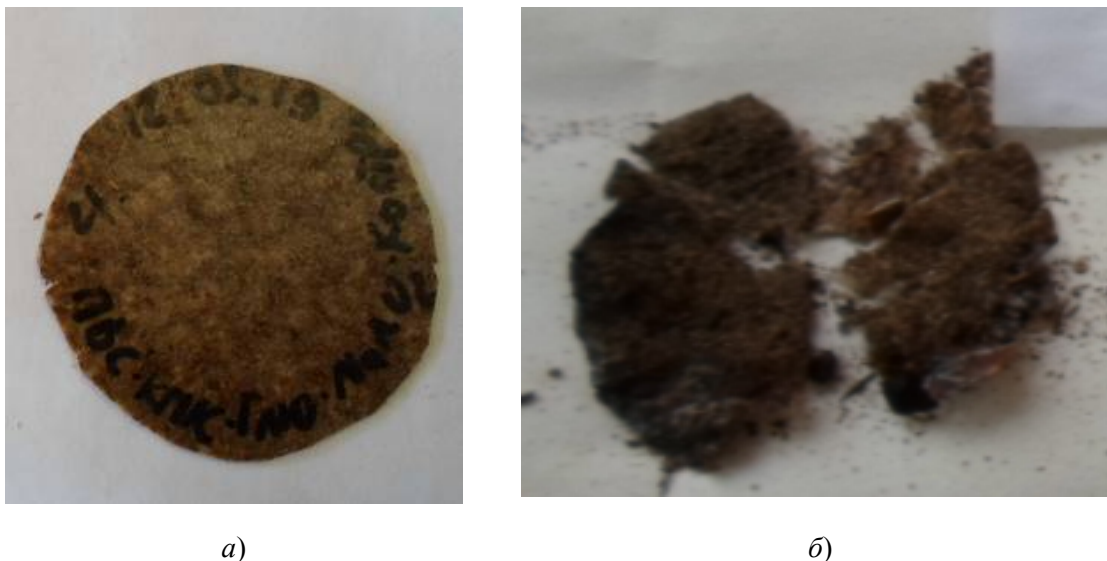


Рис. 5. Эксперимент по биоразложению дискового образца «полилактид – костра»:
а – исходный образец; б – фрагменты образца после нахождения в компосте
после трех месяцев при температуре 60 °С и относительной влажности 60 %

В природных условиях или при помещении использованных изделий в компост вначале жидкость по микроскопическим порам проникает вглубь материала к поверхности всех компонентов, что вызывает их постепенное набухание. При контакте твердого поливинилового спирта с водой объем его частиц увеличивается в несколько раз, при этом в композите возникают локальные напряжения и образуются новые дефекты, способствующие более быстрому и глубокому проникновению в объем материала воды, воздуха, микроорганизмов. Далее происходит набухание и разложение костры, гидролиз полилактида и размножение микроорганизмов (бактерий, грибов и микроводорослей), что приводит к полному механическому и химическому разрушению композита за 5–6 месяцев.

Заключение

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны составы и изготовлены образцы биоразлагаемых композиционных материалов в форме дисков и ленты с наполнением порошком льняной костры.
2. Показано, что решением проблемы полной дезинтеграции полимерных композитов может быть создание материалов на основе биоразлагаемого полимера – полилактида, с добавлением поливинилового спирта и микроталька, а в качестве биндера – полиэтиленгликоля ПЭГ-4000.
3. Установлено, что биоразлагаемые материалы, полученные прессованием, содержат хаотически расположенные в полимерной матрице частицы наполнителя, а полученные в виде лент на экструдере – упорядоченные, вдоль направления вытяжки.
4. Предложен механизм биоразложения, по которому вначале происходит набухание и разложение поливинилового спирта, затем – костры, гидролиз полилактида и размножение микроорганизмов (бактерий, грибов и микроводорослей), что приводит к полному механическому и химическому разрушению композита за 5–6 месяцев.

Работа выполнена в рамках задания 8.4.1.17 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы» на 2021–2025 гг.

Литература

1. Ahmed, Jasim. Polylactides – Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review / Jasim Ahmed, Sunil K. Varshney // *International Journal of Food Properties*. – 2011. – Vol. 14, N 1. – P. 37–58. <https://doi.org/10.1080/10942910903125284>
2. Rogovina, S. Z. Biodegradable Polymer Composites Based on Synthetic and Natural Polymers of Various Classes / S. Z. Rogovina // *Polymer Science. Series C*. – 2016. – Vol. 58, N 1. – P. 62–73.
3. Polyblends and composites of poly (lactic acid) (PLA): a review on the state of the art / P. R. Krishna [et al.] // *Journal of Polymer Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 1. – P. 1–14. <https://doi.org/10.24294/jpse.v1i2.723>
4. Super tough poly (lactic acid) blends: a comprehensive review / Xipo Zhao [et al.] // *RSC Adv.* – 2020. – Vol. 10. – P. 13316.
5. Подденежный, Е. Н. Биоразлагаемые композиты на основе полиамидов, наполненных льнокострой / Е. Н. Подденежный, Н. Е. Дробышевская, А. А. Бойко // *Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого*. – 2020. – № 2 (81). – С. 52–58.
6. Биоразлагаемая термопластичная композиция : пат. Рос. Федерация № 2473578, МПК C08L97/02 / Пантюхов П. В. ; заявитель Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т биохим. физики им. Н. М. Эмануэля Рос. акад. наук (ИБХФ РАН). – № 2011126234/05 ; заявл. 27.06.2011 ; опубл. 27.01.2013.
7. 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.
8. Ke, Tianyi. Starch, Poly (lactic acid), and Poly (vinyl alcohol) Blends / Tianyi Ke, Xiuzhi S. Sun // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2003. – Vol. 11, N 1. – P. 7–14.

References

1. Ahmed Jasim, Sunil K. Polylactides – Chemistry, Properties and Green Packaging Technology. *International Journal of Food Properties*, 2011, vol. 14, no. 1, pp. 37–58. <https://doi.org/10.1080/10942910903125284>
2. Rogovina S. Z. Biodegradable Polymer Composites Based on Synthetic and Natural Polymers of Various Classes. *Polymer Science. Series C*, 2016, vol. 58, no. 1, pp. 62–73.
3. Krishna Prasad Rajan, Selvin P. Thomas, Aravinthan Gopanna, Ahmed Al-Ghamdi, Murthy Chavali. Polyblends and composites of poly (lactic acid) (PLA). *Journal of Polymer Science and Engineering*, 2018, vol. 1, pp. 1–14. <https://doi.org/10.24294/jpse.v1i2.723>
4. Xipo Zhao, Huan Hu, Xin Wang, Xiaolei Yu, Weiyi Zhou and Shaoxian Peng. Super tough poly (lactic acid) blends. *RSC Advances*, 2020, vol. 10, pp. 13316.
5. Poddenezhnyj E. N., Drobyshevskaja N. E., Bojko A. A. Biodegradable composites on base of polyamides filled of flax bark. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Suhogo*, 2020, no. 2, pp. 52–58 (in Russian).

6. Pantjuhov P. V. *Biodegradable thermoplastic composition*. Patent of the Russian Federation No. 2473578, 2013 (in Russian).
7. Karpunin I. I., Golub I. A., Kazakevich P. P. *Flax chemistry and promising technologies of its in-depth processing*. Minsk, Belaruskaja navuka Publ., 2013. 96 p. (in Russian).
8. Tianyi Ke, Xiuzhi S. Sun. Starch, Poly(lactic acid), and Poly(vinyl alcohol) Blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 2003, vol. 11, no. 1, pp. 7–14.

Поступила 31.10.2023