

УДК 678.07:577

<https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-2-27-33>

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА С НАПОЛНЕНИЕМ СОЛОМОЙ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

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*

А. М. КУЗЬМИН

*Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Российский экономический университет
имени Г. В. Плеханова», г. Москва*

Биоразлагаемые материалы на основе матрицы поликапролактона и органического природного наполнителя – пшеничной или ржаной соломы – были изготовлены в форме прессованных дисковых образцов и экструзионных лент. В качестве биоразлагаемого наполнителя была использована молотая солома 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 частицы, вытянутые вдоль направления вытяжки. Изучены возможности биологического разложения полученных материалов.

Ключевые слова: биоразлагаемые материалы, солома, поликапролактон.

Для цитирования. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе поликапролактона с наполнением соломой зерновых культур / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2024. – № 2 (97). – С. 27–33. <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-2-27-33>

BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYCAPROLACTONE FILLED WITH GRAIN STRAW

E. N. PODDENEZNYI, N. E. DROBYSHEVSKAYA, A. A. BOIKA

*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*

A. M. KUZMIN

*Federal State Budgetary Educational Institution
of Higher Education “Russian University
of Economics named after G. V. Plekhanov”, Moscow*

Biodegradable materials based on a polycaprolactone matrix and organic natural filler - wheat or rye straw - were designed and made in the form of pressed disk-shaped samples and extrusion tapes. Grounded straw 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 contain ordered particles elongated along the direction of drawing. The possibilities of biological decomposition of the resulting materials were studied.

Keywords: biodegradable materials, straw, polycaprolactone.

For citation. Poddeneznyi E. N., Drobyshchinskaya N. E., Boika A. A., Shapovalov V. M., Kuzmin A. M. Biodegradable composite materials based on polycaprolactone filled with grain straw. *Vestnik Gomel'skogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta imeni P. O. Sukhogo*, 2024, no. 2 (97), pp. 27–33 (in Russian). <https://doi.org/10.62595/1819-5245-2024-2-27-33>

Введение

Наполнение полимеров лигноцеллюлозными материалами природного происхождения, такими как древесная мука, солома, оболочки семян и т. п., удешевляет полимерные композиции и позволяет создавать новые биоразлагаемые составы, значительно уменьшить экологическую нагрузку на природу после использования производимых из них потребительских товаров. Это особенно важно для растущего рынка упаковочных материалов, одноразовой посуды и различного рода контейнеров [1, 2]. Такие материалы, разлагаемые в природной среде, промышленном или домашнем компосте, должны соответствовать принятым стандартам (ISO 16929 : 2013, ГОСТ Р 57226–2016) и полностью дезинтегрироваться в течение 3–6 месяцев.

Среди большого количества разработанных к настоящему времени биоразлагаемых полимеров достаточно значимое место занимает поликапролактон (ПКЛ) – биоразлагаемый полиэфир с температурой плавления 59–64 °С. Он является полукристаллическим полимером со степенью кристалличности приблизительно 50 %. Широко применяется в биомедицине для протезирования и в производстве полиуретана. Безвреден для человека [3].

С целью снижения себестоимости продукции из биоразлагаемых полимеров, а также уменьшения сроков полного разложения, предлагается создание композиций (смесей), в которых непрерывной (матричной) фазой является ПКЛ, а наполнителем – дешевое сырье – древесная мука, лузга злаковых культур, солома [4, 5].

Задачей данной работы является создание и исследование биоразлагаемых композиций на основе ПКЛ с наполнителем в виде порошка пшеничной или ржаной соломы.

Материалы и методы исследования

В качестве полимерной основы композиции использовали ПКЛ марки TONE™ (DowChemical) в виде гранулированного или порошкообразного материала. В качестве наполнителя выбраны образцы очищенной молотой соломы (пшеничной, ржаной) белорусских сельскохозяйственных предприятий. В качестве совмещающего агента использовали карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) (Н-форма), ТУ 6-09-10-1814–87 (НПО «Биолар»), а в качестве дополнительных компонентов, способствующих биоразложению, – карбамид, марка Б, ГОСТ 2081–92, ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» и монофосфат калия, марка А, ТУ 400048086.026 ОАО «Гомельхимторг».

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) – полимер, химическая формула $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$, где $x = 0,08 - 1,5$ – производное целлюлозы, в которой карбоксиметильная группа ($-CH_2-COOH$) соединяется гидроксильными группами глюкозных мономеров. Известно, что КМЦ совмещается с ПКЛ в расплаве, в значительной степени увеличивает его гидрофильность, что способствует совмещению ПКЛ с гидрофильными наполнителями [6].

Добавление КМЦ очевидным образом повышает степень биоразложения ПКЛ за счет гидрофилизации макромолекулярной структуры. Карбоксиметилцеллюлоза – биоразлагаемое вещество, безопасно для человека, известно как пищевая добавка Е466.

Карбамид (мочевина) – амид угольной кислоты. Химическая формула $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. В композиции способствует равномерному распределению полимерного связующего между частицами соломы. Является эффективным азотным удобрением, способствующем росту культурных растений после биоразрушения изделия, изготовленного из композиции. Безопасен для человека, известен как пищевая добавка E927б.

Монофосфат калия – соль ортофосфорной кислоты (монокалийфосфат). Химическая формула KH_2PO_4 . Растворимость в воде при 20 °С – 22,6 мас. %, при 90 °С – 83,5 мас. %. Является эффективным фосфорным удобрением, также способствующем росту культурных растений после полного биоразложения изделия. Монофосфат калия безопасен для человека, известен как пищевая добавка E340.

Получение композитов «ПКЛ – солома» осуществляют в несколько этапов.

Очищенную и подсушенную при 105 °С в течение 2–3 часов пшеничную или ржаную солому измельчают в центробежной мельнице, затем рассеивают на вибросите до состояния порошка с размерами частиц менее 0,5 мм (рис. 1).

Для получения дисковых образцов используют порошкообразный ПКЛ, 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.



Рис. 1. Солома пшеничная:

а – до размола; б – после размола и отсева до размера частиц $\leq 0,5$ мм

Ленточные образцы композитов вытягивали на одношнековом экструдере НААКЕРНЕОСОРД 90 (Германия). Для изучения структурных свойств и морфологии композиционных материалов использованы методы оптической микроскопии (микроскоп МИКМЕД ВР-2 с фотоприставкой) и сканирующей электронной микроскопии (микроскоп TESCAN, Чехия).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Состав исходной шихты, мас. %, варьируют таким образом: ПКЛ 40–50; порошок соломы 30–40; карбоксиметилцеллюлоза 10–12; карбамид 3–5; монофосфат калия 2–3.

При горячем прессовании дисковых образцов формируются композиты с хаотичным расположением частиц наполнителя в матрице, отсутствием крупных пор и плотным прилеганием частиц соломы к полимерной основе (рис. 2, а)



а)



б)

Рис.2. Формирование композиционного материала:
а – поверхность прессованного образца; б – лента, вытянутая
на лабораторном экструдере

Экспериментальные ленточные образцы композиционных материалов изготавливаются по следующей технологической схеме, представленной на рис. 3.



Рис. 3. Схема получения ленты на основе ПКЛ и порошка соломы экструзионным методом

Гранулы ПКЛ смешивают с порошком КМЦ и карбамидом в скоростном турбосмесителе, затем в смесь добавляют монофосфат калия, засыпают порошок соломы 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 для расплавления и гомогенизации при температуре 140–160 °С и на выходе из щелевой головки закручивают на каландр в виде ленты толщиной 0,6–0,8 мм (рис. 2, б). Технические параметры полученных композиционных материалов (плотность, водопоглощение за 24 ч, способность к биоразложению) приведены в таблице.

Технические параметры ленточных образцов композиционных материалов

Определяемые параметры	Методы испытаний	Полика-пролактон	Параметры экспериментальной ленты в зависимости от состава шихты
Плотность, г/см ³	ГОСТ 15139–69	1,15	1,0–1,12
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650–80	0,03	7,6–12,5
Биологическая разрушаемость	ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929 : 2013)	2 года	5–6 месяцев

Таким образом, созданы термопластичные композиты с уменьшенным периодом биологической разрушаемости по сравнению с чистым ПКЛ и использованием порошка соломы злаковых культур в качестве дешевого наполнителя, изделия из которых полностью разрушаются после эксплуатации под действием влаги и бактериальной среды, находящейся в почве или бытовом компосте.

В условиях, способствующих биоразложению (влажная почва или компост, дожди), в начальной стадии влага по микроскопическим порам проникает вглубь материала к поверхности всех компонентов, что вызывает их постепенное набухание. При контакте КМЦ с водой объем ее частиц увеличивается в несколько раз, при этом в композите возникают локальные напряжения и образуются новые дефекты, поры, способствующие более быстрому и глубокому проникновению в объем материала воды, воздуха, микроорганизмов. Далее происходит набухание и разложение соломы, гидролиз ПКЛ и ускоренное 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 на основе ПКЛ в форме дисков и ленты с наполнением порошком пшеничной или ржаной соломы.
2. Показано, что решением проблемы совместимости компонентов может быть добавление в состав КМЦ, которая также служит нутриентом для бактериальной и грибковой среды; введение карбамида и монофосфата калия также способствует дезинтеграции композита, а после полного разложения органических составляющих последние могут служить дополнительным удобрением для культурных растений.
3. Установлено, что биоразлагаемые материалы, полученные прессованием, содержат хаотически расположенные в полимерной матрице частицы наполнителя, а

полученные в виде лент на экструдере – упорядоченные волокна, вытянутые вдоль направления вытяжки.

4. Предложен механизм биоразложения, по которому вначале происходит набухание и разложение КМЦ, затем – соломы, далее – гидролиз ПКЛ и размножение микроорганизмов (бактерий, грибов и микроводорослей), что приводит к полному механическому и химическому разрушению композита за 5–6 месяцев в почве или бытовом компосте.

Работа выполнена в рамках задания 8.4.1.17 «Создание биоразлагаемых композиционных материалов с использованием индустриальных и сельскохозяйственных отходов» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы», финансируемого из средств республиканского бюджета по государственным программам научных исследований на 2021–2025 гг. в Республике Беларусь.

Литература

1. Масанов, А. Ю. Биоразлагаемые пластики: текущее состояние рынков и перспективы / А. Ю. Масанов // Вестн. хим. пром-сти. – 2017. – № 7. – С. 1–9.
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. Ilyas, R. A. Natural Fiber-Reinforced Polycaprolactone Green and Hybrid Biocomposites for Various Advanced Applications / R. A. Ilyas, M. Zuhri, M. Norrahim // Polymers. – 2022. – Vol. 14, N 1. – P. 182–191. <https://doi.org/10.3390/polym14010182>
4. Использование молотой лузги в качестве наполнителя в биоразлагаемые материалы / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2023. – № 2. – С. 47–57.
5. Khandanlou, R. Studies on Properties of Rice Straw/Polymer Nanocomposites Based on Polycaprolactone and Fe₃O₄ Nanoparticles and Evaluation of Antibacterial Activity / R. Khandanlou, M. B. R. Ahmad, K. Shameli // Int. J. Mol. Sci. – 2014. – Vol. 15. – P. 18466–18483. <https://doi.org/10.3390/ijms151018466>
6. Tunability of polycaprolactone hydrophilicity by carboxymethyl cellulose loading / M. Alemán-Domínguez [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – Vol. 135, N 14. – P. 1–6. <https://doi.org/10.1002/app.46134>

References

1. Masanov A. Yu. Biodegradable plastics: current market status and prospects. *Vestnik khimicheskoy promyshlennosti*, 2017, no. 7, pp. 1–9 (in Russian).
2. Rogovina S. Z. Biodegradable Polymer Composites Based on Synthetic and Natural Polymers of Various Classes. *Polymer Science*, 2016, vol. 58, no. 1, pp. 62–73.
3. Ilyas R. A., Natural Fiber-Reinforced Polycaprolactone Green and Hybrid Biocomposites for Various Advanced Applications. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 1, pp. 182–191. <https://doi.org/10.3390/polym14010182>
4. Poddenezhny E. N., Drobyshevskaya N. E., Boiko A. A., Shapovalov V. M., Drobyshevsky N. S. Use of ground husk as filler in biodegradable materials. *Bestnik Gomelskogo gosudartvennogo tekhnicheskogo universiteta P. O. Sukhogo*, 2023, no. 2, pp. 47–57 (in Russian).

5. Khandanlou R., Ahmad M. B. R., Shameli K. Studies on Properties of Rice Straw/Polymer Nanocomposites Based on Polycaprolactone and Fe₃O₄ Nanoparticles and Evaluation of Antibacterial Activity, *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, vol. 15, pp. 18466–18483. <https://doi.org/10.3390/ijms151018466>
6. Alemán-Domínguez M., Ortega Z., Benítez A., Vilariño G., Gómez-Tejedor J. A., VallésLluch A. Tunability of polycaprolactonehydrophilicity by carboxymethyl cellulose loading. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 135, no. 14, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1002/app.46134>

Поступила 21.05.2024