

УДК 547.458.61

ФОРМИРОВАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ МАТРИЦ

Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, Н. Е. ДРОБЫШЕВСКАЯ, А. А. БОЙКО

*Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь*

В. М. ШАПОВАЛОВ

*Институт механики металлополимерных систем
имени В. А. Белого НАН Беларуси, г. Гомель*

Ключевые слова: формирование, биоразлагаемые композиты, гибридные матрицы, полилактид, полипропилен.

Введение

На протяжении последних лет появилось большое количество научных статей и патентов в области исследования биоразлагаемых полимеров или биокомпозитов, но только некоторые из них привели к продуктам, которые оказались успешными в завоевании заметной доли общего рынка пластических материалов вследствие нескольких причин: изделия не обладали достаточной прочностью; имели короткий срок годности при хранении; были слишком дорогостоящими или переработка в полезные изделия была затруднительной и неэкономичной [1]–[3].

Одним из успешных вариантов создания биоразлагаемых композитов явились бионаполненные пластики – композиции полиолефинов (полипропилена, полиэтилена, этиленвинилацетата) с органическими наполнителями – крахмалом, древесной мукой, рисовой лузгой [4]–[7]. Однако в таких композициях удалось снизить время полного распада только до 10–12 мес. в компосте при введении модификаторов, меняющих структуру полиолефинов, и добавок, способствующих размножению полезных микроорганизмов (бактерий и грибов) [4]–[7].

Решением проблемы ускоренного биоразложения с сохранением потребительских свойств, термических и физико-механических характеристик материалов может быть создание гибридных композитов, содержащих в своем составе биоразлагаемые полиэфиры (например, полилактид) и полиолефины (полипропилен, полиэтилен), а также органические биоразлагаемые наполнители (крахмал, древесную муку, рисовую лузгу и т. п.). Предполагается, что продукты, изготовленные из биоразлагаемой полимерной композиции, будучи захороненными в почве, должны преобразовываться в углекислый газ, воду и гумус за период от 6 до 7 мес. и соответствовать ГОСТ Р 57226–2016 (ISO 16929 : 2013).

Основной проблемой при создании таких гибридных композиций является термодинамическая несовместимость компонентов, которые имеют различную природу и не смешиваются между собой для формирования однородного прочного материала. Для этого требуются так называемые совмещающие агенты [11]–[14]. Проблема может быть решена с применением малеинированных полиолефинов, например, с введением в композит полипропилена с привитым малеиновым ангидридом (PP-g-MAH) [12], [14]; существуют и другие стратегии совмещения [15].

Целью настоящей работы является исследование проблем получения и изучения некоторых свойств биоразлагаемых композиционных материалов на основе смесей полилактида и полипропилена (гибридных биоразлагаемых композитов). В качестве органического биоразлагаемого наполнителя использовали нативный кукурузный крахмал. В некоторых экспериментах крахмал заменяли на молотую льнокостру и подсолнечную шелуху.

Материалы и методы исследований

Для получения экспериментальных ленточных образцов биоразлагаемых материалов на основе смеси полилактида и полипропилена были использованы следующие исходные материалы: полилактид (ПЛА) марки Ingeo Biopolymer 4043D (производства Natureworks LLC, США) в гранулах; гомополипропилен PP H120 GP/3; плотность – 900 кг/м³; показатель текучести расплава (ПТР) (230 °С) = 6,0–12,0 г/10 мин; температура размягчения – 145–160 °С; крахмал кукурузный пищевой; ГОСТ Р51965–2002; сорт высший; пластификатором для полилактида и крахмала служил полиэтиленгликоль ПЭГ-4000; химическая формула C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}; 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 %.

В качестве совмещающего агента для полилактида и полипропилена использовали этиленвинилацетат – марки СЭВИЛЕН 11306-075; ТУ 2211-211-00203335–2013; ПТР (190 °С) = 6,0; плотность – 0,933 г/см³; доля винилацетата – 12 мас. %. Для улучшения реологических характеристик смеси использовали лубриканты: моностеарат глицерина HG-60; чистота – 98,1 %; T_{пл} = 64,5 °С; воск полиэтиленовый; тип F, CAS 9002-88-4; T_{пл} = 96 °С; плотность = 0,9 г/см³. Фотоактивной и окрашивающей добавкой служил порошок диоксида титана марки TiONA AT-1 (анатаз); ГОСТ 9808–84.

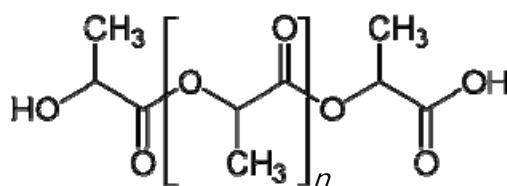
Для изучения структурных свойств и морфологии композиционных материалов использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия).

Ленточные образцы 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.

Водопоглощение является косвенным показателем способности композитов к биоразложению [5]; испытания на водопоглощение образцов проводили в соответствии с ГОСТ 4650–80.

Экспериментальная часть

Полимолочная кислота (полилактид, ПЛА, PLA) – хорошо известный гидрофобный, полностью биоразлагаемый полимер, относится к классу алифатических полиэфиров, синтезируется методом полимеризации молочной кислоты. Молочная кислота получается путем сбраживания углеводсодержащего природного сырья – кукурузы, пшеницы, сахарного тростника. Химическая формула полилактида:



Полимолочная кислота существует в виде двух *L*- и *D*-стереоизомеров, являющихся зеркальным отображением друг друга. Варьируя относительное содержание

этих форм в полилактиде, можно задавать свойства получаемого полимера, а также получать различные классы полилактидных материалов. Полилактид, получаемый из 100%-го *L*-лактида (*L*-ПЛА), имеет высокую степень стереорегулярности, что придает ему кристалличность. Температура стеклования *L*-ПЛА – 54–58 °С; температура плавления – 170–180 °С. Используя при полимеризации смесь *D*- и *L*-форм лактида, получают аморфный полилактид (*L, D*-ПЛА), температура стеклования которого составляет 50–53 °С. Самая высокая температура плавления у стереокомплекса, состоящего из чистого *L*-ПЛА и чистого *D*-ПЛА. Две цепочки сплетаются и образующиеся дополнительные взаимодействия между ними ведут к повышению температуры размягчения до 100–120 °С и температуры плавления – до 220 °С [16].

Обладая отличными механическими характеристиками, ПЛА мог бы составить конкуренцию таким синтетическим полимерам, как полипропилен, полиэтилен, если бы не ряд существенных недостатков.

При высокой механической прочности коммерческий ПЛА является хрупким, с малым удлинением до разрыва и высокой температурой стеклования (53–58 °С); при нормальных условиях является слабокристаллическим и размягчается при температуре 60 °С. Таким образом, в чистом виде он не может быть использован для термостойких и морозоустойчивых изделий. Он легко гидролизует, поэтому требует особых условий хранения и предварительной сушки перед использованием. Кроме того, его высокая стоимость (в 3–4 раза выше, чем полипропилена) ограничивает его применение для изготовления одноразовой посуды, контейнеров и пленочной упаковки. Период полного биологического разложения для чистого полилактида составляет в зависимости от модификации 12–18 мес. (в компосте, при $T = 60$ °С и относительной влажности 60 %) [17].

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.

Этиленвинилацетат (сэвилен) представляет собой сополимер этилена с винилацетатом, в котором содержание винилацетата обычно варьируется от 2,5 до 40 мас. %. Известно, что добавление этиленвинилацетата (сэвилена) в расплав оказывает модифицирующее влияние на рост кристаллитов полипропилена и свойства композиционного материала [18]. При этом определяющим фактором является химическое строение сэвилена. Являясь полукристаллическим полимером, содержащим полярные ацетатные группы, этиленвинилацетат определяет характер взаимодействия с полимерной матрицей. Благодаря наличию полярных ацетатных групп, повышается адгезия этиленвинилацетата к полилактиду, что приводит к образованию межфазного слоя. Введением этиленвинилацетата в состав полимерного композита обеспечивается повышенная степень биологического разрушения за счет разрыхления и частичной аморфизации структуры полипропилена.

Биоразлагаемый композит изготавливают следующим образом. Гранулы полипропилена (ПП) смешивают с этиленвинилацетатом, добавляют в смесь полиэтиленгликоль ПЭГ-4000, глицерин моностеарат и полиэтиленовый воск и перемешивают в скоростном обогреваемом турбосмесителе при температуре 90–100 °С в течение 20 мин, затем в смеситель постепенно добавляют порошок кукурузного крахмала, далее вводят порошок диоксида титана, повышают температуру до 125 °С, продолжают нагрев смеси в течение 30 мин для получения гомогенной шихты и удаления избыточной влаги из крахмала, затем охлаждают смесь до 25–30 °С и засыпают гранулы полилактида. Далее смесь поступает в экструдер для расплавления и го-

могенизации. Температура расплава на выходе из щелевой головки экструдера – 185–190 °С. Полученный расплав поступает на каландр, охлаждается и формируется в виде ленты (рис. 1, а).

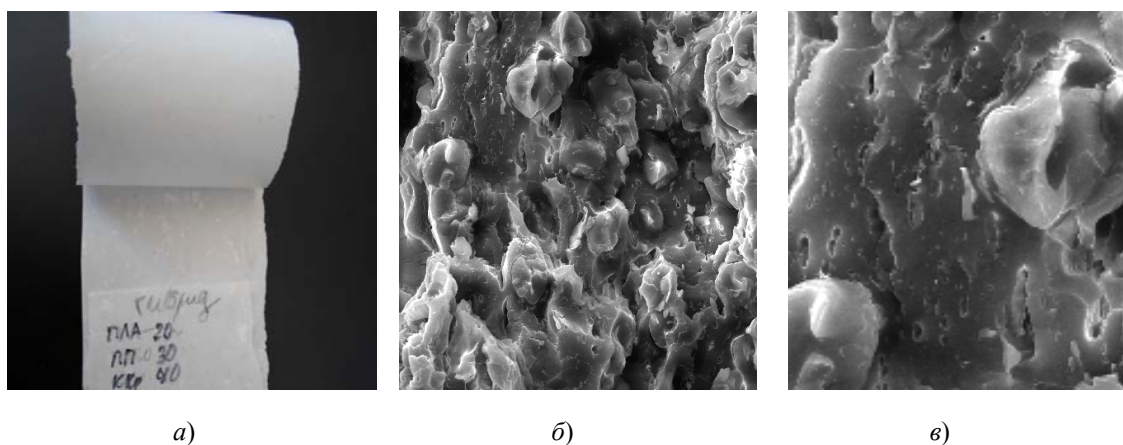


Рис. 1. Формирование гибридного композиционного материала с ускоренным гидро-, биоразложением: а – лента, вытянутая на лабораторном экструдере; б – сканирующая электронная микроскопия скола гибридного материала в жидком азоте; $\times 5000$; в – изображение гибридной матрицы между зёрнами крахмала; $\times 10000$

Из анализа электронно-микроскопических снимков гибридного композита с крахмалом можно сделать заключение, что наличие в смеси пластификатора (ПЭГ-4000) способствует формированию однородной гетерогенной системы (рис. 1, б), а полимерная стенка между частицами крахмала содержит глобулы полилактида в матрице полипропилена и множество замкнутых микропор (рис. 1, в), что ведет к ускоренному гидро- и биологическому разложению. Отсутствие в смеси пластификатора (ПЭГ-4000) приводит к формированию неоднородной гетерогенной системы с фибриллярной матрицей в виде вытянутых полос вдоль направления вытяжки ленты (рис. 2).

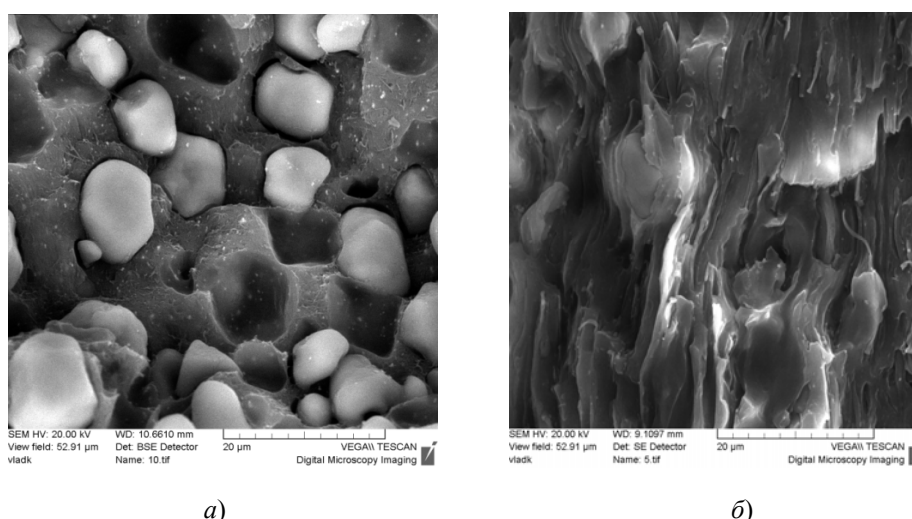


Рис. 2. СЭМ-изображение ленты на основе смеси «полипропилен – крахмал без полилактида» (а) [б]; гибридного композита ПЛА–ПП с крахмалом без пластификатора (б)

Для сравнения свойств композитов были проведены эксперименты по замене органического наполнителя – крахмала на другие наполнители – порошок льнокостры

и молотую подсолнечную лузгу (рис. 3). Хотя структура композита в целом гетерогенна, однако использование порошка льнокостры и подсолнечной лузги является перспективным.

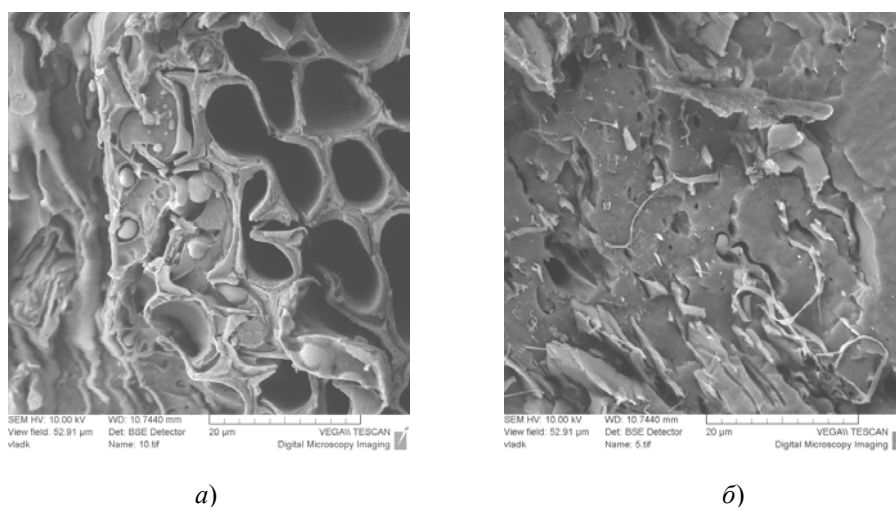


Рис. 3. СЭМ-изображение ленты на основе гибридного композита ПЛА–ПП с льнокострой (а) и гибридного композита ПЛА–ПП с подсолнечной шелухой (б)

Испытания на гидролитическую устойчивость проводили в холодной воде в течение 24 ч при температуре 23 °С (ГОСТ 4650–80) (см. таблицу). Образцы взвешивали до и после испытаний. Далее образцы помещали в стаканы с дистиллированной водой. После извлечения из воды образцы быстро промакивали фильтровальной бумагой и взвешивали. Изучали также внешний вид, деформацию после извлечения из воды.

Результаты испытаний на гидролитическую устойчивость композитов

Состав лент	Изменение массы в воде, %	Примечания
ПЛА, РР 120, ПЭГ-4000, кукурузный крахмал	+4,12	Среднее водопоглощение
ПЛА, РР 120, ПЭГ-4000, льнокостра	+6,8	Значительное водопоглощение
Лента ПЛА, РР 120, ПЭГ-4000, подсолнечная шелуха	+5,6	Значительное водопоглощение
Лента РР 120, кукурузный крахмал (без полилактида и без ПЭГ-4000)	+3,1	Небольшое водопоглощение

Установлено, что образцы биоразлагаемых материалов, полученные с использованием матрицы «полилактид–полипропилен» и органических наполнителей, обладают средним или значительным водопоглощением. Наибольшее водопоглощение характерно для образца с наполнителем в виде льнокостры (6,8 мас. % за 24 ч), что примерно в два раза превышает водопоглощение материала без полилактида и пластификатора. Это связано, скорее всего, с наличием в составе пористых частиц наполнителя. Значительное водопоглощение будет способствовать ускоренному био-разложению.

Определено, что ПТР полученных образцов (ГОСТ 11645–73; при 230 °С) находится в пределах от 2,8 до 4,6 г/10 мин; прочность при растяжении – 10–15 МПа, а величина удлинения до разрыва составляет 15–25 %.

Таким образом, создана биоразлагаемая термопластичная композиция на основе смеси крахмала, полилактида и органических наполнителей с температурой размягчения 95–100 °С, изделия из которой разрушаются после эксплуатации под действием влаги, микрофлоры почвы и солнечного излучения.

Заключение

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы:

1. В лабораторных условиях проведены эксперименты по получению биоразлагаемых композитов на основе гибридной матрицы «полилактид–полипропилен» в форме экструзионных лент толщиной 0,5 мм. В качестве биоразлагаемых наполнителей применяли кукурузный крахмал, молотую льнокостру и подсолнечную лузгу.

2. Установлено, что образцы биоразлагаемых материалов, полученные с использованием матрицы ПП, а в качестве модификатора – полилактида и наполнителей, обладают значительным водопоглощением. Наибольшее водопоглощение характерно для образца состава «ПЛА–ПП–льнокостра» (6,8 мас. % за 24 ч).

3. Наилучшие результаты формирования композиций на основе полипропилена и полилактида получены с использованием полиэтиленгликоля ПЭГ-4000 в качестве пластификатора. Определено, что в гибридной системе «полилактид–полипропилен» с кукурузным крахмалом композиционный материал между частицами крахмала содержит глобулы полилактида в матрице полипропилена, а также множество замкнутых микропор, что способствует ускоренному гидро- и биологическому разложению изделий в условиях компостирования.

Литература

1. Композиты на основе полиолефинов : пер. с англ. / под ред. Д. Нвабунмы, Т. Кю. – СПб. : НОТ, 2014. – 744 с.
2. Керницкий, В. И. Биополимеры – дополнение, а не альтернатива / В. И. Керницкий, Н. А. Жир // Полимерные материалы. – 2015. – № 2. – С. 28–34.
3. 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: 08.09.2019.
4. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала. Обзор / Е. Н. Подденежный [и др.] // Вестн. Гомел. гос. техн. ун-та им. П. О. Сухого. – 2015. – № 2 – С. 31–41.
5. Пантюхов, П. В. Особенности структуры и биодegradация композиционных материалов на основе полиэтилена низкой плотности и растительных наполнителей : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / П. В. Пантюхов. – М., 2013. – 150 с.
6. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе смесей крахмала и синтетических полимеров / Е. Н. Подденежный [и др.] // Горная механика и машиностроение. – 2016. – № 1. – С. 89–95.
7. Василенко, А. Ю. Влияние методов смешения на структуру и свойства полимерных смесей на основе полиэтилена низкой плотности : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / А. Ю. Василенко. – М., 2010. – 220 с.
8. Биологически разрушаемая термопластичная композиция с использованием природного наполнителя : пат. 2418014 Рос. Федерация, МПК⁶ С 08 L 23/06, С 08 L 23/08 ; опубли. 10.05.2011.

9. Polyester-Based (Bio) degradable Polymers as Environmentally Friendly Materials for Sustainable Development / Joanna Rydz [et al.] // Review Int. J. Mol. Sci. – 2015. – Vol. 16. – P. 564–596.
10. Effect of Modified Tapioca Starch on Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of PBS Blends for Food Packaging Polymers / Rafiqah S. Ayu [et al.]. – 2018. – № 10. – P. 1187–1201.
11. Polyblends and composites of poly (lactic acid) (PLA): a review on the state of the art / Krishna Prasad Rajan [et al.] // Journal of Polymer Science and Engineering. – 2018. – Vol. 1. – P. 1–14.
12. Jariyakulsith, P. Relationship between compatibilizer and yield strength of PLA/PP Blend / P. Jariyakulsith, S. Puajindanetr // Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 303, doi:10.1088/1757-899X/303/1/012004.
13. Биологически разрушаемая термопластичная композиция : пат. 2404205 Рос. Федерация, МПК⁷ C 08 L 1/12 ; опубл. 20.11.2010.
14. Effect of Compatibilizer on PLA/PP Blend for Injection Molding / S. Pivsa-Art [et al.] // Energy Procedia. – 2016. – Vol. 89. – P. 353–360.
15. Jian-Bing Zeng Compatibilization strategies in poly (lactic acid)-based blends / Jian-Bing Zeng, Kun-Ang Li, An-Ke Du // RSC Advances. – 2017. – № 1. – P. 1–68.
16. Полилактид (полимолочная кислота). – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/>. – Дата доступа: 08.09.2019.
17. Hamad, K. Rheological and mechanical characterization of poly (lactic acid) / polypropylene polymer blends / K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri // J. Polym. Res. – 2011. – Vol. 18. – P. 1799–1806.
18. Кучменова, Л. Х. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.06 / Л. Х. Кучменова ; Кабард.-Балкар. гос. ун-т. – Нальчик, 2014. – 125 с.

Получено 02.12.2019 г.