

УДК 547.458.61

**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА  
И СМЕСИ ПОЛИОЛЕФИНОВ****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*

**Н. С. ДРОБЫШЕВСКИЙ, Т. Ф. АШРАПОВА**

*ООО «Крамбиопласт», г. Москва, Российская Федерация*

*Биоразлагаемые композиты на основе крахмала и смеси полиолефинов – полипропилена, полиэтилена и этиленвинилацетата – были получены в форме экструзионных лент. В качестве органического наполнителя использовали кукурузный крахмал. Установлено, что композитный материал в системе «крахмал – полиолефины» содержит частицы наполнителя, расположенные в полимерной матрице случайным образом, а также включает замкнутые макропоры. Продукты после использования подвергались биологическому разложению в лабораторных и природных условиях.*

**Ключевые слова:** биоразлагаемые композиты, крахмал, полиолефины, экструзия.

**BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS BASED  
ON STARCH AND POLYOLEFIN MIXTURES****E. N. PODDENEZHNY, N. E. DROBYSHEVSKAYA, A. A. BOIKO**

*Educational Institution “Sukhoi State Technical University  
of Gomel”, the Republic of Belarus*

**V. M. SHAPOVALOV**

*State Scientific Institution “Metal-Polymer Research Institute  
of National Academy of Sciences of Belarus”, Gomel*

**N. S. DROBYSHEVSKY, T. F. ASHRAPOVA**

*LLC “Krambioplast”, Moscow, Russian Federation*

*Biodegradable composites based on starch and a mixture of polyolefin – polypropylene, polyethylene and ethylene vinyl acetate – were obtained in the form of extrusion tapes. Corn starch was used as an organic filler. It has been established that the composite material in the “starch-polyolefins” system contains filler particles randomly located in the polymer matrix, and also includes closed macropores. The products were biodegradable in laboratory and natural conditions, after using them.*

**Keywords:** biodegradable composites, starch, polyolefins, extrusion.

**Введение**

Задача снижения полимерных отходов в настоящее время стоит особенно остро. Одной из существенных проблем является высокая стойкость синтетических поли-

мерных материалов к физико-химическому и биологическому разложению. Человек в среднем «производит» около 50–60 кг полимерных отходов в год [1]. Придание синтетическим полимерам свойств биоразлагаемости под действием микроорганизмов и природно-климатических факторов, таких как действие света, кислорода воздуха, влаги, агрессивных сред и других, позволяет значительно сократить количество полимерного мусора и улучшить экологическую обстановку [2], [3].

Существующие в настоящее время биоразлагаемые полимеры, например, производные молочной кислоты (полилактиды), полигидроксиалканоаты (ПГА), полибутиленсукцинат (ПБС) пока являются дефицитными и намного дороже традиционных полимеров [4]. Но даже если их стоимости сравниваются, синтетические полимеры, особенно полиолефины (полипропилен, полиэтилен, сэвилен), еще долго будут занимать ведущие позиции в производстве пластиков [5]. Возможность получения более дешевых биоразлагаемых материалов связана с использованием полимерных композиций, включающих наряду с традиционными термопластичными синтетическими полимерами биоразлагаемые наполнители природного происхождения – крахмал, вторичные ресурсы промышленного и сельскохозяйственного производства (древесную муку, лигнин, лузгу злаковых культур, льняную костру и т. п.) [6]–[8].

Полипропилен – это термопластичный полимер, широко применяемый для изготовления твердой упаковки и одноразовой посуды, который выпускается в виде гранулированного материала широкой номенклатуры: от гомополимера до различных блок-сополимеров, включая морозостойкие сорта. В отличие от полиэтилена полипропилен – менее плотный (плотность  $0,91 \text{ г/см}^3$ ), более твердый (стойк к истиранию), термостойкий (начинает размягчаться при  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура плавления –  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Биоразложение или минерализация полимера определяется по выделению диоксида углерода в результате микробальной ассимиляции. Термин «биоразлагаемый» ранее использовался в очень широком смысле. Первоначально устанавливая стандарты для определения биоразложения, исходили из реальной степени только физического разложения, основываясь на потере прочности на растяжение, обесцвечивании и распаде на компоненты. Некоторые материалы, которые со временем всего лишь распадались или рассыпались на мелкие кусочки (микропластик) за счет введения оксоразлагающих добавок на основе переходных металлов, были объявлены «биоразлагаемыми», хотя в действительности они не являются биологически разлагаемыми в прямом смысле этого слова [9].

Для повышения биоразлагаемости в композиты кроме органических наполнителей вводили в небольших количествах несмешиваемые с матрицей (полипропиленом) в расплавленном состоянии другие полимеры (полиэтилен, сэвилен, полиамиды), что способствовало изменению надмолекулярной структуры полимера и в результате приводило к ослаблению межмолекулярных связей, разрыхлению и частичной аморфизации [10]–[11].

Важным фактором, который определяет стойкость полимера к биоразложению, является длина его молекул. В то время как мономеры или олигомеры могут быть легко разрушены микроорганизмами и служат для них источником углерода, полимеры с большой молекулярной массой более устойчивы к действию микроорганизмов. Так, биодеструкцию полипропилена вначале инициируют процессами небиологического характера (окислением, микропоризацией, механическим воздействием при сдвиговых усилиях в экструдере).

Вышеописанные деградационные процессы приводят к снижению молекулярной массы полимера. При этом возникают низкомолекулярные биоассимилируемые фрагменты, имеющие на концах цепи гидроксильные, карбонильные или карбоксильные группы [12]–[15].

Биодеградация является химической реакцией деструкции, катализаторы которой – ферменты и метаболиты микроорганизмов. В зависимости от наличия свободного кислорода в системе различают аэробную и анаэробную биодеградацию. В аэробных условиях продуктами биодеградации становятся углекислый газ, вода, углеводородные остатки, углеводородная биомасса, соли. При погружении образцов в грунт доступ кислорода не исключен, но ограничен, поэтому возможно выделение небольшого количества метана.

На протяжении последних лет появился ряд патентов в области биоразлагаемых композитов на основе полипропилена [16]–[19]. Технические решения описывают материалы, которые обладают достаточной прочностью, не портятся при хранении, могут перерабатываться в полезные изделия на стандартном оборудовании (экструдерах, термопластавтоматах), однако разрушаются в основном на фрагменты и с относительно длительными сроками распада.

Целью настоящей работы являлось изучение проблем получения и изучение некоторых свойств (включая биоразложение) композиционных материалов, изготовленных методом экструзии на основе кукурузного крахмала и смеси полиолефинов – полипропилена, полиэтилена и этиленвинилацетата (сэвилена) с повышенной способностью к биоразложению.

#### Материалы и методы исследования

Для получения экспериментальных образцов биоразлагаемых материалов были использованы следующие исходные материалы:

– крахмал кукурузный пищевой, ГОСТ Р51965–2002, сорт высший с содержанием влаги 14–16 %; использовался без предварительной сушки. Зерна кукурузного крахмала в отличие от других видов крахмалов характеризуются меньшими размерами (10–15 мкм), малым разбросом размеров частиц, поэтому в качестве наполнителя порошок кукурузного крахмала является предпочтительным;

– гомополипропилен РР Н120 GP/3, плотность – 900 кг/м<sup>3</sup>; показатель текучести расплава (ПТР) – (230 °С) = 6,0–12,0 г/10 мин; температура размягчения – 145–150 °С;

– полиэтилен линейный низкой плотности (LLDPE) марки PE5122 РМ; ПТР (190 °С) = 2,10; плотность – 0,922 г/см<sup>3</sup>;

– этиленвинилацетат марки Сэвилен 11306-075; ТУ 2211-211-00203335–2013; ПТР (190 °С) = 6,0 г/10 мин; плотность – 0,933 г/см<sup>3</sup>; доля винилацетата – 12 мас. %.

Для смачивания поверхности зерен кукурузного крахмала и улучшения совместности кукурузного крахмала и полипропилена, а также гомогенизации расплава использовали поверхностно-активное вещество (ПАВ) – моностеарат глицерина НГ-60; чистота – 98,1 %;  $T_{пл}$  = 64,5 °С. Моностеарат глицерина является биоразлагаемым материалом.

В качестве внешнего лубриканта, облегчающего процесс экструзии композиции, применяли воск полиэтиленовый ПВ-200; плотность = 0,9 г/см<sup>3</sup>; температура каплепадения – 103 °С; вязкость расплава –  $18 \cdot 10^3$  Па · с (140 °С).

В качестве окрашивающего композицию в белый цвет красителя использовался тонкодисперсный порошок диоксида титана или гранулированный белый суперконцентрат на основе полипропилена.

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

Ленточные экспериментальные образцы вытягивали на одношнековом экструдере НААКЕ 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.

Опытные образцы листа и биоразлагаемых изделий получали с помощью двухшнекового экструдера FJL-750PC120 (Китай) и формовочной машины SZ-750 (Китай).

#### Экспериментальная часть

Биоразлагаемый композит изготавливают следующим образом. Гранулы полипропилена (ПП) смешивают с полиэтиленом, этиленвинилацетатом, добавляют в смесь моностеарат глицерина и полиэтиленовый воск, перемешивают компоненты в скоростном обогреваемом турбосмесителе – миксере при температуре 100–120 °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 однородной шихты и удаления избыточной влаги из крахмала, затем охлаждают смесь до 25–30 °С и извлекают из миксера. Далее смесь поступает в экструдер для расплавления и гомогенизации. Температура расплава на выходе из щелевой головки экструдера – 185–190 °С. Полученный расплав поступает на каландр, охлаждается и формируется в виде ленты.

Являясь полукристаллическим полимером, содержащим полярные ацетатные группы, этиленвинилацетат обеспечивает совмещение поверхности частиц крахмала с полиолефинами, а также способствует повышенной степени биологического разрушения за счет аморфизации структуры ПП. Известно, что добавление этиленвинилацетата (сэвилена) в расплав ПП оказывает модифицирующее влияние на рост кристаллитов и свойства композиционного материала [20]. Отсюда следует, что этиленвинилацетат определяет как характер взаимодействия органического наполнителя с полимерной матрицей, так и свойства смеси полимеров за счет формирования более рыхлой структуры. При добавлении в расплав несмешиваемого полиэтилена образуется еще одна каплевидная фаза, дополнительно разрыхляющая матрицу. Таким образом, биоразлагаемый композит представляет собой сложную многоуровневую систему, где частицы крахмала отделены друг от друга полимерной прослойкой, в объеме которой, наряду с основной фазой ПП, распределены несмешиваемые фазы сэвилена и полиэтилена в виде микроразмерных аморфно-кристаллических каплевидных образований [21], а также микрочастицы диоксида титана и технологических добавок.

В таблице приведены результаты испытаний, полученных на экструдере ленточных образцов.

**Технические характеристики ленточных образцов, полученных на одношнековом экструдере**

Определяемые параметры	Методы испытаний	Контроль (полипропилен)	Параметры в зависимости от состава
Показатель текучести расплава, г/10 мин, при 230 °С	ГОСТ 11645–73	13,5	6,7–9,6
Предельная максимальная температура при эксплуатации, °С	ГОСТ 26996–86	100–110	100
Прочность при растяжении до разрыва, МПа	ГОСТ 26996–86	28,5–39	21,0–24,5
Относительное удлинение, %	ГОСТ 26996–86	200	15,0–25,0
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650–80	От 0,01 до 0,03	4,6–6,5
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, мес.	ГОСТ Р 54530–2011	200 лет	10–12

Таким образом, в результате исследований создана термопластичная композиция с хорошими теплофизическими характеристиками, т. е. высокой максимальной температурой при эксплуатации изделий – около 100 °С, а также уменьшенным периодом биологической разрушаемости относительно чистых полиолефинов, включающая 40–55 мас. % кукурузного крахмала, 35–40 мас. % полипропилена, 3–5 мас. % линейного полиэтилена низкой плотности, 4–5 мас. % этиленвинилацетата и технологические добавки.

### Биоразложение композиционного материала

Полученный композиционный материал представляет собой гидрофобную матрицу, в которой в случайном порядке распределены зерна кукурузного крахмала (размер 12–15 мкм), а затвердевшая прослойка между гранулами крахмала толщиной 10–20 мкм содержит модифицированный полипропилен, микрокапли полиэтилена и сэвилена, ПАВ, воск полиэтиленовый, диоксид титана и макропоры.

Часть зерен крахмала выходит на поверхность листового композиционного материала и становится начальным местом атаки бактерий и грибов при компостировании, а при вымывании в почве и потреблении крахмала является входом влаги и бактериальной среды в объем композита (рис. 1).

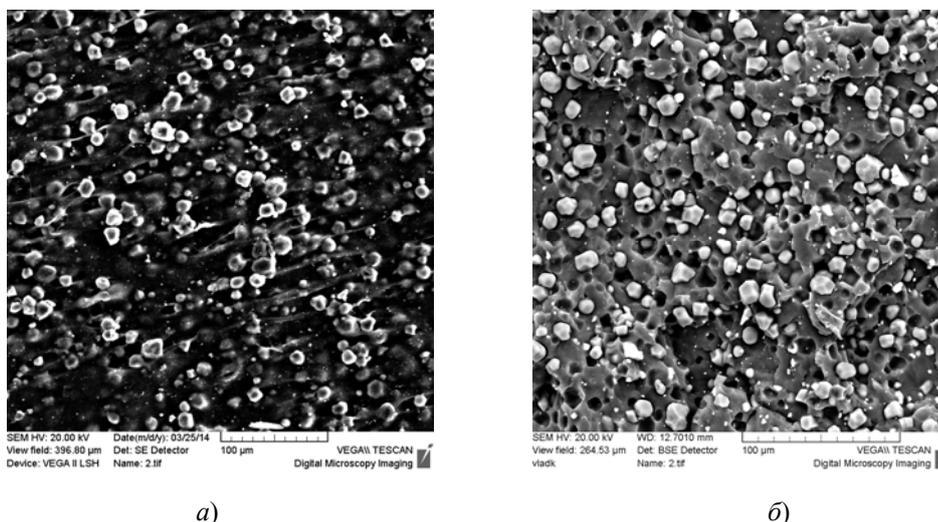


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности (а) и объема бионаполненного композита «крахмал – смесь полиолефинов» (б)

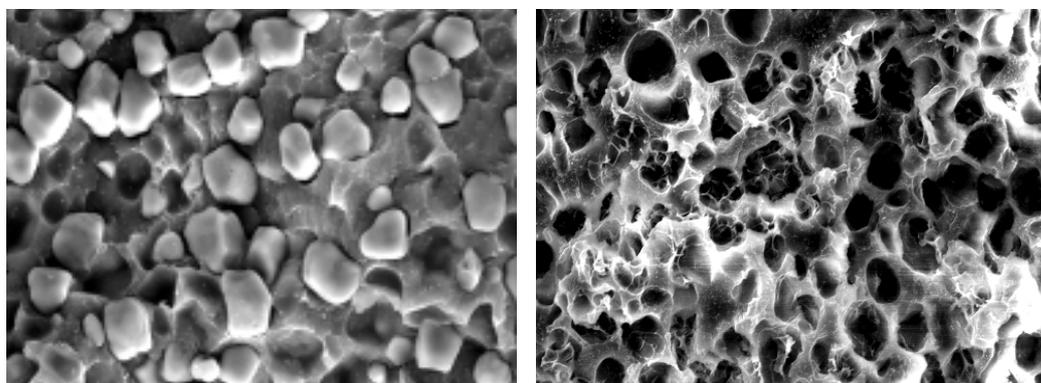
Биодеструкция крахмалонаполненных композитов в компосте и влажной почве представляет собой следующий механизм: проникая внутрь материала через микропоры и пористые зерна крахмала, вода растворяет содержащиеся в нем компоненты (низкомолекулярные фракции крахмала и т. д.), вызывает разрушение наружных зерен крахмала, приводя к образованию на поверхности материала сетки микротрещин и полостей, освобождая доступ внутрь полимерной матрицы; крахмал, распределенный в матрице полимера, набухает, оказывая тем самым давление на матрицу. При этом образуются микротрещины, пористость увеличивается, что облегчает доступ микроорганизмов (бактерий и грибов) внутрь материала. Дальнейший этап биодеструкции связан с действием ферментативного гидролиза и продуктов метаболизма микроорганизмов на получившиеся в результате деполимеризации мономеры и олигомеры, которые подвергаются минерализации внутриклеточными ферментами микроорганизмов. В результате процессов, происходящих в изделии, находящемся в компосте, материал полностью распадается на углекислый газ, воду и продукты жизнедеятельности микроорганизмов (гумус).

Изделия из композиционного материала «крахмал – полиолефины» после использования подвергаются химическому и биологическому распаду в промышленном компосте в контролируемых условиях за несколько месяцев, а во влажном грунте или садовом компосте – в течение нескольких лет в зависимости от состава, количества добавок и циклов экструзии. Испытания по ГОСТ Р 57226–2016 (ИСО 16929 : 2013) показали, что композиты подвергаются полному биологическому разрушению в условиях влажного компостирования ( $T = 58 \pm 2$  °С, относительная влажность  $\approx 60$  %) в течение 10–12 месяцев. В природных условиях процесс биоразложения идет медленнее и полное разрушение изделия происходит за 2–3 года. На рис. 2 приведен результат биоразложения одноразовой белой тарелки через 18 месяцев нахождения в садовом компосте. Тарелка деформировалась, материал стал пористым и ломким, а поверхность покрылась колониями грибов и продуктами жизнедеятельности бактерий. Масса тарелки уменьшилась в три раза, в объеме появились трещины и отверстия неправильной формы.



Рис. 2. Результат биоразложения одноразовой тарелки, изготовленной из композита «крахмал – смесь полиолефинов» (слева – исходный образец тарелки, справа – та же тарелка через 18 месяцев нахождения в компосте)

Анализ СЭМ-изображения материала тарелки позволил заключить (рис. 3), что крахмал из структуры исчез полностью, стенки между зернами уменьшились или исчезли, появились сквозные отверстия и разрывы. Здесь налицо процесс химического и биологического распада композита.



а)

б)

Рис. 3. СЭМ-изображение структуры материала тарелки: а – исходный образец; б – структура через 18 месяцев нахождения в компосте. Увеличение  $\times 2000$

Таким образом, при изготовлении биоразлагаемого композиционного материала на основе порошка кукурузного крахмала и полиолефинов наличие в структуре определенного количества низкоплавких полимеров, ПАВ и смачивающих добавок (лубрикантов) способствует формированию однородной гетерогенной системы, а тонкая гибридная стенка между частицами крахмала содержит кроме модифицированного полипропилена множество околосферных макропор, что в целом способствует ускоренному гидро- и биологическому разложению материала.

Перспективы дальнейшего уменьшения периода полного биоразложения связаны, по нашему мнению, с возможностью увеличения содержания крахмала в составе композита с использованием подходящих совмещающих агентов, а также введения дополнительных биоразлагающих добавок, не влияющих на механические, теплофизические и гидролитические характеристики изделий. Такими добавками могут быть, к примеру, карбамид, фосфаты калия или аммония, которые вначале являются нутриентами для микроорганизмов – бактерий и микромицетов, а после разложения композиционного материала будут служить азот-калий-фосфорным удобрением для растений.

### Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработан состав и изучены некоторые технические характеристики биоразлагаемой термопластичной композиции с высокой максимальной температурой эксплуатации изделий – около 100 °С, а также уменьшенным периодом биологической разрушаемости относительно чистых полиолефинов, включающей 40–55 мас. % кукурузного крахмала, 35–40 мас. % полипропилена, 3–5 мас. % линейного полиэтилена, 4–5 мас. % этиленвинилацетата и технологические добавки.

2. Изделия из композиционного материала «крахмал – полиолефины» после использования подвергаются полному химическому и биологическому распаду в компосте в лабораторных условиях ( $T = 58 \pm 2$  °С, относительная влажность  $\approx 60$  %) в течение 10–12 месяцев.

3. В природных условиях (в садовом компосте) процесс биоразложения идет медленнее и полное разрушение изделия происходит за 2–3 года.

### Литература

1. Все о переработке и утилизации отходов. – Режим доступа: <https://musorish.ru/skolko-musora-proizvodit-1-chelovek-v-god-v-rossii>. – Дата доступа: 15.08.2019.
2. Мымрин, В. Н. Биополимеры: перспективы развития / В. Н. Мымрин // Полимер. материалы. – 2013. – № 11. – С. 36–40.
3. Пророкова, Н. П. Перспективы и проблемы производства биоразлагаемых полимеров в России / Н. П. Пророкова. – Иваново : изд-во ИХР РАН им. Г. А. Крестова, 2013. – 37 с.
4. Polylactic acid or Poly lactide (PLA) is a biodegradable, aliphatic polyester. – Режим доступа: <https://omnexus.specialchem.com/product/t-uhde-inventafischer-thyssen-krupp-poly lactide-pla>. – Дата доступа: 15.08.2019.
5. Керницкий, В. И. Биополимеры – дополнение, а не альтернатива / Н. П. Пророкова // Полимер. материалы. – 2015. – № 2. – С. 28–34.
6. 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.

7. Leja, K. Grażyna Lewandowicz. Polymers biodegradation and biodegradable polymers – a review / K. Leja // Polish J. of Environ. Stud. – 2010. – Vol. 19, No. 2. – P. 255–266.
8. Получение, переработка и исследование свойств полипропилена с оксибиоразлагающими добавками / А. Н. Пономарев [и др.] // Полимер. материалы. – 2010. – № 7/8. – С. 50–57.
9. Подденежный, Е. Н. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе смесей крахмала и синтетических полимеров / Е. Н. Подденежный [и др.] // Горная механика и машиностроение. – 2016. – № 1. – С. 89–95.
10. Биоразлагаемые полимеры на основе полипропилена и композитных добавок / И. Н. Гоготов [и др.] // Пласт. массы. – 2009. – № 5. – С. 42–48.
11. Масталыгина, Е. Е. Структура, свойства и биоразлагаемость тройных композиций – полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные наполнители : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Е. Е. Масталыгина. – М., 2015. – 158 с.
12. Nwanonenyi, S. C. Effect of soil burial on properties of polypropylene (pp)/ plasticized potato starch (pps) blends / S. C. Nwanonenyi, I. O Arukalam, P. C. Uzoma // The International Journal of Engineering and Science (IJES). – 2013. – Vol. 2, No. 8. – P. 14–18.
13. Khoramejadian, S. Microbial Degradation of Starch Based Polypropylene / S. Khoramejadian // Journal of Pure and Applied Microbiology. – 2013. – Vol. 7 (4), No. 12. – P. 2857–2860.
14. Gijsman, P. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service / P. Gijsman // e-Polymers. – 2008. – No. 65. – P. 1–34.
15. Mechanical properties of starch filled polypropylene under exposure of hygrothermal conditions / Wan Zakaria Wan Nor [et al.] // The Malaysian Journal of Analytical Sciences. – 2014. – Vol. 18, No. 2. – P. 434–443.
16. Биоразлагаемая гранулированная полиолефиновая композиция и способ ее получения : пат. 2352597 Рос. Федерация : МПК С08J 3/22 / Пономарев А. Н. ; опубл. 20.04.2009.
17. Новая биоразлагаемая полимерная композиция, пригодная для получения биоразлагаемого пластика, и способ получения указанной композиции : пат. 2480495 Рос. Федерация : МПК С08J 3/22 / Суприти С. ; опубл. 10.06.2010.
18. Биологически разрушаемая высоконаполненная термопластичная композиция с использованием крахмала и наномодификатора : пат. 2490289 Рос. Федерация / Коноплев А. В., Панина Т. В., Панкратов В. А., Самойлова Л. Г., Сдобникова О. А., Смрчек В. А., Федотова А. В., Хромов А. В., Шмакова Н. С. ; опубл. 20.08.2013.
19. Биологически разрушаемая термопластичная композиция : пат. 2681909 Рос. Федерация / Ашрапов Ф. У., Ашрапова Т. Ф., Разумейко Д. Н., Бойко А. А., Подденежный Е. Н., Дробышевская Н. Е. ; опубл. 13.03.2019.
20. Кучменова, Л. Х. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.06 / Л. Х. Кучменова. – Кабардино-Балкар. гос. ун-т. – Нальчик, 2014. – 125 с.
21. Каблов, В. Ф. Смеси полимеров. Термодинамика, получение, применение : учеб. пособие / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Дата доступа: 19.02.2021.

Получено 24.02.2021 г.