

УДК 547.458.61

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ,
НАПОЛНЕННЫХ РИСОВОЙ ЛУЗГОЙ****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***Н. С. ДРОБЫШЕВСКИЙ***ООО «Крамбиопласт», г. Москва, Российская Федерация*

Биоразлагаемые композиты на основе органического природного наполнителя и полипропилена были получены в форме экструзионных лент. В качестве органического наполнителя использовали порошок рисовой лузги с размерами частиц до 700 мкм. Установлено, что композитный материал в системе «рисовая лузга – полипропилен» содержит частицы наполнителя, расположенные хаотически в полимерной матрице. В заводских условиях были получены изделия в виде листа и одноразовых тарелок. Изделия после использования подвергались биологическому разложению в лабораторных условиях.

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

**PECULIARITIES OF FORMATION
BIODEGRADABLE COMPOSITES,
FILLED WITH RICE LUSGA****E. N. PODDENEZHNY, N. E. DROBYSHEVSKAYA, A. A. BOIKA***Educational institution “Sukhoi State Technical University
of Gomel”, the Republic of Belarus***V. M. SHAPOVALOV***State Scientific Institution “Metal–Polymer Research Insti-
tute of National Academy of Sciences of Belarus”, Gomel***N. S. DROBYSHEVSKY***LLC “Krambioplast”, Moscow, Russian Federation*

Biodegradable composites based on organic natural filler and polypropylene were prepared in the form of extrusion tapes. Rice luzga powder was used as an organic filler with particle sizes of up to 700 μm. It was found that the composite material in the rice luzga-polypropylene system contains filler particles located randomly in the polymer matrix. In factory conditions, products in the form of sheets and disposable trays were obtained. The products were biodegradable under laboratory conditions after use.

Keywords: biodegradable composites, starch, polyolefins, extrusion.

Введение

В современном обществе образуется масса отходов деятельности человека – различного рода бытовой мусор, индустриальные отходы, а также вторичное сырье сельскохозяйственного производства и пищевой промышленности – солома, костра, шелуха злаковых культур (рисовая, гречишная, подсолнечная) и т. д.

В последнее время выросло производство и потребление продуктов кратковременного использования – пластиковой одноразовой посуды, пленочной и твердой упаковки, которые вызывают загрязнение окружающей среды. Одним из вариантов решения этой проблемы может быть создание биоразлагаемых, компостируемых изделий на основе композиционных материалов с природными наполнителями – крахмалом, древесной мукой, высушенной кофейной гущей [1]–[5]. И в настоящее время многие изделия из композиционных материалов, содержащих крахмал, доведены до промышленного применения и продажи.

Самый известный и крупнотоннажно выпускаемый биоразлагаемый продукт фирмы Novamont S.p.A (Италия) [6], содержащий в качестве активного биоразлагаемого наполнителя крахмал, – это Mater-Bi (марок AT 05H, AF05H, A105H, AB05H, AB06H, AF10H). Биокompозиты такого типа получают на основе смеси крахмала с поликапролактоном, полилактидом, полибутиленсукцинатом или этиленвиниловым спиртом (EVOH). Из таких полимеров выпускают лотки для продуктов питания, одноразовую посуду для системы быстрого питания, пленочные материалы с низкой кислородной проницаемостью (марка AF10H). Фирма Novamont S.p.A поставляет биоразлагаемый гранулированный полуфабрикат в несколько стран мира, в том числе и в Беларусь, где на производственных площадках ЗАО «Kinglet Group» в г. Логойске из него в массовом порядке производятся биоразлагаемые компостируемые пакеты различного назначения [7].

Однако существенный недостаток такого направления – использование в качестве биоразлагаемого наполнителя кукурузного или картофельного крахмала, который является ценным пищевым продуктом. Кроме того, нарастающая перспектива ухудшения экологической и продовольственной ситуации в мире приводит к поиску альтернативных источников сырья для биоразлагаемых изделий и упаковки.

Такой альтернативой, по нашему мнению, является полная или частичная замена крахмала в составе биопластиков на отходы пищевой промышленности, в частности, шелуху (лузгу) злаковых культур – риса, пшеницы, гречихи, подсолнечника, что особенно важно для потребительских товаров с коротким жизненным циклом, например, в качестве материалов для мусорных пакетов, одноразовой посуды, разного рода контейнеров, горшочков для рассады (коррексов) и пр. [8].

Рисовая лузга (шелуха) обладает рядом уникальных свойств и является одним из перспективных природных наполнителей для биоразлагаемых композитов [9]–[11]. По химическому составу она близка к древесине и включает в себя целлюлозу (28–48 %), лигнин (12–16 %) и гемицеллюлозу (23–28 %) [12]. В отличие от древесины в рисовой лузге содержится до 19 % кремнезема, что обеспечивает ей повышенную термостойкость, поэтому лузга выдерживает нагрев до 200 °С, что позволяет ее использовать в экструдированных композитах с высокотемпературными матрицами – полипропиленом, полиамидом. Также она совместима с биоразлагаемыми полимерами – полилактидом, поликапролактоном, полибутиленсукцинатом и др. [13]. Рисовая лузга легко измельчается на шаровых и центробежных мельницах до состояния порошка с размерами частиц 80–140 мкм.

Композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителя лузгу, разлагаются в природных условиях и в компосте значительно быстрее, чем пластиковые, являются более дешевыми, однако при их производстве возникают новые задачи

кондиционирования сырья (очистка, размол, рассев по фракциям), проблемы формирования однородной структуры и совместимости компонентов [14]. Методы получения и результаты исследований свойств композиционных материалов с рисовой лузгой описаны в ряде обзоров и оригинальных статей [15]–[18], однако вопросы повышения прочности, улучшения биоразлагаемости все еще остаются до конца не решенными.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей формирования и исследованию некоторых свойств биоразлагаемых композитов, получаемых на основе гидрофобных матриц и порошка рисовой лузги. В ряде экспериментов для стимулирования биоразложения в качестве добавки использовали кукурузный крахмал.

Материалы и методы исследования

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

1. Гомополипропилен – PP H120 GP/3, ПТР (230 °С) = 12,0 г/10 мин. Температура размягчения по Вика – 145–160 °С. Поставщик – ООО «Сибур» (Российская Федерация).
2. Порошок рисовой лузги, размер частиц – 100–140 мкм.
3. Крахмал кукурузный пищевой, ГОСТ Р51965–2002.
4. Совмещающий агент (компатибилизатор) – ϵ -капролактан, химическая формула $C_6H_{11}NO$, лактам ϵ -аминокапроновой кислоты, относится к группе амидов, белое, гигроскопичное, кристаллическое твердое вещество, плотность (при 70 °С) – 1,01 г/см³. Температура плавления – 69 °С, температура кипения – 270 °С.
5. Моностеарат глицерина – GMS9500, чистота – 98,1 %. Температура плавления – 64,5 °С, поставщик – Hangzhou Fuchun Food Additive Co, Ltd (Китай).
6. Воск полиэтиленовый.
7. Рисовое масло рафинированное – Rice Bran Oil (Thailand).
8. Диоксид титана TiO_2 – порошок краситель. Использовался в некоторых экспериментах для получения композиций белого цвета.

Размол рисовой лузги проводили в течение 10 мин на планетарной шаровой мельнице «Пульверизетте 5» (фирма Fritsch, Германия) в стаканах из диоксида циркония с шарами из диоксида циркония диаметром 10 мм (30 шт.). После размола в планетарной мельнице проводили рассев порошка по ГОСТ 35 84–73 (для материалов с размерами частиц 10–0,04 мм) на вибрационном ситовом грохоте Analizette 3 (фирма Fritsch, Германия). Для отсева использовали 4 сита с размерами ячеек 250, 140, 100 и 50 мкм. В предварительных экспериментах было установлено, что наиболее приемлемым в качестве наполнителя в биопластики является порошок лузги с размерами частиц 100–140 мкм (рис. 1).



а)



б)

Рис. 1. Размол и рассев рисовой лузги: а – общий вид рисовой лузги; б – порошок с размером частиц 100–140 мкм. Увеличение 200^x

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

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. Показатель текучести расплава определяли с помощью прибора ИИРТ-5М. 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).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Лабораторные образцы композиционных лент получали следующим образом. Гранулы полипропилена (ПП) смешивают с совмещающим агентом, крахмалом и лубрикантами в скоростном обогреваемом миксере при температуре 80–90 °С, затем в смеситель добавляют порошок рисовой лузги, продолжают перемешивание для получения гомогенной шихты, затем снижают температуру до 25–30 °С и после этого смесь извлекают из миксера. Далее смесь загружают в одношнековый 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 (рис. 2).

Рисовое масло используется в качестве диспергирующего агента, препятствует слипанию частиц лузги и способствует однородному распределению рисовой лузги в матрице полипропилена.

Моностеарат глицерина (глицерол моностеарат) – химическая формула $C_{21}H_{42}O_4$, является глицериновым эфиром стеариновой кислоты (неионогенное поверхностно-активное вещество). Моностеарат глицерина использовался в композиции для улучшения совместимости рисовой лузги, кукурузного крахмала с полипропиленом и гомогенизации расплава. Моностеарат глицерина – биоразлагаемое вещество.



Рис. 2. Лента, полученная на одношнековом экструдере без добавки диоксида титана (а); микрофотография поверхности ленты (б). Увеличение 200^x

В табл. 1 приведены результаты испытаний 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	2,8–4,6
Прочность при растяжении до разрыва, МПа	ГОСТ 26996–86	24,5-39	11,0–14,5
Относительное удлинение, %	ГОСТ 26996–86	200	5,0–15,0
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650–80	От 0,01 до 0,03	4,6–6,5
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации	ГОСТ Р 54530–2011	200 лет	12–13 месяцев

Таким образом, в результате исследований создана термопластичная композиция, включающая полипропилен (40–48 мас. %), биоразлагаемые наполнители – рисовую лузгу (40–48 мас. %), кукурузный крахмал (5–10 мас. %), краситель – двуокись титана (до 2 мас. %) и технологические добавки – моностеарат глицерина (2 мас. %), рисовое масло (0,5 мас. %), е-капролактан (1,5 мас. %), воск полиэтиленовый (1 мас. %) с температурой размягчения 95–100 °С, изделия из которой могут разрушаться после эксплуатации под действием влаги и микробиологической среды компоста за период от 12 до 13 месяцев [19].

Опытные образцы листа в виде рулона весом 100 кг получали на производстве ООО «Крамбиопласт» (г. Москва) с использованием двухшнекового экструдера со щелевой головкой без добавления кукурузного крахмала и диоксида титана (рис. 3, а).



а)



б)

Рис. 3. Лента, полученная на двухшнековом экструдере в цеху (а), и одноразовые тарелки, полученные на формовочной машине (б)

Исследования на сканирующем электронном микроскопе подтвердили предположение, что добавление порошка рисовой лузги совместно с лубрикантом – рисовым маслом значительно влияет на однородность и физико-механические характеристики, приводит к существенному снижению показателя текучести расплава композиции и уменьшению величины относительного удлинения по сравнению с чистым полипропиленом (табл. 1, рис. 4).

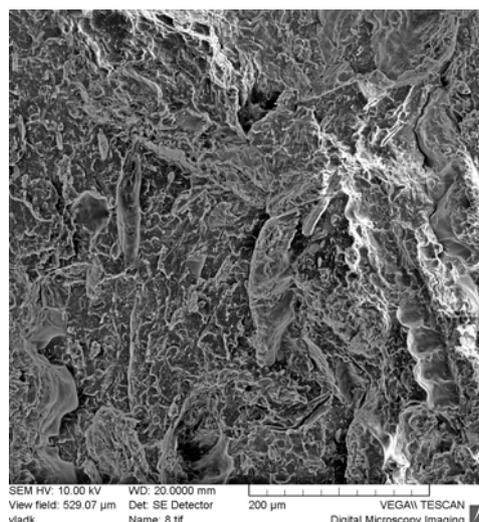


Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ-изображение) скола ленты, полученной с использованием в качестве наполнителя рисовой лузги

На образцах, вырезанных из опытных лент с наполнителем – порошком рисовой лузги с размерами частиц 0,7 мм, полученных на промышленном экструдере, проведены физико-механические испытания в сравнении с композитом, наполненным кукурузным крахмалом компании Olive Green, Ltd (Китай). Для испытаний методом растяжения использовали лопатки типа 5, вырубленные по ГОСТ11262–80. Из данных табл. 2 видно, что параметры лент, получаемых с наполнителем – рисовой лузгой, ниже, чем у материала с крахмалом. Это связано, скорее всего, с большим разбросом размеров частиц наполнителя и его крупными размерами по сравнению с крахмалом (размер зерен крахмала – 10–15 мкм).

Таблица 2

Результаты испытаний лент, полученных с использованием рисовой лузги в качестве наполнителя, на прочность при растяжении и относительное удлинение

Номер образца	Состав образцов	Прочность при растяжении, МПа (усредненное из трех измерений)	Относительное удлинение, %	Примечания
Лента золотисто-желтая, ООО «Крамбиопласт» (Российская Федерация)	Состав: 50 мас. % – полипропилен, 38 мас. % – рисовая лузга, 12 мас. % – добавки, толщина – 0,7 мм	16,4	5,8	Измерение вдоль вытяжки
Промышленный образец биоразлагаемой ленты, Olive Green (Китай)	Состав: 60 % – полипропилен, 30 мас. % – кукурузный крахмал, 10 % – добавки, толщина – 0,5 мм	11,7	5,46	Измерение поперек вытяжки

Решением проблемы ускорения биоразложения с сохранением потребительских свойств и физико-механических характеристик изделий, получаемых из композитов

с рисовой лузгой в качестве наполнителя, может быть создано гибридных материалов, содержащих в своем составе как полиолефины, так и полиэферы (например, биоразлагаемые полимеры: полилактид, поликапролактон, полигидроксibuтират), а также азот-, калий-, фосфорсодержащие компоненты, служащие питательной средой для бактерий и микромицетов.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны составы и изучены некоторые технические характеристики термопластичной композиции с уменьшенным периодом биологической разрушаемости относительно чистых полиолефинов, включающей гидрофобный полимер – полипропилен (40–48 мас. %), биоразлагаемые наполнители – рисовую лузгу (40–48 мас. %), кукурузный крахмал (5–10 мас. %) и технологические добавки с температурой размягчения 95–100 °С, изделия из которой могут разрушаться после эксплуатации под действием влаги и микробной среды компоста за период от 12 до 13 месяцев.

2. Получен композиционный материал с наполнением порошком рисовой лузги в виде рулона весом 100 кг на производстве ООО «Крамбиопласт» (г. Москва), из которого методом термоформования была изготовлена опытная партия одноразовых тарелок.

3. Для получения материалов с уменьшенными сроками гидро-, биоразложения предлагается введение в состав композита добавок биоразлагаемых полимеров, например, полилактида, поликапролактона и других, а также тонкодисперсных нутриентов для бактериальной среды – солей азота, калия и фосфора.

Работа выполнена в рамках задания 8.4.1.17 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы»), финансируемого из средств республиканского бюджета по государственным программам научных исследований на 2021 г. в Республике Беларусь.

Литература

1. Chrysanthos Maraveas Production of Sustainable and Biodegradable Polymers from Agricultural Waste. Review / Maraveas Chrysanthos Polymers. – 2020. – № 12. – P. 1127. – DOI: 10.3390/polym12051127.
2. Биоразлагаемый пластик становится все более популярным в Европе. – 2017. – Режим доступа: https://energobelarus.by/news/V_mire/biorazlagaemyy_plastik_stano_vitsya_vse_bolee_populyarnym_v_evrope. – Дата доступа: 08.11.2020.
3. Полимерные биокомпозиты на основе биоразлагаемых связующих, армированных натуральными волокнами (обзор) / Д. В. Севастьянов [и др.] // Авиационные материалы и технологии. – 2017. – № 4 (49). – С. 42–50. – DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-4-42-50.
4. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе смесей крахмала и синтетических полимеров / Е. Н. Подденежный [и др.] // Горная механика и машиностроение. – 2016. – № 1. – С. 89–95.
5. Биоразлагаемые полимеры на основе полипропилена и композитных добавок / И. Н. Гоготов [и др.] // Пласт. массы. – 2009. – № 5. – С. 42–48.
6. Novamont S.p.A (Италия) – ведущая международная компания в секторе биопластиков и биохимии. – Режим доступа: <https://epolymer.ru/supplier/novamont-spa-0>. – Дата доступа: 20.11.2021.
7. Биоразлагаемые материалы: дань моде или реальный шанс спасти планету? – Режим доступа: https://foodsafety.ru/bio_polymers. – Дата доступа: 30.03.2021.

8. Navas, C. S. Comparative Study of Agroindustrial Wastes for their use in Polymer Matrix Composites / C. S. Navas, M. M. Reboredo, D. L. Grranados // *Procedia Mater. Sci.* – 2015. – № 8. – P. 778–785.
9. Filled Polymer Composites. Review Article / Arjmandi Reza [et al.] // *International Journal of Polymer Science* Volume. – 2015. – P. 1–32. – Mode of access: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/501471>.
10. Пат. № 9637636 US, Int. Cl. C 08 L 97/00. – publ. 02.05. 17.
11. Пат. № 2363711 Рос. Федерация, МПК С 08 L 23/6. Биологически разрушаемая термопластичная композиция / Ананьев В. В., Во Тхи Хоай Тху, Губанова М. И., Изосимов В. П., Кирш И. А., Колпакова В. В., Мельников Е. М., Панкратов Г. Н., Пешехонова А. Л., Самойлова Л. Г., Сдобникова О. А., Сморгчов В. А., Филинская Ю. А., Чевокин А. А., Чуткина Е. П. ; заявитель Моск. гос. ун-т прикл. биотехнологии, Моск. гос. ун-т пищевых производств. – № 2008107138/04 ; заявл. 28.02.08 ; опубл. 10.08.09.
12. Наполнители аграрного происхождения для древесно-полимерных композитов / А. Е. Шкуро [и др.] // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* – 2014. – Т. 17, № 21. – С. 160–163.
13. Eco-friendly polymer composites for green packaging: Future vision and challenges / H. Moustafa [et al.] // *Compos. Part B.* – 2019. – № 172. – P. 16–25.
14. Satyanarayana, K. G. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers – An overview / K. G. Satyanarayana, G. G. C. Arizaga, F. Wypych // *Prog. Polym. Sci.* – 2009. – № 34. – P. 982–1021.
15. Nwosu-Obieogu Kenechi. Utilization of Rice Husk as Reinforcement in Plastic Composites Fabrication-A Review / Nwosu-Obieogu Kenechi, Chiemenem Linus Adekunle Kayode // *American Journal of Materials Synthesis and Processing.* – 2016. – № 1 (3). – P. 32–36. – Mode of access: <http://www.sciencepublishinggroup.com/j/ajmspdoi:-10.11648/j.ajmsp.20160103.12>.
16. Hamdan, S. Effect of chemical treatment on rice husk (rh) reinforced polyethylene (pe)composites / S. Hamdan, A. S. Ahmed // *Bioresources.* – 2010. – № 5. – P. 854–869.
17. Mechanical, water absorption, and morphology of recycled polymer blend rice husk flour biocomposites / R. S. Chen [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2015. – Vol. 132, № 8. – P. 1–12.
18. Kannan1, R. Studies on Biodegradability of Rice Husk E-glass/ Polypropyene Hybrid Composites / R. Kannan, V. Paramanathan // *Global Engineers & Technologists Review.* – 2014. – Vol. 4, № 3. – P. 1–5.
19. Пат. № 2724249 Рос. Федерация, МПК С 08 L 101/16. Биологически разрушаемая термопластичная композиция / Ашрапов Ф. У., Ашрапова Т. Ф., Разумейко Д. Н., Бойко А. А., Подденежный Е. Н., Дробышевская Н. Е. ; заявитель ООО «Крам-биопласт. – № 0002681909 ; заявл. 13.03.19 ; опубл. 22.06.20.

Дата получения 22.11.2021 г.