

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23774

(13) С1

(46) 2022.08.30

(51) МПК

C 08L 29/04 (2006.01)

C 08L 3/02 (2006.01)

(54)

СОСТАВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

(21) Номер заявки: а 20200256

(22) 2020.09.14

(43) 2022.04.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Бойко Андрей Андреевич; Подденежный Евгений Николаевич; Дробышевская Наталья Евгеньевна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) RU 2669865 С1, 2018.

ПАВЛЕНКО А.В. и др. Получение и свойства биоразлагаемых композиционных материалов на основе поливинилового спирта и крахмала. Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого, 2018, № 1, с. 38-40.

RU 2095379 С1, 1997.

GB 2422150 В, 2009.

CN 103012856 А, 2013.

CN 108976482 А, 2018.

(57)

Состав для получения биоразлагаемого полимерного материала, содержащий поливиниловый спирт, крахмал и пластификатор, отличающийся тем, что в качестве пластификатора содержит смесь пропиленгликоля, воды и глицерина в соотношении 4:2:1 и дополнительно содержит лигнин гидролизный, тетраборат натрия и масло льняное рафинированное при следующем соотношении компонентов, мас. %:

поливиниловый спирт	35-50
крахмал	20-30
пластификатор	10-12
лигнин гидролизный	10-15
тетраборат натрия	4-5
масло льняное рафинированное	4-6.

Изобретение относится к биоразлагаемым полимерным материалам, предназначенным для получения одноразовых изделий, таких как одноразовая посуда, контейнеры, коррексы для овощной и цветочной рассады, разрушающимся в компосте или почве под воздействием влаги, бактерий и микровицетов.

Одним из возможных направлений получения биоразлагаемых полимерных материалов является сочетание синтетических полимеров с природными органическими наполнителями (например, крахмалом) и промышленными или сельскохозяйственными отходами,

такими как лигнин, древесная мука, рисовая и гречишная лузга и т. п., что придает материалам новый набор свойств, в частности повышенную способность к биоразложению.

Известна полимерная композиция, содержащая природный крахмал и гидрофобный этиленвиниловый полимер [1]. Композиция состоит из сополимера этилена и винилового спирта, деструктурированного крахмала и воды. Композиция дополнительно может включать глицерин, мочевины и поливиниловый спирт (ПВС) или сополимер этилена и акриловой кислоты. Недостатком биоразрушаемой композиции является длительный срок биоразложения из-за наличия в составе большого количества медленно разлагающегося полиолефина - этиленвинилового полимера.

Известна биоразлагаемая термопластичная композиция [2], состоящая из 30-60 частей термопластичного полимера (полиэтилена или полипропилена), 10-60 частей лигнина, 10-60 частей растительных наполнителей, до 70 частей неорганического наполнителя и 5-40 частей технологических добавок. В качестве растительных наполнителей могут использоваться: древесная мука, порошок бамбука, молотая скорлупа орехов, дробленая солома пшеницы, риса, сои. В качестве неорганического наполнителя использовали карбонат кальция или тальк. Недостатками состава являются: длительный период биоразложения, возможное выпотевание пластификатора - глицерина - из объема материала при хранении и эксплуатации изделий, а также вероятное появление частиц микропластика в результате неполного разложения полиолефинового составляющего.

Известна биологически разрушаемая термопластичная композиция для производства изделий [3], содержащая полиэтилен, кукурузный крахмал, глицерин, а в качестве пластификатора и катализатора биоразложения она содержит сорбитол при следующем соотношении компонентов, мас. %: полиэтилен 60-70, кукурузный крахмал 18-24, глицерин 9-12, сорбитол 3-4. Основными недостатками термопластичной композиции являются: длительный период биоразложения, возможное выпотевание пластификатора - глицерина - из объема материала при хранении и эксплуатации изделий, а также вероятное появление частиц микропластика в почве в результате неполного разложения полиолефинового составляющего - полиэтилена.

Известна биоразлагаемая термопластичная композиция [4] для создания материалов и изделий, способных подвергаться биоразложению в природных условиях, которая включает лигноцеллюлозный наполнитель, связующий агент и полиэтилен в качестве полимерной основы. Связующий агент представляет собой сополимер этилена и винилацетата. В качестве лигноцеллюлозного наполнителя используют дешевые, не представляющие пищевой и кормовой ценности отходы технологических производств и природные материалы, выбранные из костры льняной, лузги подсолнечника, лигносульфоната натрия, листы, соломы. Композиция характеризуется высокой способностью к биоразложению и соответствует требованиям, предъявляемым к материалам для переработки с использованием традиционных процессов и оборудования. Основным недостатком состава - низкие теплофизические и гидролитические характеристики композита, что приводит к уменьшенной термостойкости и водостойкости изделий, получаемых из этого композита при нагреве (размягчение в горячей воде при температуре 60-70 °С), и длительный период биоразложения, а также вероятное появление частиц микропластика в результате неполного разложения полиолефиновых составляющих.

Известен биоразлагаемый полимер [5], имеющий следующий состав: гидроксипропилированный высокоамилозный крахмал от 8 до 80 мас. %, водорастворимый полимер, выбранный из группы: поливинилацетат, поливиниловый спирт, сополимеры этилена и винилового спирта - от 1 до 11 мас. %, глицерин от 0 до 20 мас. %, стеариновая кислота от 0,1 до 1,5 мас. % и вода - до 12 мас. %. Полимер предназначен для ограниченных видов упаковки из-за повышенной гидрофильности. Недостатками являются использование дорогого модифицированного крахмала и нестабильность материала из-за возможного выпотевания пластификатора - глицерина из объема при хранении и эксплуатации изделий.

Известна биоразлагаемая полимерная композиция для инъекционного формования, включающая 45-85 мас. % крахмала, 2-15 мас. % водорастворимого полимера, выбранного из группы: поливинилацетат, поливиниловый спирт, сополимеры этилена и винилового спирта, которая имеет температуру плавления, близкую к температуре плавления крахмала, включающая 5-45 мас. % многоатомного спирта, предпочтительно выбранного из группы: глицерин, мальтитол, сорбитол, эритритол и ксилитол [6]. Композиция в значительной степени растворима в воде. Недостатком биоразлагаемого полимерного материала являются низкие гидрофобные характеристики композита, что приводит к малой водостойкости изделий и непригодности для изделий, контактирующих с водой или влажными продуктами. Кроме того, использование глицерина в качестве пластификатора может приводить к его выпотеванию на поверхность изделий во время хранения и эксплуатации.

Наиболее близким к изобретению является состав для получения биоразлагаемого полимерного материала, содержащий (мас. %): поливиниловый спирт (1,8-23,0), глицерин (3,5-11,2), L-аспарагиновую кислоту (0,3-3,4), соляную кислоту (0,1-1,3), этиловый спирт (1,5-22,6), воду (остальное) [7]. Недостатком биоразлагаемого полимерного материала, получаемого на основе предложенного состава, являются низкие гидрофобные характеристики композита, что приводит к малой водостойкости изделий, также для получения биоразлагаемого материала требуется предварительный синтез гидрохлорида L-аспарагиновой кислоты с использованием горючего компонента - этилового спирта и экологически небезопасной концентрированной соляной кислоты. Для пластифицирования поливинилового спирта используются большие объемы воды, и процесс пластификации осуществляется при повышенных температурах (90 °C), что приводит к усложнению процесса получения полимерного материала, снижению экономической эффективности его производства и в конечном итоге - удорожанию получаемого продукта. Кроме того, использование глицерина в качестве пластификатора может приводить к его выпотеванию на поверхность изделий во время хранения и эксплуатации.

Задача изобретения - создание состава для получения биоразлагаемого полимерного материала с повышенной гидрофобностью, с использованием безопасных исходных компонентов, стабильного при хранении и эксплуатации изделий, изготовленных из него, отсутствием выпотевания пластификатора на поверхность изделий, с использованием в качестве матрицы смеси поливинилового спирта и крахмала и в качестве дешевого органического наполнителя лигнина гидролизного, изделия из которого разрушаются под действием влаги, бактериальной среды и микрофлоры компоста или почвы.

Решение технической задачи достигается тем, что состав для получения биоразлагаемого полимерного материала, согласно изобретению, содержит поливиниловый спирт, крахмал и пластификатор, состоящий из пропиленгликоля, воды и глицерина, взятых в соотношении 4:2:1, и дополнительно содержит лигнин гидролизный, тетраборат натрия и масло льняное рафинированное при следующем соотношении компонентов: поливиниловый спирт 35-50 мас. %, крахмал 20-30 мас. %, пластификатор 10-12 мас. %, состоящий из пропиленгликоля, воды и глицерина, взятых в соотношении 4:2:1, лигнин гидролизный 10-15 мас. %, тетраборат натрия 4-5 мас. %, масло льняное рафинированное 4-6 мас. %.

Благодаря использованию смеси тетрабората натрия и масла льняного рафинированного достигается повышенная гидрофобность биоразлагаемого полимерного материала, а с использованием пластификатора, состоящего из смеси пропиленгликоля, воды и глицерина, осуществляется хорошая пластификация ПВС и крахмала, при этом пластификаторы и добавки обеспечивают стабильность при хранении и эксплуатации изделий при отсутствии выпотевания пластификаторов, а использование дешевого органического наполнителя - гидролизного лигнина - приводит к снижению себестоимости изделий. Достоинством предлагаемой композиции, в отличие от прототипа, является повышенная

гидрофобность материала, улучшенные физико-механические характеристики, а также регулируемый период биологического разрушения.

Выбор поливинилового спирта в качестве основного компонента для получения биоразлагаемого материала обусловлен следующими соображениями. Поливиниловый спирт - карбоцепной термопластичный, твердый полимер белого цвета без вкуса и запаха, нетоксичен, молекулярная масса ПВС, в зависимости от способа получения, лежит в пределах 5000-1 000 000. Он обладает высокой масло- и бензостойкостью. Пленки из поливинилового спирта имеют очень низкую газопроницаемость, в 15-20 раз меньшую, чем у каучука. Температура плавления 220-232 °С. Температура деструкции около 230 °С. ПВС относится к биоразлагаемым полимерам, массово выпускаемым промышленностью. Для повышения температуры стеклообразования в состав композиционного материала вводятся пластификаторы.

В качестве биологически разрушаемого наполнителя выбран крахмал из группы: картофельный, кукурузный, рисовый, который относится к группе растительных полисахаридов, дешевый продукт отечественного многотоннажного производства, получается из ежегодно возобновляемого природного сырья картофеля, легко подвергается пластифицированию. Крахмал полностью совместим с пластифицированным ПВС, образует с ним непрерывную однородную матрицу и способствует полному биологическому разрушению [8].

Традиционными пластификаторами для получения композитов на основе поливинилового спирта и крахмала являются глицерин и вода [9]. Однако впоследствии было установлено, что использование глицерина в качестве пластификатора приводит к его высвобождению (выпотеванию) из пластифицированной матрицы в конце производства или во время хранения, так что невозможно поддерживать необходимо высокое содержание пластификатора и, следовательно, получать достаточно гибкий и пленкообразующий материал. Для решения этой проблемы предложено, например [10], использовать связующий агент между крахмалом и пластификатором, содержащий функциональные группы, выбранные из функциональных групп изоцианата, карбамоилкапролактама, эпоксида, галогена, кислотного ангидрида, ацилгалогенида, оксихлорида, триметафосфата и алкоксисилана. Однако это приводит к усложнению состава, удорожанию процесса производства при использовании, в том числе экологически вредных циан- и капролактама-содержащих соединений. Известно, что смешанный пластификатор, приготовленный на основе пропиленгликоля и глицерина, взятых в определенных соотношениях, исключает выпотевание пластификаторов из ПВА-содержащих композиций [11].

Пропиленгликоль (1,2-пропандиол), химическая формула $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$. Использован в композиции в качестве пластификатора в смеси с глицерином. Пропиленгликоль является биоразлагаемым материалом, разрешенным для использования в контакте с пищевыми продуктами. Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E1520.

В качестве жидкого пластификатора для ПВС и крахмала, способствующего взаимной смешиваемости компонентов, используется смесь пропиленгликоля, воды и глицерина, взятых в соотношении 4:2:1.

В качестве дешевого наполнителя и регулятора интенсивности биоразложения применяли лигнин гидролизный - аморфное порошкообразное вещество с плотностью 1,25-1,45 г/см³ коричневого цвета. Молекулярная масса 5000-10 000. С химической точки зрения лигнин представляет собой сложный трехмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую природу. Содержание в гидролизном лигнине собственно лигнина в мас. % колеблется в пределах от 47 до 49, полисахаридов от 19 до 21, смолистых веществ от 5 до 19 и зольных элементов - от 5 до 10 [12]. Лигнин является побочным продуктом производства целлюлозы, ежегодное мировое производство составляет более 100 млн т/год. Гидролизный лигнин относится к гидрофобно-гидрофильным веществам, поэтому может совмещаться как с гидрофобными, так и гидрофильными составляющими и распределяется в полимерных композициях в виде дискретных частиц микронного размера [13]. Лигнин в природе пере-

рабатывается различными грибами, насекомыми, земляными червями и бактериями. Основным продуктом разложения лигнина в природе является гумус. Лигнин является безвредным для человека и окружающей среды.

Тетраборат натрия (бура, боракс), химическая формула $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, используется в качестве поперечно-связывающего агента для пластифицированного ПВХ [14]. Обеспечивает повышенную прочность композиции и дополнительную гидрофобизацию, кроме того, является дезинфицирующим и консервирующим средством при хранении и использовании. Безвреден для человека.

В процессе формования заявляемого биоразлагаемого полимерного материала основная часть воды испаряется из композиции до содержания 23 % от общей массы.

Содержание биоразлагаемого наполнителя - лигнина - ниже 10 мас. % от общей массы ведет к повышенному водопоглощению биоразлагаемой композиции и снижению прочности, содержание лигнина выше 15 мас. % от общей массы композиции приводит к увеличению периода гидролитического и биологического разрушения.

Используемое в составе биоразлагаемого полимерного композиционного материала масло льняное рафинированное используется в качестве гидрофобизирующего агента, препятствует слипанию частиц лигнина и облегчает процесс экструзии композиции в качестве смазывающего агента.

Физико-механические свойства материала определяли на разрывной машине INSTRON 5969 (Китай) в сухом состоянии при комнатной температуре. Разрывное напряжение (МПа) и относительное удлинение при разрыве (%) определяли с учетом площади поперечного сечения и первоначальной длины исходного образца, вырезанных в форме гантели из ленты. Сорбционные свойства материалов по отношению к парам воды оценивали при помещении образцов в герметично закрытый эксикатор, на 10 % заполненный дистиллированной водой по ГОСТ Р 56762-2015, при температуре 21 ± 2 °С и атмосферном давлении (1 сут.). Изучение способности материала к биодеградации оценивали по ГОСТ Р 57226-2016 (ISO 16929:2013) в специально приготовленном компосте при температуре 60 ± 2 °С и относительной влажности 60 ± 2 %.

Предлагаемая композиция изготавливается следующим образом.

Пример 1.

В качестве основы образцов, приведенных в примерах, использовали поливиниловый спирт марки 16/1, ГОСТ 10779-78, степень гидролиза 99 %. Производитель: ОАО "Невинномысский Азот", Ставропольский край, РФ; крахмал картофельный, ГОСТ 7699-78, производства ОАО "Верховичский крахмальный завод", РБ; пропиленгликоль пищевой марки А (ТУ 2422-069-05766801-97); глицерин ЧДА, ГОСТ 6259-75, производства ЗАО "Вектон", РФ; лигнин гидролизный, ТУ ВУ 004791190.005-98, побочный продукт производства ОАО "Бобруйский завод биотехнологий"; тетраборат натрия ХЧ, ГОСТ 4199-76, Реахим, РБ; масло льняное рафинированное, ГОСТ 5791-81, производства ОАО "Воложинский льнокомбинат", РБ.

Пластификатор, состоящий из смеси пропиленгликоля с водой и глицерином в соотношении 4:2:1 соответственно, готовили заранее путем взаимного смешивания компонентов при комнатной температуре.

Процесс получения смеси компонентов заявляемого материала проводят в скоростном нагреваемом турбосмесителе. Порошок поливинилового спирта в количестве 35 мас. % при комнатной температуре смешивают с 30 мас. % порошка крахмала, орошают смесь жидким пластификатором в количестве 11 мас. % в течение 10 мин, добавляют в смесь при перемешивании гидролизный лигнин в количестве 13 мас. %, затем 5 мас. % тетрабората натрия, повышают температуру в турбосмесителе до 80 °С и выдерживают смесь при перемешивании в течение 20 мин для удаления излишков воды, после чего смесь охлаждают до комнатной температуры и вводят в турбосмеситель 6 мас. % льняного масла и перемешивают до получения однородной смеси (шихты) в течение 10 мин, затем шихту

ВУ 23774 С1 2022.08.30

перегружают в бункер. Из бункера шихта поступает в одношнековый экструдер НААКЕ RHEOCORD 90 (Германия), диаметр шнека 20 мм, длина шнека 500 мм, скорость вращения 50 об/мин. На экструдере со щелевой головкой вытягивают ленту шириной 10 см и толщиной 1 мм при температуре 170-180 °С.

Пример 2.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество поливинилового спирта 50 мас. %, количество крахмала 20 мас. %, количество пластификатора 10 мас. %, количество лигнина 10 мас. %, количество тетрабората натрия 5 мас. %, количество масла льняного рафинированного 5 мас. %.

Пример 3.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество поливинилового спирта 40 мас. %, количество крахмала 25 мас. %, количество пластификатора 12 мас. %, количество лигнина 15 мас. %, количество тетрабората натрия 4 мас. %, количество масла льняного рафинированного 4 мас. %.

В таблице приведен технический результат по примерам.

Определяемые параметры	Методы испытаний	Прототип	Параметры по примерам		
			1	2	3
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ Р 56785-2015	0,84-2,83	2,8	3,6	3,1
Относительное удлинение при разрыве, %	ГОСТ Р 56785-2015	23-160	40	55	62
Степень сорбции паров воды за 24 ч, мас. %	ГОСТ Р 56762-2015	16-53	11,5	11	14
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, мес.	ГОСТ Р 57226-2016 (ISO 16929:2013)	6	5	4	6

Таким образом, создан экологически безопасный биоразлагаемый гидрофобный полимерный материал с использованием смеси поливинилового спирта, крахмала и гидролизованного лигнина, изделия из которого разрушаются после эксплуатации под действием влаги, бактериальной среды и микровицетов за период от 4 до 6 месяцев.

Источники информации:

1. RU 2073037 C1, 1997.
2. CN 102051002 B2, 2012.
3. RU 2645677 C1, 2018.
4. RU 2473578 C1, 2013.
5. US 7326743 B2, 2008.
6. US 8697245 B2, 2014.
7. RU 2669865 C1, 2018.
8. TANASE E.E. et al. Biodegradation Study of Some Food Packaging Biopolymers Based on PVA. Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies, 2016, v. 73, № 1, p.1-6.
9. LAWTON J.W. et al. Glycerol-plasticized films prepared from starch-poly (vinyl alcohol) mixtures: effect of poly(ethylene-co-acrylic acid). Carbohydrate Polymers, 1994, v. 23, № 4, p. 275-280.
10. RU 2524382 C2, 2014.
11. US 2008/0200597 A1, 2008.
12. БОЛТОВСКИЙ В.С. Состав гидролизованного лигнина из отвалов ОАО "Бобруйский завод биотехнологий" и рациональные направления его использования. Труды БГТУ, № 4 "Химия, технология органических веществ и биотехнология", с. 105-108.

BY 23774 C1 2022.08.30

13. KUN D. et al. Polymer/Lignin Blends: Interactions, Properties, Applications. Europ. Polym. Journ, 2017, v. 93, № 4, p. 618-641.
14. WIDIARTO S. Effect of borax on mechanical properties and biodegradability of sago starch - poly(vinyl alcohol) blend films. J. Sains & Tek, 2005, № 3, p. 151-157.