

УДК 547.458.61

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ КОМПОЗИТОВ И ИЗДЕЛИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ВЫСУШЕННУЮ КОФЕЙНУЮ ГУЩУ

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

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

В. М. ШАПОВАЛОВ

Государственной научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель

Н. С. ДРОБЫШЕВСКИЙ

ООО «Крамбиопласт», г. Нижний Новгород, Российская Федерация

Биоразлагаемые композиты на основе смеси природных наполнителей – высушенного порошка кофейной гущи, крахмала и полипропилена в качестве матрицы – были получены в форме экструзионных лент. Размеры частиц высушенного порошка кофе-гущи составляли 0,1–0,5 мм. Установлено, что композитный материал в системе «кофейная гуща – крахмал – полипропилен» содержит частицы наполнителей, расположенных хаотически в полимерной матрице. В заводских условиях были получены изделия в виде одноразовых стаканов. Изделия после использования подвергались биологическому разложению в лабораторных условиях.

Ключевые слова: биоразлагаемые композиты, кофейная гуща, крахмал, полипропилен, экструзия.

PREPARATION OF BIODEGRADABLE COMPOSITES AND PRODUCTS CONTAINING DRIED COFFEE GROUNDS

E. N. PODDENEZHNY, N. E. DROBYSHEVSKAYA, A. A. BOIKO

Educational institution "Sukhoi State Technical University of Gomel", the Republic of Belarus

V. M. SHAPOVALOV

The State Scientific Institution "V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus", Gomel

N. S. DROBYSHEVSKY

LLC "Krambioplast", Russian Federation, Nizhny Novgorod

Biodegradable composites based on a mixture of natural fillers - dried coffee grounds powder, starch and polypropylene as a matrix – were produced in the form of extrusion tapes. The particle sizes of the dried coffee grounds powder were 0.1–0.5 mm. It has been found that the composite material in the system "coffee grounds – starch – polypropylene" contains particles of fillers arranged randomly in the polymer matrix. At factory conditions, products were obtained in the form of disposable glasses. The articles were biodegradable in the laboratory after use.

Keywords: biodegradable composites, coffee grounds, starch, polypropylene, extrusion.

Введение

В сложной экологической ситуации, сложившейся в мире, использование биологически разрушаемых полимерных материалов для получения изделий массового потребления является основным направлением сокращения количества твердого мусора, так как будет обеспечивать их быстрое разложение под действием климатических факторов и микроорганизмов [1], [2].

Одним из возможных направлений получения биологически разрушаемых материалов является модификация традиционных полимеров. Сочетание синтетического полимера с природными органическими наполнителями (например, крахмалом, рисовой лузгой, древесной мукой) или отходами потребления может придавать материалу новый набор свойств, в частности, повышенную способность к быстрому биоразложению [3].

В мире ежегодно производится около 6 млн тонн кофе. После его потребления в отходы (в виде кофе-гущи, порошка кофейных отходов) уходит около 98 % от общей массы потребляемых кофейных зерен, поэтому использование кофейных отходов является перспективным в качестве органического биоразлагаемого наполнителя при получении биоразлагаемых композитов.

Порошок кофейной гущи, получаемый после сушки, имеет следующий состав, мас. %: целлюлоза – 8,6; гемицеллюлоза – 36,7; лигнин – 25–33; белок – 6,7–13,6; липиды – 10–20; полифенолы – 2,5; кофеин – 0,02; минеральная составляющая – 0,82–3,52 (азот, калий, фосфор, магний) [4]. В силу природного происхождения кофе, низкой стоимости кофейных отходов, а также состава кофейной гущи, содержащей активные нутриенты для микроорганизмов и грибов, а также микроэлементы, способствующие удобрению почвы, целесообразно ее использование в качестве одного из органических наполнителей биоразлагаемых полимеров.

Известно несколько публикаций, в которых описано применение кофейной гущи в качестве наполнителя в биоразлагаемые композиционные материалы [5]–[10].

Запатентованы составы и метод изготовления изделий с использованием кофейных отходов [11], включающий порошок кофейной гущи, терморезактивную смолу (меламин, фенол, мочевины или полиуретан), смешанную с крахмалом, карбонатом кальция, тальком и волокнистым наполнителем. Все ингредиенты применяются в порошкообразной форме с размерами порошков, близкими к размерам частиц кофейной гущи, а последняя высушивается до влажности от 5 до 15 %. Изделия изготавливаются методом термоформования при температуре 110–150 °С. Для окончательной доводки требуется грубая и тонкая шлифовка заготовок. Недостатком также является невозможность вторичной переработки изделий после использования, так как основой композита является терморезактивная смола. Сведений о сроках биоразложения не приводится, однако известно, что терморезактивные пластики плохо подвергаются гидро- и биоразложению.

Запатентован биопластик [12], включающий 10–20 мас. % кофейной гущи, 47–65 мас. % смеси полипропилена и полиэтилена, от 5 до 20 % неорганического наполнителя, в качестве которого может быть использован карбонат кальция, тальк, слюда, а также технологические добавки. Недостатками являются плохая биоразлагаемость композиции за счет большого содержания полимеров – смеси полиолефинов (до 65 мас. %) и возможность образования экологически вредного микропластика вследствие неполного разложения основы композиционного материала.

Изучен биоразлагаемый композиционный материал, содержащий порошок кофейной гущи [13], включающий полимолочную кислоту, полибутилен адипат терефталат, винил-бис стеарамид, эруциламид, полиэтиленовый воск и соли стеариновой

кислоты. В качестве неорганических наполнителей используются тальк, карбонат кальция или волластонит. Композит характеризуется сложным составом, включающим пять полимерных компонентов, что удорожает конечный продукт и усложняет процесс производства. Сведений о биоразложении композиционного материала не приводится.

Разработан также состав композита, включающей 20–50 мас. % высушенного порошка кофейной гущи, 40–70 мас. % пластика, выбранного из группы: полистирол, полипропилен, полиэтилен, 5–25 мас. % карбоната кальция, 3–10 мас. % модификатора смеси, состоящего из совмещающего агента и биндера [14]. Недостатками являются плохая биоразлагаемость композита за счет большого содержания гидрофобного полимера – до 70 мас. % и возможность образования экологически вредного микропластика вследствие неполного разложения основы композиционного материала.

Цель настоящей работы – изучение возможности создания термостойкой термопластичной композиции с повышенной биоразлагаемостью на основе полипропилена с использованием смеси органических наполнителей – кофейных отходов и кукурузного крахмала, изделия из которой разрушаются под действием влаги и микрофлоры почвы.

Материалы и методы исследования

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

1. Гомополипропилен – PP H120 GP/3, ПТР (230 °C) = 12,0 г/10 мин. Температура размягчения по Вика 145–160 °C. (поставщик ООО «Сибур», Россия).
2. Порошок кофейных отходов высушенный, размолотый и рассеянный до размера частиц 0,1–0,5 мм.
3. Крахмал кукурузный пищевой, с размерами частиц 10–14 мкм, высший сорт, ГОСТ 32159–2013, мас. доля влаги ~ 12,8 %.
4. Лигнин гидролизный (ТУ 64-11-05–87), с содержанием смолистых и жирных веществ 8–15 %, плотностью 1350 кг/м³, со средневесовым молекулярным весом 3000–40000.
5. Моностеарат глицерина – GMS9500, чистота 98,1 %. Температура плавления 64,5 °C (поставщик Hangzhou Fuchun Food Additive Co. Ltd.).
6. Воск полиэтиленовый марки ПВ200, номер CAS 68441-17-8, плотность 0,9 г/см³, температура плавления 107 °C.
7. Гидрофосфат калия двузамещенный KН₂РO₄.

Сушку влажных кофе-отходов проводили в сушильном шкафу СНОЛ 24/200 при температуре 90–105 °C в течение 5–6 ч до влажности 0,1–3 % и затем рассеивали на сите с размерами ячеек 0,5 мм. Полученный таким образом порошок кофейной гущи приведен на рис. 1.

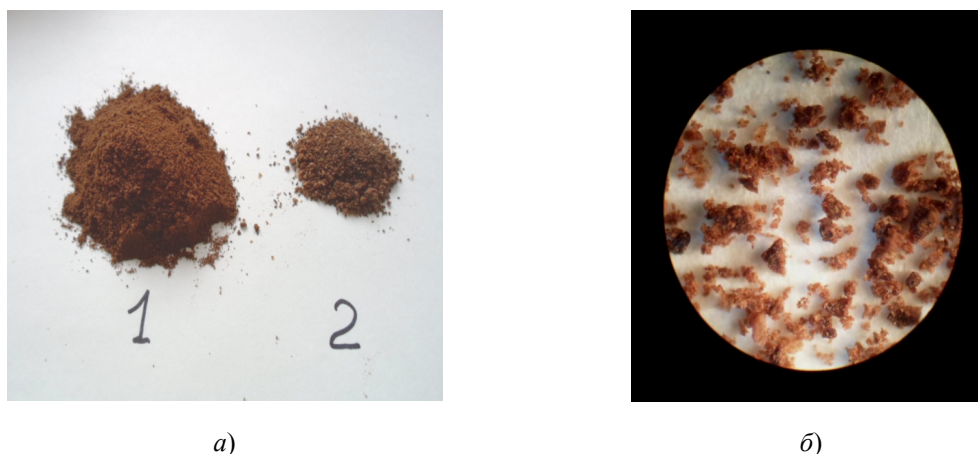


Рис. 1. Размол и рассев кофейных отходов: а – общий вид высушенного порошка: 1 – отсеянный порошок; 2 – крупная фракция (10 %); б – изображение в оптическом микроскопе, х200

Для изучения структурных свойств и морфологии композиционных материалов использован метод оптической микроскопии (МИКМЕД ВР-2 с фотоприставкой) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (TESCAN, Чехия).

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

Водопоглощение является косвенным показателем способности композитов к биоразложению [15]; испытания на водопоглощение образцов проводили в соответствии с ГОСТ 4650–80.

Экспериментальная часть

Гранулы полипропилена смешивают в скоростном обогреваемом турбосмесителе с кукурузным крахмалом при температуре 115 °С, далее добавляют в смеситель лигнин, загружают в смеситель биндер в виде смеси моностеарата глицерина и полиэтиленового воска; далее выдерживают смесь при этой температуре в течение 20–30 мин для удаления избыточной влаги, добавляют в смеситель порошок кофейных отходов и фосфат калия, продолжают смешивание в течение 5 мин, затем охлаждают смесь до температуры 25–30 °С. Охлажденную шихту перегружают в бункер экструдера для расплавления и гомогенизации. Температура расплава на выходе из целевой головки экструдера 180–185 °С. Полученный расплав поступает на каландр, охлаждается и в виде ленты толщиной 0,5–0,6 мм закручивается в рулон.

В качестве совмещающего агента между гидрофобным блок-сополимером, гидрофильными частицами крахмала и порошком кофейных отходов применяли лигнин гидролизный – аморфное порошкообразное вещество коричневого цвета. С химической точки зрения лигнин представляет собой сложный трехмерный сетчатый полимер, имеющий ароматическую природу. Содержание в гидролизном лигнине собственно лигнина колеблется в пределах 40–88 %, полисахаридов – от 13 до 45 %, смолистых и веществ лигногуминового комплекса – от 5 до 19 % и зольных элементов – от 0,5 до 10 %. Гидролизный лигнин относится к гидрофобно-гидрофильным веществам, поэтому частично растворяется в воде, а также в органических растворителях. По данным статьи [16], полипропилен хорошо совмещается с лигнином и способствует формированию однородной структуры композитов. Лигнин в природе перерабатывается различными грибами, насекомыми, земляными червями и бактериями. Основным продуктом разложения лигнина в природе является гумус. Лигнин является безвредным для человека и окружающей среды.

Введение в состав биоразлагаемой композиции кукурузного крахмала способствует ее ускоренному гидролитическому и биологическому разрушению [3].

Моностеарат глицерина является стеариновым производным глицерина, служит для улучшения совместимости ингредиентов и достижения гомогенности системы, а также в качестве одного из инициаторов биоразложения, и относится к экологически безвредным биоразлагаемым веществам (пищевая добавка E417).

Полиэтиленовый воск используется для уменьшения адгезии композиции к стенкам цилиндра экструдера при ее переработке в расплавленном состоянии.

Фосфат калия $\text{KН}_2\text{P}\text{O}_4$ используется как водорастворимая добавка, повышающая биоразложение за счет ионов калия и фосфора, активизирующих процессы усвоения микробиотой фрагментов полиолефинов, а после разложения материала служит эффективным удобрением для растений. Является безвредным для человека и классифицируется как пищевая добавка E340.

Ленточные экспериментальные образцы композитов вытягивали на одношнековом экструдере НААКЕ RHEOCORD 90 (Германия), диаметр шнека 20 мм, длина шнека 500 мм, скорость вращения 50 об/мин (рис. 2, а). Опытные образцы листа в виде рулонов массой до 100 кг и биоразлагаемых изделий (стаканов) получали с помощью двухшнекового экструдера FJL-750PC120 (Китай) и формовочной машины SZ-680 (Китай) на предприятии ООО «КрамБиопласт», г. Москва (рис. 2, б).



а)



б)

Рис. 2. Лента, полученная на одношнековом лабораторном экструдере (а), и одноразовые стаканчики, полученные на формовочной машине в цеху ООО «КрамБиопласт» (б)

Результаты испытаний полученных лент, содержащих отходы кофе, приведены в таблице.

Технические характеристики материала ленточных образцов, полученных на одношнековом экструдере

Определяемые параметры	Методы испытаний	Контроль: РР Н120 GP/3 (ГОСТ 26996-86)	Характеристики
Показатель текучести расплава, г/10 мин, при 230 °С	ГОСТ 11645-73	10-15	2,8-8,6
Температура размягчения, °С	ГОСТ 15088-2014	110	100
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650-80	0,02	8,5-11,5
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации	ГОСТ Р 57226-2016 (ISO 16929 : 2013)	Более 50 лет	8-10 месяцев

Исследования на сканирующем электронном микроскопе и изучение физико-механических характеристик подтвердили предположение, что добавление порошка кофе-отходов совместно с крахмалом значительно влияет на однородность композиции, причем частицы крахмала и кофе-отходов встраиваются в матрицу полипропилена практически без прилегающих микропор. Крахмал на микрофотографии представлен в виде частиц овальной формы, а кофе-гуща – в форме агломерированных более крупных образований (рис. 3). Показано, что наличие в составе композита двух биоразлагателей приводит к существенному снижению показателя текучести расплава композиции, однако значительно увеличивает водопоглощение, что приводит в конечном итоге к повышению степени биоразложения (см. таблицу).

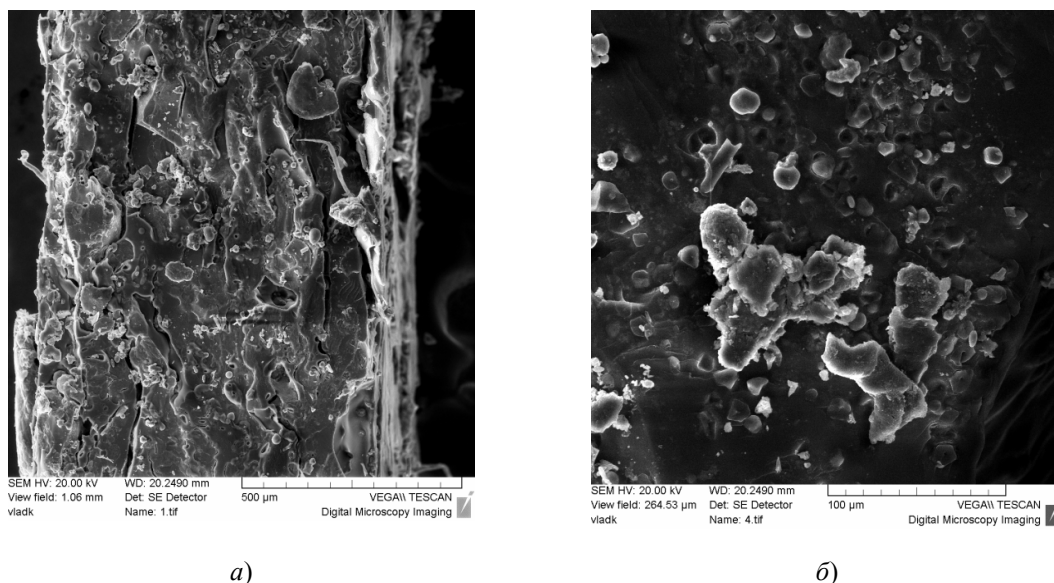


Рис. 3. СЭМ-изображение скола образца ленты, полученного в жидком азоте с двумя биоразлагаемыми наполнителями – кофе-отходами и кукурузным крахмалом при разном увеличении

Таким образом, в результате исследований создана термопластичная биоразлагаемая композиция, включающая полипропилен (45–55 мас. %), биоразлагаемые наполнители – порошок кофейной гущи (с влажностью 0,1–3 %) 20–25 мас. %, кукурузный крахмал 10–15 мас. %, модификатор 8–13 мас. %, в состав которого входит совмещающий агент – гидролизный лигнин 5–8 мас. % и биндер – смесь моностеарата глицерина 3–5 % и полиэтиленового воска 2–3 мас. %. Для стимулирования биоразложения в композит добавляется 1–2 мас. % фосфата калия.

Заключение

Таким образом, на основании вышеизложенного 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 и биоразлагаемые наполнители – высушенную кофейную гущу, кукурузный крахмал с температурой размягчения выше 100 °С, изделия из которой могут разрушаться после эксплуатации под действием влаги и микробной среды компоста за период от 8 до 10 месяцев.

2. Получен композиционный материал с наполнением сухими порошками гущи и кукурузного крахмала в виде рулона весом 100 кг на производстве ООО «Крамбио-

пласт» (г. Москва), из которого методом термоформования была изготовлена опытная партия одноразовых стаканов.

3. Показано, что добавление порошка кофе-отходов совместно с крахмалом значительно влияет на однородность композиции, причем частицы наполнителей распределены в матрице хаотичным образом и встраиваются в матрицу полипропилена практически без прилегающих микропор.

4. Установлено, что наличие в составе композита двух бионаполнителей приводит к существенному снижению показателя текучести расплава композиции, однако значительно увеличивает водопоглощение, что приводит в конечном итоге к повышению степени биоразложения.

Работа выполнена в рамках задания 8.4.1.17 подпрограммы «Многофункциональные и композиционные материалы», Государственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 гг., финансируемого из средств республиканского бюджета по государственным программам научных исследований на 2022 г. в Республике Беларусь.

Литература

1. Биоразлагаемые материалы: дань моде или реальный шанс спасти планету? – Режим доступа: https://foodsafety.ru/bio_polymers. – Дата доступа: 30.03.2021.
2. Биоразлагаемый пластик становится все более популярным в Европе (2017 год). – Режим доступа: https://energobelarus.by/news/V_mire/biorazlagayemyy_plastik_stanovitsya_vse_bolee_populyarnym_v_evrope. – Дата доступа: 08.11.2020.
3. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе смесей крахмала и синтетических полимеров / Е. Н. Подденежный [и др.] // Горная механика и машиностроение. – 2016. – № 1. – С. 89–95.
4. The chemical composition of exhausted coffee waste / D. Pujol [et al.] // Ind. Crops Prod. – 2013. – Vol. 50. – P. 423–429.
5. Potential environmental applications of spent coffee grounds / M. A. Stylianou [et al.] // 5th International Conference on Sustainable Solid Waste Management. – Greece. – 2017. – P. 22.
6. Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues / S. I. Mussatto [et al.] // Food Bioprocess Technol. – 2011. – Vol. 4. – P. 661–672.
7. Wu, C.-S. Renewable resource-based green composites of surface-treated spent coffee grounds and polylactide: Characterisation and biodegradability / C.-S. Wu // Polym. Degrad. Stab. – 2015. – Vol. 121. – P. 51–59.
8. Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spent coffee ground (SCG) powder / D. García-García [et al.]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.composites b.2015.03.08>. – Дата доступа: 30.06.2022.
9. Characterization of wastes and coproducts from the coffee industry for composite material production / N. Zarrinbakhsh [et al.] // BioResources. – 2016. – Vol. 11. – P. 7637–7653.
10. Thermo-mechanical performances of polypropylene biocomposites based on untreated, treated and compatibilized spent coffee grounds / H. Essabir [et al.] // Compos. Part B Eng. – 2018. – Vol. 149. – P. 1–11.
11. Pat. № 7311864 US, Int. Cl. B29C 45/00. – Publ. 25.12.2007.
12. Application KR 2013/0083742A1, Int. Cl. B29B9/06. – Publ. 24.12.2013.
13. Application CN 2015/10076202.9, Int. Cl. C08L67/02. – Publ. 25.05.2018.

14. Pat. № 3369766 EP, Int. Cl. C08J 5/04. – Publ. 05.09.2018.
15. 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.
16. Synergistic effect of lignin / Polypropylene as a compatibilizer in multiphase eco-composites / H. J. Lee [et al.] // Composites Science and Technology. – 2015. – Vol. 118, № 10. – P. 193–197.

Получено 26.08.2022