

УДК 547.458.61

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ КРАХМАЛА И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Подденежный Е.Н., Бойко А.А., Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е. (УО «Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого», г. Гомель, Беларусь), Шаповалов В.М. (ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель, Беларусь)

Из многообразия природных полимеров крахмал вызывает повышенный интерес. Благодаря своей полной биоразлагаемости, низкой стоимости и возобновляемости в растениях, крахмал представляется многообещающим кандидатом для разработки биоразлагаемых композиционных материалов. В статье приведен и обсуждается метод получения биоразлагаемых крахмалсодержащих полимеров путем их физического и химического модифицирования с использованием таких пластификаторов как сорбитол и этиленгликоль.

Введение

В настоящее время разработка и создание композиционных полимерных материалов (КПМ) – одно из наиболее перспективных направлений современного полимерного материаловедения [1]. Анализ научной литературы продемонстрировал преимущества КПМ перед традиционными термопластичными полимерными материалами. Причиной их популярности является наметившаяся в последние годы устойчивая тенденция замены традиционных пластиков на композиции из термопластичных полимеров с различного рода наполнителями. Их свойства можно варьировать в широких пределах в зависимости от используемой основы-матрицы, типа наполнителя, его дисперсности, концентрации и сочетания нескольких наполнителей. Особым интересом в последнее время пользуются биоразлагаемые и биокомпостируемые пластики и композиционные материалы, которые после их использования в особых условиях распадаются на безопасные для окружающей среды компоненты. Опережающий рост потребления биопластиков в мире является главной тенденцией развития сырьевой базы для производства биоразлагаемой упаковки, посуды, различного рода контейнеров, деталей строительной техники, медицины, автомобиле- авиа- и судостроения.

В отличие от большинства пластмасс биоразлагаемые полимеры могут расщепляться в условиях окружающей среды с помощью микроорганизмов, таких как бактерии или грибки. Полимер, как правило, считается полностью биоразлагаемым, если вся его масса разлагается в почве или воде за период в шесть месяцев. Во многих случаях продуктами распада являются углекислый газ и вода. Любые другие продукты разложения или остатки должны исследоваться на наличие токсичных веществ и безопасность. Биоразлагаемые пластики могут использоваться сами по себе или же в сочетании с другими полимерами и добавками. Биоразлагаемые пластики можно перерабатывать с помощью большинства стандартных технологий производства пластмасс, включая горячее формование, экструзию, литьевое и выдувное формование.

Одними из первых биополимеров были получены материалы на основе крахмала из различных видов растительного сырья-картофеля, кукурузы, пшеницы, риса.

Термопластичный или термопластифицированный крахмал (ТПК) – это относительно новый термин и в настоящее время является одним из главных направлений ис-

следования для производства сравнительно дешевых биоразлагаемых материалов [2]. Крахмал – полисахарид, накапливаемый в процессе жизнедеятельности растений в их клубнях, семенах, стеблях и листьях. Основными источниками для его промышленного производства являются картофель, рис, пшеница, кукуруза. В растениях крахмал присутствует в виде гранул, диаметр которых колеблется от 5 до 100 мкм (рисунок 1).

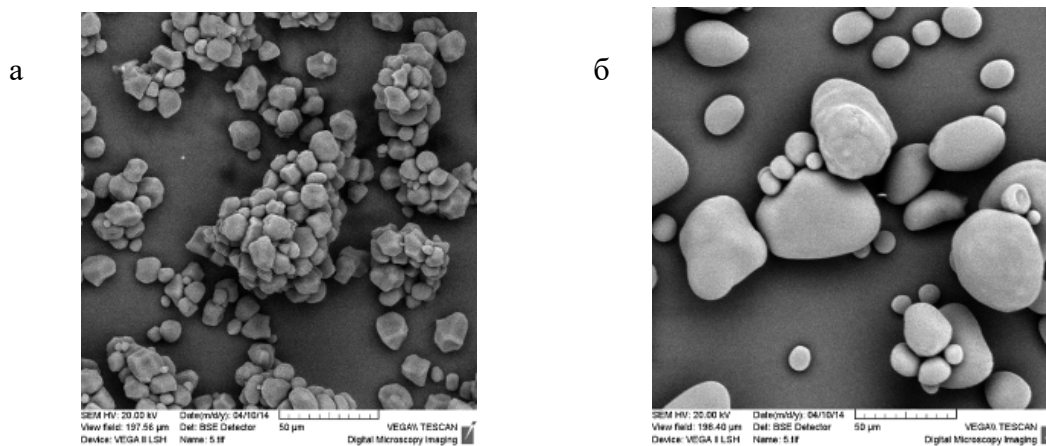


Рисунок 1 – СЭМ-изображение гранул кукурузного (а) и картофельного (б) крахмала (увеличение одинаковое)

Крахмал не является истинным термопластом, но в присутствии пластификатора (вода, глицерин, сорбитол и т.д.) при высокой температуре (90-180 °С) и сдвиге он плавится и разжижается, и превращается в термопластичный крахмал, что позволяет его использовать на литьевом, экструзионном и раздувном оборудовании, применяемом для синтетических пластмасс. К сожалению, ТПК имеет несколько недостатков, например, сильный гидрофильный характер (чувствительность к воде), довольно плохие механические свойства по сравнению с обычными полимерами и значимые изменения его свойств после переработки [3]. Однако его смеси с синтетическими полимерами лишены этих недостатков. В ряде статей и патентов приведены составы и характеристики новых биоразлагаемых продуктов на основе крахмала и синтетических полимеров [4-6].

Недавно компания CEREPLAST представила частично биоразлагаемые полимеры Cereplast Hybrid, которые представляют собой смеси растительного крахмала с традиционными полимерами, в основном, с полипропиленом [7]. Поскольку материалы производятся с содержанием традиционных термопластов до 50 %, они способны преодолеть то, что до сих пор было проблемой для большинства крахмалсодержащих материалов: ограниченную теплостойкость при использовании и тепловую стабильность при обработке. Компания Cereplast планирует запустить в промышленное производство продукты марки Biopropylene с содержанием крахмала 60 % и 70 %, за ними последуют марки Hybrids на основе LDPE и HDPE. Первым продуктом Hybrid на рынке является Biopropylene CP Bio-PP-50, патентованная смесь полипропиленового гомополимера с 50 % крахмала и смесью пластификаторов и веществ, улучшающих обработку. Это конечный продукт реактивного двухшнекового компаундирования, при котором химическое соединение осуществляется между крахмалом и полипропиленовой матрицей, что объясняет наличие у материала таких прекрасных свойств. Biopropylene обладает более высокой жесткостью, прочностью и теплостойкостью, чем ненаполненный полипропилен, но у него меньше удлинение и ударопрочность. В отличие от стандартного полипропилена, на Biopropylene легко наносить печать. Материал также предназначен для

изготовления бытовых товаров и прочих потребительских продуктов, игрушек, электронных устройств, корпусов сотовых телефонов и компьютеров, товаров медицинского назначения.

Мексиканская фирма RESIRENE рекламирует биоразлагаемый гибридный материал Biogene® HA-40, содержащий 40 мас. % термопластичного кукурузного крахмала и полипропилен или полистирол в качестве основы, с относительным удлинением 5-10 % и прочностью на разрыв 17-23 МПа [8]. Частично биоразлагаемую одноразовую посуду производит также китайская компания Olive Green (Китай).

Изображение биопластиковой тарелки на основе высоконаполненного кукурузным крахмалом пищевого полипропилена (ПП) (а) и СЭМ-изображение композита, из которого состоит материал тарелки (б), приведены на рисунке 2.

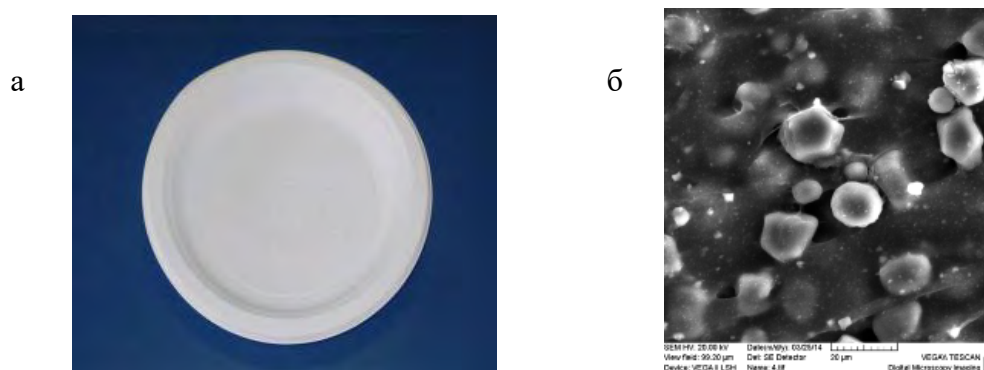


Рисунок 2 – Биопластиковая тарелка на основе высоконаполненного кукурузным крахмалом пищевого полипропилена (а) и СЭМ-изображение среза биопластика (б) (Olive Green®, Китай)

В НИЛ технической керамики и наноматериалов УО «ГТТУ им. П.О. Сухого» совместно с сотрудниками ГНУ «Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси» г. Гомель, проводятся работы по созданию и исследованию композиционных материалов на основе пищевых крахмалов и синтетических полимеров, изучаются новые совмещающие агенты (компатибилизаторы) и пластификаторы [9].

Экспериментальная часть

1. Получение экспериментальных образцов

Для получения экспериментальных образцов биоразлагаемых материалов на основе термопластифицированного кукурузного крахмала, гранулированного и порошкообразного полипропилена были использованы следующие сырье и реагенты.

1. Крахмал кукурузный пищевой (нативный), ГОСТ Р51965-2002, сорт высший, изготовитель: ООО Крахмальный завод «Гулевичский», 352189, РФ, Краснодарский край, пос. Красносельский, ул. Промышленная, 6.

2. Сорбитол ТУ 9197-144-54904577, производства ООО «НоваПродукт АГ», РФ, г. Москва, пос. Краснопахорское.

3. Этиленгликоль – биоразлагаемый пластификатор, $C_2H_6O_2$, ГОСТ 10164-75, квалификация – хч.

4. Полипропилен порошкообразный Eltex® PHV001PF, размер зерна 0,3-0,5 мм, ПТР 10 г/10 мин.

5. Полипропилен гранулированный белый ПП 01030, ПТР 5 г/10 мин.

6. Полиэтилен высокого давления ПЭВД (низкоплотный) маркв 15303-003 и 17504-006 по ГОСТ 16337-77, производства завода «Полимир», Новополоцк, Беларусь.

7. Малеиновый ангидрид, химическая формула $C_4H_2O_3$, молярная масса – 98,06 г/моль, плотность – 1,48 г/см³, температура плавления – 52,8 °С, температура кипения – 202 °С.

8. В качестве наполнителей применяли диоксид титана TiO_2 , активированный уголь, белый ПП. Для приготовления исходной смеси крахмала с синтетическими полимерами использовали «холодное» смешивание в высокоскоростном блендере с добавлением лубрикантов – полиэтиленового воска и растительных масел. Схема процесса формирования ленты из биополимерного материала с наполнителями приведена на рисунке 3.

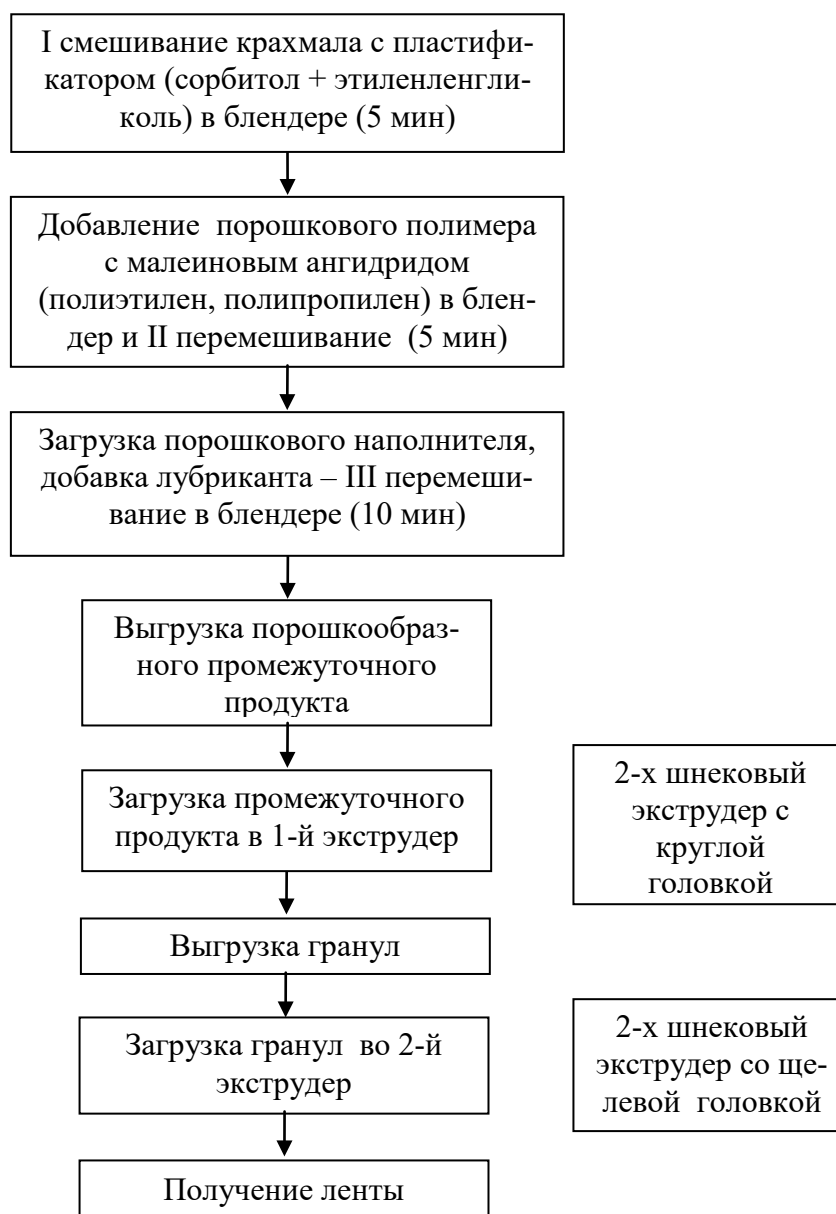


Рисунок 3 – Схема процесса получения ленты биополимерного материала с наполнителями

Полученная смесь после III перемешивания поступает в двухшнековый экструдер TSK-35/40 (PRC) для гомогенизации. Температура расплава на выходе из головки экструдера с цилиндрическим отверстием $D = 5$ мм составляет 150-170 °С. Полученные жгуты охлаждаются потоком холодного воздуха и нарезаются на гранулы размером 3-5 мм. Из полученных гранул методом плоскощелевой экструзии при температуре 150-170 °С изготавливают пленку или лист.

На рисунке 4 приведены фотографии гранулированного материала и ленты, полученной в соответствии со схемой рисунка 3 и использованием гранулированного ПП белого цвета.

Для установления влияния на механические характеристики смеси полипропилена с полиэтиленом ПЭВД, а также наполнителя – активированного угля – провели эксперименты по формированию сухого порошкового прекурсора и получению из него гранул и ленты. Установлено, что при добавлении в смесь порошкового полиэтилена ПЭВД в количестве 10 мас. % механические характеристики улучшаются, а добавление активированного угля приводит к черному окрашиванию ленты (рисунок 5) и ухудшению физико-механических характеристик.



Рисунок 4 – Фотографии гранулированного материала (1) и ленты (2), полученной на основе кукурузного крахмала, сорбитола, белого полипропилена, с использованием компатибилизатора – малеинового ангидрида



Рисунок 5 – Фотографии гранулированного материала с активированным углем и ленты, полученной на его основе

2. Испытания на прочность и относительное удлинение материалов

Испытания на прочность и относительное удлинение проводили на разрывной машине РМИ 5 на образцах биоразлагаемого материала, вырезанных из образцов, полученных с использованием кукурузного крахмала и сорбитола, используемого в качестве основного пластификатора. Испытания проводили при комнатной температуре. Результаты испытаний приведены в таблице.

Выводы

1. Разработаны составы экспериментальных образцов биоразлагаемых полимеров на основе кукурузного крахмала и пластификаторов – сорбитола, этиленгликоля, в смеси с различными синтетическими полимерами и минеральными наполнителями.

2. Разработана методика изготовления экспериментальных образцов в форме гранул и ленты с использованием сухих смесей крахмала, полимеров, добавок пластификаторов и лубрикантов.

3. Проведены испытания физико-механических характеристик полученных образцов на предел прочности на разрыв и относительное удлинение. Испытания показали, что полученные материалы по физико-механическим характеристикам находятся на уровне коммерческих композиционных пластиков на основе смесей кукурузного крахмала и полиолефинов (полиэтилена, полипропилена).

Таблица – Результаты испытаний ленточных образцов на прочность при растяжении и относительное удлинение

Номер образца	Состав образцов, мас. %	Прочность при растяжении, МПа (сред. из 3-х измерений)	Относительное удлинение, %	Примечания
1	40 % крахмал, 40 % белый ПП (гранулы), 10 % ПЭВД, 10 % сорбитол	13,5	5,0	Неоднородности, лента рвется
2	40 % крахмал, 50 % белый ПП (гранулы), 10 % сорбитол, 1 % МАh	23,0	30,0	Измерение вдоль направления вытяжки
3	40 % крахмал, 50 % ПП порошок, 9 % ПЭВД, 1 % TiO ₂ , 1 % МАh	19,0	250,0	То же
4	40 % крахмал, 54 % ПП порошок, 5 % акт. уголь, 1 % МАh	8,0	10,0	То же
Biorene [®] НА-40 (Мексика)	50 % крахмал, 50 % ПП	23,0	10,0	Данные из сертификата
Промышленный образец Olive Green [®] (Китай)	30 % крахмал, 60 % ПП, 10 % – добавки	32,0	25,0	Образец вырезан из тарелки

4. Биопластик на основе крахмала, сорбитола, этиленгликоля, малеинового ангидрида и полипропилена с добавлением полиэтилена низкой плотности ПЭВД показал наилучшие результаты: прочность на растяжение – 19,0 МПа, относительное удлинение – 250 %.

Список используемых источников

1. Полимерные композиционные материалы: прочность и технология / С.Л. Баженов [и др.]. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 347 с.
2. Суворова, А.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А.И. Суворова, И.С. Тюкова, Е.И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 494-504.
3. Averous, L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review / L. Averous // Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews. – 2004. – № 44. – P. 231-274.
4. Favis, B.D. Polymer Compositions Containing Thermoplastic Starch / B.D. Favis, F. Rodriguez, B.A. Ramsay // 2003. – US. Pat. No. 6,605,657 issued Aug. 12, 2003.

5. **Favis, B.D.** Method of Making Polymer Compositions Containing Thermoplastic Starch / B.D. Favis, F. Rodriguez, B.A. Ramsay // 2005. – US. Pat. No. 6,844,380 issued Jan. 18, 2005.

6. **Schwach, E.** Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties / E. Schwach, L. Averous // Polymer International. – 2004. – № 53. – P. 2115-2124.

7. CEREPAST [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.polymery.ru/letter.php>. – Date of access: 19.05.2015.

8. Biorene – our biobased alternative [Electronic resource]. – Mode of access: <http://resirene.com/navigation.do?action=getProductos&idContent=7713>. – Date of access: 19.05.2015.

9. **Урецкая, О.В.** Биоразлагаемые пластики на основе термопластифицированного крахмала и органических наполнителей / О.В. Урецкая, Н.Е. Дробышевская, Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко, В.М. Шаповалов // Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства: Международный симпозиум ISCHEM 2015, СПб., 24-26 ноября 2015 г. / Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. – СПб., 2015. – С. 218.

Poddenezhny Ye.N., Boiko A.A., Davidova O.V., Drobyshevskaya N.Ye., Shapovalov V.M.

Biodegradable composite materials based on starch and synthetic polymer mixtures

Starch is of high interest among the variety of natural polymers. Starch is a promising candidate for producing of biodegradable composites due to its complete biodegradability, low cost and renewability in plants. This article presents and discusses the method of producing of biodegradable starch-containing polymers by their physical and chemical modification using plasticizers such as sorbitol and ethylene glycol.

Поступила в редакцию 04.03.2016 г.