

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22958**

(13) **С1**

(46) **2020.04.30**

(51) МПК

C 08L 77/02 (2006.01)

C 08L 97/02 (2006.01)

C 08L 101/16 (2006.01)

(54) **БИОРАЗЛАГАЕМАЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

(21) Номер заявки: а 20180482

(22) 2018.11.26

(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 2473578 С1, 2013.

RU 2451697 С1, 2012.

RU 2363711 С1, 2009.

RU 2180670 С2, 2002.

EP 0596437 А2, 1994.

(57)

Биоразлагаемая термопластичная композиция, включающая гидрофобный полимер и костру льняную, отличающаяся тем, что в качестве гидрофобного полимера содержит полиамид ПА11 и дополнительно содержит поливиниловый спирт и пропиленгликоль при следующем соотношении компонентов, мас. %:

полиамид ПА11	40-50
костра льняная	30-40
поливиниловый спирт	5-10
пропиленгликоль	10-15.

Изобретение относится к биоразлагаемым термопластичным композициям, а именно к композициям на основе синтетических термопластичных полимеров, содержащих природные наполнители, и может быть использовано для создания изделий, способных подвергаться биоразложению в природных условиях. Наполнение полимеров лигноцеллюлозными биоразлагаемыми материалами природного происхождения, такими как древесная мука, солома, лузга злаковых культур, удешевляет полимерные композиции и позволяет значительно уменьшить экологическую нагрузку на природу после их использования, что особенно важно для упаковочных материалов и одноразовой посуды.

Известен состав волокнистого биоразлагаемого продукта в виде композиционного материала с использованием рисовой лузги, целлюлозы, крахмала и воды с добавлением в смесь природной смолы (желатин, гуммиарабик, гидрогенизированная канифоль) и лигнина, с дополнительным введением наноразмерного порошка диоксида кремния в качестве наполнителя и получением пастообразного материала, который подвергается распылительной сушке, и в результате получают продукт в форме синтетического порошкового материала [1]. Недостатком предлагаемой композиции является низкая предельная температура эксплуатации из-за наличия легкоплавких природных смол.

Известна термопластичная литевая композиция, включающая молотую рисовую лузгу в количестве от 12 до 18 мас. %, предварительно обработанную перекисью натрия, тер-

мопластичную смолу в количестве от 5 до 7 мас. %, гидрофобный пластик (полиэтилен, полипропилен, полиэфир), предпочтительно в виде отходов, от 20 до 40 мас. % и золу рисовой лузги в количестве от 0,5 до 2,5 мас. % [2]. Недостатками предлагаемой композиции являются малое водопоглощение за счет большой доли гидрофобного полимера и отсюда увеличенный период биоразложения под действием микроорганизмов и других факторов.

Известен состав биоразлагаемой композиции на основе нейлона (полиамида ПА6), включающей частицы глицина, однородно распределенные в матрице полиамида, а биоразлагаемая композиция формируется путем введения глицина в количестве 2 мас. % в состав мономера ϵ -капролактама с последующей полимеризацией смеси. Причем глицин остается в составе биоразлагаемой композиции в виде однородно распределенных частиц [3]. Недостатками предлагаемой композиции является малое водопоглощение за счет большой доли полимера в составе - 98 мас. % отсюда увеличенный период биоразложения под действием микроорганизмов и других факторов, а также ограниченное применение композиции - в качестве лески для триммеров.

Известен состав и способ изготовления изделий из лигноцеллюлозных полимерных композиционных материалов, причем в качестве лигноцеллюлозного наполнителя в композите используется шелуха гречихи, воздушно-сухом состоянии в количестве 20-80 мас. %, а в качестве матрицы используют термопластичный полимер в количестве 80-20 мас. % [4]. В смесь вводят технологические добавки в количестве 8-10 % от массы смеси. Однако известный состав не является биологически разрушаемым за счет большого количества термопластичного полимера (полиэтилена), обволакивающего частицы шелухи и препятствующего их набуханию и доступу к их поверхности воды, кислорода и микроорганизмов.

Известна биологически разрушаемая термопластичная композиция, включающая отходы полиэтилена (67-76,5 мас. %), рисовую лузгу (20-30 мас. %), олигомерный краситель (1-2 мас. %), двуокись титана (0,5-1 мас. %) [5]. Недостатком композиции является большое содержание в составе полиолефина (полиэтилена) - 67-76,5 мас. %, что приводит к низкой термостойкости получаемых из композиции изделий, т.к. полиэтилен размягчается при температуре 80-90 °С, что исключает использование изделий из композиции для горячих напитков, пищи и нагрева изделий в СВЧ-печи. Также для предлагаемого материала характерны малое водопоглощение за счет большой доли гидрофобного полимера и отсюда увеличенный период биоразложения под действием микроорганизмов и других факторов.

Наиболее близкой к заявляемому изобретению является биоразлагаемая термопластичная композиция, включающая полиэтилен, лигноцеллюлозный наполнитель - костру льняную и связующий агент - сополимер этилена и винилацетата при следующем соотношении компонентов, мас. %: лигноцеллюлозный наполнитель 15-60, сополимер этилена и винилацетата 3-12 и полиэтилен - остальное [6]. Недостатком композиции является большое содержание (37-82 мас. %) в составе полиэтилена низкой плотности, что приводит к низкой термостойкости получаемых из композиции изделий, т.к. полиэтилен размягчается при температуре 80-90 °С, что исключает использование изделий из композиции для горячих напитков, пищи и нагрева изделий в СВЧ-печи. Также для предлагаемого материала характерны малое водопоглощение за счет большой доли гидрофобного полимера и отсюда увеличенный период биоразложения под действием микроорганизмов и других факторов.

Задача изобретения - создание термопластичной композиции с улучшенными теплофизическими характеристиками - более высокой температурой размягчения, а также уменьшенным периодом биоразложения.

Решение технической задачи достигается тем, что биоразлагаемая термопластичная композиция, включающая гидрофобный полимер и костру льняную, согласно изобретению, в качестве гидрофобного полимера содержит полиамид ПА11 и дополнительно содержит поливиниловый спирт и пропиленгликоль при следующем соотношении

компонентов, мас. %: полиамид ПА11 40-50; костра льняная 30-40; поливиниловый спирт 5-10; пропиленгликоль 10-15.

Благодаря использованию смеси полиамида ПА11 и природного наполнителя обеспечивается повышенная термостойкость получаемых изделий, а также уменьшенный период биологического разрушения.

Термопластичный полиамид ПА11 получают из возобновляемого натурального источника, которым является касторовое масло, добываемое из семян клещевины (*Ricinus Communis*), является экологически безопасным материалом, допущен для использования в контакте с пищевыми продуктами. Особенностью полиамида ПА11 является довольно большой процент водопоглощения при комнатной температуре, составляющий 1,2 мас. % за 24 ч в отличие от полиэтилена (для полиэтилена низкой плотности процент водопоглощения составляет 0,02 мас. %). Полиамид ПА11 является хрупким полимером, поэтому для улучшения процессов экструзии и последующего формования изделий используется жидкий пластификатор - пропиленгликоль.

Используемая в качестве биоразлагаемого наполнителя костра льняная - это одревесневшие части льняных стеблей. Костра имеет следующий химический состав, мас. %: целлюлоза 45-58, лигнин 21-29, гемицеллюлоза 9,1, экстрактивные вещества 9,9, пектиновые вещества 2,0, зола 1,5, вода 8 % [7]. Частицы костры льняной обладают гидрофобно-гидрофильной поверхностью, поэтому совместимы с гидрофобным полимером - полиамидом.

Введением биоразлагаемого наполнителя - костры льняной - в состав полимерного композита обеспечивается повышение степени биологического разрушения. Применение костры льняной с содержанием меньше 30 мас. % от общей массы шихты и количество гидрофобного полимера выше 50 мас. % приводит к увеличению периода биологического разрушения. Содержание биоразлагаемого наполнителя выше 40 мас. % от общей массы шихты ведет к быстронарастающей потере прочностных свойств биоразлагаемого полимерного материала.

Поливиниловый спирт (ПВС) относится к синтетическим биоразлагаемым веществам, хорошо набухает в воде, что создает дополнительный источник водопоглощения композиционного материала. Известно, что поливиниловый спирт в количестве 5-10 мас. % смешивается при плавлении с полиамидами на молекулярном уровне за счет взаимодействия гидроксильных групп ПВС с амидными группами полиамида [8], что формирует однородную матрицу - основу композиционного материала.

При контакте изготовленных из композиции изделий с водой после их использования жидкость по микроскопическим дефектам в матрице композита проникает вглубь материала к поверхности всех частиц, что вызывает постепенное набухание способных к этому компонентов. При набухании ПВС в воде объем его частиц увеличивается в 7-10 раз, и вследствие возникающих при набухании частиц локальных напряжений в композите образуются новые дефекты, способствующие более быстрому и глубокому проникновению в объем материала воды, воздуха, микроорганизмов. Тем самым обеспечиваются условия для набухания костры льняной и биоразложения матрицы - полиамида ПА11 и, соответственно, механического разрушения материала в целом.

Заявленное количественное содержание ПВС в композиции обеспечивает высокую эффективность смешивания полимерной основы со спиртом и его набухающего действия при минимальном расходе. При использовании ПВС в количестве менее 5 мас. % неэффективно, а в количестве более 10 мас. % технологически неоправданно и экономически нецелесообразно.

Количественное содержание пластификатора - пропиленгликоля - в композиции обеспечивает высокую эффективность пластифицирования полиамида ПА11 при минимальном расходе. Использование пропиленгликоля в количестве менее 10 мас. % неэффективно, а в

количестве более 15 мас. % технологически неоправданно и экономически нецелесообразно.

При необходимости в процессе экструзии могут быть использованы стандартные технологические добавки функционального назначения (лубриканты) по принципу необходимости создания гетерогенной системы с заданными реологическими характеристиками в выбранном температурном интервале переработки (160-180 °С).

Такая композиция обладает реологическими характеристиками, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для переработки на традиционном для пластмасс оборудовании (экструдер, термопластавтомат). Изделия из предлагаемой композиции обладают температурой размягчения не менее 110 °С и биологической разрушаемостью в компосте после срока эксплуатации в течение 8-12 месяцев. Способность материалов к биоразложению под действием природных факторов охарактеризована водопоглощением за 24 ч (по ГОСТ 4650-80) и потерей массы образца в грунте, приготовленном в соответствии с ГОСТ 9.060-75, при экспозиции в течение 8 месяцев при температуре воздуха 25 °С.

В таблице приведены примеры осуществления заявляемого изобретения, не исчерпывающие всех возможностей его реализации. В качестве полимерной основы использован полиамид ПА11 марки Rilsan® в виде порошка. В качестве набухающего агента использован порошкообразный поливиниловый спирт ПВС 16/1 (ГОСТ 10779-78), в качестве пластификатора использован пропиленгликоль пищевой марки А (ТУ 2422-069-05766801-97). Изобретение осуществляют следующим образом.

Подготовка биоразлагаемого наполнителя.

Очищенную и подсушенную при 105 °С в течение 2-3 ч костру льняную измельчают, затем рассеивают на вибросите до состояния порошка с размерами частиц 140-250 мкм.

Изготовление композиционного материала.

Пример 1.

Порошок полиамида ПА11 в количестве 50 мас. % смешивают с порошком ПВС - 10 мас. %, пропиленгликолем - 10 мас. % и порошком костры льняной - 30 мас. % в скоростном турбосмесителе, выдерживают смесь при вращении 15 мин, затем поднимают температуру в смесителе и при вращении выдерживают смесь при 90-105 °С в течение 20-30 мин для получения однородной шихты и удаления избыточной влаги, затем перегружают смесь в охлаждаемый турбосмеситель для охлаждения до температуры 25-30 °С и после этого смесь перегружают в бункер. Из бункера смесь поступает в двухшнековый экструдер для расплавления и гомогенизации при температуре 160-180 °С. Жгуты, выходящие из головки экструдера, нарезают на гранулы, которые используют для последующей обработки и получения биоразлагаемых материалов одним из известных способов. Из полученных гранул может быть изготовлена лента методом экструзии с помощью экструдера со щелевой головкой при той же температуре. Также гранулы могут быть использованы для изготовления изделий с помощью литья под давлением, для чего смесь подвергают плавлению в термопластавтомате с последующим впрыском полученного расплава в пресс-форму под давлением. При получении пленочного материала расплав поступает на каландр, охлаждается и в виде ленты толщиной 0,5-0,6 мм закручивается в рулон. Из ленты методом горячего прессования изготавливают одноразовую посуду или контейнеры.

Пример 2.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество ПА11 - 45 мас. %, количество ПВС - 10 мас. %, количество пропиленгликоля - 10 мас. %, количество костры льняной - 35 мас. %.

Пример 3.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество ПА11 - 40 мас. %, количество ПВС - 10 мас. %, количество пропиленгликоля - 10 мас. %, количество костры льняной - 40 мас. %.

В таблице приведен технический результат по примерам.

BY 22958 C1 2020.04.30

Определяемые параметры	Методы испытаний	Контроль (полиамид ПА11)	Прототип	Параметры по примерам		
				1	2	3
Плотность	ГОСТ 15139-69	1,04	1,03-1,06	1,12	1,16	1,24
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650-80	1,3	7,8-10,2	12,6	14,8	25,3
Потеря массы за 8 мес., %.	ГОСТ 9.060-75	не разлагается	10,3-12,0	18,6	32,5	56,5

Для сравнения в таблице приведены характеристики чистого ПА11, не обладающего свойством биоразлагаемости.

Примеры 1-3 характеризуют биоразлагаемые термопластичные композиции, полученные с использованием костры льняной в качестве наполнителя.

Эти данные показывают, что по сравнению с полиамидом ПАП, не содержащим добавок, полученные образцы обладают высокой способностью к биоразложению. В качестве технологической характеристики использована плотность материала, определенная в соответствии с ГОСТ 15139-69. Как показали измерения, плотность полученных образцов составляет 1,12-1,24 г/см³, что сопоставимо с плотностью ПА11 1,04 г/см³. Изменение содержания компонентов в композиции в заявленных пределах позволяет варьировать физико-химические характеристики при сохранении высокой способности к биоразложению получаемых материалов.

Таким образом, создана термопластичная композиция с улучшенными теплофизическими характеристиками, т.е. более высокой температурой размягчения - 110 °С, а также уменьшенным периодом биологической разрушаемости с использованием биоразлагаемого наполнителя - костры льняной, изделия из которой разрушаются более чем на 50 % после эксплуатации под действием влаги и микрофлоры почвы за 8 месяцев.

Источники информации:

1. Патент US 9637636, МПК С 08L 97/00, 2017.
2. Патент US 6172144 В1, МПК С 08J 5//1100, 2001.
3. Патент EP 2 842 406 А1, МПК (2006.01) С 08G 69/36, 2015.
4. Патент РФ 2582498, МПК С 08L 23/6, 2010.
5. Патент РФ 2363711, МПК С 08L 23/6, 2009.
6. Патент РФ 2473528, МПК С 08L 97/02, 2013.
7. Карпунин И.И., Голуб И.А., Казакевич П.П. Химия льна и перспективные технологии его углубленной переработки. - Минск: Беларус. навука, 2013. - 96 с.
8. Ramaraj B., Poomalai P. Development of Potentially Biodegradable Polyamide-6 and Polyvinyl Alcohol Blends: Physico-Mechanical Properties, Thermal Properties, and Soil Test // Journal of Applied Polymer Science. - 2005. - Vol. 98. - P. 2339-2346.