

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **24352**

(13) **С1**

(45) **2024.08.05**

(51) МПК

*C 08L 101/16* (2006.01)

*C 08L 97/02* (2006.01)

(54) **БИОРАЗЛАГАЕМАЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

(21) Номер заявки: а 20230159

(22) 2023.07.04

(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.

CN 107880502 А, 2018.

RU 2752345 С1, 2021.

RU 2714887 С1, 2020.

JP 2004-143438 А, 2004.

RU 2767438 С1, 2022.

(57)

Биоразлагаемая термопластичная композиция, включающая полимер, порошок соломы злаковых культур и связующий агент, **отличающаяся** тем, что в качестве полимера содержит поликапролактон, в качестве связующего агента - карбоксиметилцеллюлозу и дополнительно содержит карбамид и монофосфат калия при следующем соотношении компонентов, мас. %:

поликапролактон	40-50
порошок соломы злаковых культур	30-40
карбоксиметилцеллюлоза	10-12
карбамид	3-5
монофосфат калия	2-3.

Изобретение относится к области создания термопластичных композиций, способных к быстрому биоразложению в компосте или почве, применяемых в производстве упаковочных одноразовых изделий. Такие композиции получают путем смешения синтетических полимеров и природных наполнителей, поскольку это позволяет при сохранении потребительских свойств полимера в значительной степени увеличить скорость биодegradации и снизить стоимость изделий.

Известен состав биодegradируемой термопластичной композиции [1], включающий полиэтилен, биоразлагаемый наполнитель, в качестве которого используется крахмал и технологические добавки: гидроксипропилметилцеллюлоза и глицерин. Термопластичная композиция имеет невысокое содержание биоразлагаемого наполнителя-крахмала, что приводит к недостаточной эффективности биоразложения, и для нее характерно возможное выпотевание глицерина в процессе хранения и эксплуатации изделий. К тому же крахмал является ценным пищевым сырьем и использование его в качестве наполнителя в одноразовые изделия не представляется целесообразным.

**ВУ 24352 С1 2024.08.05**

Известна композиция [2] с использованием в качестве биоразлагаемого материала недорогих и доступных отходов механической обработки древесины. Указанные результаты достигаются тем, что в биоразлагаемой композиции на основе полиэтилена и природных продуктов переработки древесины в качестве лигноцеллюлозного материала используют древесную муку, а в качестве функциональных добавок - бентонит, сшитый поливиниловый спирт, компатибилизатор и наноразмерные частицы неорганического материала (сульфата кальция или гидроокиси железа) при следующем соотношении компонентов в композиции: полиэтилен 100 мас.ч., древесная мука 70 мас.ч., бентонит 6 мас.ч., сшитый поливиниловый спирт 3 мас.ч., компатибилизатор 12 мас.ч., неорганические наночастицы. Недостатками композиции являются большое содержание полиолефина - до 65 %, малое содержание биоразлагаемого наполнителя - 5 %, что приводит к длительному периоду биоразложения. Недостатком является также наличие в составе сшитого поливинилового спирта, не растворимого в холодной воде, и экологически вредных серо- и железосодержащих наночастиц.

Известна биологически разрушаемая термопластичная композиция для изделий [3], содержащая 50-68,7 мас. % сополимера этилена и винилацетата, биоразлагаемый наполнитель, в качестве которого используют ржаную муку в количестве от 30 до 48,7 мас. % и технологические добавки-катионное ПАВ, амилацетат кукурузный и метилцеллюлозу. Недостатком предлагаемой композиции является большое содержание в составе полиолефина - сополимера этилена и винилацетата, что приводит к длительным срокам биоразложения.

Известен состав комплексной композиции, содержащей в том числе поликапролактон и крахмал и имеющий высокую стойкость к старению в условиях низкой температуры и влажности [4]. Композиция содержит крахмал - 30-90 %, полимер, не совместимый с крахмалом, и пластификатор. В качестве пластификатора используется глицерин. Недостатком предлагаемой композиции является возможное выпотевание глицерина в процессе хранения и эксплуатации изделий. К тому же крахмал является ценным пищевым продуктом и использование его в качестве наполнителя в одноразовые изделия представляется не целесообразным.

Известен состав биоразлагаемого пластика на основе 30-50 мас. % поликапролактона [5], наполненного крахмалом (20-40 мас. %) и неорганической добавкой типа: доломит, карбонат кальция (20-40 мас. %), и биндера (1-3 мас. %). Недостатком предлагаемой композиции является возможное испарение эфира, выделенного из сосновой смолы, используемого в качестве биндера, имеющего характерный хвойный запах, в процессе хранения и эксплуатации изделий. К тому же крахмал является ценным пищевым продуктом и использование его в качестве наполнителя в одноразовые изделия представляется не целесообразным.

Известен состав биоразлагаемого композита на основе поликапролактона, наполненного волокнами рисовой соломы [6], модифицированной октадециламином, причем содержание волокон соломы в композите составляло 1-7 мас. %, а капролактон был растворен в дихлорметане. Эти композиты были получены в виде пленок методом литья. Использование органических растворителей при получении композитов не отвечает экологическим требованиям, и такие пленки не могут применяться для пищевых целей.

Наиболее близкой к предлагаемой является биоразлагаемая термопластичная композиция [7], 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, в том числе солому злаковых культур, при следующем соотношении компонентов: лигноцеллюлозный наполнитель 15-60 мас. %; сополимер этилена и винилацетата (сэвилен) - 3-12 мас. %; полиэтилен - остальное. Основным недо-

статком композиции является большое содержание полиолефинов (полиэтилена и сэвилена) - до 85 %, что приводит к медленному биоразложению и формированию экологически небезопасных остатков микропластика, которые могут загрязнять почву, воду и опасны при попадании в пищевые цепочки потребления животными и людьми.

Задача изобретения - создание биоразлагаемой термопластичной композиции с ускоренным биоразложением с использованием дешевого биоразлагаемого наполнителя - порошка соломы злаковых культур и биоразлагаемого полимера - поликапролактона в качестве основного компонента.

Решение технической задачи достигается тем, что биоразлагаемая термопластичная композиция, включающая полимер, порошок соломы злаковых культур и связующий агент, согласно изобретению, в качестве полимера содержит поликапролактон, в качестве связующего агента - карбоксиметилцеллюлозу и дополнительно содержит карбамид и монофосфат калия при следующем соотношении компонентов, мас. %: поликапролактон 40-50; порошок соломы злаковых культур 30-40; карбоксиметилцеллюлоза 10-12; карбамид 3-5; монофосфат калия 2-3.

Введение порошка соломы в состав полимерного композита обеспечивает экономию дорогого поликапролактона, поэтому применение наполнителя с содержанием ниже 30 мас. % и содержание гидрофобного полимера выше 50 мас. % приводит к потере экономической эффективности технического решения. Содержание порошка соломы выше 40 мас. % ведет к быстро нарастающей потере прочностных свойств биоразлагаемого полимерного материала.

Поликапролактон (ПКЛ) - биоразлагаемый полиэфир с температурой плавления 59-64 °С. Является полукристаллическим полимером со степенью кристалличности приблизительно 50 %. Широко применяется в биомедицине для протезирования и в производстве полиуретана. Безвреден для человека.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), полимер, химическая формула  $[C_6H_7O^2(OH)_{3-x}(OCH_2COOH)_x]_n$ , где  $x = 0,08-1,5$  - производное целлюлозы, в которой карбоксил металльная группа (-CH<sub>2</sub>-COOH) соединяется гидроксильными группами глюкозных мономеров. Известно, что КМЦ совмещается с поликапролактоном в расплаве, в значительной степени увеличивает его гидрофильность, что способствует совмещению ПКЛ с тканями организма и гидрофильными наполнителями [8].

Добавление КМЦ очевидным образом повышает степень биоразложения ПКЛ за счет гидрофилизации макромолекулярной структуры. КМЦ - биоразлагаемое вещество, безопасно для человека, известно как пищевая добавка E466.

Карбамид (мочевина) - амид угольной кислоты. Химическая формула CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. В композиции способствует равномерному распределению полимерного связующего между частицами соломы. Является эффективным азотным удобрением, способствующим биоразложению изделия, изготовленного из композиции, на стадии пребывания в почве или компосте после использования. Безопасен для человека, известен как пищевая добавка E9276.

Монофосфат калия - соль ортофосфорной кислоты (монокалийфосфат) Химическая формула KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub>. Растворимость в воде при 20 °С - 22,6 мас. %; при 90 °С - 83,5 мас. %. Является эффективным фосфорным удобрением, способствующим биоразложению изделия, изготовленного из композиции, на стадии пребывания в почве или компосте после использования. Безопасен для человека, известен как пищевая добавка E340.

Заявленное количественное содержание КМЦ в композиции обеспечивает высокую эффективность связывания полимерной основы с наполнителем при минимальном расходе. Использование КМЦ в количестве менее 10 мас. % неэффективно, а в количестве более 12 мас. % технологически неоправданно и экономически нецелесообразно.

Количественное содержание добавки - карбамида - в композиции обеспечивает высокую эффективность смешивания полимера с наполнителем при минимальном расходе.

Использование карбамида в количестве менее 3 мас. % неэффективно, а в количестве более 5 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 (140-160 °С).

Такая композиция обладает реологическими характеристиками, которые соответствуют требованиям, предъявляемым к материалам для переработки на традиционном для пластмасс оборудовании (экструдер, термопластавтомат). Способность материалов к биоразложению под действием природных факторов охарактеризована водопоглощением за 24 ч (ГОСТ 4650-80) и способностью к биоразложению в компосте в соответствии с ГОСТ Р 57226-2016 (ISO 16929:2013).

В качестве полимерной основы композиции использован поликапролактон марки TONE™ (Dow Chemical) в виде гранулированного материала. В качестве наполнителя использованы порошкообразные образцы пшеничной, ржаной и ячменной соломы белорусских с/х предприятий. В качестве совмещающего агента использовали КМЦ (Н-форма), ТУ 6-09-101814-87 (НПО "Биолар") и дополнительные компоненты: карбамид - марка Б, ГОСТ 2081-92 (ОАО "Салаватнефтеоргсинтез" и монофосфат калия, марка А, ТУ 400048086.026 ОАО "Гомельхимторг".

Изобретение осуществляют следующим образом.

Подготовка биоразлагаемого наполнителя.

Очищенную и подсушенную при 105 °С в течение 2-3 ч солому измельчают в центробежной мельнице, затем рассеивают на вибросите до состояния порошка с размерами частиц менее 0,5 мм.

Предлагаемую композицию изготавливают таким образом.

### **Пример 1.**

Гранулы поликапролактона (50 мас. %), смешивают с карбоксиметилцеллюлозой (12 мас. %) в скоростном турбосмесителе в течение 5 мин, затем добавляют карбамид (5 мас. %), затем добавляют порошок пшеничной соломы (30 мас. %) и монофосфат калия (3 мас. %), перемешивают в скоростном турбосмесителе в течение 10 мин. Полученная смесь поступает в экструдер для расплавления, гомогенизации и вытягивания ленты. Температура расплава на выходе из головки экструдера 140-160 °С. Полученный расплав поступает на каландр, охлаждается и закручивается в рулон в виде ленты толщиной 0,5-0,6 мм. Из ленты методом горячего прессования изготавливают хозяйственные изделия (одноразовую посуду, лотки или контейнеры).

### **Пример 2.**

Приготовление композиции по примеру 1.

Количество поликапролактона 40 мас. %, количество карбоксиметилцеллюлозы 12 мас. %, количество карбамида 5 мас. %, количество порошка ржаной соломы 40 мас. % и монофосфата калия 3 мас. %.

### **Пример 3.**

Приготовление композиции по примеру 1.

Количество поликапролактона 45 мас. %, количество карбоксиметилцеллюлозы 10 мас. %, количество карбамида 3 мас. %, количество порошка ячменной соломы 40 мас. % и монофосфата калия 2 мас. %.

# ВУ 24352 С1 2024.08.05

Определяемые параметры	Методы испытаний	Контроль (ПКЛ)	Прототип	Параметры по примерам		
				1	2	3
Плотность, г/см <sup>3</sup>	ГОСТ 15139-69	1,15	1,03-1,06	1,12	1,08	1,1
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650-80	0,03	7,2-15,4	7,6	12,5	11,8
Биологическая разрушаемость после срока эксплуатации, мес.	ГОСТ Р 54530-2011	2 г	разрушаемость за 12 мес. - 17,5-20,8 %	5	6	6

В таблице приведен технический результат по примерам.

Плотность полученных образцов составляет 1,08-1,12 г/см<sup>3</sup>, что сопоставимо с плотностью ПКЛ 1,15 г/см<sup>3</sup>. Водопоглощение образцов находится в пределах 7,6-12,5 мас. % за сутки, что находится на уровне допустимых норм для биоразлагаемых композитов.

Таким образом, создана термопластичная композиция с уменьшенным периодом биологической разрушаемости с использованием поликапролактона в качестве основы и порошка соломы злаковых культур в качестве дешевого наполнителя, изделия из которой разрушаются после эксплуатации под действием влаги, бактериальной среды почвы или компоста за период от 5 до 6 месяцев.

Источники информации:

1. RU 2570905, 2015.
2. RU 2451697, 2012.
3. RU 2318006, 2008.
4. RU 2220167, 2003.
5. WO 2013/169174 A1, 2013.
6. KHANDANLOU R. et al. Mechanical and thermal stability properties of modified rice straw fiber blend with polycaprolactone composite. Journal of Nanomaterials, 2014, Article ID 675258, 9 pages.
7. RU 2473578 C1, 2013.
8. ALEMÁN-DOMÍNGUEZ M. et al. Tunability of polycaprolactone hydrophilicity by carboxymethyl cellulose loading. Journal of Applied Polymer Science, 2017, vol. 135, № 14, p. 1-6. doi:10.1002/app.46134.