

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **24824**

(13) **С1**

(45) **2026.02.20**

(51) МПК

C 08L 101/16 (2006.01)

C 08L 1/14 (2006.01)

(54) **БИОЛОГИЧЕСКИ РАЗРУШАЕМАЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНАЯ
КОМПОЗИЦИЯ**

(21) Номер заявки: а 20240292

(22) 2024.12.23

(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 2404205 С1, 2010.

RU 2013114931 А, 2014.

RU 96112905 А, 1998.

ВУ 24352 С1, 2024.

(57)

Биологически разрушаемая термопластичная композиция, включающая эфир целлюлозы, биоразлагаемый наполнитель и пластификатор, отличающаяся тем, что в качестве эфира целлюлозы содержит ацетобутират целлюлозы, в качестве биоразлагаемого наполнителя - волокнистую целлюлозу, в качестве пластификатора - триацетин и дополнительно содержит моностеарат глицерина и доломитовую муку при следующем соотношении компонентов, мас. %:

ацетобутират целлюлозы	50-60
волокнистая целлюлоза	20-30
триацетин	10-15
моностеарат глицерина	2-5
доломитовая мука	3-5.

Изобретение относится к термопластичным полимерным композициям, а именно к составам композиций на основе ацетобутирата целлюлозы, и может быть использовано в производстве различных тароупаковочных изделий, в том числе товаров народного потребления.

Эфиры целлюлозы представляют собой биоразлагаемые полимеры - производные целлюлозы: ацетат, диацетат, триацетат, ацетобутерат, ацетопропионат целлюлозы. Ацетобутират целлюлозы (АБЦ) - сложный эфир целлюлозы, который содержит как ацетатные, так и бутиратные группы. Плотность 1,8-1,21 г/см³, T_{пл.} = 155-165 °С. В производстве ацетобутирата целлюлозы (АБЦ) в качестве этерифицирующего агента используют смесь уксусной и масляной кислот. Он характеризуется большей термо- и светостойкостью, стойкостью к воздействию химических реагентов, минеральных масел, воды, чем ацетат и диацетат целлюлозы. Хорошо совмещается с пластификаторами.

Известна биологически разрушаемая термопластичная композиция, включающая крахмал и сложные эфиры целлюлозы с различной степенью замещения гидроксильных

групп и блок-сополимеров, полученных из поликапролактона и алифатического или ароматического изоцианата - агента, способствующего совмещению целлюлозной матрицы и наполнителя - крахмала [1]. Термопластичная композиция отличается недостаточной водостойкостью, высоким содержанием сложного пластификатора и наличием в составе воды до 20 мас. %, что приводит к пониженной прочности и миграции пластификатора из объема композиции.

Известен состав биоразлагаемого термопластичного материала на основе диацетата целлюлозы, содержащего два вида пластификаторов - смесь триэтилцитрата и глицерол триацетата, взятых в соотношении 1:1 [2]. Материал получают методом экструзии при температуре от 170 до 200 °С, причем исходную смесь формуют при контролируемой температуре ниже 50 °С в связи с протеканием экзотермической реакции между основой и пластификаторами. В процессе производства выделяются пары уксусной кислоты, и для устранения нежелательных запахов от паров кислоты в шихту добавляют натуральные ароматизаторы в виде смеси терпенов, кетонов и спиртов. Недостатками предлагаемого состава являются сложность технологии получения с необходимостью строго выдерживать температуру перемешивания, наличие большого количества пластификаторов в составе композиции (до 40 мас. %), которые могут мигрировать из объема биоразлагаемого материала, и наличие ароматизаторов, которые не устраняют, а только маскируют нежелательные пары и запахи.

Известна биологически разрушаемая термопластичная композиция, применяемая в производстве пленок и различных термоформованных изделий в виде потребительской тары, включающая диацетат целлюлозы, наполнитель, в качестве которого используют костную ткань в виде тонкодисперсного порошка, а в качестве технологических добавок - неионогенное поверхностно-активное вещество - синтанол и катионное поверхностно-активное вещество - четвертичные аммониевые соединения [3]. Из таких композиций можно изготавливать товары народного потребления: разовые и многоразовые емкости, различные кормушки для животных, короба, ящики, однако вследствие использования в качестве наполнителя отходов мясного и рыбного производства - костной муки - композиция имеет ограниченное применение и не может быть использована для упаковки пищевых продуктов и в качестве одноразовой посуды. Данные о степени и сроках биоразложения не приводятся.

Известна полимерная композиция с низкой эмиссией паров кислоты во время формирования заготовок и изделий, содержащая диацетат целлюлозы в комбинации с пластификаторами и вторым биоразлагаемым полимером - полимолочной кислотой, поликапролактоном или полигидроалконоатом [4]. Состав может содержать один или несколько поглотителей паров кислоты, которые представляют собой соли щелочных или щелочноземельных металлов, оксид цинка, оксид или гидроксид магния. Недостатками предлагаемого состава являются применение в композиции второго дорогостоящего биополимера, наличие большого количества пластификатора - до 40 мас. %, который может мигрировать из объема биоразлагаемого материала.

Известен фоторазлагаемый пластик на основе эфиров целлюлозы, содержащий диоксид титана в форме анатаза, модифицированный углеродом [5]. В качестве эфира целлюлозы может выступать ацетат, бутират, пропионат целлюлозы. Диоксид титана имеет предпочтительный размер кристаллитов от 7 до 25 нм. Недостатками являются использование дорогостоящего модифицированного наноразмерного диоксида титана, а также выделение паров кислот во время приготовления и эксплуатации изделий вследствие отсутствия газопоглотителей паров уксусной, масляной и изопропиловой кислот в предлагаемом составе.

Известна полимерная композиция, состоящая из двух биоразлагаемых полимеров, включающая диацетат целлюлозы и полиэфир, например, полилактид, пликапролактон, полигидроксibuтират [6]. Количество диацетата целлюлозы в смеси составляет

55-85 мас. %, пластификатор для смеси полимеров включает полиэтиленгликоль, моноацетин, диацетин, триацетин, триэтилцитрат, ацетил триэтилцитрат, поликапролактон диол или их смеси в количестве до 35 мас. %. В процессе экструзии смесь полимеров и пластификаторов выделяет неприятные запахи, поэтому применяют специальные добавки, маскирующие нежелательные запахи. Среди них: производные фенолов, терпена, ванилина, гераниола. Недостатками композиции являются сложный состав с добавлением дорогих полиэфиров в качестве вторых полимерных биокomпонентов, большое содержание пластификатора, который может мигрировать из объема композита в процессе формования и эксплуатации изделий, а также добавление химических соединений, маскирующих, но не устраняющих нежелательные пары кислот и неприятные запахи.

Наиболее близкой к изобретению по технической сущности является биологически разрушаемая термопластичная композиция, которая содержит диацетиловый эфир целлюлозы и биоразлагаемый наполнитель - крахмал - в количестве 40-45 мас.ч., гидролизный лигнин в количестве 5-10 мас.ч. и пластификатор в количестве 25 мас.ч. [7]. В качестве пластификатора композиция содержит смесь диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров, полученную путем отгонки из флотореагент-оксала легкой фракции с температурой кипения 115-160 °С при давлении 5-10 мм рт. ст. Недостатками композиции являются малая водостойкость композиции за счет большого количества гидрофильного наполнителя - крахмала, большое содержание коммерчески малодоступного пластификатора в составе композиции, который может мигрировать из смеси во время процессов экструзии на поверхность изделий в период эксплуатации при повышенных температурах. Также для предлагаемого материала характерно высокое водопоглощение при контакте с жидкими средами (25 % за 30 мин экспозиции), что может привести к нежелательным процессам разрушения при использовании изделий из композиции для упаковки (быстрое размокание), отсутствие адсорбентов, устраняющих нежелательные пары кислот и неприятные запахи во время формования композита и эксплуатации готовых изделий.

Задачей изобретения является создание биологически разрушаемой композиции, обладающей повышенной гидролитической стойкостью, сниженной миграцией пластификатора и отсутствием неприятных запахов во время формования композиции и эксплуатации готовых изделий.

Решение технической задачи достигается тем, что биологически разрушаемая термопластичная композиция, включающая эфир целлюлозы, биоразлагаемый наполнитель и пластификатор, согласно изобретению, в качестве эфира целлюлозы содержит ацетобутират целлюлозы, в качестве биоразлагаемого наполнителя - волокнистую целлюлозу, в качестве пластификатора - триацетин и дополнительно содержит моностеарат глицерина и доломитовую муку при следующем соотношении компонентов, мас. %: ацетобутират целлюлозы - 50-60; волокнистая целлюлоза - 20-30; триацетин - 10-15; моностеарат глицерина - 2-5; доломитовая мука - 3-5.

Водопоглощение композиции в течение 24 ч находится примерно на 70 % ниже относительно прототипа за счет введения волокон целлюлозы и отсутствия гидрофильного наполнителя - крахмала, а нежелательные пары кислот и неприятные запахи во время формования композита и эксплуатации готовых изделий удаляются путем введения щелочесодержащего адсорбента - доломитовой муки.

Ацетобутират целлюлозы (АБЦ) используется в композиции как более стабильный, более термо- и водостойкий биоразлагаемый полимер, чем диацетат целлюлозы.

Используемая в качестве биоразлагаемого наполнителя волокнистая целлюлоза увеличивает механическую прочность композита за счет формирования химических связей с диацетатом целлюлозы и способствует водопоглощению материала, что способствует быстрому гидро- и биологическому разрушению, однородному распределению волокнистой целлюлозы и повышению биоразлагаемости.

Триацетин (глицерил триацетат) - эффективный пластификатор для эфиров целлюлозы, химическая формула $C_9H_{14}O_6$, представляет собой слегка маслянистую жидкость, плотность $1,16 \text{ г/см}^3$, $T_{пл} = 78 \text{ }^\circ\text{C}$, хорошо растворим в органических жидкостях, средне в воде, имеет характерный слабовыраженный запах. Зарегистрирован как пищевая добавка E1518.

Моностеарат глицерина - химическая формула $C_{21}H_{42}O_4$, является глицериновым эфиром стеариновой кислоты, неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ), $T_{пл} = 64,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Моностеарат глицерина использовался в композиции для улучшения совместимости ацетобутирата целлюлозы и волокнистой целлюлозы, а также для гомогенизации расплава. Зарегистрирован в качестве пищевой добавки E471. Моностеарат глицерина является биоразлагаемым химическим соединением.

Доломитовая мука - тонкомолотый минерал доломит из класса смешанных карбонатов химического состава $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Плотность $2,9 \text{ г/см}^3$, твердость 3,5-4,0. Цвет - от белого до буроватого в зависимости от имеющихся примесей. Имеет щелочную реакцию. При контакте с кислотами и их парами действует как адсорбент и нейтрализатор [8]. Безвреден для человека. Классифицируется как пищевая добавка E504.

Применение биоразлагаемого наполнителя - волокнистой целлюлозы с содержанием ниже 20 мас. % и содержанием ацетобутирата целлюлозы выше 60 мас. % - приводит к увеличению периода биологического разрушения.

Предлагаемая 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 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и полной биологической разрушаемостью в компосте после срока эксплуатации в течение 4-6 месяцев. Предлагаемая композиция изготавливается следующим образом.

Пример 1.

В качестве полимера, выполняющего роль дисперсионной среды, использовали гранулированный ацетобутират целлюлозы (АБЦ) марки САВ 381-20 (Actis Chemicals, Китай). В качестве биологически разрушаемого наполнителя использовали волокнистую целлюлозу беленую сульфатную (ВЦ), СТБ 1711 (Светлогорский ЦКК, РБ), пластификатора - триацетин пищевой квалификации (LMFlex Technology CO, Китай), ПАВ - моностеарат глицерина HG-60 (Shandong Watch New Materials Group Co., Ltd, Китай), адсорбента - доломитовую муку, ГОСТ 14050-93 (ОАО БЕЛЭКО, РБ).

Гранулы АБЦ в количестве 60 мас. % загружают в скоростной турбосмеситель при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$, орошают гранулы жидким пластификатором - триацетином в количестве 10 мас. % при непрерывном вращении мешалки, затем загружают порошок волокнистой целлюлозы в количестве 20 мас. %, добавляют 5 мас. % моностеарата глицерина и 5 мас. % доломитовой муки. Далее нагревают смесь при вращении мешалки до температуры $90 \text{ }^\circ\text{C}$ для получения гомогенной смеси и удаления избыточной влаги в течение 20-30 мин, затем перегружают смесь в водоохлаждаемый турбосмеситель для охлаждения до температуры $25-30 \text{ }^\circ\text{C}$ и после этого смесь перегружают в бункер. Из бункера смесь поступает в двухшнековый экструдер для гомогенизации и получения расплава, далее расплав из щелевой головки поступает на каландр, охлаждается и в виде ленты толщиной 0,5-0,6 мм и шириной 100 мм закручивается в рулон. Из полученной ленты изготавливают образцы для испытаний.

Пример 2.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество АБЦ 55 мас. %, порошка волокнистой целлюлозы - 25 мас. %, триацетина - 15 мас. %, моностеарата глицерина - 3 мас. %, доломитовой муки - 2 мас. %.

BY 24824 C1 2026.02.20

Пример 3.

Приготовление композиции по примеру 1. Количество АБЦ - 50 мас. %, порошка волокнистой целлюлозы - 30 мас. %, триацетина - 13 мас. %, моностеарата глицерина - 3 мас. %, доломитовой муки - 4 мас. %.

Плотность образцов определяли по ГОСТ 11645-73 при комнатной температуре. Разрушающее напряжение при растяжении (δp) измеряли на разрывной машине РМ-5 по ГОСТ 11262-2017. Водопоглощение (Δm , %) оценивали по приросту массы образцов в результате экспозиции в воде за 24 ч. $\Delta m = (m_{\tau} - m_0) / m_0 \cdot 100$, где m_0 и m_{τ} - масса образца начальная и в момент времени τ соответственно (ГОСТ 4650-80). Степень биоразложения материалов композиции определяли по ГОСТ Р 57226-2016 в установленных условиях компостирования. В таблице приведены технические результаты измерений параметров образцов по примерам.

Таким образом, использование в качестве основы ацетобутирата целлюлозы, а в качестве биоразлагаемого наполнителя - волокнистой целлюлозы позволяет получать биологически разрушаемые термопластичные композиции с достаточной прочностью, водостойкостью и высокой скоростью биodeградации под действием микрофлоры компоста.

Результаты измерений параметров образцов по примерам

Определяемые параметры	Методы испытаний	Контроль АБЦ САВ 381-20 [9]	Параметры по примерам		
			1	2	3
Плотность, г/см ³	ГОСТ 11645-73	1,21	1,2	1,1	1,05
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262-2017	43	35	30	28
Температура размягчения, °С	ГОСТ 15088-2014	115	110	105	100
Водопоглощение за 24 ч, мас. %	ГОСТ 4650-80	0,1	6,5	8,0	9,5
Степень разложения - 100 % за определенный период, мес.	ГОСТ Р 57226-2016	12-13	6	5	4

Источники информации:

1. US 6506824 B1, 2003.
2. US 2013/01.33549 A1, 2013.
3. RU 2537009 C2, 2014.
4. US 2021/0171741 A1, 2021.
5. EP 2312959 B1, 2017,
6. WO 2024/020193 A1, 2024.
7. RU 2404205 C1, 2010.
8. НИКОЛАЕВА М.А. и др. Доломитовая мука - новый сорбент для очистки нефтезагрязненных сточных вод//Известия Самарского научного центра РАН. 2014. Т. 16, №1 (7), с. 1880-1882.
9. БАРВИНСКИЙ И.А. и др. Литье пластмасс. Справочная информация для конструкторов и технологов. ООО "Инженерная фирма АБ Универсал", 2009.