

СОВРЕМЕННЫЙ АССОРТИМЕНТ ДИСПЕРСНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Статья посвящена изучению современного ассортимента дисперсных функциональных добавок для получения биоразлагаемых полимерных композиционных материалов. Обоснован выбор биоразлагаемых наполнителей для получения новых видов композиционных материалов. Определены направления дальнейших экспериментальных исследований.

The article is devoted to the study of modern assortment of dispersed functional additives to produce biodegradable polymer composites. The choice of biodegradable compound products for manufacture new types of composite materials has been substantiated. Themes for future research are defined.

Ключевые слова: функциональные дисперсные добавки; биоразлагаемые наполнители; композиционные материалы.

Key words: dispersed functional additives; biodegradable compound; composite materials.

Актуальным направлением научно-технического развития Республики Беларусь является разработка новых конкурентоспособных композиционных материалов с высоким уровнем потребительских свойств, легко перерабатываемых в изделия. Традиционно такие материалы создаются путем химического синтеза, но в настоящее время его технологические возможности практически исчерпаны. Перспективным способом получения материалов с улучшенными потребительскими свойствами является совмещение различных по свойствам полимеров и наполнителей. Этот способ позволит создать материалы, обладающие совершенно новыми свойствами, в том числе биоразлагаемые. За последние несколько десятилетий во всем мире, в том числе и в Республике Беларусь, обострилась проблема утилизации твердых бытовых и промышленных отходов, особенно полимерных. Важнейшими путями решения этой проблемы являются разработка биоразлагаемых полимерных композиционных материалов, а также вторичная переработка полимерных отходов и их использование в качестве сырья при производстве композиционных материалов. Биоразлагаемые полимеры сохраняют свои потребительские свойства в период эксплуатации, а затем при соответствующих условиях проходят через ряд физико-химических и биологических преобразований, способствующих их ускоренному разложению на безвредные компоненты [1].

Таким образом, модифицирование полимерных материалов разными видами наполнителей для придания им новых заранее заданных свойств становится одним из важнейших направлений расширения ассортимента и улучшения потребительских свойств этих материалов [2]. Для разработки и производства биоразлагаемых полимерных композитов наиболее целесообразным является метод наполнения синтетических полимеров частицами природных полимеров и последующая технологическая переработка полученного материала в изделие, способное к разрушению в результате действия биологических факторов при компостировании.

Наполнители подразделяют по ряду признаков. По агрегатному состоянию они делятся на газообразные, жидкие и твердые. По источнику получения выделяют растительные, синтетические и минеральные наполнители; по назначению – армирующие, упрочняющие, усиливающие, нейтральные; по размерам, форме частиц и структуре – дисперсные (порошкообразные), волокнистые (волокна, нити, жгуты), листовые (пленочные).

Анализ научных и справочных материалов показал, что для изготовления биоразлагаемых полимерных композитов чаще всего используют в качестве дисперсных наполнителей крахмал, хитин, хитозан и различные волокнистые наполнители растительного происхождения.

Крахмал в промышленных масштабах вырабатывают из кукурузы, картофеля, риса, тапиоки и пшеницы. Крахмал представляет собой порошок белого цвета, состоящий из сферических или эллипсоидных зерен размером от 3 до 100 нм. Как правило, он нерастворим в холодной воде, спирте, эфире. Плотность его составляет 1499–1513 кг/м³. Крахмал не плавится, при нагревании разлагается или сгорает.

Крахмал подвержен биологическому и окислительному воздействию, в связи с чем и представляет интерес в качестве наполнителя биоразлагаемых пластмасс. Будучи зарытыми в землю, такие пластические массы разрушаются под действием ферментов и кислорода. Хотя крахмал не растворяется в холодной воде, он быстро разрушается амилозой. Возникающая при этом пористость полимера создает благоприятные условия для его разрушения.

Крахмал достаточно стоек к нагреванию в процессе переработки полимеров и в отсутствии влаги его можно вводить в состав полиэтилена низкой плотности, полипропилена и полистирола.

Хитин по химической структуре близок к целлюлозе и только ей уступает по распространенности в природе. Он имеет кристаллическую структуру, молекулярная масса составляет 50 000–70 000. Основными источниками хитина являются панцири крабов, креветок, криля и других ракообразных, насекомых. Содержание хитина в различных видах сырья колеблется от 10 до 30%. После химической обработки, в результате которой панцири очищаются от животных белков и минеральных солей (карбоната кальция), материал отмывается и измельчается. В очищенном виде представляет собой твердое бесцветное либо полупрозрачное, жесткое на ощупь вещество, не растворимое в воде и полярных органических растворителях. При попадании в почву хитин разрушается.

Хитозан получают на основе хитина путем его деацетилирования при обработке щелочью, содержащий помимо гидроксильных в каждом глюкозидном звене одну аминогруппу. По своему строению и химическому составу хитозан также подобен целлюлозе, что проявляется и в схожести их свойств. После тщательной отмывки хитозан подвергается сушке при температуре не выше 55°C и измельчению. По внешнему виду представляет собой чешуйки размером до 10 мм или порошок различной дисперсности (в зависимости от области применения). Хитозан – гигроскопичный материал, склонный к слеживанию при хранении.

Хитин и хитозан достаточно быстро разлагаются на воздухе при контакте с микроорганизмами. На рынке Беларуси представлено преимущественно импортное сырье.

Среди волокнистых наполнителей следует отметить вещества растительного происхождения, доступные в больших количествах и по низкой цене. Основными классами этих материалов являются древесная мука, молотая скорлупа орехов, хлопковые и другие растительные волокна, состоящие в основном из целлюлозы с некоторым содержанием лигнина, а также крахмал и белоксодержащие материалы растительного или животного происхождения. Не все эти материалы нашли широкое применение, но некоторые из них придают полимерам требуемые свойства и широко используются.

Патентный анализ показал, что в качестве биоразлагаемой добавки крахмал может использоваться в сочетании с другими наполнителями (например, лигнином), а также позволил расширить ассортимент наполнителей, пригодных для получения биоразлагаемых пластических масс.

Коллективом авторов Московского государственного университета прикладной биотехнологии и Московского государственного университета пищевых производств разработан способ получения биологически разрушаемой термопластичной композиции на основе производственных и бытовых отходов полиэтилена, содержащей в качестве биоразлагаемого наполнителя рисовую лузгу, изделия из которой разрушаются под действием света, влаги, микрофлоры [3]. Изделия из предлагаемой композиции обладают необходимыми эксплуатационными характеристиками, в том числе биологической разрушаемостью после срока эксплуатации в течение 18 месяцев.

Для получения биоразлагаемого термопластичного материала на основе сополимера этилена и винилацетата предложено использовать в качестве наполнителя отходы кондитерской промышленности (какао-вешу) [4]. Изделия из предлагаемой композиции обладают заданными эксплуатационными характеристиками, в том числе биологической разрушаемостью. В Республике Беларусь этот вид сырья предлагают крупные производители шоколадной продукции (ОАО «Спартак» (г. Гомель).

В качестве биоразлагаемого наполнителя для термопластичных пластмасс предложено использовать Thermtex – модифицированный крахмал, полученный на основе дикрахмалфос-

фатаоксипропелированного с последующим синтезом сшитого продукта, с температурой желатинизации около 70°C [5]. Вязкость Thermtex стабильна при высоких температурах, низком рН, высоких нагрузках и механическом воздействии. Данное соединение широко применяется в пищевой промышленности как загуститель пищевых добавок.

Для получения биоразлагаемого полимера на основе бытовых и промышленных отходов полиэтилена предложено использовать лигноцеллюлозный наполнитель [6]. В качестве лигноцеллюлозного наполнителя используют дешевые, не представляющие пищевой и кормовой ценности отходы технологических производств и природные материалы, выбранные из костры льняной, лузги подсолнечника, лигносульфоната натрия, листвы, соломы. Использование таких наполнителей наиболее выгодно с экономической точки зрения, но технологический процесс достаточно трудоемок.

Одним из предложенных способов получения биологически разрушаемой термопластичной композиции является использование в качестве наполнителя ржаной муки [7]. Предложенный способ позволяет получить полимерную композицию, изделия из которой разрушаются под действием света, влаги и микрофлоры почвы.

На основе анализа современного ассортимента биоразлагаемых наполнителей в качестве функциональных добавок для новых видов композиционных материалов были выбраны крахмал картофельный, крахмал кукурузный, крахмал модифицированный, производные полисахаридов хитин и хитозан. Выбор крахмала обусловлен тем, что климатические и почвенные условия Беларуси позволяют выращивать в значительных объемах картофель, кукурузу. При этом возможно круглогодичное производство различных видов крахмала. Крахмал имеет достаточно высокую термостойкость и сохраняет свои свойства при введении в полимерную матрицу, но для его совмещения с отдельными полимерами требуются компатибилизаторы для усиления межфазных взаимодействий компонентов.

Выбор хитина и хитозана объясняется их способностью полностью разрушаться под действием микроорганизмов, не загрязняя при этом окружающую среду. Еще одним важным фактором, повлиявшим на выбор этих наполнителей, является их способность связывать и прочно удерживать ионы различных металлов (радиоактивных изотопов, токсичных элементов). В настоящее время в Республике Беларусь начинает осваиваться производство хитозана на основе хитина насекомых. Одомашненные и поддающиеся разведению насекомые в силу своего быстрого воспроизводства могут обеспечить большую биомассу, содержащую хитин.

Дальнейшим направлением экспериментальных исследований является разработка способов введения выбранных функциональных добавок в полимерную матрицу для получения биоразрушаемых полимерных волокнистых изделий, пригодных для использования в различных областях промышленности.

Список использованной литературы

1. **Гончарова, Е. П.** Биоразрушаемые электреты пленки на основе полиэтилена для упаковывания товаров легкой промышленности : дис. ... канд. техн. наук : 05.19.08 / Е. П. Гончарова. – Минск, 2009. – 163 л.

2. **Перепелкин, К. Е.** Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Хим. волокна. – 2005. – № 2. – С. 37–49.

3. **Биологически** разрушаемая термопластичная композиция : пат. 2363711 RU, МПК С 08 L 23/06, С 08 L 97/02, С 08 L 3/00, С 08 J 11/04 / В. В. Ананьев [и др.] ; заявители Моск. гос. ун-т прикладной биотехнологии ; Моск. гос. ун-т пищевых пр-в. – № 2008107138/04 ; заявл. 28.02.08 ; опубл. 10.08.99 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994-27.03.2015 [Электронный ресурс] : Электрон., текстовые дан. и прогр. – М. : ФГУ ФИПС, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

4. **Биологически** разрушаемая термопластичная композиция с использованием отходов кондитерской промышленности : пат. 2349612 RU, МПК С 08 J 5/18, С 08 L 23/04, В 65 D 1/00 / В. В. Колпакова [и др.] ; заявители Моск. гос. ун-т пищевых пр-в ; Моск. гос. ун-т прикладной биотехнологии. – № 2007141897/04 ; заявл. 14.11.07 ; опубл. 20.03.09 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994-27.03.2015 [Электронный ресурс] : Электрон., текстовые дан. и прогр. – М. : ФГУ ФИПС, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

5. **Способ** получения биоразлагаемых композиций, включающих производные крахмала на основе простых и сложных эфиров полисахаридов : пат. 2445326 RU, МПК С 08 L 23/06, С 08 L 3/04, С 08 K 5/09, С 08 L 101/16 / А. Н. Бражников [и др.] ; заявитель ООО «БОР». –

№ 2010145473/05 ; заявл. 09.11.2010 ; опубл. 20.03.2012 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994-27.03.2015 [Электронный ресурс] : Электрон., текстовые дан. и прогр. – М. : ФГУ ФИПС, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

6. **Биоразлагаемая** термопластичная композиция : пат. 2473578 RU, МПК С 08 L 97/02 / П. В. Пантюхов, Н. Н. Колесникова, А. А. Попов ; заявитель Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т биохим. физики им. Н. М. Эмануэля Рос. акад. наук. – № 2011126234/05 ; заявл. 27.06.2011 ; опубл. 27.01.2013 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994-27.03.2015 [Электронный ресурс] : Электрон., текстовые дан. и прогр. – М. : ФГУ ФИПС, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

7. **Биологически** разрушаемая термопластичная композиция с использованием ржаной муки : пат. 2318006RU, МПК С 08 L 23/08, С 08 К 5/00 / А. Л. Пешехонова [и др.] ; заявитель Моск. гос. ун-т прикладной биотехнологии. – № 2006137187/04 ; заявл. 23.10.2006 ; опубл. 27.02.2008 // Патенты России. Сводный индекс. RU 15.01.1994-27.03.2015 [Электронный ресурс] : Электрон., текстовые дан. и прогр. – М. : ФГУ ФИПС, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).