

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>



УДК 678

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций
на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов**

И.Ю. Васильев^{1,@}, В.В. Ананьев¹, В.В. Колпакова², А.С. Сарджвеладзе²

¹Московский политехнический университет, Москва, 127008 Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов, Красково, Московская область, 140051 Россия

@Автор для переписки, e-mail: ijanaras@yandex.ru

Цель. Совершенствование технологии создания биологически разрушаемых гибридных композиций (БГК) на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) 11503-070 и термопластичных крахмалов различного происхождения (кукурузы, гороха, риса) с новыми пластификаторами – моноглицеридами дистиллированными. Разработка технологической схемы производства БГК. Получение и исследование свойств биологически разрушаемых композиционных пленок, пластифицированных смесью дистиллированных моноглицеридов и глицерина. Выбор оптимального соотношения нативный крахмал : глицерин : моноглицериды.

Методы. Термопластичный крахмал и композиционные пленки получали на основе нативных крахмалов разных видов в лабораторных экструдерах фирм «Брабендер» и «Маш-Пласт» (Россия), при этом экструдированный расплав композиции подвергали воздействию ультразвуковых колебаний. Была изучена структура композитных пленок методом сканирующей электронной микроскопии, а также их реологические характеристики. Проведена оценка органолептических свойств композитных пленок. Способность к биоразложению композитных пленок оценивали при помощи погружения их на три месяца в биогуmus. Для оценки эксплуатационных свойств БГК, до и после процесса биоразложения, определяли разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве, причем оценка была проведена и для пленок, которые подвергали воздействию ультразвука.

Результаты. Был достигнут положительный эффект от использования нового пластификатора – дистиллированных моноглицеридов в композициях термопластичный крахмал : полиэтилен. При производстве композиции получались однородными по структуре,

иногда образовывались небольшие агломераты, представляющие собой нерасплавившиеся частицы крахмала, что не ухудшало качество готовых БГК. Композиты с моноглицеридами обладали высокой прочностью на разрыв – практически на одном уровне с ПЭНП. После изъятия образцов композитных пленок из биогуруса их прочность на разрыв снижалась на 20%, что свидетельствует о протекании процесса биоразложения.

Выводы. Разработанный состав и технология получения биологически разлагаемых композитных пленок могут быть использованы в дальнейшем для производства композитных пленок с высоким содержанием крахмала для применения в упаковочной отрасли, что позволит снизить негативную нагрузку на окружающую среду.

Ключевые слова: полиолефины, термопластичный крахмал, биоразлагаемые полимерные композиции, структурная модификация, экструзия

Для цитирования: Васильев И.Ю., Ананьев В.В., Колпакова В.В., Сарджвеладзе А.С. Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(6):44-55. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>

RESEARCH ARTICLE

Development of technology for producing biodegradable hybrid composites based on polyethylene, starch, and monoglycerides

Ilya Yu. Vasilyev^{1,*}, Vladimir V. Ananyev¹, Valentina V. Kolpakova², Aslan S. Sardzhveladze²

¹Moscow Polytechnic University, Moscow, 127008 Russia

²All-Russian Research Institute of Starch Products, Kraskovo, Moscow oblast, 140051 Russia

*Corresponding author, e-mail: iljanaras@yandex.ru

Objectives. This work aimed to develop technology to produce biodegradable hybrid composite (BHC) films based on low-density polyethylene (LDPE) 115030-070 and thermoplastic starches (TPS) of various origins (corn, pea, and rice), with distilled monoglycerides as the plasticizer. The properties of the produced BHC films were studied and the optimal native starch : glycerol : monoglycerides ratio is proposed.

Methods. TPS and BHC films based on this material were produced from different types of native starches in laboratory extruders (Brabender and MashPlast, Russia), and the extruded melts were subjected to ultrasonic vibrations. The structure and appearance of the BHC films were studied using scanning electron microscopy and rheology. Their biodegradability was assessed by immersing them in biocompost for three months. To evaluate the mechanical performance of the BHC films produced with and without ultrasound, the changes in tensile stress and elongation at break were determined during the biodegradation process.

Results. The BHC films had a homogeneous structure, except small agglomerates (non-melted starch grains), which did not reduce their quality. The films with monoglycerides had high tensile strength, which was comparable with low-density polyethylene. After removing samples of the BHC films from the biocompost, their tensile strength decreased by 20%, which shows their biodegradability.

Conclusions. The produced biodegradable composite films and the technology used to produce them will be applicable for the packaging industry to reduce environmental impact.

Keywords: polyolefin, thermoplastic starch, biodegradable polymer composite, structural modification, extrusion

For citation: Vasilyev I.Yu., Ananyev V.V., Kolpakova V.V., Sardzhveladze A.S. Development of technology for producing biodegradable hybrid composites based on polyethylene, starch, and monoglycerides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(6):44-55 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55>

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время серьезную озабоченность вызывает быстрый и практически неуправляемый рост потребления синтетических пластмасс во многих отраслях экономики, особенно в области упаковки. Тару из пластика используют для упаковки пищевых продуктов, лекарственных препаратов, электронных приборов, жидкостей, среди которых присутствуют и имеющие повышенный класс опасности [1]. По данным немецкого исследовательского *Nova-Institute*¹, занимающегося полимерными технологиями, мировое производство пластика в 2019 г. достигло почти 400 млн. тонн. При этом объем биоразлагаемых пластмасс, полученных из возобновляемых ресурсов, составил всего 3.5 млн. тонн, т.е. около 1% от общего объема производства² [2]. Поскольку рециклинг осуществляется только для 25% пластиковых отходов, растущее потребление полимерных продуктов ставит перед производителем актуальную задачу создания биоразлагаемых полимерных композиций [3–5]. Проблема имеет экономические и экологические аспекты, так как связана с необходимостью как удешевления сырья для производства различных изделий, так и обеспечения защиты окружающей среды [6–10].

Некоторые технологии получения биоразлагаемых полимерных гибридных композиций (БГК) и изделий на их основе представлены в работах [11–15]. Одним из перспективных направлений создания БГК является использование термопластичного крахмала (ТПК), как их основного компонента [16, 17]. Для получения ТПК нативный крахмал смешивают при нагревании с различными пластификаторами [18, 19]. Показано, что использование ТПК вместо нативного крахмала в качестве наполнителя полиолефиновых композиций обеспечивает лучшую способность последних к переработке и более высокую термостабильность готовых композиций [20–22]. При этом, содержание ТПК в композициях может достигать

40–60 масс. % [8, 9]. Поэтому целью данной работы является совершенствование технологии создания биоразлагаемых пленочных композиций, предназначенных для использования в качестве упаковочных материалов и содержащих моноглицериды дистиллированные (МГД), выбор оптимальных технологических параметров и разработка принципиальной технологической схемы производства БГК.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали:

– полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 11503–070 производства *ПАО «Казаньоргсинтез»* (Россия) и композиционные материалы на его основе, наполненные крахмалосодержащими продуктами. Средняя молекулярная масса использованного ПЭНП – 1.8×10^4 ;

– глицерин марки ПК-94 с плотностью 1.24 г/см³ производства компании «ТЦ Вымпел» (Россия), выпущенный по ГОСТ 6824-96;

– МГД дистиллированный, произведенный по техническим условиям ТУ 10-1197-95 компанией *ООО «РусХимтрейд»* (Россия);

– в качестве наполнителей для ПЭНП использовали крахмал кукурузный, произведенный *ООО «Крахмалопродукт»* (г. Орел, Россия) в соответствии с ГОСТ 32159-2013, крахмал рисовый – *Vinh Thuan Trading Import-Export Co. Ltd* (Вьетнам), крахмал гороховый – фирмы *Roquette* (Франция).

Свойства крахмалов, используемых для изготовления ТПК, представлены в табл. 1.

Термопластичный крахмал разных видов получали на основе нативного крахмала в лабораторных экструдерах фирм «Брабендер» (Германия) и «Маш-Пласт» (Россия). Для этого крахмал, глицерин и МГД смешивали в течение 20–30 мин. в диспергаторе. Полученную массу загружали в экструдер и перерабатывали в прутки (стренгу) при температурах на выходе из экструдера от 115 до 140 °С. Стренги ТПК

Таблица 1. Свойства нативных крахмалов
Table 1. Properties of native starches

Наименование свойства Property	Вид нативного крахмала Native starch type		
	Кукурузный Corn	Рисовый Rice	Гороховый Pea
Размер зерен, мкм Grain size, μm	5–25	8–32	7–30
Температура клейстеризации, °С Gelatinization temperature, °C	62–72	68–78	57–70

¹ URL: <http://nova-institute.eu/>.

² Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities, Production and Trends 2019 – 2024. Hürth, Germany: Michael Carus (V.i.S.d.P.); 2020. URL: <http://bio-based.eu/downloads/bio-based-building-blocks-and-polymers-global-capacities-production-and-trends-2019-2024/>

охлаждали и дробили с помощью гранулятора, получая гранулы размером от 2 до 4 мм. Гранулы ТПК использовали для изготовления БГК и пленок на основе их смесей с ПЭНП. Пленки получали в лабораторном плоскощелевом экструдере производства «МашиПласт» (Россия).

Показатель текучести расплавов (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 («ТОЧМАШПРИБОР», Россия) при соотношении массовых долей ТПК : ПЭНП 60 : 40 при 190 °С и нагрузке 2.16 кг.

Механические свойства образцов при растяжении определяли с помощью испытательной машины РМ-50 производства компании «МашиПласт» (Россия), оснащенной компьютерным интерфейсом с программным обеспечением «StretchTest» (Россия). Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве пленок из БГК измеряли при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности $50 \pm 5\%$ по методу, изложенному в ГОСТ 14236-81. Предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки не превышал $\pm 1\%$. Предельные отклонения по ширине образца составляли ± 0.2 мм. Среднее значение определяли по 3–5 измерениям. Испытания проводили при скорости деформации образцов 100 мм/мин. Образцы пленок для испытаний получали с помощью вырубного устройства, форма образцов соответствовала типу 1В (ENISO 527-3).

Для оценки динамики биоразложения наполненных полимерных композиций применяли метод компостирования. Образцы помещали в специальные лотки с биогумусом при температуре 23 ± 2 °С и влажности $70 \pm 10\%$ и выдерживали там 3 месяца. Степень биоразложения полимерных композиций оценивали по изменению физико-механических свойств: разрушающему напряжению при растяжении (σ) и

относительному удлинению при разрыве (ϵ), согласно ГОСТ 54530-2011.

Морфологию поверхности исследуемых полимерных пленочных композиций изучали с помощью высокоразрешающего автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа JSM-7500F (JEOL, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сухой нативный крахмал, в соответствии со схемой, представленной на рис. 1, загружали в емкость лабораторного диспергатора, в который через дозатор подавали глицерин и пластификатор МГД для достижения соотношения 60 : 30 : 10, соответственно [10]. Нативный крахмал, глицерин и пластификатор тщательно перемешивали в течение 20–30 мин при частоте вращения диспергатора 70 об/мин. При этом получали однородную пастообразную массу. Стадии изготовления термопластичного крахмала приведены ниже:

- дозирование компонентов ТПК: нативного крахмала, глицерина и пластификатора;
- предварительное смешение нативного крахмала, глицерина и пластификатора;
- экструзия композиции ТПК;
- охлаждение экструдата ТПК;
- гранулирование ТПК;
- упаковка готового гранулята ТПК.

Смесь в экструдере нагревали, пластицировали, после чего продавливали через цилиндрические отверстия головки экструдера. Получаемые на выходе стренги охлаждали и дробили на гранулы размером 2–4 мм при частоте вращения дробящего устройства 120 об/мин. Гранулы ТПК сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 °С.

Технологическая схема изготовления ТПК представлена на рис. 1.

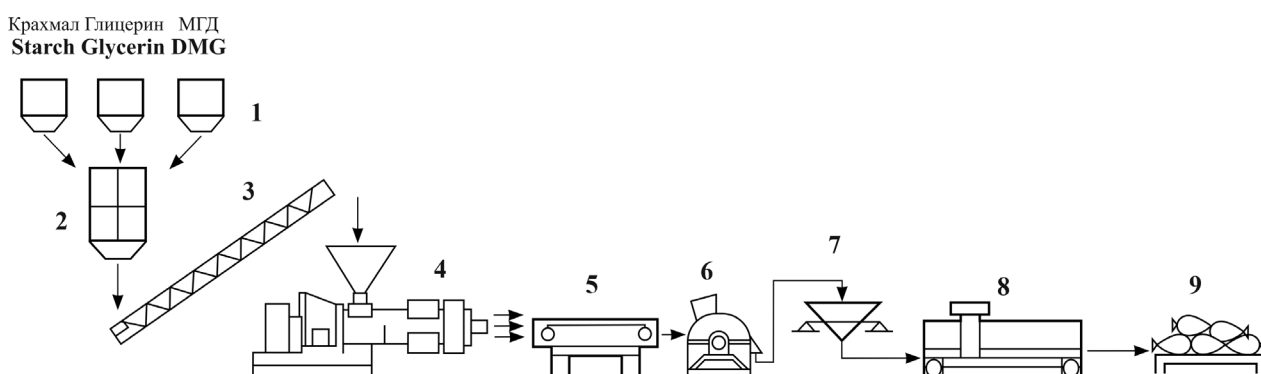


Рис. 1. Технологическая схема изготовления ТПК:

1 – загрузочный бункер, 2 – диспергатор, 3 – шнековый транспортер, 4 – экструдер, 5 – охлаждающая ванна, 6 – гранулирующее устройство, 7 – весы, 8 – мешкозашивочная машина, 9 – готовая продукция.

Fig. 1. Technological scheme for the manufacture of TPS:

(1) loading hopper, (2) disperser, (3) screw conveyor, (4) extruder, (5) cooling bath, (6) granulating device, (7) scales, (8) bag sewing machine, and (9) finished products.

Для подбора режимов экструзионного изготовления биологически разрушаемых гибридных композиций определяли реологические свойства композиций, в частности ПТР. Результаты представлены в табл. 2. Видно, что вязкость расплавов гибридных композиций при максимальном массовом соотношении ТПК : ПЭНП 60 : 40 повышалась, а ПТР композиций снижался по сравнению с исходным ПЭНП на 20.0–27.1%, что, вероятно, связано с агломерацией частиц крахмала в расплаве при образовании структуры БГК. Минимальное значение ПТР наблюдалось у БГК, изготовленной на основе рисового крахмала. Данное снижение ПТР может привести к незначительному снижению производительности экструзионного оборудования при изготовлении таких композиций.

Полученные гранулы ТПК на основе разных видов крахмалов смешивали с ПЭНП в лабораторном двухшнековом экструдере, оснащённом узлом ультразвуковой обработки расплава, при соотношениях ТПК : ПЭНП от 40 : 60 до 60 : 40, соответственно, и получали БГК в виде стренг при температурных режимах, представленных в табл. 3.

Диаметр шнеков экструдера – 16 мм. Частота вращения шнеков составляла от 60 до 80 об/мин. Стренги разрезали на гранулы размером около 2 мм при частоте вращения ножа от 140 до 160 об/мин.

Принципиальная схема двухшнекового экструдера представлена на рис. 2.

Затем гранулы, полученные на двухшнековом экструдере, загружали в лабораторный одношнековый экструдер с диаметром шнека 12 мм, также снабженный узлом ультразвуковой обработки расплава, и экструдировали через плоскощелевую головку шириной 130 мм. При этом использовали барьерный шнек, который в процессе экструзии обеспечивал хорошую гомогенизацию смеси ПЭНП и ТПК, а также высокое качество полимерной пленки. Частоту вращения шнека варьировали от 70 до 90 об/мин.

Выходящую из головки массу принимали на охлаждаемые приемные валы, протягивали при помощи протяжного устройства, и сматывали в рулоны, получая композиционный пленочный материал.

Схема плоскощелевого одношнекового экструдера представлена на рис. 3.

Технологическая особенность процесса получения БГК состоит в том, что при изготовлении композиционных пленок расплав полимера подвергали воздействию ультразвуковых колебаний, причем обработку расплава ультразвуком проводили непосредственно в экструдере при помощи ультразвуковой приставки, представляющей собой магнитострикционный преобразователь с титановым волноводом.

Таблица 2. Показатель текучести расплава (ПТР) исходного ПЭНП и БГК на его основе
Table 2. Melt flow rate (MFR) of the initial LDPE and LDPE-based BHC films

№	Композиции Compositions	ПТР, г/10 мин MFR, g/10 min
1	Исходный ПЭНП Original LDPE	7.0 ± 0.2
2	БГК (ТПК с гороховым крахмалом) BHC (TPS with pea starch)	5.6 ± 0.1
3	БГК (ТПК с кукурузным крахмалом) BHC (TPS with corn starch)	5.4 ± 0.3
4	БГК (ТПК с рисовым крахмалом) BHC (TPS with rice starch)	5.1 ± 0.2

Таблица 3. Температурные диапазоны изготовления БГК
Table 3. Temperature ranges of BHC production

Наименование БГК BHC type	Температура по зонам цилиндра, °C Cylinder zone temperature,				
	Зона экструдера Zone of the extruder				
	1 зона Zone 1	2 зона Zone 2	3 зона Zone 3	4 зона Zone 4	5 зона Zone 5
БГК на основе кукурузного ТПК BHC based on corn TPS	110	125	135	140	140
БГК на основе горохового ТПК BHC based on pea TPS	110	120	125	130	130
БГК на основе рисового ТПК BHC based on rice TPS	110	115	120	125	125

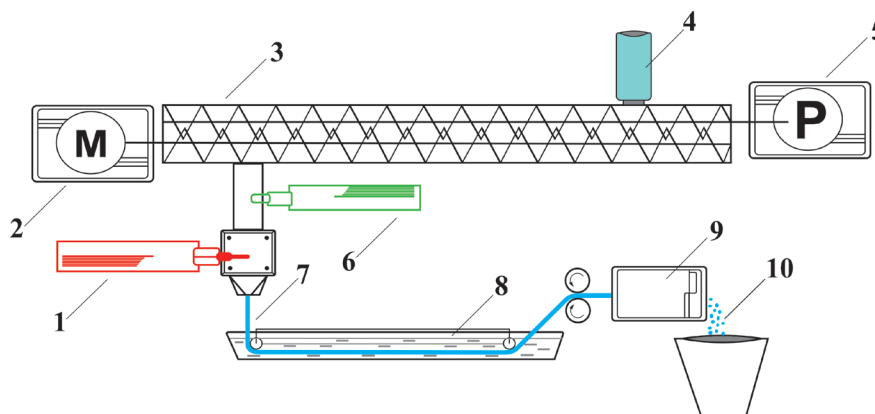


Рис. 2. Схема установки для получения гранул композита:

1 – ультразвуковая приставка, 2 – двигатель, 3 – двухшнековый экструдер, 4 – загрузочный бункер, 5 – редуктор, синхронизированный с двигателем, 6 – датчик давления, 7 – стренга, 8 – охлаждающая ванна, 9 – гранулятор, 10 – гранулы композита.

Fig. 2. Schematic of the twin-screw extruder for obtaining composite granules:

(1) ultrasonic attachment, (2) engine, (3) twin-screw extruder, (4) loading hopper, (5) gearbox synchronized with the engine, (6) pressure sensor, (7) strand, (8) cooling bath, (9) granulator, and (10) composite granules.

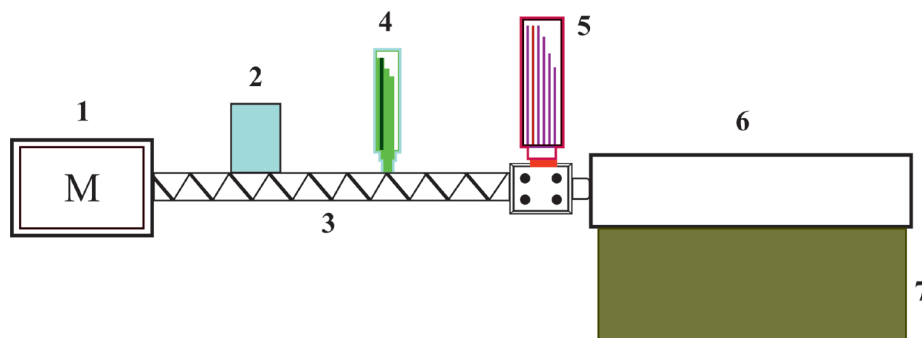


Рис. 3. Схема экструзионной установки:

1 – мотор, 2 – загрузочный бункер, 3 – шнек, 4 – датчик давления, 5 – ультразвуковая приставка, 6 – плоскощелевая головка, 7 – расплав готовой композиции.

Fig. 3. Schematic of the flat-slot single-screw extruder:

(1) engine, (2) loading hopper, (3) screw, (4) pressure sensor, (5) ultrasonic attachment, (6) flat-slot head, and (7) melt of the finished composite.

Для отвода тепла от ультразвуковой приставки она оснащена водяной рубашкой. Схема ультразвуковой приставки представлена на рис. 4.

Ультразвуковая приставка установлена между шнековой зоной и экструзионной головкой. Волновод ультразвуковой приставки погружен непосредственно в расплав. Приставка оснащена генератором колебаний частотой 22 кГц, амплитуда колебаний торца волновода – до 10 мкм. При изготовлении полимерных композиций использовали следующий режим обработки расплава: частота 22 кГц, мощность – до 1.0 кВт. При большей мощности ультразвуковой установки расплав начинал вспениваться при выходе из плоскощелевой головки из-за деструкции полимерной композиции, в результате чего в пленке возникали сквозные отверстия.

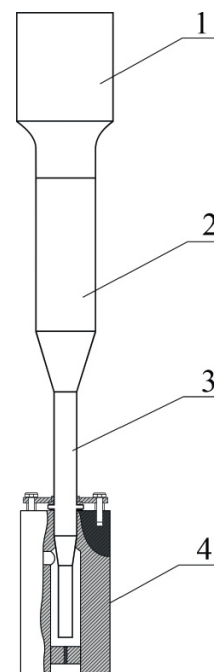


Рис. 4. Схема ультразвуковой приставки:

1 – преобразователь ультразвуковых колебаний, 2 – концентратор (волновод), 3 – излучатель, 4 – экструзионная головка.

Fig. 4. Schematic of the ultrasonic attachment:

(1) transducer of ultrasonic vibrations, (2) concentrator (waveguide), (3) emitter, and (4) extrusion head.

После того, как были получены БГК в виде полимерных пленок, определили их органолептические характеристики.

Внешний вид образцов БГК пленок, приготовленных из композиций с максимально достижимым соотношением ТПК : ПЭНП представлен на рис. 5.

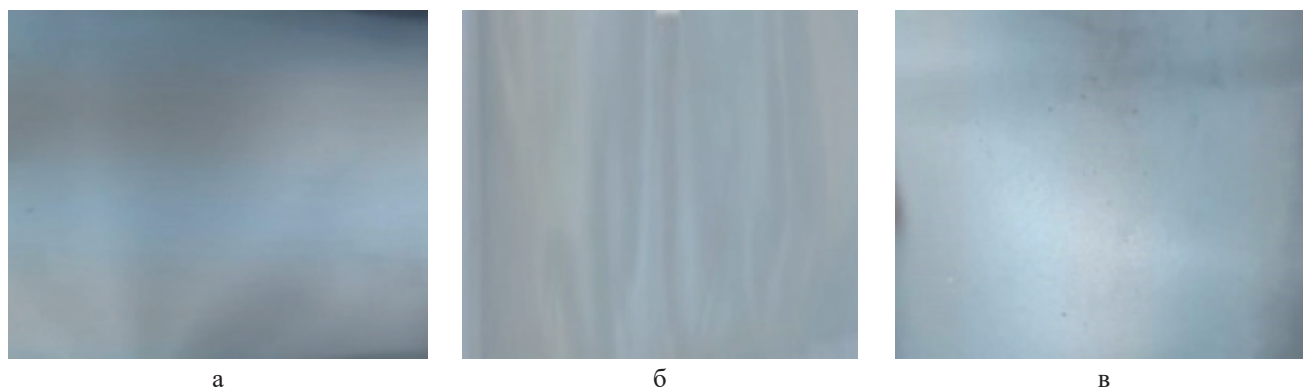


Рис. 5. Внешний вид лабораторных образцов пленок из БГК при соотношении ТПК : ПЭНП = 60 : 40: а – кукурузный ТПК, б – гороховый ТПК, в – рисовый ТПК.

Fig. 5. Appearance of representative BHC film samples with a TPS : LDPE ratio of 60 : 40, using (a) corn TPS, (b) pea TPS, and (c) rice TPS.

Пленки, изготовленные при максимально достижимых соотношениях ТПК : ПЭНП, для всех трех разновидностей БГК имели равномерную матово-белую поверхность без агломератов в виде нерасплавившихся частичек крахмала, без разрывов и повреждений. Это свидетельствует о достижении хорошей гомогенизации композиций ПЭНП и ТПК.

Несмотря на то, что первоначальная оценка органолептических свойств готовых БГК показала положительные результаты, представляло интерес рассмотрение переходных процессов, протекающих в структурных и морфологических изменениях БГК. В качестве примера на рис. 6 представлены микрофотографии БГК, полученных при максимальном содержании ТПК : ПЭ = 60 : 40 на основе рисового крахмала.

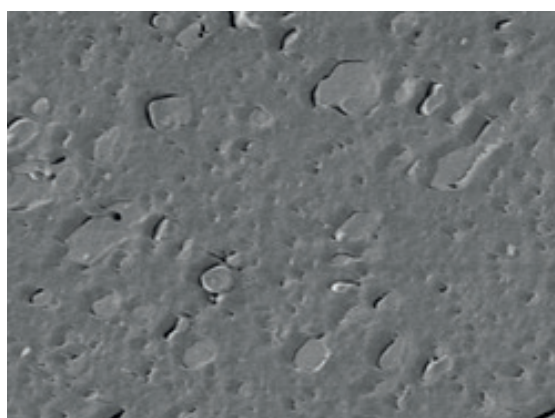
Как видно из представленных микрофотографий, на рис. 6а видны агломераты термопластичного крахмала, некоторые с границей раздела фаз в виде

«зерен», при этом большее увеличение исследуемых образцов рис. 6б позволило обнаружить сформированные в композиции ориентированные структуры.

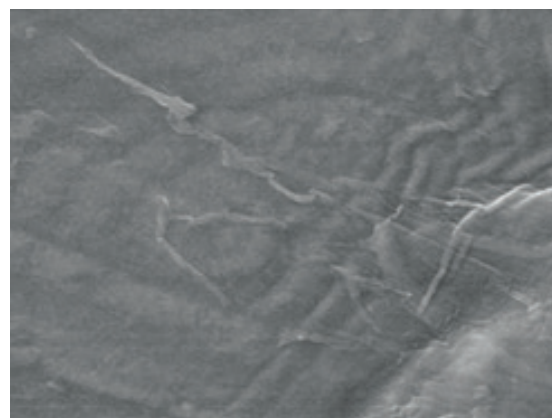
Для БГК, позиционируемых в качестве сырья для полимерной упаковки, важно достичь необходимых эксплуатационных свойств. Для этой цели определяли их механические характеристики: разрушающее напряжение при растяжении (σ) и относительное удлинение при разрыве (ϵ). Результаты испытаний представлены в табл. 4.

Как видно из результатов испытаний, БГК демонстрируют хорошие прочностные характеристики, практически на уровне ПЭНП, и деформационные характеристики, вполне обеспечивающие возможность использования пленок из них в качестве упаковочного материала.

При этом воздействие ультразвуковых колебаний на расплав для всех композиций приводит к улучшению как прочностных, так и деформацион-



а



б

Рис. 6. Электронные микрофотографии БГК на основе рисового ТПК при соотношении ТПК : ПЭНП = 60 : 40, увеличение – 500 раз (а), 10000 раз (б).

Fig. 6. SEM micrographs of the BHC films based on a TPS : LDPE ratio of 60 : 40 under a magnification of (a) 500 \times , and (b) 10000 \times .

Таблица 4. Результаты физико-механических испытаний БГК
Table 4. Physical and mechanical properties of BHC films

№	Соотношение ТПК : ПЭНП TPS : LDPE ratio	σ , МПа ($\Delta \pm 0.2$) σ , MPa ($\Delta \pm 0.2$)	ε , % ($\Delta \pm 5$)	σ , МПа ($\Delta \pm 0.2$) σ , MPa ($\Delta \pm 0.2$)	ε , % ($\Delta \pm 5$)
1	Исходный ПЭНП LDPE only	13	115	–	–
	–	С МГД без воздействия УЗ* With DMG without US exposure*		С МГД при воздействии УЗ* With DMG and US exposure*	
	ТПК на кукурузной основе Corn-based TPS				
2	60 : 40	9.8	62	10.9	78
	50 : 50	10.4	68	11.6	84
	40 : 60	11.4	72	12.8	93
	ТПК на гороховой основе Pea-based TPS				
3	60 : 40	6.7	68	7.8	82
	50 : 50	7.8	73	9.3	91
	40 : 60	8.9	78	10.1	102
	ТПК на рисовой основе Rice-based TPS				
4	60 : 40	10.4	74	11.2	96
	50 : 50	10.9	79	11.9	104
	40 : 60	11.6	93	12.8	115

* *Примечание:* УЗ – ультразвук.* *Note:* US is ultrasound.

ных показателей, что говорит о хорошей гомогенизации композиций и повышению взаимодействия между полимерной матрицей полиэтилена и ТПК различного происхождения.

Полученные композиции исследовали на возможность биоразложения методом помещения образцов в биогаumus. При производстве полимерных пленочных материалов большое значение имеет обеспечение достижения требуемых значений механических характеристик – разрушающего напряжения при растяжении и относительного удлинения при разрыве, а также сохранение этих показателей в допустимых пределах во время эксплуатации. Важно также и сохранение внешнего вида при контакте с окружающей средой. Для имитации долговременной эксплуатации пленок их погрузили в биогаumus с активными микроорганизмами продолжительностью на 3 месяца. После изъятия образцов из биогамуса определили разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве. Результаты испытаний представлены в табл. 5.

Анализируя данные табл. 5 можно отметить, что механические свойства пленочных образцов через 3 месяца хранения в биогамусе изменились, причем у образцов, подвергнутых ультразвуковой обработке, все процессы изменения показателей проходи-

ли быстрее. Так, снижение прочных свойств БГК, полученных без воздействия ультразвука на основе кукурузного крахмала, составило 1.2 раза, для горохового – 1.3 раза, для рисового – 1.6 раза. Для БГК, полученных при воздействии ультразвука, снижение механических свойств на основе кукурузного крахмала составило 1.5 раза, для горохового – 1.5 раза, для рисового – 1.7 раза. Это позволяет сделать вывод, что в условиях утилизации таких пленок период их биоразложения будет короче.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования, направленные на создание пленок из биологически разрушаемых гибридных композиционных материалов на основе ПЭНП и термопластичного крахмала (ТПК) различного происхождения, расширение ассортимента пластификаторов, используемых для изготовления таких композиций за счет использования моноглицеридов дистиллированных (МГД).

Методом плоскощелевой экструзии получены лабораторные образцы БГК на основе смесей ПЭНП и ТПК различного происхождения: кукурузного, горохового и рисового крахмалов с добавлением пластификатора МГД при воздействии ультразвука и без него.

Таблица 5. Результаты испытаний БГК при хранении в биокомпосте
Table 5. Physical and mechanical properties of BHC films in biocompost

№	Соотношение ТПК : ПЭНП TPS : LDPE ratio	σ, МПа (Δ ± 0.2)	ε, % (Δ ± 5)	σ, МПа (Δ ± 0.2)	ε, % (Δ ± 5)
		σ, МПа (Δ ± 0.2)		σ, МПа (Δ ± 0.2)	
		С МГД без воздействия УЗ* With DMG without US exposure*		С МГД при воздействии УЗ* With DMG and US exposure*	
ТПК на кукурузной основе Corn-based TPS					
1	60 : 40	8.1	49	7.1	47
	50 : 50	8.4	56	7.6	53
	40 : 60	9.4	68	8.8	64
ТПК на гороховой основе Pea-based TPS					
2	60 : 40	5.3	52	5.1	50
	50 : 50	7.6	64	5.9	62
	40 : 60	8.3	70	6.6	68
ТПК на рисовой основе Rice-based TPS					
3	60 : 40	6.3	43	6.0	41
	50 : 50	7.3	55	6.7	53
	40 : 60	9.3	70	7.8	67

* *Примечание:* УЗ – ультразвук.

* *Note:* US is ultrasound.

Исследованы смеси ТПК : ПЭНП в соотношениях от 40 : 60 до 60 : 40 масс. %, соответственно, и в результате установлены оптимальные соотношения компонентов ТПК : нативный крахмал : глицерин : МГД = 60 : 30 : 10 масс. %.

Проведены измерения ПТР композиций. При этом для БГК с максимальной массовой долей ТПК 60% наблюдали увеличение вязкости расплава композиций на величину до 60%. Это может снизить производительность технологического оборудования в процессе производства БГК композиций.

Предложена технологическая схема изготовления ТПК для создания БГК с пластификатором МГД при воздействии ультразвуковых колебаний.

Определены структурные и морфологические свойства полученных БГК. Показано, что добавление пластификатора МГД в состав ТПК благоприятно сказывается на свойствах пленок из биологически разрушаемых полимерных гибридных композиций.

Оценены механические свойства БГК. Показано, что воздействие ультразвуковых колебаний на расплав при изготовлении изделий из композиций улучшает механические характеристики пленочных материалов, а также ускоряет их процесс биоразложения.

Финансовая поддержка

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90284).

Financial support

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 19-33-90284.

Вклад авторов

И.Ю. Васильев – проведение исследований, сбор и представление материала, написание статьи;

В.В. Ананьев – планирование эксперимента, научное редактирование.

Остальные авторы в равной степени участвовали в проведении эксперимента, написании и оформлении статьи.

Authors' contribution

I.Yu. Vasilyev – conducting the study, collection and provision of the material, writing the article;

V.V. Ananyev – planning the experiment, scientific editing.

The rest of the authors equally contributed to the experiment, writing, and design of the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов
The authors declare no conflicts of interest.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Литвяк В.В. Перспективы производства современных упаковочных материалов с применением биоразлагаемых полимерных композиций. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. 2019;2:84-94.

2. Кирш И.А., Романова В.А., Тверитникова И.С., Безнаева О.В., Банникова О.А., Шмакова Н.С. Исследования влияния ультразвуковой обработки на расплавы полимерных композиций на основе полиэтилена и модифицированного крахмала. *Хим. пром. сегодня*. 2020;1:62-67.

3. Колпакова В.В., Ананьев В.В., Кирш И.А., Лукин Н.Д., Костенко В.Г., Скобельская З.Г., Панкратов Г.Н., Гаврилов А.М. Модификация биоразлагаемых полимерных композиций отходами пищевых производств. *Достижения науки и техники АПК*. 2016;30(10):109-115.

4. Лукин Н.Д., Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Васильев И.Ю. Модификация полимерных композиций с термопластичным крахмалом для биоразлагаемой упаковочной пленки. В сб.: «Биотехнология: состояние и перспективы развития. Материалы международного конгресса». Москва: ООО «РЭД ГРУПП»; 2019. С. 102-104.

5. Kirsh I.A., Beznaeva O.V., Bannikova O.A., Romanova Budaeva V.A., Zagrebina D.M., Tveritnikova I.S. Creation of biodegradable polymer materials exposing ultrasounds to their melts. *J. Adv. Res. Dyn. Control Syst.* 2019;11(8 special issue):1944-1949.

6. Колпакова В.В., Усачев И.С., Сарджвеладзе А.С., Соломин Д.А., Ананьев В.В., Васильев И.Ю. Совершенствование технологии применения термопластичного крахмала для биоразлагаемой полимерной пленки. *Пищевая промышленность*. 2017;8:34-38.

7. Колпакова В.В., Усачев И.С., Соломин Д.А. Биоразлагаемые полимеры: составные биокомпоненты и технологические решения производства. *Пищевая промышленность*. 2019;12:51-57.

<https://doi.org/10.24411/0235-2486-2019-10197>

8. Kaseem M., Hamad K., Deri F. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. *Polym. Sci. Ser. A*. 2012;54:165-176.

<https://doi.org/10.1134/S0965545X1202006X>

9. Лукин Н.Д., Усачев И.С. Технология получения термопластичных крахмалов. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2015;66(4):156-159.

<https://doi.org/10.20914/2310-1202-2015-4-156-159>

10. Lukin D., Kolpakova V., Ananyev V., Lukin N., Usachev I., Sardjveladze A., Solomin D. Application of thermoplastic starch and starch containing waste of food industry in biodegradable polymer compositions. In: Proceedings of the 12th International Conference on Polysaccharides-Clycoscience. Prague, October 19–21, 2016. P. 58-62.

11. Kolpakova V., Usachev I., Papakhin A., Sardzhveladze A., Ananiev V. Thermoplastic composition with modified porous corn starch of biodegradability properties. In: 2019 Proceedings of the GEOLINS International Scientific conference on geosciences. March 26–29, 2019. Athens, Greece. P. 33-41.

<https://doi.org/10.32008/geolinks2019/b2/v1/04>

12. Nishat N., Malik A. Synthesis, spectral characterization thermal stability, antimicrobial studies and biodegradation of starch-thiourea based biodegradable polymeric ligand and its coordination complexes with [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)] metals. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2016;20(1):S7-S15.

<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.07.017>

1. Litvyak V.V. Prospects of manufacture of modern packaging materials with the application of biodegradable polymer compositions. *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ekologiya = Journal of the Belarusian State University. Ecology*. 2019;2:84-94 (in Russ.).

2. Kirsch I.A., Romanova V.A., Tveritnikova I.S., Beznaeva O.V., Bannikova O.A., Shmakova N.S. Studies of the effect of ultrasonic treatment on melts of polymer composition based on polyethylene and modified starch. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical Industry Today*. 2020;1:62-67 (in Russ.).

3. Kolpakova V.V., Ananiev V.V., Kirsh I.A., Lukin N.D., Kostenko V.G., Scobelyskaya Z.G., Pankratov G.N., Gavrilov A.M. Modification of Biodegradable Polymeric Compositions by Waste of Food Production. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK = Achievements of Science and Technology of AIC*. 2016;30(10):109-115 (in Russ.).

4. Lukin N.D., Kolpakova V.V., Usachev I.S., Sarjveladze A.S., Solomin D.A. Modification of polymer compositions with thermoplastic starch for packaging products. In: *Biotehnologiya: sostoyaniye i perspektivy razvitiya. Materialy mezhdunarodnogo kongressa* (Biotechnology: State of the Art and Perspectives. The Proceedings of International Congress). Moscow: RED GROUP; 2019. P. 102-104 (in Russ.).

5. Kirsh I.A., Beznaeva O.V., Bannikova O.A., Romanova Budaeva V.A., Zagrebina D.M., Tveritnikova I.S. Creation of biodegradable polymer materials exposing ultrasounds to their melts. *J. Adv. Res. Dyn. Control Syst.* 2019;11(8 special issue):1944-1949.

6. Kolpakova V.V., Usachev I.S., Sarjveladze A.S., Solomin D.A., Ananiev V.V., Vasil'ev I.Yu. Perfection of technology of application of thermoplastic starch for polymeric film. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*. 2017;8:34-38 (in Russ.).

7. Kolpakova V.V., Usachev I.S., Solomin D.A. Biodegradable polymers: compound biocomponents and manufacturing technological solutions. *Pishchevaya promyshlennost' = Food Industry*. 2019;12:51-57 (in Russ.).

8. Kaseem M., Hamad K., Deri F. Thermoplastic starch blends: A review of recent works. *Polym. Sci. Ser. A*. 2012;54:165-176.

<https://doi.org/10.1134/S0965545X1202006X>

9. Lukin N.D., Usachev I.S. Technology of thermoplastic starch production. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii = Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies*. 2015;(4):156-159 (in Russ.).

<https://doi.org/10.20914/2310-1202-2015-4-156-159>

10. Lukin D., Kolpakova V., Ananyev V., Lukin N., Usachev I., Sardjveladze A., Solomin D. Application of thermoplastic starch and starch containing waste of food industry in biodegradable polymer compositions. In: Proceedings of the 12th International Conference on Polysaccharides-Clycoscience. Prague, October 19–21, 2016. P. 58-62.

11. Kolpakova V., Usachev I., Papakhin A., Sardzhveladze A., Ananiev V. Thermoplastic composition with modified porous corn starch of biodegradability properties. In: 2019 Proceedings of the GEOLINS International Scientific conference on geosciences. March 26–29, 2019. Athens, Greece. P. 33-41.

<https://doi.org/10.32008/geolinks2019/b2/v1/04>

13. Sudhakar Y.N., Selvakumar M. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2012;78(1):398-405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.032>
14. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Neto A.R.S., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*. 2016;137(10):452-458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>
15. Nguyen D.M., Do T.V.V., Grillet A-C., Thuc H.H., Thuc C.N.H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2016;115:257-265. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.004>
16. Tang X., Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*. 2011;85(1):7-16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
17. Singh R., Sharma R., Shaqib M., Sarkar A., Chauhan K.D. Biodegradable polymers as packaging materials. In: *Biopolymers and their Industrial Applications. From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products*. 2021. Chapter 10. P. 245-259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00010-9>
18. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*. 2020;7-8:100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>
19. Tudorachi N., Cascaval C.N., Rusu M., Pruteanu M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polymer Testing*. 2000;19(7):785-799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5)
20. Fonseca-García A., Jiménez-Regalado E.J., Aguirre-Loredo R.Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydrate Polymers*. 2021;251(1):117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>
21. Mittal A., Garg S., Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(3):1577-1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>
22. Tabasum S., Younas M., Zaeem M.A., Majeed I., Majeed M., Noreen A., NaeemIqbal M., Zia K.M. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;122:969-996. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092>
12. Nishat N., Malik A. Synthesis, spectral characterization thermal stability, antimicrobial studies and biodegradation of starch-thiourea based biodegradable polymeric ligand and its coordination complexes with [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)] metals. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2016;20(1):S7-S15. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2012.07.017>
13. Sudhakar Y.N., Selvakumar M. Lithium perchlorate doped plasticized chitosan and starch blend as biodegradable polymer electrolyte for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2012;78(1):398-405. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.032>
14. Mendes J.F., Paschoalin R.T., Carmona V.B., Neto A.R.S., Marques A.C.P., Marconcini J.M., Mattoso L.H.C., Medeiros E.S., Oliveira J.E. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*. 2016;137(10):452-458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>
15. Nguyen D.M., Do T.V.V., Grillet A-C., Thuc H.H., Thuc C.N.H. Biodegradability of polymer film based on low density polyethylene and cassava starch. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2016;115:257-265. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.004>
16. Tang X., Alavi S. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*. 2011;85(1):7-16. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
17. Singh R., Sharma R., Shaqib M., Sarkar A., Chauhan K.D. Biodegradable polymers as packaging materials. In: *Biopolymers and their Industrial Applications. From Plant, Animal, and Marine Sources, to Functional Products*. 2021. Chapter 10. P. 245-259. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819240-5.00010-9>
18. Ojogbo E., Ogunsona E.O., Mekonnen T.H. Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*. 2020;7-8:100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>
19. Tudorachi N., Cascaval C.N., Rusu M., Pruteanu M. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polymer Testing*. 2000;19(7):785-799. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(99\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(99)00049-5)
20. Fonseca-García A., Jiménez-Regalado E.J., Aguirre-Loredo R.Y. Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers. *Carbohydrate Polymers*. 2021;251(1):117009. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117009>
21. Mittal A., Garg S., Bajpai S. Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. *Materials Today: Proceedings*. 2020;21(3):1577-1582. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.210>
22. Tabasum S., Younas M., Zaeem M.A., Majeed I., Majeed M., Noreen A., NaeemIqbal M., Zia K.M. A review on blending of corn starch with natural and synthetic polymers, and inorganic nanoparticles with mathematical modeling. *Int. J. Biol. Macromol.* 2019;122:969-996. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.092>

Об авторах:

Васильев Илья Юрьевич, преподаватель кафедры Инновационные материалы принтмедиаиндустрии Института принтмедиа и информационных технологий ФГБОУ «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, 38). E-mail: iljanaras@yandex.ru.

Ананьев Владимир Владимирович, кандидат технических наук, профессор кафедры Инновационные материалы принтмедиаиндустрии Института принтмедиа и информационных технологий ФГБОУ «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, 38). E-mail: vovan261147@yandex.ru.

Колпакова Валентина Васильевна, доктор технических наук, профессор, заведующая отделом, Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов (140051, Россия, Московская обл., Красково, ул. Некрасова, 11). E-mail: vniik@arrisp.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7288-8569>

Сарджвеладзе Аслан Сергеевич, старший научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов (140051, Россия, Московская обл., Красково, ул. Некрасова, 11). E-mail: vniik@arrisp.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4611-3847>

About the authors:

Иля Ю. Васильев, Lecturer, Department of Innovative Materials for the Print Media Industry, Institute of Print Media and Information Technologies, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: iljanaras@yandex.ru.

Vladimir V. Ananyev, Cand. of Sci. (Engineering), Professor, Department of Innovative Materials for the Print Media Industry, Institute of Print Media and Information Technologies, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: vovan261147@yandex.ru.

Valentina V. Kolpakova, Dr. of Sci.(Engineering), Professor, Head of the Department, All-Russian Research Institute of Starch Products (11, Nekrasova ul., Kraskovo, Moscow oblast, 140051, Russia). E-mail: vniik@arrisp.ru. <https://orcid.org/0000-0002-7288-8569>

Aslan S. Sardzhveladze, Senior Researcher, All-Russian Research Institute of Starch Products (11, Nekrasova ul., Kraskovo, Moscow oblast, 140051, Russia). E-mail: vniik@arrisp.ru. <https://orcid.org/0000-0003-4611-3847>

*Поступила: 11.10.2020; получена после доработки: 29.11.2020; принята к опубликованию: 07.12.2020.
The article was submitted: October 11, 2020; approved after reviewed: November 29, 2020; accepted for publication: December 07, 2020.*