



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **76963** (13) **U**
(51) МПК (2013.01)
C08L 3/00
C08J 3/03 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 07628	(72) Винахідник(и): Мельник Оксана Петрівна (UA), Манк Валерій Веніамінович (UA), Лебовка Микола Іванович (UA), Маринін Андрій Іванович (UA)
(22) Дата подання заявки: 21.06.2012	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.01.2013	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.01.2013, Бюл.№ 2	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ БІОКОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ІМ. Ф.Д. ОВЧАРЕНКА НАН УКРАЇНИ, бул. Академіка Вернадського, 42, м. Київ, 03680 (UA)

(54) БІОДЕГРАДОВНА ПОЛІМЕРНА КОМПОЗИЦІЯ

(57) Реферат:

Біодеградовна полімерна композиція містить полімерну матрицю, пластифікатор гліцерин та природний силікат як наповнювач. Як полімерну матрицю вона містить термодegradований у водному середовищі крохмаль та як природний силікат містить глауконіт.

UA 76963 U

Корисна модель відноситься до хімічної та харчової промисловості, а саме - до одержання біодеградованих полімерних матеріалів, що використовуються для пакування, у тому числі харчових продуктів.

Активне використання у повсякденному житті виробів та упаковки із синтетичних полімерних матеріалів призводить до накопичення великої кількості небезпечних для навколишнього середовища полімерних відходів. Тому розробка нових екологічних матеріалів цього призначення є дуже актуальним завданням.

Розробники таких матеріалів в останні десятиліття йдуть шляхом часткової або повної заміни синтетичного полімеру у складі композиції біодеградованими компонентами, які стимулюють процес біологічного руйнування кінцевих виробів, а також підбору технологічних додатків з числа екологічно безпечних речовин та матеріалів.

Так, відома полімерна композиція для одержання біодеградованих формованих виробів, яка містить 60-89 % мас відходів поліетилену, наповнювач - буряковий жом (10-30 % мас.) та технологічну добавку - бентоніт у кількості 1-10 % мас. [Пат. RU № 2408621 від 10.01.2011 року].

У цій композиції бентоніт використовують як диспергатор, що полегшує рівномірне розподілення компонентів у полімерній матриці, а буряковий жом - як біодеградований наповнювач, що стимулює процес біологічного руйнування кінцевих виробів.

Основними недоліками відомої композиції є високий вміст синтетичних полімерів, нестабільність за складом і обводненість жому, котрий швидко закисає та потребує додаткових витрат на транспортування і сушіння.

Широко відомим функціональним наповнювачем біологічно руйнівних матеріалів на основі синтетичних полімерів є крохмаль. Так, згідно з патентом RU № 2026321, запропоновано композицію на основі водорозчинного гомо- або співполімеру (0,1-90,0 % мас.) та деструктурованого крохмалю (10,0-99,9 % мас.). В США фірмою "Archer Daniels Midland" розроблено концентрат для одержання біодеградованих плівок на основі поліетилену, який містить 40 % крохмалю та окиснювальну добавку.

Спільним недоліком такого роду композицій є те, що синтетичні полімери в їх складі тільки частково замінені на біологічно руйнівні компоненти.

В сучасній хімічній технології знайшло свій розвиток створення та застосування матеріалів, які містять наночастинки, - нанокомпозитів на основі органічного полімеру та неорганічного наповнювача, наприклад шаруватого силікату.

Так, в патенті США № 7094847, 2006 р. описано спосіб одержання біодеградованої композиції з додаванням глини до полімерної матриці, що складається з полігідроксибутирату та крохмалю (20-80 %). Недоліком відомої композиції є одержання з неї недостатньо пластичного та крихкого композиту.

В патенті RU № 2415883 від 10.04.2011 р. запропоновано підвищувати міцність та пластичність композицій на основі полігідроксибутирату додаванням 1,3-5 % мас. пластифікатора гліцерину та 1-5 % мас. шаруватого силікату - модифікованого Na^+ -монтморилоніту [прототип].

Відомий композит достатньо міцний та пластичний, має широку сферу застосування (у тому числі для виготовлення пакувальних матеріалів харчових продуктів), однак для його деградації необхідно застосовувати спеціальні мікроорганізми, наприклад гриби *Aspergillus caespitosus* на середовищі з агаром. Недоліком відомої композиції є також відносно складний спосіб одержання з неї композиту, який включає розчинення полімеру в хлороформі, додавання гліцерину, наступне випарювання розчинника та подальше змішування компонентів з додаванням Na^+ -монтморилоніту (який попередньо модифікують четвертинною амонієвою сіллю) в екструдері при температурі 140 °C.

Задачею корисної моделі є створення полімерної композиції на основі поновлюваної біологічно руйнівної та екологічно безпечної сировини та спрощення технології одержання із неї нанокомпозитного пакувального матеріалу.

Поставлену задачу вирішено у корисній моделі, яка стосується композиції, що містить полімерну матрицю, пластифікатор, гліцерин та природний силікат як наповнювач, згідно з корисною моделлю, як полімерну матрицю вона містить термодеградований у водному середовищі крохмаль, а як природний силікат - глауконіт при такому співвідношенні компонентів, % мас.:

крохмаль	3,0-15,0
глауконіт	1,5-6,0
гліцерин	1,0-8,0
вода	до 100,0.

Для одержання композиції, що заявляється, змішують водні суспензії нативного крохмалю (картопляного, кукурудзяного або будь-якого іншого ботанічного походження) і глауконіту, додають гліцерин та витримують суміш протягом години при температурі 50-90° С, періодично перемішуючи.

В цих умовах суспензія крохмалю переходить у гелеву форму, відбувається термодеструкція його частинок до розмірів 3-38 нм та видалення кристалогідратної води із "внутрішньої області" спіралей макромолекул крохмалю. Внаслідок цього зростає вільна поверхнева енергія системи і активізується взаємодія як між самими молекулами крохмальної матриці, так і з частинками наповнювача - глауконіту, який у водному середовищі здатний до самодиспергації з утворенням елементарних частинок (або плейтлетів) розміром 62-198 нм. У результаті утворюється стійка дисперсія, в якій ланцюги біополімеру крохмалю частково інтеркалюються в міжпакетний простір мінералу на зовнішній поверхні його частинок.

Така структура та взаємодія частинок компонентів одержуваної наноконпозиції, незважаючи на відсутність в її складі синтетичного полімерного зв'язуючого, забезпечує достатню міцність одержуваних із неї полімерних плівок для створення пакувальних виробів, які хоча і поступаються за рівнем цього показника виробам на основі синтетичних полімерів, однак мають інші переваги. Вони складаються з поновлюваної та біологічно руйнівної основи - крохмалю та широко розповсюдженого в Україні мінералу - глауконіту, який є екологічно безпечним, відомий як комплексне добриво з високими сорбційними властивостями, що здатне утримувати у ґрунті вологу і поглинати пестициди.

Технологія одержання плівок на основі композиції, що заявляється, проста і полягає в нанесенні свіжоприготовленої композиції на гладку поверхню шаром товщиною 0,2-0,5 мм і висушуванням на повітрі при температурі 20-23 °С до повного висихання.

Таким чином, поставлена задача вирішена з досягненням необхідного технічного результату.

Нижче наведено приклади здійснення корисної моделі, що заявляється.

Приклад 1.

Для виготовлення композиції використовували нативний картопляний крохмаль з вмістом амілози 36 % виробництва ПБП "Вітал", м. Чернігів, гліцерин виробництва "Галичфарм", м. Львів та мінерал глауконіт Карачаївського родовища Хмельницької області, який попередньо очищали магнітним сепаруванням, просіювали на класифікаторі та відбирали з нього фракції з розміром частинок 0,25-0,5 мм.

З цих компонентів готували композицію із вмістом 7 % мас. крохмалю, 5 % мас. гліцерину та 2,5 % мас глауконіту. Для цього у колбу ємністю 250 мл вносили 100 г суспензії крохмалю у воді з вмістом 14 г крохмалю, потім тонким струмінцем при перемішуванні додавали 10 г гліцерину, 50 г суспензії, що містила 5 г глауконіту, та додаванням води доводили масу суміші до 200 г.

Одержану суміш перемішували протягом 10-15 хвилин зі швидкістю 150 об/хв та поміщали у термостат, де витримували при температурі 90 °С та періодичному перемішуванні протягом 60 хв. Після термооброблення суміш знову перемішували з тією ж швидкістю протягом 15-20 хв та виливали на рівну скляну поверхню форми розміром 15×15 см шаром ~0,2-0,5 мм і залишали на повітрі при температурі 20-23 °С до повного висихання. Отримані зразки плівки добре відділялися від скляної поверхні форм.

Приклад 2.

Процес одержання полімерної композиції та виготовлення з неї зразків плівки проводили як описано у прикладі 1, однак готували композицію з вмістом 10 % мас. картопляного крохмалю, 3,5 % мас. гліцерину і 3,5 % мас. глауконіту. Для цього використовували вихідну суспензію крохмалю із вмістом його 20 г, суспензію глауконіту, що містить 7 % мінералу та гліцерин у кількості 7 г.

Споживчі властивості зразків плівки, одержаної за прикладами 1 і 2, оцінювали по результатах випробувань за допомогою стандартних методик для полімерних плівок.

Для цього, зразки кондиціювали не менше 1 години при температурі 23 °С±2 °С і відносній вологості 50±5 %. Середню товщину кожного зразка визначали механічним скануванням за допомогою товщиноміра з двома плоскими вимірювальними поверхнями діаметром 10 мм та розраховували як середнє арифметичне результатів вимірювання 5-7 зразків.

Зразки одержаної плівки мали товщину 0,2-0,5 мм, що знаходиться у встановлених для пакувальних матеріалів межах. Випробування на розтягування зразків плівки товщиною 0,41 мм, одержаної за прикладом 1, показало, що міцність плівки при розриві складає 1,883 МПа (Н/мм²), а зразки плівки товщиною 0,35 мм, одержаної за прикладом 2, мали міцність 2,373 МПа (Н/мм²), що за стандартами характеризує цей матеріал як пакувальну плівку.

Здатність до біологічного розкладання вивчали в компостних умовах, згідно з міжнародним стандартом EN 13432. Зразки плівки, що заявляється, повністю розклалися на вуглекислий газ, воду та біогумус протягом 30 діб, в той час, як для синтетичних полімерів стандарт встановлює термін біодеградації 180 діб.

5 Плівка, одержана із полімерної композиції, що заявляється, не є токсичним матеріалом, використання її в нормальних температурних (від -20 до +55 °C) і атмосферних умовах не вимагає застосування запобіжних заходів. Така плівка не проявляє адгезійних властивостей до продуктів, що мають пакуватися, до того ж, завдяки присутності в її складі мінералу глауконіту вона має бактерицидну здатність.

10 Паропроникливість плівки протягом 24 годин, визначена за ГОСТ 7730, для зразків за прикладом 1 становила 1,6 г·мм/кПа·год·м², що знаходиться у межах, встановлених для пакувальних матеріалів.

Таким чином, плівка, одержана із запропонованої полімерної композиції, може бути застосована у харчовій промисловості та медицині.

15

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

20 Біодеградовна полімерна композиція, що містить полімерну матрицю, пластифікатор гліцерин та природний силікат як наповнювач, яка **відрізняється** тим, що як полімерну матрицю вона містить термодеградований у водному середовищі крохмаль та як природний силікат містить глауконіт при такому співвідношенні компонентів, % мас.:

крохмаль	3,0-15,0
глауконіт	1,5-6,0
гліцерин	1,0-8,0
вода	решта.

Комп'ютерна верстка Л.Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601