

КЛАССИФИКАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ РАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Докт. техн. наук., проф. КАРПУНИН И. И., докт. техн. наук КУЗЬМИЧ В. В.,
инж. БАЛАБАНОВА Т. Ф.*

Белорусский национальный технический университет

E-mail: kuzmich@tyt.by

В результате проведенных исследований установлено, что морфологическая структура крахмальных гранул во многом определяет технологические особенности выделения крахмала из сырья, его модификацию, а также последующее использование. Морфологическая структура гранул крахмала главным образом зависит от вида растительного крахмалосодержащего сырья, из которого он был выделен. Большое влияние на форму и размеры гранул оказывает также сортовая принадлежность сырья. Линейные «легкие» цепи амилозы и «тяжелые» разветвленные цепи амилопектина образуют ультраструктуру крахмальных гранул. Рентгенографические исследования подтвердили, что крахмальные гранулы характеризуются наличием чередующихся аморфных и кристаллических областей. При этом ориентация полимеров путем вытяжки полученного целевого продукта влияет на его физико-механические показатели, которые возрастают в результате ориентации полимеров. Применительно к упаковке ориентация полимерных пленок может решать такие важнейшие задачи, как значительное повышение эксплуатационных свойств, создание термоусадочных пленочных материалов, улучшение качественных показателей утилизированной пленки.

Результаты проведенных исследований полимеров свидетельствуют о том, что для повышения биологической разложимости уже утилизированной упаковки, изготовленной из полимеров, и физико-механических показателей необходимы изменения в технологии. Для этого следует в технологии получения пленок использовать вещества типа крахмала и другие, характеризующиеся большим наличием разветвленных цепей молекул и чередующихся аморфных и кристаллических областей. Это позволит получать прочную и быстро разлагающуюся микроорганизмами уже использованную упаковку.

Ключевые слова: биологически разлагаемый полимер, морфологическая структура, крахмал, сырье.

Ил. 3. Табл. 2. Библиогр.: 12 назв.

CLASSIFICATION OF BIODEGRADABLE POLYMERS

KARPUNIN I. I., KUZMICH V. V., BALABANOVA T. F.

Belarusian National Technical University

The executed investigations have made it possible to ascertain that a morphological structure of starch granules mainly determine technological peculiarities of starch isolation from raw material, its modification and its later use. Morphological structure of starch granules primarily depends on type of plant starch-containing raw material which has been used for its isolation. Class of raw material exerts a strong impact on the shape and size of the granules. Linear "light" amylose chains and "heavy" amylopectin branch chains form a starch granule ultrastructure. X-ray research has proved that starch granules are characterized by presence of interlacing amorphous and crystalline regions. In this case polymer orientation using stretching of the obtained end product influences on its physical and mechanical indices which are increasing due to polymer orientation. For the purpose of packaging orientation of polymer films can solve such important problems as significant improvement of operational properties, creation of thermosetting film materials, improvement of qualitative indices of the recycled film.

Results of the conducted research have proved the fact that it is necessary to make changes in technology in order to increase biological degradability of the recycled packaging made from polymers and improve physical and mechanical indices. In this regard film production technology presupposes usage of such substances as starch and others which are characterized by rather large presence of branch chains of molecules and interlacing amorphous and crystalline regions. Such approach makes it possible to obtain after-use package which is strong and quickly degradable by micro-organisms.

Keywords: biodegradable polymer, morphological structure, starch, raw material.

Fig. 3. Tab. 2. Ref.: 12 titles.

Сегодня человечество столкнулось с угрожающими и практически всеобъемлющими экологическими проблемами, которые нельзя

оставить без внимания, так как их последствия могут оказаться фатальными для всей мировой цивилизации. Загрязнение окружающей среды

твердыми отходами играет не последнюю роль в усугублении сложившейся ситуации, которую может улучшить повсеместное введение биологически разлагаемых полимеров. С целью создания широкого спектра биологически разлагаемых полимерных материалов за рубежом объединяют усилия такие организации, как Международная ассоциация биоразлагаемых полимеров (IBAW) и Институт оксибиоразлагаемых пластмасс (ОПИ).

Обострение экологической обстановки в окружающем мире нарастает. Радикальным решением проблемы «полимерного мусора», по мнению специалистов, является создание и освоение широкой гаммы полимеров, способных при соответствующих условиях подвергаться биодеградации с образованием безвредных для живой и неживой природы веществ. Именно биологическая разлагаемость высокомолекулярных веществ и будет тем приоритетным направлением разработки, которое позволит исключить значительное число проблем «пластмассового мусора» [1–3].

Биологическая разлагаемость – способность материала разрушаться в естественных условиях под действием микроорганизмов (бактерий и грибов), ультрафиолета, радиации, что приводит к микробному усвоению этого материала. Полимер обычно считается биологически разлагаемым, если вся его масса разлагается в земле или воде за полгода. Однако ведутся споры относительно того, какой промежуток времени можно считать приемлемым для биологического разложения. Скорость разложения зависит от ряда факторов: типа полимеров, типа и концентрации разлагающих материалов, влажности, температуры и ряда других. Продуктами разложения являются углекислый газ, вода и биомасса (или в случае анаэробного биологического разложения – углекислый газ, метан и биомасса) [1, 4, 5].

Отрасль биологически разлагаемых полимеров в последние 20 лет достигла внушительных темпов роста. Из всего многообразия можно назвать две наиболее общие классификации биополимеров:

1) в зависимости от типов разложения пластиков выделяются следующие группы:

а) биологически разлагаемые полимеры – природные полимеры и вещества, получаемые на основе природных полимеров: целлюлоза,

крахмал, натуральный каучук, полибутиролактон. Они подвергаются минерализации на 100 %;

б) полимеры, подверженные биологической деструкции, – синтетические полимеры (сложные полиэфиры и полиамиды);

в) материалы, которые могут подвергаться биологической эрозии, – сополимеры и смеси полимеров, содержащие в своем составе материалы первой группы (сополимеры этилена с винилацетатом, сополимеры этилена и пропилена, сополимеры этилена и винилового спирта, полиэтилен с крахмалом и пр.) [3, 6–8];

2) в зависимости от метода синтеза полимеров.

Вторая классификация является наиболее всеобъемлющей, схема ее представлена на рис. 1.

Все биополимеры можно объединить в две большие группы: агрополимеры (первая категория) и биологически разлагаемые полиэстеры, или биополиэстеры (2–4 категорий). К основным видам агрополимеров относятся полисахариды и протеины. Они являются достаточно традиционными для улучшения мультифазных материалов. Полисахариды – самые распространенные макромолекулы в биосфере. Эти сложные углеводы состоят из гликозидных связей и зачастую являются одним из основных структурных элементов экзоскелета растений и животных (целлюлоза, каррагинан, хитин и пр.). Наиболее перспективные, с точки зрения использования в качестве сырья для биоразлагаемых полимеров, – это крахмал, хитин, хитозан и пектин.

Крахмал извлекается преимущественно из зерновых культур (пшеницы, кукурузы, риса) и из клубней (картофель, маниока). Он содержится в семенах или корнях и представляет собой основной запас энергии растений. Главными компонентами крахмала являются два полимера α -D-глюкопиранозы: амилоза и амилопектин (рис. 2). В цепи амилозы имеются α -1,4-гликозидные связи с линейной структурой, в цепи амилопектина, кроме α -1,4-гликозидных связей, – α -1,6-гликозидные связи с разветвленной структурой. Содержание амилозы в нативном крахмале, как правило, составляет от 15 до 40 %, а доля амилопектина – 60–85 %. Соотношение содержания этих полимеров и их структура обуславливают основные физико-химические свойства крахмала.

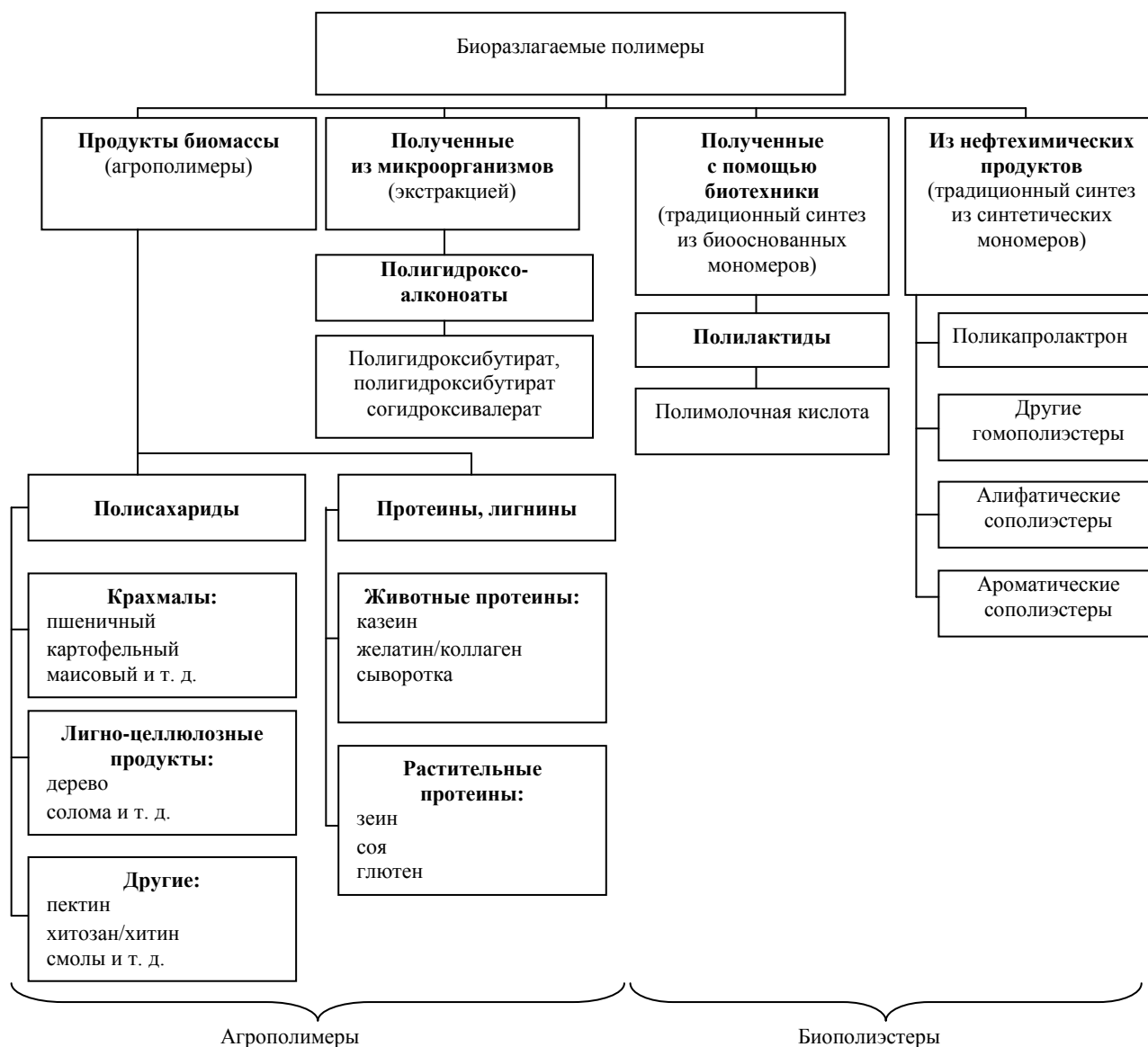


Рис. 1. Классификация биологически разлагаемых полимеров

Полимеры крахмала объединяются в дискретные крахмальные гранулы, которые имеют овальную, сферическую или неправильную форму, их диаметр колеблется в пределах 0,002–0,150 мм. Крахмальные зерна разделяются на простые и сложные: простые представляют собой однородные образования, сложные – сочетание более мелких частиц. Морфологическая структура крахмальных гранул во многом определяет технологические особенности выделения крахмала из сырья, его модификации, а также последующего использования. Морфологическая структура гранул крахмала главным образом зависит от вида растительного крахма-

лосодержащего сырья, из которого он был выделен. Большое влияние на форму и размеры гранул оказывает также сортовая принадлежность сырья.

Линейные «легкие» цепи амилозы и «тяжелые» разветвленные цепи амилопектина образуют ультраструктуру крахмальных гранул. Рентгенографические исследования подтвердили, что крахмальные гранулы характеризуются наличием чередующихся аморфных и кристаллических областей, образованных основными полимерами крахмала.

Существуют различные гипотезы структурной организации крахмальных гранул. Модель

Дональда [6–8] объясняет формирование кристаллических областей путем совместной кристаллизации макромолекул амилозы с боковыми цепями амилопектина. Согласно гипотезе Гидли [7–12] кристаллические ламели образованы упорядоченной фракцией амилопектина, а цепи амилозы, ориентированные поперек направления чередования ламелей, формируют аморфные области. Последние исследования подтверждают гипотезу о том, что связанные цепи амилозы распределены и в аморфных, и в кристаллических ламелях. При этом отдельные цепи амилозы в кристаллической области образуют одномерные структуры – «нити», а в аморфной части имеют неупорядоченную структуру.

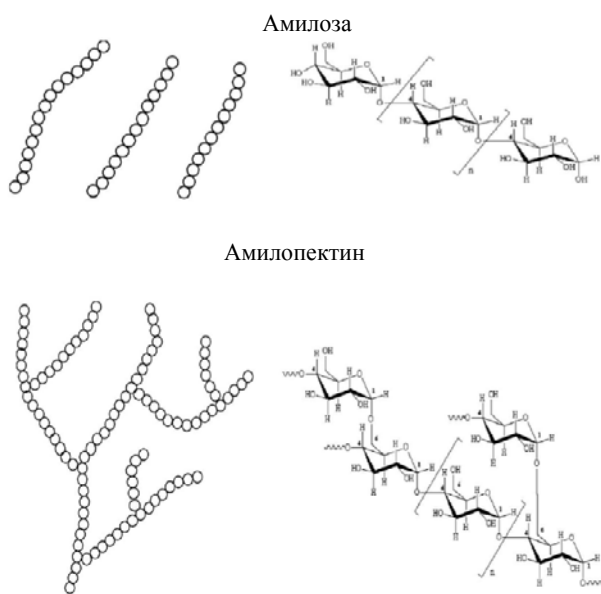


Рис. 2. Полисахариды крахмала

Степень кристалличности природного крахмала зависит от его происхождения и составляет 15–45 %. Молекулярный уровень строения крахмала и морфологические характеристики крахмальных гранул обуславливают такие его свойства, как температура клейстеризации, растворимость, ретроградация, набухаемость крахмальных гранул, а также реологические свойства крахмальных клейстеров. Известно, что у нативного крахмала А-цепи амилопектина образуют двойные спирали, которые упакованы в кристаллические ламели (кластеры), а В-цепи обеспечивают соединение кластеров. Точки разветвления А- и В-цепей находятся в аморфной ламели. Молекулярная архитектура аморф-

ных колец в настоящее время не вполне известна. Предполагают, что молекулы амилозы и амилопектина находятся друг с другом в неупорядоченной конформации. В полукристаллических кольцах разветвленные молекулы амилопектина организуются в кристаллическую структуру второго уровня и аморфную ламель.

Кристаллическая ламель соответствует областям, в которых содержатся упорядоченные двойные спирали амилопектина, тогда как аморфная ламель соответствует точкам разветвления амилопектина. Суммарная толщина кристаллической и аморфной ламелей для всех крахмалов составляет примерно 9–10 нм, а толщина кристаллической ламели для амилопектиновых и нормальных крахмалов – 5–6 нм, тогда как аморфной ламели – 3–4 нм. Считается, что структура кристаллической решетки крахмала зависит от его ботанического происхождения. Так, амилопектиновые крахмалы зерновых культур обладают А-типом кристаллической решетки, в то время как высокоамилозные крахмалы – В-типом, хотя существуют и другие точки зрения.

Таким образом, крахмалы различного ботанического происхождения отличаются строением и формой крахмальных гранул, а также соотношением содержания амилозы и амилопектина. Эти характеристики обуславливают значительные различия их физико-химических свойств, а также различия в технологии выделения крахмала из сырья. Наличие неотделимых примесей белка и жира также влияет на их органолептические и технологические свойства.

Традиционным сырьем для производства крахмала в Республике Беларусь является картофель. Два предприятия производят крахмал из кукурузы. Однако нативные крахмалы не всегда обеспечивают достижение требуемых свойств конечных продуктов, поэтому модифицированные крахмалы находят сегодня все большее применение. Вид сырья, из которого получен модифицированный крахмал, – важный фактор, влияющий на его свойства. Так как крахмалы различного ботанического происхождения отличаются строением, составом и свойствами, они по-разному ведут себя под действием модифицирующих факторов. Модифицированные крахмалы из кукурузы, как пра-

вило, являются экономичным решением. В мире большинство модифицированных крахмалопродуктов, главным образом для технических целей, получают из кукурузного крахмала. Картофельные модифицированные крахмалы превосходят кукурузные, так как образуют более прозрачные и стабильные клейстеры, не имеющие сильного запаха и привкуса. Картофельный крахмал содержит большое количество линейных полимеров амилозы, что придает ему хорошие пленкообразующие свойства.

В качестве основного материала для проведения исследований был выбран полиэтилен высокого давления. Пленка предназначалась для упаковывания различных изделий промышленного назначения, обладала высокой механической прочностью, выпускалась в виде полотна, намотанного на картонную втулку. По внешнему виду – прозрачная, не имеющая трещин, запрессованных складок, разрывов и отверстий. Допускалось наличие геликов в пределах допуска на применяемый полиэтилен. Использовали полиэтилен высокого давления (ПЭВД) промышленного производства, модифицированный крахмал (ГУ-9187-144-00008064–97), глицерин (ГОСТ 6259–75) (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики ПЭВД

Наименование показателя	Значение
Плотность, г/см ³	0,950–0,955
Показатель текучести расплава, г/10 мин	0,40–0,65
Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более	10
Число включений, шт., не более	5
Массовая доля золы, %, не более	0,04
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,09
Прочность при разрыве, МПа, не менее	29,4
Предел текучести при растяжении МПа, не менее	22,6
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	700
Массовая доля гранул размером менее 2 мм и от 5 до 8 мм, %, не более	1

В качестве связующего и пластификатора в композицию крахмала и ПЭВД были введены мочевины и глицерин в следующих пропорциях:

1) ПЭВД – 88 %; крахмал – 5 %; мочевины – 4 %; глицерин – 3 %;

2) ПЭВД – 83 %; крахмал – 10 %; мочевины – 4 %; глицерин – 3 %;

3) ПЭВД – 73 %; крахмал – 20 %; мочевины – 4 %; глицерин – 3 %;

4) ПЭВД – 68 %; крахмал – 25 %; мочевины – 4 %; глицерин – 3 %.

Методы определения физико-механических и прочих характеристик конструкционных и пленочных полимерных материалов разработаны достаточно основательно и подробно изложены в соответствующих государственных стандартах. Получаемые в результате этих испытаний показатели используются для решения конкретных, специальных задач. В настоящее время в странах СНГ и за рубежом созданы и выпускаются специализированные и универсальные микропроцессорные приборы и установки для экспрессных измерений физико-механических показателей полимерных материалов.

В экспериментальных исследованиях авторов был задействован экструдер, в котором использовали метод экструзии пленки с раздувом рукава (рис. 3).



Рис. 3. Экспериментальный экструдер

В процессе экструзии происходило непрерывное превращение термопластичного материала в виде гранул в пленку. Последовательность стадий процесса экструзии выглядела следующим образом:

1) пластикация сырья в виде гранул или порошка;

2) дозирование пластицированного расплава через фильеру, которая придает ему требуемую форму, например рукава;

3) охлаждение и фиксирование требуемой формы;

4) намотка в рулоны.

Стадии 1 и 2 происходили в экструдере, стадии 3 и 4 были вспомогательными. В результате проведенных исследований установлено, что морфологическая структура крахмальных гранул во многом определяет технологические особенности выделения крахмала из сырья, его модификацию, а также последующее использование. Морфологическая структура гранул крахмала главным образом зависит от вида растительного крахмалосодержащего сырья, из которого он был выделен. Большое влияние на форму и размеры гранул оказывает также сортовая принадлежность сырья. Линейные «легкие» цепи амилозы и «тяжелые» разветвленные цепи амилопектина образуют ультраструктуру крахмальных гранул. Рентгенографические исследования подтвердили, что крахмальные гранулы характеризуются наличием чередующихся аморфных и кристаллических областей.

Результаты по определению физико-механических показателей ориентированной и неориентированной пленок, полученных из неупотребленного и использованного сырья, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения физико-механических показателей пленки

Вид пленки	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	Первичная пленка	Вторичная пленка	Первичная пленка	Вторичная пленка
Полиэтиленерефталатная				
Неориентированная	40	24	450	323
Двухосноориентированная	165	112	115	81
Одноосноориентированная	525	394	–	–
Полистирольная				
Неориентированная	27–52	14–35	1,5–4,5	0,8–2,2
Двухосноориентированная	115–128	91–122	71	41
Полипропиленовая				
Неориентированная	48–59	25–37	63–79	45–61
Двухосноориентированная	110–228	82–144	29–55	15–31

Из приведенных в табл. 2 результатов следует, что ориентация полимеров путем вытяжки полученного целевого продукта влияет на его физико-механические показатели, которые возрастают в результате ориентации полимеров. Применительно к упаковке ориентация полимерных пленок может решать такие важнейшие задачи, как значительное повышение эксплуатационных свойств, создание термоусадочных пленочных материалов, улучшение качественных показателей утилизированной пленки.

ВЫВОД

Результаты проведенных исследований полимеров свидетельствуют о том, что для повышения биологической разложимости уже утилизированной упаковки, изготовленной из полимеров, и физико-механических показателей необходимы изменения в технологии. Для этого следует в технологии получения пленок использовать вещества типа крахмала и другие, характеризующиеся большим наличием разветвленных цепей молекул и чередующихся аморфных и кристаллических областей. Это позволит получать прочную и быстро разлагающуюся микроорганизмами уже использованную упаковку.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Клишков, А. С.** Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов: учеб. пособие / А. С. Клишков, П. С. Беляев, М. В. Соколов. – Тамбов: Гос. ун-т, 2005. – 80 с.
2. **Ма, Х.-Ф.** Hydrogen Bond of Thermoplastic Starch and Effects on Its Properties / X.-F. Ma, J.-G. Yu // Acta Chimica Sinica. – 2004. – Vol. 62, № 12. – P. 1180–1184.
3. **Шварц, О.** Переработка пластмасс / О. Шварц, Ф.-В. Эбелинг, Б. Фурт; под общ. ред. А. Д. Панаматченко. – СПб.: Профессия, 2005. – 320 с.
4. **Раувендааль, К.** Экструзия полимеров: пер. с англ. яз. 4-го изд-я / К. Раувендааль. – Санкт-Петербург: Профессия, 2008. – 768 с.
5. **Вторичная переработка пластмасс** / ред. Ла Мантия Франческо, ред. перевода Г. Е. Заиков. – СПб.: Профессия, 2007. – 400 с.
6. **Гуль, В. Е.** Структура и прочность полимеров / В. Е. Гуль. – М.: Химия, 1978. – 328 с.
7. **Малкин, А. Я.** Методы измерения механических свойств полимеров / А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. А. Коврига. – М.: Химия, 1978. – 336 с.
8. **Пластмассы.** Метод определения механических динамических свойств с помощью крутильных колебаний: ГОСТ 20812–83. – Взамен ГОСТ 20812–75; введ. 01.01.84 до 01.01.91. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 6 с.

9. **Пластмассы**, полимеры и синтетические смолы. Химические наименования, термины и определения: ГОСТ 24888–81. – Введ. 01.07.82. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 18 с.
10. **Власов, С. В.** Биоразлагаемые полимерные материалы / С. В. Власов, В. В. Ольхов // Полимерные материалы. – 2006. – № 7. – С. 23–26.
11. **Васнев, В. А.** Биоразлагаемые полимеры / В. А. Васнев // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1997. – Т. 39, № 12. – С. 2073–2086.
12. **Локс, Ф.** Упаковка и экология: учеб. пособие / Ф. Локс; перевод с англ. – М.: МГУП, 1999. – 220 с.

REFERENCES

1. **Klinkov, A. S., Belyaev, P. S., & Sokolov, M. V.** (2005) *Recovery and Recycling of Polymer Materials*. Tambov: State University. 80 p. (in Russian).
2. **Ma, X.-F., & Yu, J.-G.** (2004) Hydrogen Bond of Thermoplastic Starch and Effects on Its Properties. *Acta Chimica Sinica*, 62 (12), 1180–1184.
3. **Shvarts, O., Jebeling, F.-V., & Furt, B.** (2005) *Plastics Processing*. Saint-Petersburg, Professia. 320 p. (in Russian).
4. **Rauwendaal, Ch.** (2014) *Polymer Extrusion*. 5th Edition. Munich, Hanser Publishers. 934 p. (Russ. ed.: Rauwendaal, K. (2008). *Ekstruziia polimerov*. 4th ed. Saint-Petersburg, Professia. 768 p.).
5. **La Mantia, F.** (1993) *Plastics Recycling*. Toronto, ChemTec Publishing. 194 p. (Russ. ed.: La Mantia, F. (2007). *Vtorichnaia Pererabotka Plastmass*. Saint-Petersburg, Professia. 400 p.)
6. **Gul, V. E.** (1978) *Structure and Strength of Polymers*. Moscow, Khimia. 328 p. (in Russian).
7. **Malkin, A. Ya., Askadsky, A. A., & Kovriga, V. A.** (1978) *Methods for Measuring Mechanical Properties of Polymers*. Moscow, Khimia. 336 p. (in Russian).
8. **State Standard 20812–83.** Plastics. Method for Determination of Mechanical Dynamic Properties with the Help of Torsional Oscillations. Moscow, Publishing House of Standards, 1983. 6 p. (in Russian).
9. **State Standard 24888–81.** Plastics, Polymers and Synthetic Resins. Chemical Names, Terms and Definitions. Moscow, Publishing House of Standards, 1981. 18 p. (in Russian).
10. **Vlasov, S. V., & Olkhov, V. V.** (2006) Biodegradable Polymer Materials. *Polimernye Materialy* [Polymer Materials], 7, 23–26 (in Russian).
11. **Vasnev, V. A.** (1997) Biodegradable Polymers. *Vysokomolekuliarnye Soedineniia. Ser. B.* [High-Molecular Compounds. Series. B.], 39 (12), 2073–2086 (in Russian).
12. **Lox, F.** (1999) *Packing and Ecology*. Moscow: Moglev State University of Food Technologies. 220 p. (in Russian).

Поступила 09.09.2014

УДК 656.13

ВОПРОСЫ ОПТИМИЗАЦИИ ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ ПРИГОРОДНОГО СООБЩЕНИЯ

Канд. техн. наук ГРИГОРОВА Т. М.

Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А. Н. Бекетова

E-mail: tagrigorova@yandex.ua

Рассмотрены вопросы, позволяющие решать задачу организации транспортного обслуживания жителей пригорода с учетом транспортной утомляемости пассажиров как одного из неосознанных критериев выбора способа передвижения. При улучшении процесса перевозки спрос на услугу возрастет. Спрос предопределяет предложение, а от соотношения спроса и предложения зависит ситуация на рынке. Проведен анализ подходов к оценке параметров транспортной системы перевозки пассажиров в пригородном сообщении с учетом влияния параметров транспортного процесса на уровень транспортной утомляемости пассажиров. Этот уровень оценивается через значение показателя активности регуляторных систем пассажира при выполнении каждого элемента процесса перемещения. Изменение показателя активности регуляторных систем пассажира при проезде стоя в салоне транспортного средства пригородного сообщения описано нелинейным регрессионным уравнением, в котором в качестве переменных выступают значение показателя активности регуляторных систем до начала проезда, возраст пассажира, время проезда, коэффициент использования вместимости транспортного средства и отношение стоимости нового автобуса к номинальной вместимости.

Предложена модель изменения показателя оценки транспортной утомляемости пассажиров при проезде стоя в транспортном средстве, которая показала, что влияние показателя активности регуляторных систем пассажира до начала выполнения элемента движения является существенным, так как он описывает исходное состояние человека перед выполнением следующего элемента. Воздействие показателя активности регуляторных систем пассажира до начала выполнения элемента движения также существенно, поскольку влияет на состояние пассажира после выполнения предыдущих элементов движения. Влияние возраста на адаптивные свойства организма отрицательно. Время движения также оказывает негативное воздействие на показатель активности регуляторных систем. Определено, что больший уровень эргономичности транспортного средства способствует уменьшению усталости во время проезда.

Ключевые слова: пассажирские перевозки, транспортная утомляемость, модель, статистическая значимость.

Библиогр.: 10 назв.