

*Издание выпускается под эгидой Российской инженерной академии при личном участии президента, члена корреспондента российской академии наук РАН и осуществлено ООО «Прогресс» (руководитель, вице президент Российской инженерной академии Тянь Валерий Анатольевич). Книга приурочена 75 летию установления дипломатических отношений между Китайской Народной Республикой и Россией*

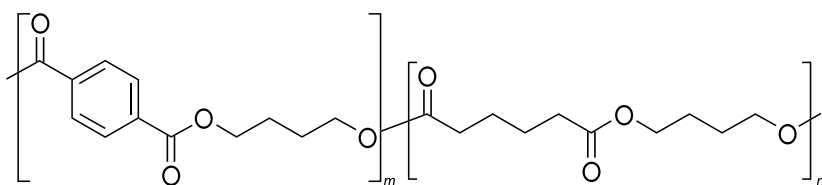
© 2024 by Science Press. Все права защищены.

Опубликовано ООО «Прогресс» по исключительной лицензии, предоставленной Science Press для русского языка по всему миру, и с неисключительной лицензией для электронных версий за пределами материкового Китая.

© 2024 by Science Press. All rights reserved.

Published by Progress LLC under an exclusive license granted by Science Press for Russian language worldwide, and with a non-exclusive license for electronic versions outside mainland China.





Полибутиленадипат-сотерефталат

Биоразлагаемые

пластмассы:

**ПБАТ**

Под редакцией Цзяньцзюнь Ли

# Предисловие к изданию на русском языке

Поскольку глобальные экологические проблемы становятся все более крупными, особенно серьезную угрозу представляет пластиковое загрязнение для окружающей среды и здоровья человека, а биоразлагаемые пластики привлекают большое внимание как устойчивая альтернатива. Среди различных биоразлагаемых пластиков полибутиленадипаттерефталат (PBAT) широко используется в одноразовой упаковке, например пакеты для покупок, мешки для мусора, пленки для мульчирования, одноразовые столовые приборы благодаря своей хорошей биоразлагаемости и отличным механическим свойствам, что привлекает большое внимание и становится центром исследований и разработок в всем мире.

Данная книга разделена на несколько глав, посвященных мономерам, смолам, пластикам, интеллектуальному производству и применению PBAT, в ней также проводится дискуссия по темам тестирования биоразлагаемости и оценки жизненного цикла пластика. В главе 1 представлены основные концепции, историческое развитие и основные характеристики PBAT, что дает читателям полное представление о нем. В главах со 2 по 7 подробно рассказывается о мономерном сырье PBAT, синтезе смол, тестировании физических свойств и оценке производительности, методах изготовления пластиков, интеллектуальном производстве и применении данного материала в различных областях, предоставляя читателям теоретические знания и практические навыки. В главах 8 и 9 подробно обсуждаются тестирование биоразлагаемости и жизненный цикл PBAT, раскрывается его важность в решении проблемы пластикового загрязнения и содействию устойчивому развитию. Благодаря систематическому объяснению теорий и анализу практических примеров читатели смогут полностью понять характеристики, методы получения, области применения PBAT, а также его потенциал и перспективы в решении проблемы пластикового загрязнения. Целью данной книги являются глубокое изучение всех аспектов PBAT, предоставление читателям комплексных и систематических знаний и практических рекомендаций, а также содействие разработке и применению биоразлагаемых пластиков. Кроме того, данная книга объединяет результаты последних исследований и тенденции рынка, позволяющие изучить будущие тенденции развития PBAT, предоставляя читателям новейшую информацию.

В России выпуск пластмасс общего назначения (полиэтилен/PE, полипропилен/PP, поливинилхлорид/PVC, полиэтилентерефталат/PET) составляет около 85-90% термопластов. Среди них наиболее широко применяется в упаковочной сфере полиэтилен (PE), на долю которого приходится 42% всех пластмасс в России. Ситуация на рынке биоразлагаемых упаковочных материалов относительно тяжелая. В Минприроды России сообщили, что ведомство разрабатывает законопроект, который позволит производителям пластиковых изделий платить за утилизацию продукции с учетом воздействия на экологическую среду, а также предоставит налоговые льготы производителям, которые смогут перерабатывать и повторно использовать пластиковые изделия. Текущий рынок уделяет больше внимания разработке многоразовых и мягких биоразлагаемых упаковок. С увеличением их количества и для продвижением биоразлагаемых материалов производство будет иметь более широкий их выбор.

Данная книга была написана в соавторстве с группой экспертов и ученых, работающих в различных профессиональных областях. Они накопили богатый теоретический и практический опыт, что обеспечивает авторитетность и достоверность содержания книги. Для исследователей эта книга будет важным справочником для углубленных обсуждений и исследований в области биоразлагаемых пластиков и предоставляет теоретическое руководство и практическую поддержку. Кроме того, она поможет техническим персоналам лучше понять характеристики и применение PBAT, а также даст советы по принятию решений на производстве и практике. Данная книга, в которой всесторонне и систематически представлены пластики PBAT, не только имеет важную научную ценность, а также практическое значение по развитию и применению биоразлагаемых материалов. Я искренне надеюсь, что книга получит признание читателей и внесет вклад в наши совместные усилия по решению проблемы снижения загрязнения среды.

Президент Российской инженерной академии,  
докт. техн. наук, профессор,  
член-корреспондент Российской академии наук,  
лауреат 7-ми Государственных премий и премий  
Правительства Российской Федерации

Борис Владимирович Гусев

Важным фактором успешного выполнения экономических, социальных и экологических целей устойчивого развития человечества, провозглашенных в 2022 году Генеральной Ассамблеей Организации Объединенных Наций, являются научно–обоснованный инжиниринг, промышленная реализация и цифровизированное управление эксплуатацией энергоресурсо-эффективных экологически безопасных производств и предприятий химического комплекса.

Экологически безопасные химико–технологические производства, обеспечивают в соответствии с целями устойчивого развития рациональное использование природных ресурсов, охрану окружающей среды от загрязнений, сохранение биологического разнообразия природных систем, социально–культурную гармонизацию общества, повышение экономической эффективности промышленных предприятий и цепей поставок, улучшение качества и увеличение продолжительности жизни людей.

Биоразлагаемые пластики являются трендом последнего времени. Мировое производство все чаще предлагает изделия из материалов, способных без следа разлагаться в окружающей среде, изменяя ракурс общественного сознания в сторону использования биоразлагаемых материалов как одного из решений проблемы отходов.

На волне борьбы с отходами и парниковыми газами общество получает огромное количество информации, зачастую не имея возможности отделить истинные факты, объективные плюсы и минусы биоразлагаемых пластиков от маркетинговых преувеличений (как в положительную, так и в отрицательную стороны). Этот информационный поток рождает огромное количество ошибочных суждений.

Тема данной книги является не только актуальной, но она касается всех нас, а также наших детей и внуков. Устойчивое развитие любого общества немислимо без охраны окружающей среды и вовлечения в хозяйственный оборот биопластиков. Публикация этой книги будет активно содействовать развитию и внедрению биоразлагаемых пластиков, а также их промышленной реализации.

Проректор РХТУ им. Д.И. Менделеева  
по молодежной политике, воспитательной и социальной работе,  
д.х.н., профессор по специальности высокомолекулярные соединения

Сергей Николаевич Филатов

## Аннотация

Алифатически-ароматический сложный сополиэфир ПБАТ, состоящий из сегментов полибутиленадипата (ПБА) и полибутилентерефталата (ПБТ), демонстрирует отличную биоразлагаемость, термостабильность и исключительные механические свойства, что делает его важнейшим материалом из поставляемых на рынок биоразлагаемых пластмасс.

В этой книге подробно представлен весь жизненный цикл пластмасс на основе ПБАТ с самого начала. Книга состоит из девяти глав, каждая из которых посвящена соответственно определению и классификации биоразлагаемых пластмасс, материалам для синтеза смол ПБАТ, механизмам синтеза, технологическим маршрутам и контролю смол ПБАТ, структуре и свойствам смол ПБАТ, основным материалам на основе ПБАТ, таким как пластмассы на основе ПБАТ / биомассы, пластмассы на основе ПБАТ / неорганических порошков и пластмассы на основе смесей ПБАТ с полимерами, экологически чистому производству пластмасс на основе ПБАТ, изготовлению изделий из ПБАТ и областям их применения, оценке биоразлагаемости и сертификации ПБАТ, а также оценке жизненного цикла ПБАТ.

Эта книга может быть использована в качестве пособия для специалистов в области биоразлагаемых пластмасс, а также стать ценным справочником для практиков, работающих в промышленности по производству биоразлагаемых пластмасс.

# Первое предисловие

Полимерные материалы, в том числе органические полимеры с высокой молекулярной массой, нашли широкое применение в различных отраслях экономики, что делает их незаменимой и важной категорией материалов. Широкое распространение одноразовых пластмассовых изделий и их неправильная утилизация привели к увеличению поступления выброшенных пластмасс в окружающую среду. Традиционные пластмассы известны своей плохой биоразлагаемостью в природной среде, что приводит к накоплению твердых отходов пластмасс и загрязнению окружающей среды. В настоящее время борьба с пластиковым загрязнением стала глобальной проблемой общества. Серьезность проблемы подчеркивает, в частности, «Проект резолюции против пластикового загрязнения», принятый Ассамблеей ООН по окружающей среде в марте 2022 г. Программа ООН по окружающей среде ставит своей целью сократить глобальное загрязнение пластиком на 80 % к 2040 г. Разные страны выступают за различные подходы к борьбе с загрязнением окружающей среды пластиком, включая сокращение отходов, переработку, а также альтернативные варианты, такие как использование бумаги, бамбука, изделий из дерева и биоразлагаемых пластмасс.

Принятый в Китае в рамках 14-й пятилетки план по борьбе с загрязнением окружающей среды пластмассами предлагает комплексный подход, в котором особое внимание уделяется сокращению отходов у источника их образования, переработке и разумному продвижению продукции, заменяющей пластмассы. Хотя сокращение или ограничение использования одноразовых пластмассовых изделий является разумным с точки зрения сохранения ресурсов и развития низкоуглеродной экономики, необходимо признать, что одноразовые пластмассовые изделия играют важную роль в некоторых областях, и этот факт может перевешивать преимущества сохранения ресурсов и сокращения выбросов углерода. Поиск решений для утилизации одноразовых пластмассовых изделий, правильной с точки зрения экологии, важнее, чем прямые запреты и ограничения использования пластика. Этот подход направлен на минимизацию потерь ресурсов и углеродных выбросов, а также на уменьшение загрязнения окружающей среды. Например, жизнеспособной стратегией может быть замена традиционных полимеров материалами с высокой молекулярной массой, которые сочетают в себе возможность переработки, ее простоту и биоразлагаемость после утилизации. После использования эти материалы могут в широких масштабах перерабатываться с помощью физических и химических методов или даже сжигания для восстановления энергии. В тех случаях, когда переработка не представляется возможной или эффективной, эти полимеры можно подвергать биоразложению на безвредные соединения, такие как диоксид углерода и вода, тем самым уменьшая накопление отходов пластмасс в окружающей среде. Таким образом, биоразлагаемость этих полимеров в сочетании с эффективными способами переработки и регенерации предлагает комплексное и эффективное решение для утилизации отходов пластмасс.

Однако в настоящее время существует лишь несколько разновидностей биоразлагаемых пластмасс, доступных для производства и поставок на рынок в крупном масштабе. Алифатически-ароматический сложный сополиэфир ПБАТ является одним из таких примеров. Несмотря на то, что ПБАТ уже много лет используется в промышленных масштабах, литературы, которая давала бы исчерпывающие сведения о ПБАТ, не хватает. Kingfa — одна из первых компаний в Китае, развернувшая крупномасштабное производство ПБАТ и освоившая основные технологии синтеза сложных сополиэфиров, реактивной экструзии, модификации смесей полимеров, а также конечного применения. Д-р Цзяньцзюнь Ли, главный научный сотрудник компании Kingfa, возглавлял техническую группу по работе с ПБАТ в ходе продолжительных исследований и разработок биоразлагаемых пластмасс.

Составленная этой группой книга «Биоразлагаемые пластмассы: ПБАТ» содержит систематическое описание цепочки производства ПБАТ, начиная с исходного сырья, и рассматривает синтез смолы, модификацию, переработку, производство продукции, проектирование механического оборудования, сертификацию и оценку. В настоящее время это наиболее полная монография, рассматривающая ПБАТ, которая представляет собой значительную ценность для специалистов в области технологии производства пластмасс и биоразлагаемых пластмасс и служит ценным справочным материалом для систематического изучения ПБАТ. Публикация этой книги восполнит пробел в литературе по биоразлагаемым пластмассам на основе ПБАТ.

Биоразлагаемые пластмассы представляют собой отдельную категорию в широком спектре пластмасс. По своим свойствам они похожи на традиционные пластмассы, но при этом обладают способностью к биоразложению, что делает их особенно подходящими для изготовления одноразовых пластмассовых изделий с коротким циклом использования. В будущем одноразовые пластмассовые изделия должны разрабатываться, производиться и использоваться экономически эффективно, с использованием полностью биоразлагаемых материалов с высокой молекулярной массой. Эти материалы должны иметь стоимость и комплексные характеристики, такие как технологичность при формовании и механические свойства, аналогичные традиционным материалам с высокой молекулярной массой, используемым в той же области применения. Они должны быть способны достигать высокой степени переработки в мягких условиях (например, почти полной химической переработки с получением неочищенных мономеров полимеризации при переработке с организацией химических циклов). Эти материалы в естественной окружающей среде (например, в почве, пресной и морской воде) также должны биологически разлагаться на экологически безопасные вещества, такие как диоксид углерода и вода. Такие одноразовые пластмассовые изделия после использования могут утилизироваться различными способами, что позволяет им выполнять свои функции, не оказывая негативного воздействия на окружающую среду в связи с их неперерабатываемостью или неспособностью к биологическому разложению.

Китай стал крупнейшим в мире производителем и потребителем пластмасс, внося значительный вклад в мировое промышленное производство. Для достижения качественного и устойчивого развития промышленности по производству пластмасс, а также для эффективного решения проблемы загрязнения окружающей среды пластмассами очень важно рассматривать этот вопрос с комплексной точки зрения, в зависимости от экономической ситуации в стране.



Юйчжун  
Ван

Академик Китайской инженерной академии  
Сентябрь 2023 г., Сычуаньский университет



## Второе предисловие

Пластмассы, волокна и каучуки — это три основных вида синтетических полимерных материалов, которые удовлетворяют потребности человека в различных областях. Пластмассы занимают лидирующие позиции среди этих материалов, в первую очередь благодаря таким их преимуществам, как легкость, простота обработки, экономичность, отличные комплексные свойства, а также вклад в энергоэффективность и сокращение выбросов углерода. Они находят широкое применение в таких современных областях, как автомобилестроение, медицина, электроника, аэрокосмическая промышленность, сельское хозяйство, строительство и товары повседневного спроса.

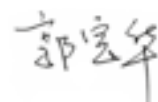
Однако широкое использование пластмасс и неправильная утилизация отходов пластмасс привели к многочисленным проблемам, особенно к проблеме «белого загрязнения». В качестве одного из основных решений проблемы «белого загрязнения» все большее внимание уделяется разработке и применению биоразлагаемых пластмасс. На сегодняшний день разработаны и применяются различные биоразлагаемые пластмассы, а загрязнение «мембранным пластиком» является наиболее значимой формой «белого загрязнения». Среди этих биоразлагаемых пластмасс широкое внимание привлекли пленки ПБАТ (полибутиленадипат-сотерефталата), которые по своим эксплуатационным характеристикам очень похожи на традиционные полиэтиленовые пленки.

В настоящее время сырье для ПБАТ главным образом получают из ископаемых источников. ПБАТ — случайный сополимер бутиленадипата и терефталата, сочетающий в себе свойства ПБА и ПБТ. Он демонстрирует хорошие показатели эластичности и относительного удлинения при разрыве, а также отличную термостойкость и ударопрочность. Кроме того, в определенном диапазоне содержания сегментов цепи бутилентерефталата ПБАТ демонстрирует исключительную способность к биоразложению, что делает его одним из самых популярных и широко используемых биоразлагаемых материалов. Благодаря уникальной структуре цепи и отличным комплексным свойствам ПБАТ находит широкое применение в одноразовых потребительских изделиях из пластмасс, включая пакеты для покупок, мешки для мусора, посуду, сельскохозяйственные пленки и упаковочные материалы.

Д-р Цзяньцзюнь Ли, являясь сотрудником компании Kingfa и опираясь на двадцатилетний опыт этой компании в области исследований и разработки ПБАТ, стал инициатором написания первой книги с комплексным описанием ПБАТ. В этой книге представлен подробный обзор всей отраслевой цепочки производства ПБАТ, охватывающий сырье ПБАТ, процессы производства и полимеризации, структуру и свойства продукции, пластмассы на основе ПБАТ, интеллектуальное производство, разработку вариантов применения, а также подробное описание характеристик биоразложения ПБАТ. В книге также предлагаются предварительные расчеты углеродного следа для изделий из ПБАТ.

Публикация этой книги восполнит существующий пробел в литературе по биоразлагаемым материалам типа ПБАТ и обеспечит быстрое понимание процессов производства и характеристик изделий из ПБАТ для широкой читательской аудитории. Это коллективный труд технических специалистов компании Zhuhai Kingfa, и после систематического редактирования, тщательных обсуждений, детального пересмотра и рецензирования содержимое книги является надежным, современным и практически полезным.

Мы уверены, что публикация этой книги будет положительно воспринята профессионалами, работающими в отрасли, а также связанными с ней лицами и будет активно содействовать развитию планирования промышленности, модернизации и постоянным технологическим инновациям в отрасли.



Баохуа Го  
Август 2023 г., Университет Цинхуа

# Введение

Пластмассы считаются одним из величайших изобретений прошлого века благодаря своей легкости, отличным эксплуатационным характеристикам, доступности, универсальности и наличию различных технологий формовки. Они быстро и широко заменили традиционные неорганические и органические материалы, такие как сталь, металлы, дерево, цемент, стекло, хлопковые и льняные волокна, значительно обогатив производство и повседневную жизнь человека.

Однако, хотя люди ценят удобства, которые дает пластмасса, они также страдают от негативного воздействия пластикового загрязнения на окружающую среду и здоровье. Загрязнение окружающей среды отходами пластмасс уже вызвало широкую обеспокоенность общества. В качестве одного из основных решений по борьбе с «белым загрязнением», полностью биоразлагаемые пластмассы представляют собой важнейшее направление разработки полимерных материалов.

Биоразлагаемые пластмассы решают проблему загрязнения окружающей среды отходами пластмасс и находят широкое применение в таких областях, как одноразовая упаковка (пакеты для покупок, мешки для мусора), сельскохозяйственные пленки и одноразовая столовая посуда. Эти пластмассы привлекли к себе большое внимание, став одним из основных направлений разработки во всем мире. С момента их появления миссией биоразлагаемых пластмасс является замена традиционных пластиков и решение связанных с ними проблем. Эти пластмассы призваны продемонстрировать чудо создания новой жизни с помощью инновационных материалов.

В настоящее время в мире разработано множество полностью биоразлагаемых пластмасс на основе различных видов сырья. К основным видам таких пластмасс относятся биоразлагаемые пластмассы, основой которых служат крахмал, полимолочная кислота (ПМК), алифатически-ароматический сложный сополиэфир ПБАТ, полибутиленсукцинат (ПБС), полигидроксиалканоаты (ПГА), поликапролактон (ПКЛ) и сополимер диоксида углерода алифатический поликарбонат (АПК). Среди них биоразлагаемые пластмассы на основе крахмала, ПМК и ПБАТ являются наиболее изученными и разработанными как на уровне отдельных государств, так и на международном уровнях. Эти пластмассы достигли уровня относительно развитой технологии и могут похвастаться самым крупным масштабом промышленного производства. Поэтому они считаются лидирующими в разработке биоразлагаемых пластмасс. ПБАТ, обладающий характерной бинарной структурой и исключительными комплексными характеристиками, находит широкое применение в одноразовых потребительских изделиях из пластмасс, включая пакеты для покупок, мешки для мусора, посуду, сельскохозяйственные пленки и упаковочные материалы.

Эта книга представляет собой всеобъемлющее и систематическое введение в пластмассы на основе ПБАТ, охватывающее мономеры ПБАТ, смолы, пластики, интеллектуальное производство, применение изделий, оценку биоразложения и предварительные данные по оценке жизненного цикла. В ней подробно рассматриваются фундаментальные теории и практические аспекты материалов, связанных с ПБАТ, и приводятся многочисленные примеры. Мы надеемся, что эта книга будет полезна читателям, занимающимся полимерными материалами, в особенности биоразлагаемыми полимерными материалами. Кроме того, мы стремимся к тому, чтобы эта книга могла служить профессиональным руководством для тех, кто работает в промышленности по производству биоразлагаемых пластмасс, и давать четкое представление о биоразлагаемых пластмассах на основе ПБАТ для непрофессионалов.

Мы признательны за вклад в создание этой книги, который сделали д-р Цзянь Цзяо, д-р Чуньпин Оуян, д-р Ечжун Чэнь, д-р Кайцзинь Май, д-р Бо У, д-р Цинь Лю, Чанли Лу, Цзидэ Ли, Хуэй Ян, Янь Ли, Чжилун Го, Сюэтэн Дун, Голинь Ван, Эрце Чжан, Чэн Ван, Лиюань Е, Кай Сюн, Чаоцзюнь Ван и Шисун Линь. Выражаем особую благодарность д-ру Юйчжун Вану из Китайской инженерной академии и проф. Баохуа Го из Университета Цинхуа за предисловия к этой книге.

Благодаря быстрому развитию биоразлагаемых пластмасс на основе ПБАТ, продолжают расширяться новые области применения и отрасли промышленности. Написание этой книги было сопряжено со значительными трудностями, в особенности из-за нехватки времени, поэтому возможны некоторые ограничения. Мы искренне приветствуем отзывы и предложения от всех пользователей и частных лиц, которые помогут внести дополнительные исправления в книгу при ее дальнейшем обновлении.



Цзяньцзюнь Ли  
Август 2023 г., Гуанчжоу

# Биоразлагаемые пластмассы: ПБАТ

## Содержание

Аннотация  
Первое предисловие  
Второе предисловие  
Введение

### Глава 1 Введение 14

1.1 Общая информация о биоразлагаемых пластмассах .....	17
1.1.1 Биоразлагаемые пластмассы на основе нефтепродуктов.....	18
1.1.2 Биоразлагаемые пластмассы на биологической основе.....	20
1.2 Биоразлагаемые пластмассы на основе ПБАТ .....	24
1.2.1 Смолы ПБАТ.....	24
1.2.2 Пластмассы на основе ПБАТ .....	28
1.2.3 Продукция из материалов на основе ПБАТ.....	31

### Глава 2 Синтетическое сырье для производства смол ПБАТ ..... 41

2.1 1,4-Бутандиол (БДО).....	41
2.1.1 Физические и химические свойства БДО.....	41
2.1.2 Процесс синтеза БДО .....	43
2.1.3 Конечное применение БДО .....	51
2.1.4 Состояние развития производства БДО.....	53
2.2 Терфталевая кислота (ТФК).....	54
2.2.1 Физические и химические свойства ТФК .....	55
2.2.2 Процесс синтеза ТФК.....	56
2.2.3 Конечное применение ТФК .....	61
2.2.4 Развитие производства ТФК .....	63
2.3 Адипиновая кислота (АК).....	64
2.3.1 Физические и химические свойства АК.....	65
2.3.2 Процесс синтеза АК .....	66
2.3.3 Конечное применение АК .....	70
2.3.4 Состояние развития производства АК.....	72
2.4 Мономеры на биологической основе .....	74
2.4.1 Молочная кислота (МК) .....	74
2.4.2 Янтарная кислота (ЯК) .....	76
2.4.3 Фуран-2,5-дикарбоновая кислота (ФДКК) .....	77
2.4.4 1,3-пропандиол (ПДО).....	78

2.5 Добавки .....	79
2.5.1 Катализатор.....	79
2.5.2 Термостабилизатор .....	80
2.5.3 Разветвляющий агент .....	82
2.5.4 Удлинитель цепи .....	83
<b>Глава 3 Синтез смол ПБАТ.....</b>	<b>87</b>
3.1 Реакция синтеза ПБАТ.....	87
3.1.1 Реакция этерификации .....	88
3.1.2 Реакция конденсации.....	88
3.1.3 Побочные реакции .....	90
3.2 Технологический маршрут синтеза ПБАТ.....	92
3.2.1 Технологический маршрут процесса этерификации.....	92
3.2.2 Технологический маршрут процесса поликонденсации .....	95
3.3 Управление процессом синтеза ПБАТ .....	97
3.3.1 Управление технологическим процессом в системе суспензии.....	97
3.3.2 Управление технологическим процессом в системе этерификации .....	98
3.3.3 Управление технологическим процессом в системе поликонденсации .....	100
3.3.4 Управление технологическим процессом в других системах.....	104
3.3.5 Выводы.....	105
3.4 Состояние развития национальных и зарубежных технологий производства.....	105
<b>Глава 4 Структура и свойства смол ПБАТ.....</b>	<b>109</b>
4.1 Структура смол ПБАТ .....	109
4.1.1 Химическая структура смол ПБАТ .....	109
4.1.2 Кристаллическая структура смолы ПБАТ .....	111
4.2 Общие требования к смолам ПБАТ и методы их испытания .....	118
4.2.1 Показатель текучести расплава по массе.....	119
4.2.2 Содержание карбоксилов .....	121
4.2.3 Температура плавления .....	123
4.2.4 Значение цвета.....	124
4.2.5 Механические свойства.....	126
4.3 Метод контроля качества смолы ПБАТ.....	130
4.3.1 Метод контроля показателя текучести расплава по массе.....	130
4.3.2 Метод контроля содержания концевых карбоксильных групп.....	131
4.3.3 Метод контроля температуры плавления .....	132
4.3.4 Метод контроля значения цвета.....	133
4.3.5 Метод контроля характеристик разложения.....	135

<b>Глава 5 Пластмассы на основе ПБАТ .....</b>	<b>138</b>
5.1 Смешивание пластмасс на основе ПБАТ с биомассой .....	138
5.1.1 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и крахмала .....	139
5.1.2 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и целлюлозы .....	145
5.1.3 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и лигнина .....	150
5.1.4 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и хитозана .....	156
5.1.5 Смешивание пластмасс на основе ПБАТ с другими материалами на основе биомассы .....	159
5.2 Смешивание пластмасс на основе ПБАТ с неорганическими порошками .....	162
5.2.1 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и карбоната кальция .....	162
5.2.2 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и талька .....	167
5.2.3 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и монтмориллонита .....	171
5.2.4 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и гидротальцита .....	176
5.2.5 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и наноуглеродов .....	179
5.3 Смеси полимеров с ПБАТ .....	182
5.3.1 Смеси ПБАТ/ПМК .....	183
5.3.2 Смеси ПБАТ/ПБС .....	190
5.3.3 Смеси ПБАТ/ПГА .....	195
5.3.4 Смеси ПБАТ/ПКЛ .....	199
5.3.5 Смеси ПБАТ/ПГК .....	201
5.3.6 Смеси ПБАТ/ППК .....	203
5.3.7 Другие смеси полимеров с ПБАТ .....	205
<b>Глава 6 Экологическое производство пластмасс на основе ПБАТ .....</b>	<b>223</b>
6.1 Экструдер .....	224
6.1.1 Классификация двухшнековых экструдеров .....	225
6.1.2 Конструкция двухшнекового экструдера .....	229
6.1.3 Параметры двухшнекового экструдера .....	236
6.2 Проектирование комбинации шнеков экструдера .....	241
6.2.1 Цилиндры шнеков и резьбовые элементы .....	241
6.2.2 Принципы работы экструдера .....	250
6.2.3 Конструкция комбинации шнеков .....	257
6.3 Проектирование производства .....	261
6.3.1 Принципы проектирования технологического процесса .....	261
6.3.2 Проектирование линии по производству пластмасс на основе ПБАТ .....	264
6.4 Цифровизованное предприятие по производству смесей пластмасс .....	274
6.4.1 Текущее состояние производства смесей пластмасс .....	274
6.4.2 Направление развития отрасли по производству пластмасс .....	274

6.4.3 Передовые цифровые технологии смешивания пластмасс.....	276
6.4.4 Интеллектуальные технологии производства пластмасс на основе ПБАТ .....	279
<b>Глава 7 Продукция из материалов на основе ПБАТ .....</b>	<b>286</b>
7.1 Процесс формования ПБАТ .....	286
7.1.1 Выдувное формование пленки .....	287
7.1.2 Формование литьем .....	298
7.1.3 Экструзионное формование .....	302
7.1.4 Литье под давлением .....	307
7.1.5 Формование композитов.....	315
7.2 Применение ПБАТ .....	319
7.2.1 Применение мембранных пакетов .....	319
7.2.2 Применение для литья под давлением.....	344
7.2.3 Применение экструзии .....	352
7.2.4 Другие варианты применения.....	360
<b>Глава 8 Оценка и сертификация биоразлагаемости ПБАТ .....</b>	<b>370</b>
8.1 Биоразлагаемость ПБАТ.....	371
8.1.1 Биоразлагаемость смол ПБАТ .....	371
8.1.2 Биоразлагаемость пластмасс на основе ПБАТ.....	373
8.2 Оценка способности к биоразложению .....	376
8.2.1 Испытания в компосте.....	376
8.2.2 Испытания в анаэробных условиях.....	377
8.2.3 Испытания в почве.....	377
8.2.4 Испытания в воде.....	378
8.3 Сертификация на биоразлагаемость .....	378
8.3.1 Основные типы сертификации .....	379
8.3.2 Общие органы по сертификации .....	379
8.3.3 Базовый процесс сертификации .....	384
<b>Глава 9 Оценка жизненного цикла ПБАТ .....</b>	<b>388</b>
9.1 История развития исследований жизненного цикла .....	388
9.2 Методы и стандарты исследований жизненного цикла .....	389
9.3 Базы данных и программное обеспечение для исследований жизненного цикла.....	391
9.3.1 Определение объема исследования и источников данных.....	394
9.3.2 Анализ жизненного цикла для промышленного производства ПБАТ .....	398

<b>Приложение 1 Распространенные сокращения и коды биоразлагаемых пластмасс ..</b>	<b>401</b>
<b>Приложение 2 Общие стандарты для биоразлагаемых пластмасс .....</b>	<b>402</b>
1 Стандарты на продукцию .....	402
2 Стандарты на методы .....	404
<b>Приложение 3 Компетентные организации по испытаниям биоразлагаемых пластмасс .....</b>	<b>408</b>
<b>Приложение IV Компании, выпускающие биоразлагаемые пластмассы, и соответствующие серии продуктов .....</b>	<b>409</b>
1 Компании международного масштаба, выпускающие смолы ПБАТ .....	409
2 Компании, выпускающие продукцию на основе модифицированного ПБАТ .....	411
<b>Приложение V Жизненный цикл пластмасс .....</b>	<b>413</b>
<b>Приложение VI Жизненный цикл биоразлагаемых пластмасс .....</b>	<b>413</b>
<b>Приложение VII Схема семейства биоразлагаемых пластмасс .....</b>	<b>414</b>
<b>Приложение VIII Схема семейства биоразлагаемых пластмасс «ПБ» .....</b>	<b>415</b>



# Глава 1

## Введение

Материалы являются одним из трех основных столпов цивилизации человеческого общества. В зависимости от используемых основных материалов развитие человеческого общества можно разделить на различные эпохи, такие как каменный век, бронзовый век, железный век и век синтетических материалов. В начале XX века был освоен промышленный выпуск первого синтетического полимерного материала — фенолформальдегидной смолы. К середине XX века полимерные материалы начали стремительно развиваться и проникать в различные аспекты производства и жизни человека, становясь незаменимыми основополагающими материалами. Это ознаменовало для человеческого общества начало эпохи полимерных материалов.

К полимерным материалам в первую очередь относятся синтетические волокна, каучуки и пластмассы, отвечающие самым разным требованиям в различных областях и критериям эффективности. Среди них пластмассы занимают первое место как основной синтетический полимерный материал. Преимущества пластмасс, включая легкость, простоту обработки и отличные комплексные свойства, привели к широкому использованию этих материалов в таких отраслях, как автомобилестроение, современная медицина, электроника, аэрокосмическая промышленность, современное сельское хозяйство, строительная техника и товары повседневного спроса.

Промышленность по производству пластмасс является важным компонентом национальной экономики Китая. Однако в связи с массовым производством и повсеместным использованием пластмасс объем выбрасываемых пластмасс значительно вырос. Согласно статистике, с 1950 г. по 2015 г. человечество произвело в общей сложности 8,3 млрд тонн пластмассовых изделий, из которых 4,9 млрд тонн превратились в отходы (рис. 1-1). Большинство пластмасс имеют стабильную химическую структуру, являются долговечными и не разлагаются в естественных условиях. Это способствует возникновению таких проблем, как свалки мусора, деградация почв, эрозия ландшафтов, загрязнение воздуха, нанесение вреда морским организмам и окружающей среде и т. д. Загрязнение окружающей среды, вызванное выброшенной пластмассой, в первую очередь является результатом неправильной утилизации по окончании срока эксплуатации. Однако в современном обществе запрет на использование пластмассовых изделий явно нецелесообразен. Физическая переработка, химическая регенерация и ускоренное разложение материалов — все это эффективные методы решения проблемы отходов пластмассовых изделий после окончания их срока эксплуатации.

С 1950 г. по 2015 г. было произведено около 7,3 млрд тонн неволоконных пластмасс, из которых приблизительно 42 % использовались в качестве упаковочных материалов. Как правило, упаковочные материалы, особенно легкую упаковку, трудно перерабатывать в больших масштабах, поэтому их невозможно эффективно утилизировать путем физической переработки или химической регенерации. По сути, они считаются одноразовыми потребительскими товарами. Например, в Китае на одноразовые потребительские товары, такие как пакеты для покупок, мешки для мусора, посуду, сельскохозяйственные пленки и упаковочные материалы (рис. 1-2), приходится около 35 % производства пластмассовых изделий. Общий объем производства товаров этой категории растет более чем на 15 % в год. В настоящее время они изготавливаются главным образом из таких материалов, как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), поливинилхлорид (ПВХ) и полистирол (ПС). Эти товары имеют короткий срок службы и длительное время разложения, что делает их основным источником «белого загрязнения».



Рис. 1-1 Мировое производство, использование и дальнейшая трансформация полимерных смол, синтетических волокон и добавок (1950–2015 гг.; в млн тонн)



Рис. 1-2 Одноразовая пластиковая упаковка

Наиболее важным свойством биоразлагаемых пластмасс является их способность разлагаться на малые молекулы, такие как молекулы диоксида углерода и воды, в течение относительно короткого периода времени в естественных условиях или при мягком промышленном компостировании. Это свойство позволяет эффективно решать проблему «белого загрязнения», что делает эти пластмассы особенно подходящими для отрасли одноразовых пластиковых потребительских товаров.

Во всех странах мира последовательно вводятся правила и меры по ограничению использования небiorазлагаемых пластмасс. Эти меры включают в себя частичные запреты, ограничения, обязательный сбор и введение налогов на загрязнение. Одновременно с этим большое внимание уделяется разработке материалов биоразлагаемых пластмасс, чтобы уменьшить загрязнение окружающей среды, вызываемое выбрасываемым пластиком (как показано на рис. 1-3).



Рис. 1-3 Загрязнение, вызываемое традиционной одноразовой пластиковой упаковкой

Начиная с 2010 г., некоторые европейские страны постоянно совершенствуют свою экологическую политику и активно поддерживают и продвигают использование экологически чистых изделий, таких как пакеты для покупок из биоразлагаемых пластмасс, применяя законодательные меры, политики содействия, государственные закупки и рекомендации для потребителей.<sup>[1]</sup> Представляя собой один из основных биоразлагаемых материалов, полибутиленадипат-сотефталат (ПБАТ), благодаря своим отличным пленкообразующим и технологическим свойствам, а также характеристикам, схожим с полиэтиленом по использованию и механическим свойствам пакетов, стал важнейшим материалом для большинства поставляемых на рынок биоразлагаемых пластиковых пакетов для покупок и мешков для мусора. Основные политики содействия продвижению биоразлагаемых материалов в европейских странах перечислены в табл. 1-1.

Табл. 1-1 Основные политики содействия продвижению биоразлагаемых материалов в европейских странах

Страны	Соответствующие политики
Италия	С 1 января 2011 г. по всей стране ограничено производство пластика, а обычные пластиковые пакеты заменены на полностью биоразлагаемые пластиковые пакеты
Великобритания	Поощряются сортировка и компостирование кухонных отходов по всей стране, а также рекомендуется использование полностью биоразлагаемых пластиковых пакетов
Германия	Традиционные пластиковые пакеты в рамках проекта «Зеленая точка» облагаются налогом в размере 1,27 евро за килограмм, в то время как полностью биоразлагаемые пластиковые пакеты освобождаются от налога
Бельгия	Применяется снижение налога на полностью биоразлагаемые пластиковые пакеты в размере 3 евро за килограмм
Нидерланды	Налог на пластики для упаковки составляет 0,4339 евро/кг, а налог на полностью биоразлагаемые пластики снижен на 0,36 евро/кг
Румыния	Обычные пластиковые пакеты облагаются налогом в размере 0,04 евро за пакет, а полностью биоразлагаемые пластиковые пакеты освобождаются от налога

Примечание: дополнительная информация о странах, использующих полностью биоразлагаемые пластиковые пакеты, не предоставлена из-за ограниченности места для текста и избыточности такой информации.

Хотя экологическая политика Китая, возможно, и отстает от европейских стран, с 2012 г. в стране был достигнут значительный прогресс в продвижении устойчивого развития и использования экологически оптимизированных материалов. Этот прогресс был обусловлен национальными исследованиями в области устойчивого развития, повышением осведомленности потребителей об экологических проблемах, растущим пониманием биоразлагаемых материалов, а также активным развитием национальных исследований и промышленности в области технологий биоразлагаемых пластмасс.<sup>[2]</sup> В национальной промышленности по производству биоразлагаемых материалов и продуктов, в том числе ПБАТ, были достигнуты значительные успехи. Текущая ситуация с ограничениями на применение пластика и использованием биоразлагаемых пакетов в Китае подробно описана в табл. 1-2.

Табл. 1-2 Текущая ситуация с ограничениями на применение пластика и использованием биоразлагаемых пакетов в Китае

Год	Соответствующие политики
2012	Китайские супермаркеты (такие как China Resources и Aeon) постепенно переходят на использование биоразлагаемых пакетов для покупок
2015	Правительство провинции Цзилинь выпустило «Постановление о запрете производства, продажи и поставки одноразовых пакетов для покупок и одноразовой посуды из неразлагаемого пластика в провинции Цзилинь»
2016	Alibaba запускает «Зеленый альянс «Цайняо» — «Зеленый план действий», продвигая биоразлагаемые мешки для экспресс-доставки и планируя заменить 50 % упаковочных материалов полностью биоразлагаемыми аналогами к 2025 г.

Год	Соответствующие политики
2017	Национальная почтовая администрация запускает пилотный проект по использованию полностью разлагаемых мешков для экспресс-доставки
2017	Компания JD запустила «План зеленого потока», в рамках которого к 2025 г. планируется использовать биоразлагаемые материалы для изготовления более чем 50 % пластиковой упаковки
2018	Wal Mart, Sam's Store, Yonghui Supermarket, Hualian Supermarket и другие компании начали последовательно использовать биоразлагаемые пакеты для покупок
2019	Провинция Хайнань издала «Приказ о запрете» и «План реализации комплексного запрета на производство, продажу и использование одноразовых изделий из неразлагаемого пластика в провинции Хайнань»
2020	Решения Национальной комиссии по развитию и реформам, а также министерства экологии и охраны окружающей среды о дальнейшем усилении контроля за загрязнением окружающей среды пластмассами

Примечание: дополнительная информация о странах, использующих полностью биоразлагаемые пластиковые пакеты, не предоставлена из-за ограниченности места для текста и избыточности такой информации.

### 1.1 Общая информация о биоразлагаемых пластмассах

Разлагаемые пластмассы относятся к пластмассам, которые претерпевают значительные изменения в своей химической структуре и теряют определенные свойства (такие как целостность, молекулярная масса, структура или механическая прочность) и (или) подвергаются расщеплению в результате воздействия определенных условий окружающей среды в течение определенного периода времени и на одном или нескольких этапах. Соответствующие испытания должны проводиться с использованием стандартных методов испытаний, отражающих изменения характеристик, а классификация должна быть основана на том, каким образом пластмасса разлагается и как долго она используется.

Под биоразложением понимается процесс, в ходе которого материалы разлагаются под действием биологической активности, в частности, в результате действия ферментов, что приводит к постепенному разрушению материалов и созданию источников питательных веществ для микроорганизмов или других определенных организмов. Этот процесс приводит к уменьшению молекулярной массы материала, потере его массы, ухудшению его физических свойств и, в конечном итоге, к разложению материала на более простые соединения и минеральные неорганические соли присутствующих элементов, а также на остатки биологических организмов.

Биоразлагаемые пластмассы — это класс полимерных материалов, которые в течение определенного времени при подходящих условиях окружающей среды способны разлагаться на диоксид углерода, воду, неорганические соли и новую биомассу. Прежде всего, биоразлагаемые пластмассы — это тип пластмасс, который имеет общие черты в переработке и использовании с традиционными пластмассами, особенно когда речь идет о замене традиционных пластмасс в технологических процессах и использовании одноразовых потребительских товаров. Что еще более важно, биоразлагаемые пластмассы обладают свойством быстро разлагаться на малые молекулы в течение короткого периода времени, и это обеспечивает их экологически безопасную утилизацию. После утилизации изделия из биоразлагаемых пластмасс могут быстро разлагаться на малые молекулы при соблюдении определенных внешних условий, причем компостирование является наиболее подходящей формой таких внешних условий. Эти свойства, присущие биоразлагаемым пластмассам, позволяют им заменить традиционные пластмассы и решить проблему загрязнения окружающей среды.

Биоразложение биоразлагаемых пластиков в условиях компостирования обычно включает два процесса. Сначала полимер с высокой молекулярной массой подвергается гидролизу, в результате чего его молекулярная масса уменьшается. Затем микроорганизмы потребляют его.

Эти микроорганизмы могут быть бактериями, грибами, дрожжами, водорослями и другими организмами. Они создают колонии на поверхности полимера, а ферменты, выделяемые микроорганизмами, продолжают разрушать полимер. Микробы используют мельчайшие фрагменты полимера в качестве источника пищи для собственного метаболизма. Конечные продукты этого метаболического процесса, диоксид углерода и вода, снова включаются в природный круговорот веществ (рис. 1-4).

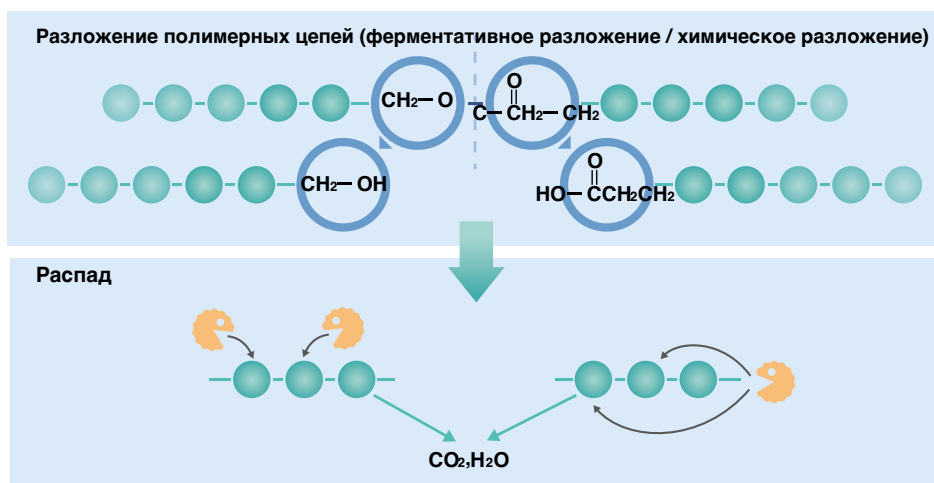


Рис. 1-4 Схема механизма разложения биоразлагаемых пластмасс

Биоразлагаемые пластмассы можно разделить на две основные категории: биоразлагаемые пластмассы на основе нефтепродуктов и биоразлагаемые пластмассы на биологической основе. Биоразлагаемые пластмассы, такие как пластмассы на основе крахмала, ПМК (полимолочной кислоты), ПГА (полигидроксиалканоев) и т. д., используют в качестве сырья возобновляемые природные ресурсы биомассы. К ресурсам этого типа относятся крахмал, получаемый из таких источников, как кукуруза и картофель, растительная солома, хитин и т. д. В отличие от них, пластмассы на основе нефтепродуктов, такие как ПБАТ (полибутиленадипат-сотефталат), ПКЛ (поликапролактон), ПБС (полибутиленсукцинат), ПГК (полигликолевая кислота), получают из продуктов нефтехимии в виде мономеров.

### 1.1.1 Биоразлагаемые пластмассы на основе нефтепродуктов

В настоящее время в мире разработаны различные типы биоразлагаемых пластмасс на основе различных видов сырья. К основным видам таких пластмасс относятся биоразлагаемые пластмассы, основой которых служат крахмал, полимолочная кислота (ПМК), полибутиленсукцинат (ПБС), полигидроксиалканоев (ПГА), поликапролактон (ПКЛ), сополимер диоксида углерода алифатический поликарбонат (АПК) и полибутиленадипат-сотефталат (ПБАТ). Среди них ПБАТ и ПМК являются наиболее изученными и разработанными биоразлагаемыми пластмассами, с относительно развитой технологией и значительным объемом промышленного производства. Эти пластмассы одними из первых были выпущены на рынок и остаются популярными вариантами выбора потребителей.

В настоящее время в общественном сознании существует некоторая путаница между понятиями «пластмассы на биологической основе» и «биоразлагаемые пластмассы». Например, пластмассы на биологической основе часто приравнивают к биоразлагаемым пластмассам, а разлагаемые пластмассы иногда путают с полностью биоразлагаемыми пластмассами. Также существует недопонимание относительно промышленных компостируемых пластмасс, а также биоразлагаемых пластмасс, которые разлагаются в естественной среде. Пластмассы на биологической основе получают из растений или других биологических материалов, а биоразлагаемые пластмассы могут полностью распадаться на вещества, встречающиеся в природе. В определении биоразлагаемости не указываются конкретные временные рамки или условия окружающей среды. Компостируемые пластмассы в регулируемых условиях превращаются в нетоксичный компост или улучшители почвы, причем время их разложения сопоставимо с другими компостируемыми материалами. Компостируемые пластмассы относятся к категории биоразлагаемых пластмасс, и компостируемыми пластмассами называют те биоразлагаемые пластмассы, сбор и переработка которых выполняются в процессе промышленного компостирования или анаэробного сбраживания. Сокращение использования пластмасс и развитие их переработки должны иметь приоритет перед использованием компостируемых пластмасс, которые не должны заменять пластмассы с высокой степенью переработки. Рис. 1-5 наглядно демонстрирует различие между биоразлагаемыми пластмассами и пластмассами на биологической основе.

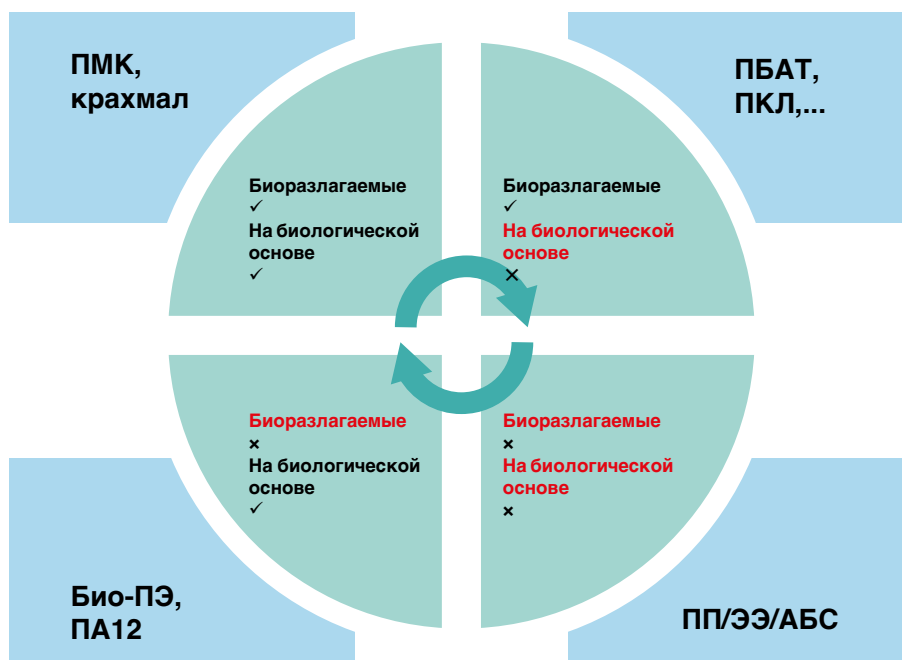


Рис. 1-5 Схема классификации пластмасс на биологической основе и биоразлагаемых пластмасс

Биоразлагаемые пластмассы на биологической основе сочетают в себе способность к разложению и биологическое происхождение, что обеспечивает многочисленные преимущества. Они не только сокращают объем пластиковых отходов, но и служат дополнительной заменой невозобновляемым ресурсам нефти, внося значительный вклад в реализацию стратегий устойчивого развития. В более широком масштабе эти пластмассы могут помочь в сокращении выбросов диоксида углерода, решении проблемы глобального изменения климата и защите окружающей среды, имеющей решающее значение для выживания человека. Производство биоразлагаемых пластмасс на биологической основе, как развивающаяся отрасль, имеющая значительные экономические и экологические последствия, является предметом исследований и продвижения во всем мире.

Коммерческие разновидности биоразлагаемых пластмасс на основе нефтепродуктов разнообразны и состоят главным образом из материалов на основе сложных полиэфиров или сополиэфиров, таких как ПБС, ПБАТ, поликапролактон (ПКЛ), полибутиленсукцинат-адипат (ПБСА) и полибутиленсукцинат-терефталат (ПБСТ). Семейство «смол ПБ», включающих ПБАТ, является одним из самых известных. Семейство биоразлагаемых «смол ПБ» включает в себя ряд полимеров, синтезированных из 1,4-бутандиола в качестве основы и различных двухосновных кислот, таких как янтарная, адипиновая и терефталевая кислоты. Некоторые продукты перечислены в табл. 1-3. Из этих продуктов наиболее широко используется ПБАТ. В настоящее время на долю ПБАТ приходится более 70 % всех мощностей по производству биоразлагаемых пластмасс.

Табл. 1-3 Семейство биоразлагаемых «смол ПБ»

Полимер	Мономер	БДО	ЯК	АК	СК	ТФК	Биоразлагаемость
ПБАТ	БАТ	+		+		+	✓
ПБС	БС	+	+				✓
ПБСА	БСА	+	+	+			✓
ПБСТ	БСТ	+	+			+	✓
ПБСеТ	БСеТ	+			+	+	✓
ПБТ	БТ	+				+	×

К указанным биоразлагаемым сложным полиэфирам на биологической основе относятся ПБС, ПБСА, ПБАТ, ПБСТ и т. д.<sup>[3-8]</sup> Хотя ПБС, ПБСА и ПБСТ были разработаны раньше, их применение ограничено из-за присущих им ограничений по производительности. Компании РТТ МСС Biochem и Kingfa являются главными мировыми поставщиками ПБС и ПБСА. Компания BASF первой разработала материалы на основе ПБАТ, и в настоящее время объем производства этих материалов составляет 74 тыс. тонн в год. Китай быстро развивает промышленное производство такой продукции, а компания Kingfa является крупнейшим производителем ПБАТ в Азиатско-Тихоокеанском регионе — ее годовой объем производства составляет 180 тыс. тонн. Среди других производителей ПБАТ — компании Tunhe, Huafeng, Wanhua с годовыми объемами производства 120 тыс. тонн, 30 тыс. тонн и 60 тыс. тонн соответственно. Jinhui, Xinfu, Mogaо и другие компании также имеют предприятия, объемы производства которых исчисляются десятками тысяч тонн. В настоящее время мировой объем производства ПБАТ превышает спрос, однако, учитывая ожидаемый рост спроса на мировом рынке в ближайшие годы, существует потенциал для увеличения использования мощностей.

### 1.1.2 Биоразлагаемые пластмассы на биологической основе

Еще в 1970-х гг., во время нефтяного кризиса, опасения по поводу ограниченности запасов таких природных источников энергии, как уголь, нефть и природный газ, побудили страны по всему миру к исследованиям в области альтернативных источников энергии. В то же время химическая промышленность начала исследования альтернативных источников сырья, чтобы снизить свою зависимость от нефтяной промышленности. Многочисленные исследования показали, что материалы на основе биомассы являются одним из основных направлений устойчивого развития химической промышленности.

Согласно статистике Китайской федерации нефтяной и химической промышленности, в 2022 г. Китай стал крупнейшей в мире нефтеперерабатывающей страной, при этом внешняя зависимость страны от нефти составляет 71,2 %. Принимая во внимание национальную энергетическую безопасность, устойчивое развитие и защиту окружающей среды, процесс замены химической продукцией на основе нефтепродуктов химической продукцией на биологической основе в Китае будет постепенно ускоряться.

На пороге 2020-х гг. ежегодное видимое потребление пластмассовых изделий в Китае составляло около 80 млн тонн. Если часть пластмасс на основе нефтепродуктов будет заменена пластмассами на биологической основе, это будет полезно для достижения целей Китая по достижению «пика выбросов углерода и углеродной нейтральности», реализации стратегий по защите окружающей среды, а также обеспечения национальной экономической и промышленной безопасности.

В Европейском союзе законодательство предъявляет определенные требования к содержанию углерода биологического происхождения в пластиковых пакетах, используемых в определенных сферах. Например, во Франции после принятия в 2015 г. закона о «зеленом росте» с 1 января 2017 г. требуется, чтобы пластиковая упаковка в виде пакетов для фруктов и овощей в супермаркетах и пакетов для коммерческих почтовых отправлений была изготовлена из материалов на биологической основе. Кроме того, в стране установлены строгие ограничения на содержание углерода биологического происхождения в компостируемых мешках и биоразлагаемых материалах для мешков. Эти ограничения требуют постепенного увеличения содержания углерода биологического происхождения с 30 % в 2017 г. до 60 % к 2025 г. Италия также ввела соответствующие правила, требующие, чтобы с 2018 г. пакеты для покупок в супермаркетах и пакеты для овощей и фруктов изготавливались из пластиковых упаковочных материалов с содержанием углерода биологического происхождения свыше 40 %. Введение этих правил постепенно привело к переходу рынка от биоразлагаемых пластмасс на основе нефтепродуктов к биоразлагаемым пластмассам на биологической основе.

В области пластмасс на биологической основе существует множество коммерческих разновидностей, которые не являются биоразлагаемыми, такие как био-ПЭТ (полиэтилентерефталат на биологической основе), био-ПЭ (полиэтилен на биологической основе), нейлон 11, нейлон 12, нейлон 1010, нейлон 610, нейлон 10Т, био-ПТМТФ (политриметилентерефталат на биологической основе) и т. д.<sup>[9-12]</sup> Коммерческие разновидности, способные к биологическому разложению, представлены главным образом материалами на основе сложных полиэфиров или сополиэфиров, такими как био-ПБС (полибутиленсукцинат на биологической основе), ПМК (полимолочная кислота), био-ПБАТ (полибутиленадипат-сотерефталат на биологической основе), ПГА (полигидроксиалканоаты), био-ПБСА (полибутиленсукцинат-адипат на биологической основе), ПБСеТ (полибутиленсебацинат-сотерефталат) и т. д. Согласно анализу Европейской ассоциации по биопластмассам, в 2021 г. на долю биопластмасс в мире приходилось около 0,6 % от годового объема производства пластмасс (который превышает 400 млн тонн). Ожидается, что мировой объем производства биопластмасс увеличится с 2,42 млн тонн в 2021 г. до 7,59 млн тонн к 2026 г., а среднегодовой темп роста составит около 25,7 %. К этому времени доля биопластмасс в общем объеме производства пластмасс впервые превысит 2 %, а объем производства биоразлагаемых пластмасс на биологической основе вырастет более чем на 240 % с 1,55 млн тонн в 2021 г.

В настоящее время основными биоразлагаемыми пластмассами, используемыми в коммерческих целях на мировом рынке, являются ПБАТ, ПМК, ПБС и ПГА. Среди них ПМК и ПГА (получаемые с использованием биоферментации) являются материалами, создаваемыми полностью на биологической основе.



### 1.1.2.1 ПМК

ПМК (полимолочная кислота) — это полимер, получаемый главным образом из молочной кислоты, и сырье для его производства является широко распространенным и возобновляемым. В настоящее время для промышленного производства ПМК используется двухэтапный процесс.<sup>[13]</sup> На первом этапе выполняется полимеризация молочной кислоты, которая затем деполимеризуется в лактид. На втором этапе лактид полимеризуется с использованием полимеризации с раскрытием кольца, в результате чего получается ПМК.

Мировые мощности по производству смол ПМК сосредоточены в нескольких регионах. NatureWorks, совместное предприятие американской компании Cargill и тайландской компании РТТ, является крупнейшим в мире изготовителем по объему производства с существующим годовым объемом производства 150 тыс. тонн. В настоящее время NatureWorks строит в Таиланде новый завод мощностью 75 тыс. тонн в год. Нидерландская компания Total Energy Corbion была одной из первых компаний, начавших промышленное производство ПМК. Эта компания построила завод мощностью 75 тыс. тонн в год в Таиланде и планирует построить завод мощностью 100 тыс. тонн в год в Европе. Китайская ВВСА Group в настоящее время имеет мощности для производства 100 тыс. тонн в год и планирует постепенно расширить их до 300 тыс. тонн в год. Компания Hisun имеет мощности для производства 50 тыс. тонн в год и также планирует расширять их. Компания Sofco построила установку мощностью 10 тыс. тонн в год. Установка компании Kingfa для полимеризации ПМК мощностью 30 тыс. тонн в год была запущена в конце 2022 г.

### 1.1.2.2 ПГА

ПГА (полигидроксилканоаты) — это общий термин для обозначения сложных полиэфиров, при определенных условиях синтезируемых бактериями из таких материалов, как крахмал или целлюлоза. Производство ПГА началось в 1980-х гг., и в настоящее время существуют четыре поколения промышленных продуктов на основе ПГА. ПГА имеют хорошие свойства биосовместимости и биоразлагаемости, а также хорошие характеристики термообработки. Они также обладают ценными свойствами, такими как нелинейные оптические свойства, пьезоэлектрические и газобарьерные свойства. Однако из-за сложных процессов производства и очистки цены на ПГА являются относительно высокими. В результате ПГА используются главным образом в высокотехнологичных областях, таких как упаковка, медицинские имплантаты и носители для доставки лекарств, и сфера их применения ограничена. Все это привело к тому, что общий объем производства ПГА относительно невелик.

Компания Telles, совместное предприятие компаний Metabolix и ADM, имела завод по производству ПГА мощностью 50 тыс. тонн в год в штате Айова, США. Из-за недостаточного спроса на рынке компания ADM в 2012 г. прекратила свои инвестиции, а компания Metabolix остановила производство в США. Недавно появились планы по возобновлению производства в США. Компания Danimer Scientific, ранее известная как Meredian Holdings Group Inc., в настоящее время является крупнейшим в мире производителем биопластмасс на основе ПГА. В 2007 г. эта компания приобрела у компании Procter & Gamble интеллектуальную собственность на ПГА со средней длиной цепи. В 2018 г. Danimer Scientific начала строительство первого в мире завода по производству ПГА в коммерческих масштабах в штате Кентукки, США. В 2021 г. мощности этого завода были удвоены. Производственные мощности компании Procter & Gamble составляют 5 тыс. тонн в год. Итальянская компания Bio-On производит ПГА из глицерина. Первоначальные мощности этого предприятия составляют 5 тыс. тонн в год, и планируется их расширение до 10 тыс. тонн в год. Японская компания Kaneka, основанная в 1949 г., в 2019 г. завершила строительство завода с мощностями для производства 5 тыс. тонн сложного полиэфира РНВН в год. Сингапурская компания RWDC Industries, основанная в 2015 г., утверждает, что производит ПГА главным образом из отходов кулинарного масла.

Китай находится в авангарде исследований и промышленного производства ПГА.<sup>[14]</sup> Компания Tianjin Guoyun Biotechnology имела мощности для производства 10 тыс. тонн в год, но в настоящее время не занимается производством, поскольку переходит в разряд торговых компаний. Компания Shenzhen Ecoman Biotechnology имеет в своем распоряжении первую очередь производства в Шаньдуне мощностью 50 тыс. тонн в год и планирует запустить вторую очередь производства мощностью 75 тыс. тонн в год. Производственные мощности компании Ningbo Tianan Biomaterials составляют 2 тыс. тонн в год. Компания Beijing Bluepha Microbial Technology, основанная в 2016 г., занимается разработкой полностью биоразлагаемых материалов на основе ПГА. После многолетних разработок компания Bluepha Bio начала производство ПГА в Цзянсу в 2021 г. с первоначальным объемом производства 5 тыс. тонн в год. Компания SOFCO Biochemical (Юйшу) в июне 2022 г. успешно ввела в эксплуатацию установку по производству ПГА мощностью 1 тыс. тонн в год. Компании Beijing Weigu Field и Angel Yeast создали совместное предприятие Weiqi Bio и приступили к строительству производственной базы по выпуску ПГА мощностью 30 тыс. тонн в год в Ичане, провинция Хубэй. Компания Shanghai Benong Tianhe Biotechnology Technology, основанная в июле 2019 г., специализируется главным образом на строительстве инженерно-технических сооружений. Компания Zhuhai MedPHA Bioscience Co., Ltd, основанная в марте 2019 г., имеет мощности для выпуска 5 тыс. тонн в год, а ее технология производства была разработана в Университете Цинхуа. Компания Guangdong Hofo Bio Technology, основанная в 2021 г., планирует реализовать в Чжаньцзяне проект по производству ПГА мощностью 1000 тонн в год, с первоначальной мощностью 200 тонн в год и мощностью второй очереди 800 тонн в год.

Если рассмотреть сроки коммерческого производства основных производителей ПГА в мире, то большинство из них начали строительство после 2018 г. Это свидетельствует о том, что крупномасштабное коммерческое производство ПГА все еще находится на ранней стадии.

### **1.1.2.3 Семейство «смола ПБ» на биологической основе**

К этому типу биоразлагаемых сложных полиэфиров на биологической основе относятся био-ПБС, био-ПБСА, био-ПБАТ, био-ПБСТ и т. д. В настоящее время основными мономерами на биологической основе являются янтарная кислота (ЯК), себациновая кислота (СК) и бутандиол (БДО). Другие мономеры, такие как терефталевая кислота (ТФК) и адипиновая кислота (АК), производятся на основе нефтепродуктов, а процесс промышленного производства мономеров на биологической основе остается сложным.

BioPBS™ представляет собой материал ПБС на биологической основе, разработанный компанией РТТ МСС Biochem. РТТ МСС Biochem — это совместное предприятие тайландской нефтяной компании РТТ Public Company Limited и Mitsubishi Chemical Corporation. Компания специализируется в области биохимии и построила в Таиланде первый в мире завод по производству ПБС на биологической основе. Используя передовые технологии, которые разработала Mitsubishi Chemical Corporation, компания РТТ МСС Biochem извлекает сырье из природных источников, таких как сахарный тростник, маниок, кукуруза и т. д., чтобы синтезировать BioPBS™. Это делает BioPBS™ одновременно биоразлагаемым материалом и материалом на биологической основе, способным разлагаться на диоксид углерода, воду и другую биомассу даже в условиях компостирования в окружающей среде (при температуре 30 °С).

## 1.2 Биоразлагаемые пластмассы на основе ПБАТ

ПБАТ представляет собой термопластичную биоразлагаемую пластмассу, которая является сополимером бутандиоладипата (ПБА) и терефталата (Т). ПБАТ сочетает в себе характеристики ПБА и ПБТ, обеспечивая хорошие свойства пластичности, относительного удлинения при разрыве, термостойкости и стойкости к ударным воздействиям. Кроме того, ПБАТ демонстрирует превосходную биоразлагаемость, что делает его одним из самых популярных и широко применяемых материалов в области биоразлагаемых пластмасс.

### 1.2.1 Смолы ПБАТ

#### 1.2.1.1 Основные свойства смол ПБАТ

На рис. 1-6 представлена типичная химическая структура ПБАТ, состоящая из сегментов полимерной цепи в виде полибутиленадипат-терефталата (ПБА) и полибутилентерефталата (ПБТ). ПБАТ сочетает в себе характеристики обоих этих сегментов. С одной стороны, его молекулярная цепь содержит ряд групп сложных эфиров, что делает его чувствительным к гидролизу и обеспечивает отличные характеристики биоразложения. С другой стороны, его молекулярная структура включает как жесткие ароматические, так и гибкие алифатические сегменты полимерной цепи, что создает превосходные механические свойства и высокую термостойкость. Такое сочетание алифатических и ароматических структур позволяет использовать ПБАТ в качестве основы для создания биоразлагаемых сложных полиэфиров с отличными комплексными свойствами.<sup>[15–19]</sup>

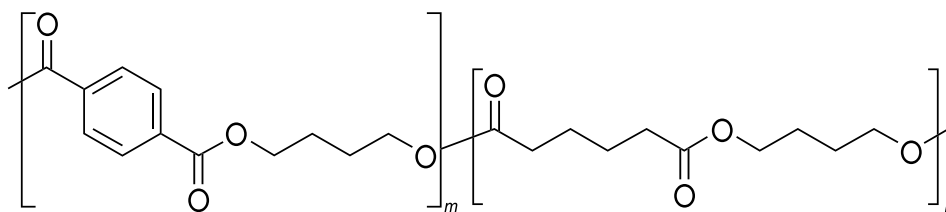


Рис. 1-6 Химическая структура биоразлагаемого сложного сополиэфира ПБАТ

ПБАТ высокотехнологичен и может перерабатываться с использованием наиболее распространенного оборудования для переработки пластмасс. По своим механическим свойствам он находится между полипропиленом и полиэтиленом, полностью соответствуя требованиям, предъявляемым к потребительским товарам повседневного спроса. ПБАТ — это полукристаллический полимер с кристалличностью около 30 %, температурой плавления около 120 °С и плотностью от 1,18 до 1,30 г/см<sup>3</sup>. Прочность на растяжение составляет около 25 МПа, относительное удлинение при разрыве превышает 600 %, а твердость находится в диапазоне от 85 до 90 единиц по Шору А. По своим свойствам он ближе к полиэтилену высокого давления (ПЭВД), чем к обычному полиэтилену (ПЭ). По сравнению с ПЭВД, ПБАТ демонстрирует схожие показатели прочности на растяжение и относительного удлинения, но имеет более низкую кислородо- и паронепроницаемость. Сравнение типичных свойств ПБАТ и ПЭВД приведено в табл. 1-4.

Табл. 1-4 Сравнение типичных свойств ПБАТ и ПЭВД

Свойства	Ед. изм.	ПБАТ	ПЭВД
Температура плавления	°С	118	130
Прочность на растяжение	МПа	24	27
Относительное удлинение при разрыве	%	700	600
Кислородопроницаемость	–	умеренная	повышенная
Паропроницаемость	–	низкая	повышенная
Способность к биоразложению	–	высокая	небиоразлагаемый материал

ПБАТ — типичный полукристаллический полимер, степень кристалличности которого можно регулировать с помощью таких параметров, как относительное содержание мономеров и их расположение, а также с помощью параметров процессов кристаллизации. Кристалличность полимера является одним из ключевых факторов, влияющих на скорость его разложения. Процесс биоразложения полимера сначала происходит в аморфных областях полимера, а затем переходит в кристаллические области. В случае ПБАТ кристаллическая область состоит главным образом из сегментов БТ, образованных ТФК и БДО. Эксперименты по компостированию показали, что сополимеры ПБАТ могут полностью разлагаться только в том случае, если содержание ароматических веществ в сополимере не превышает 50 % в молярном выражении и если они распределены неравномерно.

### 1.2.1.2 Состояние развития производства смол ПБАТ

За несколько десятилетий разработки продукция из ПБАТ достигла уровня коммерциализации. Примерами такой продукции являются ECOPOND® компании Kingfa, Ecoflex® компании BASF и Origo-Bi® компании Novamont. В табл. 1-5 приведен список крупнейших производителей биоразлагаемого сложного сополиэфира ПБАТ.

Табл. 1-5 Крупнейшие производители ПБАТ

Производители	Торговое наименование	Объем производства, десятков тыс. тонн в год
KINGFA	ECOPOND®	18
TUNHE	TUNHE®	12
Novamont	Origo-Bi®	10
BASF	Ecoflex®	7,4
WANHUA	waneco®	6
Red Avenue New Materials	ecoave	3
RUIAN	RN®	6
KANGHUI	KHB®	3
HUAFENG	HF®	3
YIZHENG	TA®	3
MOGAO	MG®	2
JINHUI	Ecoworld®	2

В настоящее время компания Kingfa достигла прорыва в каталитических системах и процессах синтеза серии продуктов на основе ПБАТ. Компания Kingfa разработала ключевые технологии с независимыми правами на интеллектуальную собственность. Была успешно создана производственная линия мощностью 180 тыс. тонн ПБАТ в год, что привело к появлению продуктов под торговым наименованием ECOPOND®. Эти продукты прошли тщательное тестирование в авторитетных международных испытательных организациях.

Они полностью соответствуют международным стандартам, касающимся биоразложения, таким как EN 13432 и ASTM 6400D. Кроме того, они получили авторитетные сертификаты в области биоразложения от таких организаций, как DIN CERTCO (Германия), TUV AUSTRIA (Бельгия), BPI (США) и AS (Австралия). Эти продукты на основе ПБАТ находят широкое применение в производстве сельскохозяйственной пленки, одноразовой упаковки (пакетов для покупок, мешков для мусора и т. д.) и одноразовой посуды, получая неизменное одобрение со стороны потребителей.

Начиная с 2004 г., компания Kingfa постоянно расширяет свое присутствие на мировом рынке, представив серию полностью биоразлагаемых продуктов ECOPOND®. На сегодняшний день компания стала одним из крупнейших в мире поставщиков биоразлагаемых пластмасс. Компания Kingfa активно выступает в поддержку применения полностью биоразлагаемых пластмасс в глобальном масштабе и находится в авангарде производителей полностью биоразлагаемых пластмасс. Кроме того, существует множество китайских производителей полностью биоразлагаемых пластмасс, которые в совокупности представляют собой значительную силу в мировой промышленности по производству таких пластмасс.

Пакеты и сельскохозяйственные пленки, а также упаковочные материалы из биоразлагаемых пластиков главным образом используют ПБАТ в качестве базовой смолы. В связи с существующим на рынке огромным спросом на биоразлагаемые материалы, в настоящее время в разных странах и регионах создаются предприятия по производству ПБАТ. В период с 2019 г. по 2020 г. мировые мощности по производству ПБАТ увеличились с 229 тыс. тонн до 264 тыс. тонн. В 2021 г. этот показатель значительно увеличился и составил 615 тыс. тонн. По мере постепенного ввода в эксплуатацию новых запланированных мощностей, мировые мощности по производству ПБАТ, согласно прогнозам, достигнут 2,5 млн тонн к 2024 г., что на 400 % больше, чем в 2021 г.<sup>[20]</sup>

Что касается производственных мощностей и распределения предприятий, то мировые мощности по производству ПБАТ главным образом сосредоточены в Европе и Азии. Немецкая компания BASF начала исследования материалов на основе ПБАТ в 1990-х гг. и уже создала производство ПБАТ мощностью 74 тыс. тонн в год. Итальянская компания Novamont одной из первых в мире начала промышленное производство биоразлагаемых материалов и в настоящее время обладает мощностями по производству ПБАТ в количестве 100 тыс. тонн в год. В азиатском регионе, благодаря многолетнему накоплению технических компетенций, такие компании, как Kingfa и Tunhe, стали представителями производителей ПБАТ. По состоянию на конец 2021 г. годовая мощность производства компании Kingfa составляет 180 тыс. тонн, а годовая мощность производства компании Tunhe достигла 120 тыс. тонн. Благодаря доминирующей тенденции к глобальным запретам в области применения пластмасс и введению национальных ограничений на использование пластмасс, китайская промышленность по производству биоразлагаемых материалов процветает, демонстрируя рост, подобный росту новых растений после дождя.

Согласно данным Европейской ассоциации по биопластмассам, в 2019 г. общий объем производства биоразлагаемых пластмасс в мире составил 1 174 000 тонн, из которых 38,4 % приходилось на биоразлагаемые пластмассы на основе крахмала. Производство ПМК и ПБАТ, двух основных биоразлагаемых продуктов на основе сложных полиэфиров, составило 25 % и 24,1 % от общего объема, соответственно. Совокупный объем производства продуктов этих трех категорий составил более 88 % от общего количества. На Западную Европу пришлось более половины мирового потребления биоразлагаемых пластмасс — около 55 %, на Северную Америку — 19 %, а на Азию и Океанию (за исключением Китая) — около 13 %.

На долю Китая пришлось 12 %, а на долю других стран и регионов — менее 1 %. В 2019 г. общий объем производства биопластмасс в мире составил 2 115 000 тонн, из которых на биоразлагаемые пластмассы приходилось 1 174 000 тонн, а на небiorазлагаемые — 941 000 тонн. В 2019 г. на Азию, Европу, Северную Америку и Южную Америку приходилось 45 %, 25 %, 18 % и 12 % мирового объема производства биопластмасс, соответственно. В 2019–2020 гг. несколько азиатских стран, в том числе Китай, Пакистан, Индия, Филиппины и Таиланд, ввели политики ограничения использования пластмасс. В обозримом будущем ожидается быстрый рост спроса на биоразлагаемые пластмассы в Азии, особенно в Китае, который может превзойти Европу и стать крупнейшим потребительским рынком биоразлагаемых пластмасс.

Несмотря на стремительное развитие отрасли по производству ПБАТ, она сталкивается с тремя ключевыми проблемами, требующими пристального внимания:

**а. Рынок биоразлагаемых пластмасс: одновременно присутствуют возможности и риски**

Введение и обеспечение исполнения нового «Приказа об ограничении использования пластика» в Китае и быстрый прогресс в области биоразлагаемых пластмасс являются важными стратегическими предпосылками для продвижения новой концепции развития, усиления защиты окружающей среды, развития экономики замкнутого цикла и перехода химической промышленности Китая на производство высокотехнологичной продукции и новых материалов. Расширяющийся рынок биоразлагаемых пластмасс открывает значительные возможности для качественного развития нефтехимической промышленности. Среди различных биоразлагаемых пластмасс, ПБАТ, как репрезентативный продукт, имеет отработанную технологию и множество реализуемых и запланированных проектов в Китае, предлагающих многообещающие экономические выгоды. Производство ПБАТ стало важным сырьевым и инвестиционным направлением в индустрии биоразлагаемых пластмасс, которое потенциально приведет к быстрому возрождению рынка и предоставит новые способы борьбы с «белым загрязнением».

В ноябре 2021 г. мировые мощности по производству ПБАТ увеличились на 71 %, причем зарубежные мощности выросли на 16 %, а мощности в Китае — на 117 %. Внутренние мощности Китая продолжают расширяться в соответствии с требованиями политики: к концу 2021 г. общий объем мощностей по производству ПБАТ составил 441 тыс. тонн, и на этапе строительства находятся 3,634 млн тонн запланированных мощностей. Общая плановая мощность предприятий превышает 12 млн тонн, при этом в IV квартале 2021 г. ожидается завершение проектов на 480 тыс. тонн, а в 2022 г. — на 985 тыс. тонн. В настоящее время мощности китайских производителей ПБАТ составляют 620 тыс. тонн, но их коэффициент использования ниже 20 %, а рынок конечного потребления не оправдал ожиданий. Только в Китае в 2019 г. мощности по производству ПБАТ составили 55 тыс. тонн при спросе в 10 тыс. тонн. В 2020 г. мощности увеличились до 90 тыс. тонн, а спрос достиг 20 тыс. тонн. В 2021 г. мощности достигли 441 тыс. тонн, а спрос составил 40 тыс. тонн. В период с 2022 г. по 2024 г., с вводом новых мощностей, китайские мощности по производству ПБАТ, согласно прогнозам, увеличатся до 2,3 млн тонн, в то время как фактический спрос оценивается в 150 тыс. тонн, что приведет к серьезному избытку мощностей.

### **в. Улучшение разработки смесей ПБАТ для решения проблем, связанных с эксплуатационными характеристиками**

Большинство биоразлагаемых смол не могут использоваться напрямую и имеют определенные недостатки, связанные с эксплуатационными характеристиками. Для эффективного использования они требуют смешивания. Применение технологий модификации в секторах с высокой добавленной стоимостью становится критически важным. В связи с разнообразием свойств и областей применения продукции из биоразлагаемых пластмасс компаниям приходится часто испытывать свои технологии обработки для настройки технологического оборудования, оптимизации условий обработки и уточнения рецептур. В настоящее время технологии обработки, формовочное оборудование, пресс-формы, вспомогательные материалы, стандарты и испытания для формованных изделий из биоразлагаемых пластмасс в Китае являются неполными и значительно отстают от быстро растущих потребностей рынка. С другой стороны, коэффициент конверсии научных достижений университетов и исследовательских институтов невысок, что существенно сдерживает развитие промышленности по производству биоразлагаемых пластмасс.

### **с. Отсутствие государственных механизмов для переработки и компостирования**

Китаю еще предстоит создать отработанный механизм переработки и компостирования биоразлагаемых пластмассовых изделий. Если взять в качестве примера ПБАТ, то отходы ПБАТ могут быть утилизированы такими методами, как захоронение на полигоне и химическая переработка. Однако аэробное компостирование является наиболее предпочтительным методом. Материалы на основе ПБАТ медленно разлагаются в обычных условиях, и для их разложения требуется несколько месяцев в условиях промышленного компостирования. Без соответствующих систем сбора и сортировки отходы ПБАТ, попадающие на полигоны для отходов, не могут быстро разлагаться и превращаться в компост для повторного использования. В настоящее время в Китае отходы биоразлагаемых пластмасс используются в недостаточной степени. Необходимо создать системы переработки биоразлагаемых пластмасс, аналогичные тем, которые существуют для других пластмасс, например полиэстера. Этот недостаток может существенно повлиять на устойчивое развитие промышленности по производству биоразлагаемых пластмасс.

## **1.2.2 Пластмассы на основе ПБАТ**

Хотя ПБАТ имеет отличные общие эксплуатационные характеристики, по-прежнему трудно удовлетворить разнообразные требования различных областей применения, используя только чистые смолы ПБАТ. По сравнению с традиционными пластмассами, ПБАТ имеет более высокую стоимость производства и может иметь определенные ограничения по эксплуатационным характеристикам. Поэтому потенциал развития рынка ПБАТ может быть раскрыт только при снижении производственных затрат или при улучшении эксплуатационных характеристик применения. Смешивание ПБАТ с материалами на основе биомассы (например, крахмалом), недорогими наполнителями (например, неорганическими порошками) или армирующими материалами (например, ПМК) — это эффективный подход к снижению конечной стоимости и повышению эксплуатационных характеристик при сохранении способности композитных материалов к биоразложению. В последние годы композитные материалы (пластмассы) на основе ПБАТ стали коммерческими продуктами, среди которых наиболее широко используются пластмассы на основе ПБАТ/биомассы, ПБАТ/порошка, а также смесей ПБАТ с полимерами.

### 1.2.2.1 Пластмассы на основе ПБАТ/биомассы

Биоразлагаемые композитные материалы на основе полимеров и биомассы относятся к типу композитных материалов, в которых полимер служит матрицей, а природные биоразлагаемые биоматериалы добавляются в качестве дисперсной фазы путем смешивания. Большинство биоразлагаемых материалов являются гибкими полимерами, и для повышения механической прочности композитного материала в качестве армирующих агентов могут добавляться природные биоразлагаемые материалы, такие как крахмал, целлюлоза и лигнин. Наиболее обширными из исследований этих материалов являются исследования пластмасс на основе ПБАТ/крахмала.

Крахмал — недорогое и широкодоступное возобновляемое сырье. Природный крахмал существует в растениях в виде отдельных частиц (крахмальных зерен), которые используются растениями в качестве источника питания и для запаса энергии. Применение чистого крахмала в производстве пластмасс весьма ограничено; пленки или листы из чистого крахмала являются хрупкими и чувствительными к влажности, поэтому они склонны к разрушению во влажной среде. Природный крахмал характеризуется плохой термостабильностью и узким диапазоном параметров обработки. Значительное улучшение гидрофобности и реологических свойств может быть достигнуто путем частичной замены крахмала химическими модифицирующими реагентами с использованием гидроксильных групп. Сшивание цепей крахмала позволяет эффективно повысить кислотостойкость, устойчивость к термообработке и сдвигу. Однако сам по себе модифицированный крахмал все еще не может удовлетворять высоким требованиям, предъявляемым к пленкам. Смешивание с биоразлагаемым сложным сополиэфиром ПБАТ — эффективное решение для устранения этих проблем.

Биоразлагаемые сложные сополиэфиры, такие как ПБАТ, играют важнейшую роль в обработке и производстве высококачественных биоразлагаемых полимерных пленок и полимерных пленок на биологической основе, получаемых из возобновляемого сырья, например крахмала. Смешивание ПБАТ с термопластичным крахмалом эффективно сочетает в себе преимущества биоразлагаемости и использования возобновляемых ресурсов. В смесях ПБАТ с термопластичным крахмалом ПБАТ для обеспечения хороших характеристик материала должен быть установлен определенный уровень непрерывной фазы, и существует максимальный порог количества крахмала, которое можно добавить.<sup>[21,22]</sup> Это ограничивает количество возобновляемых ресурсов (как правило, значением <50 %), которые могут быть включены в конечные продукты, изготовленные из смесей ПБАТ и крахмала. Использование (или частичное введение) функциональных сложных полиэфиров на биологической основе позволяет еще больше увеличить содержание материала на биологической основе, содействуя использованию возобновляемых ресурсов и сокращая выбросы диоксида углерода.

### 1.2.2.2 Пластмассы на основе ПБАТ/неорганических порошков

ПБАТ, как основной биоразлагаемый материал, используемый для производства пленочных пакетов, имеет важное значение для исследований и областей применения, выходящих за рамки методов смешивания биомассы. Наполнение и смешивание с использованием неорганических порошков также играют важную роль в повышении стабильности формования, улучшении сопротивления раздиру и увеличении жесткости. Обычно для смешивания используются такие неорганические порошки, как карбонат кальция, тальк, монтмориллонит, каолин, углеродные нанотрубки и графен. Среди них карбонат кальция и тальк — широко используемые неорганические порошки.



На макроскопическом уровне карбонат кальция выглядит как белый порошок и может быть отсортирован по размеру частиц на крупный карбонат кальция (как правило, меньше 1250 меш), мелкий карбонат кальция (больше 3000 меш), ультратонкий карбонат кальция (больше 5000 меш) и нанокарбонат кальция (по крайней мере, с одним измерением в нанометровом диапазоне). В зависимости от обработки поверхности карбонат кальция можно разделить на неактивный и активный типы. Смеси ПБАТ с карбонатом кальция в настоящее время являются наиболее важными биоразлагаемыми материалами с неорганическим наполнителем.<sup>[23,24]</sup> Эти смеси могут изменять свойства ПБАТ и снижать общую стоимость композитного материала. Следовательно, они способствуют более широкому использованию ПБАТ в различных областях применения.

Тальк главным образом производится из природного талька и представляет собой гидрат силиката магния, который на макроскопическом уровне выглядит как белый порошок. Тальк обладает отличными армирующими свойствами и позволяет снизить стоимость композитного материала, делая его производство экономически выгодным. Его пластинчатая структура выгодно отличается повышенной жесткостью. Однако из-за того, что тальк является минералом, он плохо совместим со смолами. В результате прочность на растяжение, относительное удлинение при разрыве, сопротивление раздиру и другие механические характеристики могут значительно снижаться при использовании талька в композитном материале.<sup>[25]</sup>

### 1.2.2.3 Пластмассы на основе смесей ПБАТ с полимерами

ПБАТ — это биоразлагаемый полимер, известный своей отличной гибкостью, хорошей стойкостью к ударным воздействиям и приемлемой термостабильностью. Он имеет мягкую текстуру, похожую на ПЭВД (полиэтилен высокого давления), и подходит для производства тонкопленочной продукции, используемой в сельском хозяйстве и упаковке. Однако из-за низкой кристалличности и относительно большого количества аморфных областей ПБАТ имеет ограниченную прочность, что сужает сферу его применения. Чтобы преодолеть это ограничение, ПБАТ часто соединяют с другими биоразлагаемыми сложными полиэфирами. Для создания пластмасс на основе смесей ПБАТ с полимерами используется смешивание ПБАТ с такими материалами, как ПМК, ПБС, ПГА, ПКЛ, ПГК, ППК и т. д. Если рассмотреть перечисленные материалы, то добавление ПМК, которая является представителем «твердых пластмасс», — один из наиболее эффективных способов повышения прочности ПБАТ.

Биоразлагаемый сложный полиэфир ПМК — это прозрачный и жесткий полиэфир, из которого с помощью различных методов можно изготавливать различные изделия типа емкостей, такие как чашки, подносы, бутылки, а также столовая посуда. ПМК также можно растягивать двухосным способом для получения гибких и прозрачных пленок со свойствами, близкими к свойствам пергамина. ПМК можно пряхсть, вытягивать и стабилизировать для создания волокон. Однако во многих случаях модуль упругости ПМК (3600 МПа) остается слишком высоким для применения в гибких пленках, таких как пакеты для покупок и мешки для органических отходов, что ограничивает сферу применения ПМК. Поэтому смешивание ПМК с гибким биоразлагаемым сложным сополиэфиром ПБАТ с целью снижения жесткости и повышения прочности особенно важно для расширения сферы применения ПМК.

ПМК — это термопластичный полимер, который производится из возобновляемого сырья и может использоваться в промышленности, что крайне важно для глобальных усилий по декарбонизации. Контролируя соотношение между твердой и хрупкой ПМК и мягкими и гибкими смолами ПБАТ, можно создавать разнообразные композитные материалы для конкретных вариантов применения в различных областях. Еще одним преимуществом биоразлагаемых смесей ПБАТ/ПМК является их относительно длительный срок годности при нормальных условиях хранения. Срок хранения этих смесей в стандартных климатических условиях может составлять более одного года, что превосходит срок хранения смесей ПБАТ и крахмала.<sup>[26,27]</sup>

### 1.2.3 Продукция из материалов на основе ПБАТ

Биоразлагаемые материалы на основе ПБАТ в качестве первичной смолы относятся к категории экологически чистых материалов, которые сочетают в себе отличные механические свойства и хорошую биоразлагаемость. Они находят широкое применение в различных областях, включая пакеты для покупок, пакеты для кухонных отходов, сельскохозяйственные пленки, мешки для экспресс-доставки, мульчирующие пленки, одноразовую посуду и многое другое. На рис. 1-7 показаны важнейшие области применения биоразлагаемых материалов на основе ПБАТ.<sup>[28-33]</sup>

#### Биоразлагаемая серийная продукция на основе ПБАТ



Рис. 1-7 Важнейшие области применения биоразлагаемой серийной продукции на основе ПБАТ

#### 1.2.3.1 Биоразлагаемые пакеты для покупок

В связи с повышением осведомленности об охране окружающей среды и ростом интереса потребителей к экологически чистым продуктам, а также в связи с дифференциацией рынка, биоразлагаемые пакеты для покупок вытесняют традиционные полиэтиленовые пакеты для покупок, что является одной из тенденций рынка. Различные европейские страны активно отреагировали на это, приняв соответствующие нормативные акты. Например, в Италии с 1 января 2011 г. запрещена продажа полиэтиленовых пакетов для покупок в супермаркетах. Франция и Испания ввели всеобъемлющий запрет на полиэтиленовые пакеты для покупок с 2014 г. В 2015 г. в Великобритании был введен экологический налог в размере 5 пенсов за каждый пакет для покупок в супермаркетах. Германия освободила компании, производящие и реализующие биоразлагаемые пластмассы, от обязательств по переработке и налогов. В 2019 г. на 10-м заседании Комитета по всестороннему углублению реформ в Китае было принято «Решения о дальнейшем усилении контроля за загрязнением окружающей среды пластмассами», в котором предлагается упорядоченно запретить и ограничить производство, продажу и использование некоторых видов продукции из пластика, а также активно продвигать использование альтернативной продукции, подлежащей переработке, легко перерабатываемой и биоразлагаемой.

В 2020 г. Национальная комиссия по развитию и реформам в Китае и министерство экологии и охраны окружающей среды предложили продвигать использование экологически безопасных пакетов из ткани и бумаги и изделий, не содержащих пластика, а также биоразлагаемых пакетов для покупок. В декабре 2020 г. в провинции Хайнань в Китае был введен один из самых строгих в истории запретов на использование пластика. 2 марта 2022 г. на возобновленной сессии Ассамблеи ООН по окружающей среде в Найроби главы государств, министры по охране окружающей среды и другие представители 175 стран одобрили историческую резолюцию. Эта резолюция направлена на достижение к 2024 г. юридически обязывающего международного соглашения о прекращении загрязнения окружающей среды пластиком, что ознаменует скорое вступление в силу первого в мире «запрета на пластик».

Чтобы соответствовать требованиям покупателей, биоразлагаемые пакеты для покупок должны обладать такими качествами, как хорошие механические свойства, стойкость к проколу и характеристики растяжения, а также обеспечивать возможность печати и хорошую склейку при высокоскоростном изготовлении пакетов, даже при нагрузке, в 1000 раз превышающей их массу. Биоразлагаемые пластмассы, предназначенные для изготовления пакетов для покупок, которые были разработаны компанией Kingfa, главным образом используют материал ECOPOND® C200 S20 на основе крахмала, известный своей легкостью. В табл. 1-6 перечислены типичные характеристики этого продукта. На протяжении многих лет биоразлагаемые пакеты для покупок на основе ПБАТ широко используются известными сетями супермаркетов, включая Tesco в Великобритании, Metro в Германии, Carrefour и Auchan во Франции, Walmart в США, Aeon в Японии и China Resources в Китае.

Табл. 1-6 Типичные характеристики продукта ECOPOND® C200 S20

Параметры	Стандарт испытаний	Условия испытаний	Ед. изм.	Типичные значения
Свойства материала				
MFR	ISO 1133	190 °C, 2,16 кг	г / 10 мин	3,0–8,0
Плотность	ISO 1183	23 °C	г/см <sup>3</sup>	1,22–1,39
Свойства пленки (18 мкм)				
Прочность на растяжение в продольном направлении	ISO 527	23 °C	МПа	≥17
Прочность на растяжение в поперечном направлении	ISO 527	23 °C	МПа	≥15
Относительное продольное удлинение при разрыве	ISO 527	23 °C	%	≥200
Относительное поперечное удлинение при разрыве	ISO 527	23 °C	%	≥380
Ударная прочность, определяемая методом падающего дротика	ASTM D 1709-04	В соотв. с методом	г	≥185
Срок хранения	Определяется самостоятельно	23 °C, 50 %RH	мес.	6–8

### 1.2.3.3 Биоразлагаемые мешки для мусора

Директива Европейского союза о полигонах для захоронения органических отходов требует от стран-участниц к 2016 г. сократить объемы захоронения органических отходов до 35 % от уровня 1995 г. После принятия этой директивы европейские страны, в частности Германия и Великобритания, начали создавать промышленные центры по переработке органических отходов с использованием таких методов, как аэробное компостирование и анаэробная ферментация. Эти меры направлены на сокращение отходов и содействие использованию ресурсов органических отходов. Многолетняя практика показала, что компостируемые мешки для мусора — оптимальный выбор для сбора и переработки органических отходов.

С технической точки зрения, в соответствии со стандартом EN 13432, мешки для мусора должны быть биоразлагаемыми. Помимо механических свойств, пленочный материал должен иметь возможность растягиваться вниз на 15–30 мм для достижения хороших характеристик грузоподъемности. Обычно требуется, чтобы мешки для мусора могли использоваться для сбора мусора в помещении в течение минимум 3–4 дней без образования в них отверстий в результате биоразложения. Кроме того, мешки для мусора должны быть термостойкими и допускать транспортировку и хранение при температуре до 60 °C. Низкая проницаемость для воды и газов или низкая воздухопроницаемость также является преимуществом. Продукт ECOPOND® C200 S21, разработанный компанией Kingfa, отвечает этим основным требованиям, предъявляемым к компостируемым мешкам. Даже при низком уровне влажности, значительно ниже 50 %, материал пленки остается неповрежденным. В табл. 1-7 перечислены типичные характеристики этого продукта.

Табл. 1-7 Типичные характеристики продукта ECOPOND® C200 S21

Параметры	Стандарт испытаний	Условия испытаний	Ед. изм.	Типичные значения
Свойства материала				
MFR	ISO 1133	190 °C, 2,16 кг	г / 10 мин	3,0–8,0
Плотность	ISO 1183	23 °C	г/см <sup>3</sup>	1,22–1,39
Свойства пленки (18 мкм)				
Прочность на растяжение в продольном направлении	ISO 527	23 °C	МПа	≥15
Прочность на растяжение в поперечном направлении	ISO 527	23 °C	МПа	≥13
Относительное продольное удлинение при разрыве	ISO 527	23 °C	%	≥240
Относительное поперечное удлинение при разрыве	ISO 527	23 °C	%	≥410
Ударная прочность, определяемая методом падающего дробника	ASTM D 1709-04	В соотв. с методом	г	≥225
Срок хранения	Определяется самостоятельно	23 °C, 50 %RH	мес.	6–8

Компания Kingfa активно участвует в разработке и внедрении решений по управлению отходами в различных странах мира. Kingfa пропагандирует использование компостируемых мусорных мешков для сбора и переработки органических пищевых отходов и в рамках тендеров поставляет эти мешки муниципальным властям в таких странах, как Великобритания и США. В Гуанчжоу (Китай) Kingfa сотрудничает с соответствующими департаментами, чтобы усовершенствовать процесс компостирования кухонных отходов и внедрить схему оплаты на основе количества мешков. Kingfa поставляет компостируемые мешки для мусора, используя такие формы поставки, как пожертвования и тендеры, чтобы поддержать программу разделения отходов.

### 1.2.3.3 Биоразлагаемая сельскохозяйственная мульчирующая пленка

Использование мульчирующей пленки способствует удержанию влаги в почве, улучшению ее структуры и повышению урожайности. Традиционные полиэтиленовые (ПЭ) мульчирующие пленки — тонкие, экономичные, они хорошо удерживают влагу и помогают улучшить структуру почвы. Однако биоразложение этих полиэтиленовых пленок затруднено, а их остатки в почве могут привести к уплотнению почвы и загрязнению окружающей среды.

Сжигание полиэтиленовой пленки является альтернативой, но оно требует больших затрат на переработку и приводит к выбросу токсичных загрязняющих веществ, что еще больше загрязняет окружающую среду. Биоразлагаемые мульчирующие пленки представляют собой переломное и незаменимое решение проблемы загрязнения окружающей среды мульчирующей пленкой.

В контексте применения мульчирующей пленки компания BASF разработала продукты серии Ecovio® M. Эти продукты основаны на смолах ПБАТ и содержат минеральные наполнители. Несмотря на то, что эти продукты представлены и продвигаются в регионах Восточной Азии, таких как Китай и Япония, их применение ограничено из-за значительно более высокой стоимости производства по сравнению с традиционными полиэтиленовыми мульчирующими пленками.

Компания Kingfa активно выступает за использование биоразлагаемой мульчирующей пленки в качестве замены традиционной полиэтиленовой мульчирующей пленки для решения проблемы остатков мульчирующей пленки на сельскохозяйственных полях. Биоразлагаемость мульчирующих пленочных материалов тесно связана с условиями окружающей среды. Kingfa

проводит прикладные исследования и занимается продвижением продукции по всему миру. В 2011 г. Kingfa успешно сотрудничала с известным европейским поставщиком сельскохозяйственного оборудования для проведения экспериментов по созданию биоразлагаемой мульчирующей пленки. В 2013 г. в провинции Юньнань (Китай) были проведены успешные испытания на плантациях по выращиванию табака, а систематические эксперименты по созданию биоразлагаемых мульчирующих пленок проводились под руководством компании Kingfa на Юньнаньской станции продвижения сельскохозяйственных технологий. В 2014 г. в Синьцзяне (Китай) были проведены комплексные испытания и демонстрационные посадки с использованием биоразлагаемых мульчирующих пленок.

Учитывая, что специфические требования к окружающей среде различаются в зависимости от культур и географических регионов применения, необходимо разработать различные мульчирующие пленки для удовлетворения различных потребностей, связанных с температурой, влажностью и интенсивностью освещения. Например, европейские нормы требуют, чтобы мульчирующие пленки сохраняли свои характеристики не менее восьми недель, что требует учета скорости разложения различных компонентов и механических свойств при разработке рецептуры. После нескольких лет исследований и получения практического опыта по применению мульчирующей пленки компания Kingfa разработала серию специализированных биоразлагаемых мульчирующих пленочных материалов ECOPOND® D300 F20, подходящих для различных требований к выращиванию разных культур. Типичные свойства этих материалов приведены в табл. 1-8. Опираясь на свой опыт в производстве биоразлагаемых мульчирующих пленок, компания Kingfa возглавила в Китае крупный национальный проект по исследованиям и разработкам под названием «Специализированные материалы и промышленное применение биоразлагаемых мульчирующих пленок». Этот проект направлен на исследование способов улучшения светопропускания, повышения удержания влаги и уменьшения толщины пленки в разрабатываемых биоразлагаемых пленочных мульчирующих материалах.

Табл. 1-8 Типичные характеристики продуктов ECOPOND® D300 F20

Параметры	Стандарт испытаний	Условия испытаний	Ед. изм.	Типичные значения
Свойства материала				
MFR	ISO 1133	190 °C, 2,16 кг	г / 10 мин	2,0–9,0
Плотность	ISO 1183	23 °C; 50 %RH	г/см <sup>3</sup>	1,22–1,29
Свойства пленки (12 мкм)				
Прочность на растяжение в продольном направлении	ISO 527	23 °C; 50 %RH	МПа	≥20
Прочность на растяжение в поперечном направлении	ISO 527	23 °C; 50 %RH	МПа	≥10
Относительное продольное удлинение при разрыве	ISO 527	23 °C; 50 %RH	%	≥200
Относительное поперечное удлинение при разрыве	ISO 527	23 °C; 50 %RH	%	≥300
Прочность при раздирании в продольном направлении	ISO 6383-2	23 °C; 50 %RH	мН	≥300
Прочность при раздирании в поперечном направлении	ISO 6383-2	23 °C; 50 %RH	мН	≥1300
Ударная прочность, определяемая методом падающего дротика	ISO 7765-1	23 °C; 50 %RH	г	≥110
Светопропускание	ASTM D1003	один слой	%	≥85
Паронепроницаемость	ASTM E96	40 °C, 60 %RH	г·м <sup>-2</sup> ·сут <sup>-1</sup>	≤500

### 1.2.3.4 Биоразлагаемые мешки для экспресс-доставки

Начиная с 2016 г., в рамках борьбы с «белым загрязнением», компания JD ввела использование полностью биоразлагаемых пластиковых упаковочных пакетов. В 2017 г. во время открытия фестиваля Double 11 Logistics компания Cainiao Network заявила о своей готовности сотрудничать с партнерами и продавцами для создания 20 «зеленых складов» по всему миру. На этих «зеленых складах» используются коробки без клея и полностью биоразлагаемые мешки для экспресс-доставки. Чтобы соответствовать экологическим инициативам в отрасли экспресс-доставки, компания Kingfa разработала продукты серии ECOPOND® D300 M20. Эти продукты основаны на смолах ПБАТ и содержат неорганические минеральные наполнители. Они обладают как высокой прочностью, так и отличной способностью к термосварке. Типичные характеристики этих продуктов перечислены в табл. 1-9.

Табл. 1-9 Типичные характеристики продуктов ECOPOND® D300 M20

Параметры	Стандарт испытаний	Условия испытаний	Ед. изм.	Типичные значения
MFR	ISO 1133	190 °С, 2,16 кг	г / 10 мин	4,8
Плотность	ISO 1183	23 °С	г/см <sup>3</sup>	1,36
Свойства пленки (60 мкм)				
Прочность на растяжение в продольном/поперечном направлении	ISO 527	23 °С	МПа	22/21
Относительное продольное/поперечное удлинение при разрыве	ISO 527	23 °С	%	600/700
Прочность при раздирании в продольном/поперечном направлении	DIN EN ISO 6383-2	23 °С	мН	6825/7324
Ударная прочность, определяемая методом падающего дротика	ASTM D 1709-04	23 °С	г	420
Усилие отрыва под прямым углом	QB/T 1130-1991	23 °С	Н	7,2
Стойкость к проколу	GB/T 10004-2008	23 °С	Н	2,5

### 1.2.3.5 Биоразлагаемая пленка на биологической основе

С ростом значимости принципов низкоуглеродного и безопасного для окружающей среды развития общества многие отрасли активно внедряют экологически чистые подходы, и это особенно заметно в сфере упаковочных материалов. Изделия из литой пленки в качестве нового упаковочного материала в последние годы находят все более широкое применение в различных отраслях, таких как химическая, пищевая и целлюлозно-бумажная промышленность, а также в производстве бытовых предметов. Традиционные изделия из литой пленки обычно состоят из таких материалов, как нейлон, ПВХ и ПЭ, которые не разлагаются после использования, что затрудняет соблюдение экологических требований.

ПБАТ, известный своей высокой вязкостью и отличными адгезионными свойствами по отношению к пленке, постепенно проникает в сектор по производству изделий из литой пленки. Компания Kingfa представила биоразлагаемый композитный материал на основе ПБАТ/ПМК для применения в изделиях из литой пленки в виде продуктов серии ECOPOND® L200 A80. Этот материал обеспечивает скорость обработки, близкую к скорости обработки материалов из полиэтилена, демонстрирует превосходную адгезию к пленке и по своим характеристикам конкурирует с изделиями из литой пленки на основе ПБС, производимыми компанией РТТ МСС. Типичные характеристики этого продукта приведены в табл. 1-10.

Табл. 1-10 Типичные характеристики продукта ECOPOND® L200 A80

Параметры	Стандарт испытаний	Условия испытаний	Ед. изм.	Типичные значения
Прочность на растяжение	ISO 527	23 °C; 50 %RH	МПа	≥35
Относительное удлинение при разрыве	ISO 527	23 °C; 50 %RH	%	≥320
Ударная вязкость по Изоду	ISO 180	23 °C; 50 %RH	кДж/м <sup>2</sup>	≥10
Прочность на изгиб	ISO 178	23 °C; 50 %RH	МПа	≥45
Модуль упругости при изгибе	ISO 178	23 °C; 50 %RH	МПа	≥1800
MFR	ISO 1133	23 °C; 50 %RH	г / 10 мин	8–15
Плотность	ISO 1183	23 °C; 50 %RH	г/см <sup>3</sup>	1,20–1,26

ПБАТ, как основной продукт в области биоразлагаемых материалов, известен своими превосходными характеристиками и широким спектром применения. Кроме того, успешная разработка его мономера на биологической основе, БДО, позиционирует ПБАТ в качестве ключевого представителя будущих биоразлагаемых пластмасс. Это, как ожидается, приведет к расширению применения ПБАТ в различных областях.

### 1.2.3.6 Одноразовая посуда

В последние годы экспресс-доставка и пищевая промышленность в Китае переживают бурный рост. Согласно «Отчету Meituan о развитии китайской индустрии заказов в 2019 г. и I полугодии 2020 г.», в 2019 г. индустрия экспресс-заказов в Китае достигла объема в 182,80 млрд заказов, показав рост на 32,90 % в годовом исчислении. Совокупный годовой темп роста с 2014 г. по 2019 г. составлял в среднем 73,28 %. Ожидается, что с постепенным увеличением числа пользователей и расширением сферы охвата заказами на вынос, индустрия экспресс-заказов продолжит свое стремительное развитие. Согласно прогнозам, среднегодовой темп роста экспресс-заказов с 2021 г. по 2025 г. сохранится на уровне 15 %.

Это соответствует объемам заказов в размере 252,26 млрд, 290,10 млрд, 333,62 млрд, 383,66 млрд и 441,21 млрд за период с 2021 г. по 2025 г., соответственно. Принимая во внимание расчеты объемов заказов на вынос, приведенные выше, можно предположить, что потребление пластмасс в индустрии по производству контейнеров для еды на вынос в 2021–2025 гг. составит 1,401 млн тонн, 1,6101 млн тонн, 1,8516 млн тонн, 2,1293 млн тонн и 2,4487 млн тонн, соответственно.

Контейнеры для еды на вынос содержат целый ряд пластмассовых изделий, включая сами контейнеры для еды, ложки, соломинки и многое другое. Эти изделия должны обладать не только особой прочностью и термостойкостью, но и определенной степенью жесткости. ПБАТ, известный своей высокой прочностью и отличной совместимостью с ПМК и ПБС, часто используется в качестве упрочняющего агента в композитных материалах на основе ПМК и ПБС для повышения их прочности. Компания Kingfa разработала серию продуктов ECOPOND® G800 M30 на основе ПМК и ПБС в качестве первичных смол и ПБАТ в качестве упрочняющего агента. Эти изделия отличаются высокой термостойкостью и прочностью на изгиб. Для получения более подробной информации обратитесь к табл. 1-11, где приведены типичные характеристики этих продуктов.

Табл. 1-11 Типичные характеристики продуктов ECOPOND® G800 M30

Параметры	Стандарт испытаний	Условия испытаний	Ед. изм.	Типичные значения
Прочность на растяжение	ISO 527	23 °C; 50 %RH	МПа	≥40
Относительное удлинение при разрыве	ISO 527	23 °C; 50 %RH	%	≥35
Ударная вязкость по Изоду	ISO 180	23 °C; 50 %RH	кДж/м <sup>2</sup>	≥7
Прочность на изгиб	ISO 178	23 °C; 50 %RH	МПа	≥60
Модуль упругости при изгибе	ISO 178	23 °C; 50 %RH	МПа	≥2200
MFR	ISO 1133	23 °C; 50 %RH	г / 10 мин	16–22
Плотность	ISO 1183	23 °C; 50 %RH	г/см <sup>3</sup>	1,20–1,29

## Список литературы

- [1] НИЛСЕН Т. Д., ХОЛМБЕРГ К., СТРИПЛ Дж. / NIELSEN T D, HOLMBERG K, STRIPPLE J. Пакет нужен? / Need a bag? Обзор государственной политики в отношении пластиковых пакетов — где, как и с каким эффектом? / A review of public policies on plastics carrier bags—Where, how and to what effect? [J]. «Управление отходами» / Waste management, 2019, 87:428–440.
- [2] ДЯО С. Ц., ВЭН Ю. С., СУН С. Е. и соавт. / DIAO X Q, WENG Y X, SONG X Y, et al. Текущая ситуация с развитием промышленности по производству биоразлагаемых пластмасс в Китае и за его пределами / Current Development Situation of Biodegradable Plastics Industry In China and Abroad [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2020, 34(05):123–135.
- [3] ЧЖАН В., ЦЗИ Ц. Ц., ЧЖАО Ц. и соавт. / ZHANG W, LI J H, ZHAO J, et al. Улучшение полибутиленисукцината (ПБС) на основе биомассы / Progress of biomass-based poly(butylene succinate)(PBS) [J]. «Новые химические материалы» / New Chemical Materials, 2010, 38(7): 1–5.
- [4] ПАК С. С., ЧОН Х. В., ИМ С. С. / PARK S S, JUN H W, IM S S. Кинетика формирования олигомера полибутиленисукцината (ПБС) в присутствии катализатора МБТО / Kinetics of forming poly(butylene succinate) (PBS) oligomer in the presence of MBTO catalyst [J]. «Полимерная техника и наука» / Polymer Engineering and Science, 1998, 36(6): 905–931.
- [5] ЛО С. Л. / LUO S L. Исследования в области получения, структуры и свойств биоразлагаемых волокон полибутиленисукцината-собутилентерефталата (ПБСТ) / Studies on the Preparation, Structure & Properties of Biodegradable Poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate)s(PBST)Fibers [D]. Шанхай: Университет Дунхуа / Shanghai: Donghua University, 2010.
- [6] ГО Б. Х., ДИН Х. Г., СЮЙ С. Л. и соавт. / GUO B H, DING H G, XU X L, et al. Исследование последовательной структуры и кристалличности сополимеров полибутиленисукцината с терефталевой кислотой / Studies on the sequence structure and crystallinity of poly(butylene succinate) copolymers with terephthalic acid [J]. «Химический журнал китайских университетов» / Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(12): 2312–2316.
- [7] ЛИ Ф. С. / LI F X. Синтез и структурные свойства биоразлагаемого полибутиленисукцината-собутилентерефталата (ПБСТ) для формирования волокон / Synthesis and structural properties of biodegradable polybutylene succinate co butylene terephthalate (PBST) for fiber formation [D]. Шанхай: Университет Дунхуа / Shanghai: Donghua University, 2006.
- [8] ВАН Ю. / WANG Y. Получение и структурные свойства сложного сополиэфира ПБСТ на основе метода прямой этерификации / Preparation and Structural Properties of PBST Copolyester Based on Direct Esterification Method [D]. Шанхай: Университет Дунхуа / Shanghai: Donghua University, 2010.
- [9] ХУАН С. Б., ВАН В. В., ЦЗЭН С. Б. / HUANG X B, WANG W W, ZENG X B. Состояние промышленности по производству разлагаемых пластмасс на биологической основе / Status of bio-based degradable plastics industry [J]. «Биотехнологии и бизнес» / Biotechnology & Business, 2017(6): 86–91.
- [10] ТАНЬ Т. В., СУ Х. И., ЯН Ц. / TAN T W, SU H J, YANG J. Прогресс в промышленном производстве материалов на биологической основе / Progress in Industrialization of Biobased Materials [J]. «Материалы Китая» / Materials China, 2012, 31(2): 1–6.
- [11] ЮЙ С. С., ВАН М. И. / YU X S, WANG M Y. Промышленные технологии и перспективы применения ароматических полиэфиров на биологической основе / Industrial Technology and Application Prospect of Bio-based Aromatic Polyesters [J]. «Технология и экономика в нефтехимии» / Technology & Economics in Petrochemicals, 2019, 35(3): 57–61.



- [12] ЮЙ Ц. Ж., ВАН Ю., MAO К. Ю. / YU J R, WANG Y, MAO K Y. Анализ текущей ситуации и перспектив развития для продукции на биологической основе / The analysis of current situation and development prospect of biobased products [J]. «Биотехнологии и бизнес» / Biotechnology & Business, 2017, 4: 7–15.
- [13] ЧЖЭНЬ Г. М. / ZHEN G M. Промышленное развитие и перспективы рынка для молочной и полимолочной кислот / Industrial development and market prospects of lactic acid and polylactic acid [J]. «Биотехнологии и бизнес» / Biotechnology & Business, 2015, 1: 42–52.
- [14] ЧЭНЬ Г. Ц., ВАН Ю. / CHEN G Q, WANG Y. Исследования и промышленное производство материалов на биологической основе в Китае / Research and industrialization of biobased materials in China [J]. «Китайский журнал биотехнологии» / Chinese Journal of Biotechnology, 2015, 31(6): 955–967.
- [15] ЧЖУ С. Х., ЧЭНЬ В., ЧЖУ Г. С. и соавт. / ZHU X H, CHEN W, ZHU G X, et al. Структура и свойства сополиэфиров полибутилентерефталата-собутиленсукцината, синтезированных с использованием катализатора на основе редкоземельных металлов и титана / Structure and Properties of Poly(Butylene Terephthalate-co-Butylene Succinate) Copolyesters Synthesized with Rare Earth-Titanium Catalyst [J]. «Нефтехимические технологии» / Petrochemical Technology, 2007, 36(3): 293–297.
- [16] МА И. П., ЧЖАН Н. В., ЯН Ц. В. и соавт. / MA Y P, ZHANG N W, YANG J W, et al. Получение и свойства ПБАТ / Preparation and Properties of PBAT [J]. «Пластмассы» / Plastics, 2010, 39(4): 98–101.
- [17] ЮАНЬ Ж. С., СЮЙ Ю. Б., МАЙ К. К. / YUAN R X, XU Y B, MAI K C. Синтез и характеристики биоразлагаемого полибутиленадипат-сотерефталата / Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) [J]. «Новые химические материалы» / New Chemical Materials, 2012, 40(12): 85–87.
- [18] ЭРРЕРА Р., ФРАНКО Л., РОДРИГЕС А. и соавт. / HERRERAR, FRANCOL, RODRIGUEZ A, et al. Характеристика и поведение при разложении полибутиленадипат-сотерефталатов / Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s [J]. «Журнал науки о полимерах. Часть А: Химия полимеров» / Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2010, 40(23): 4141–4157.
- [19] БИУНДО А., ХРОМИЧ А., ПАВКОВ-КЕЛЛЕР Т. и соавт. / BIUNDO A, HROMIC A, PAVKOVKELLER T, et al. Описание полибутиленадипат-сотерефталат-гидролизующей липазы из *Pelosinus fermentans* / Characterization of a poly(butylene adipate-co-terephthalate)-hydrolyzing lipase from *Pelosinus fermentans* [J]. «Прикладная микробиология и биотехнология» / Applied microbiology and biotechnology, 2015, 96(13): 22–25.
- [20] ЧЖАО Л. Ю. / ZHAO L Y. Текущая ситуация и предложения по промышленному производству биоразлагаемых пластмасс (ПБАТ) в Китае / Present situation and suggestion of biodegradation plastics (PBAT) industrialization in China [J]. «Полиэфирная промышленность» / Polyester Industry, 2018, 31(5): 9–11.
- [21] ЛУ Г., СУН Ц. Ц, НЕ Ю. Х. и соавт. / LU G, SONG J Q, NIE Y H, et al. Исследование пластифицирующей модификации и разлагаемости ПБАТ / кукурузного крахмала / Study on Plasticsization Modification and Degradability of PBAT/Corn Starch [J]. «Старение и применение синтетических материалов» / Synthetic Materials Aging and Application, 2022, 51(2): 36–38.
- [22] ЦЗЯН С. В., ЛИ Ц. Н., ХУ Д. и соавт. / JIANG X W, LI Z N, HU D, et al. Влияние содержания крахмала на свойства материалов на основе композитов ПБАТ / Effect of starch content on material properties of PBAT composites [J]. «Химическая промышленность Шаньдуна» / Shandong Chemical Industry, 2022 51(7): 26–32.

- [23] ЧЖОУ Ю. В., ЦИНЬ Ч. Ч., ЯО Л. / ZHOU Y W, QIN Z Z, YAO L. Исследование механических свойств композита из ПБАТ/СаСО<sub>3</sub> / Mechanical Properties Research of PBAT/CaCO<sub>3</sub> Composite [J]. «Журнал науки о солях и химической промышленности» / Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2022, 51(8): 24–26
- [24] ВАН С. П., ЛИ Н. С., ПАНЬ С. Х. и соавт. / WANG X P, LI N X, PAN X H, et al. Влияние содержания карбоната кальция на свойства пленки ПБАТ / Effect of calcium carbonate content on the properties of PBAT film [J]. «Технологии синтеза и их применение» / Synthetic Technology and Application, 2022, 37(01): 12–15
- [25] СУНЬ Ц., ХУАН А. Ж., ЛО С. С. и соавт. / SUN J, HUANG A R, LUO S S, et al. Влияние удлинителя цепи на свойства композитов из ПБАТ/талька / Effect of chain extender on the properties of PBAT/Talc composites [J]. «Наука и технология пластмасс» / Plastics Science and Technology, 2021, 49(8): 1–6
- [26] ЛИ Б., ЛИ Ц., ЧЖОУ В. В. и соавт. / LI B, LI J, ZHOU W W, et al. Влияние карбоната кальция на свойства композитов из ПБАТ/ПМК / Effect of Calcium Carbonate on Properties of PBAT/PLA Composites [J]. «Применение конструкционных пластмасс» / Engineering Plastics Application, 2022, 50(3): 136–140.
- [27] ДУ Х., ГЭ Ч. Т., ЦЗЯН С. Ф. и соавт. / DU H, GE C T, JIANG X F, et al. Влияние соотношения ПМК/ПБАТ на систему смеси ПМК/ПБАТ/СаСО<sub>3</sub> / Effect of PLA/PBAT ratio on PLA/PBAT/CaCO<sub>3</sub> blend system [J]. «Химическая промышленность Шаньдуна» / Shandong Chemical Industry, 2021 50(17): 46–52.
- [28] ЧЖАН Ш. Ш., ЛИ Ж. Х., ГАО Ц. и соавт. / ZHANG S S, LI R H, GAO J, et al. Состояние исследований в области методов синтеза и применения ПБАТ / Research Status on Synthetic Methods and Application of PBAT [J]. «Современные методы обработки и применения пластмасс» / Modern Plastics Processing and Applications, 2018, 30(5): 59–63.
- [29] ГО Ц., ЧЖАН Ш., ЛИ В. Л. / GUO J, ZHANG S, LI W L. Исследование применения пленки из биоразлагаемой смолы ПБАТ / Study on application of biodegradable resin PBAT film [J]. «Полиэфирная промышленность» / Polyester Industry, 2021, 34(4): 17–20.
- [30] СУ Х. И., БАО Ч., ЛЮ Ц. и соавт. / SU H Y, BAO Z, LIU Q, et al. Разложение биоразлагаемой мульчирующей пленки и его влияние на производительность переработки томатов в Синьцзяне / Degradation of biodegradable mulch film and its effect on the yield of processing tomatoes in the Xinjiang region [J]. «Журнал сельскохозяйственных ресурсов и окружающей среды» / Journal of Agricultural Resources and Environment, 2020, 37(40): 615–622.
- [31] ЧЖАН Т., ЧЖАН Ц., СУН С. Ю. и соавт. / ZHANG T, ZHANG C, SONG X Y, et al. Прогресс в исследованиях по получению и применению пленок на основе ПБАТ / Research Progress in Preparation and Applications of PBAT Films [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2021, 35(7): 115–125.
- [32] ВАН Я. Я., ЦЯНЬ Ю. Ц., ЛЮ М. Ю. и соавт. / WANG Y Y, QIAN Y J, LIU M Y, et al. Применение экологически безопасных упаковочных пакетов из модифицированного полибутиленадипат-согерефталата / поликапролактона для сохранения свежести томатов черри / Application of modified poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) / poly(caprolactone) environmental protection packaging bags in fresh-keeping of cherry tomato [J]. «Оборудование для упаковки и пищевой промышленности» / Packaging and Food Machinery, 2021, 39(4): 24–30.
- [33] Ян Ф. В., Чэнь Х. Л., Сун Ц. Ц. и соавт. / Yang F W, Chen H L, Song J Q, et al. Подготовка материала для 3D-печати на основе ПБАТ и его применение в фиксаторе верхней конечности / Preparation of 3D Printing Material based on PBAT and Its Application in Upper Limb Fixator [J]. «Применение конструкционных пластмасс» / Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 25–30.

## Глава 2

### Синтетическое сырье для производства смол ПБАТ

1,4-бутандиол (БДО), терефталевая кислота (ТФК) и адипиновая кислота (АК) являются основными мономерами, используемыми в синтезе ПБАТ. ПБАТ обладает превосходными свойствами, сочетая в себе характеристики ПБА и ПБТ. Он демонстрирует хорошие показатели удлинения и относительного удлинения при разрыве, а также высокую термостойкость и стойкость к ударным воздействиям. В процессе синтеза ПБАТ, помимо мономеров, обычно используются различные добавки, такие как катализаторы, термостабилизаторы, разветвляющие агенты и удлинители цепи.

#### 2.1 1,4-Бутандиол (БДО)

1,4-Бутандиол (БДО), также известный как 1,4-бутиленгликоль и 1,4-дигидроксидбутан, имеет химическую формулу  $C_4H_{10}O_2$ , а его молекулярная структура показана на рис. 2-1. Его относительная молекулярная масса составляет 90,12. БДО является важным органическим сырьем, а также сырьем для тонкого органического синтеза, используемым главным образом для производства различных конечных продуктов, таких как полибутилентерефталат (ПБТ), политетраметиленовый эфир гликоля (ПТМЭГ), полиуретан (ПУ), полибутиленадипат-терефталат (ПБАТ), и полибутиленсукцинат (ПБС).<sup>[1-4]</sup> В последние годы, под влиянием жестких государственных политик, ограничивающих использование традиционных пластмасс, БДО стал важнейшим сырьем для разработки биоразлагаемых пластмасс, открывающим новые возможности в этой области.<sup>[5,6]</sup>



Рис. 2-1 Молекулярная структура БДО

#### 2.1.1 Физические и химические свойства БДО

##### 2.1.1.1 Физические свойства БДО

При стандартных температуре и давлении БДО представляет собой маслянистое и вязкое вещество со слабым запахом и с цветом от бесцветного до бледно-желтого. Его температура плавления составляет 20,2 °С, температура кипения — 228 °С, относительная плотность — 1,017, а показатель преломления — 1,4460. БДО обладает сильной гигроскопичностью, смешивается с водой и легко растворяется в метаноле, этаноле, ацетоне, этиленгликоле и других растворителях. Он имеет ограниченную растворимость в диэтиловом эфире и практически не растворяется в алифатических углеводородах, ароматических углеводородах, хлорированных углеводородах и подобных растворителях. Его основные физические свойства перечислены в табл. 2-1.

Табл. 2-1 Основные физические свойства БДО

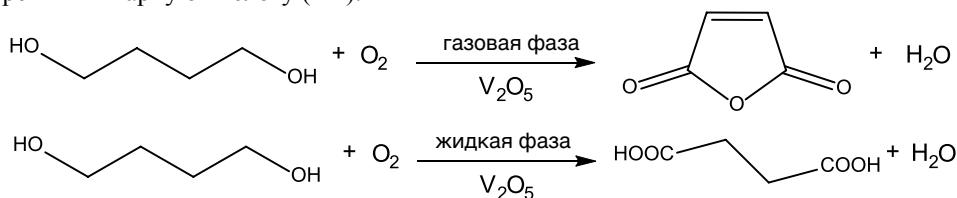
характеристика	числовое значение
Температура плавления, °С	20,2
Температура кипения, °С	228 (101,3 кПа), 171 (13,3 кПа) 123 (1,33 кПа), 86 (0,133 кПа)
Плотность, г/мл	1,017 (20 °С), 1,015 (25 °С)
Вязкость, мПа·с	91,56 (20 °С), 71,5 (25 °С)
Показатель преломления	1,4460 (20 °С), 1,4446 (25 °С)
Температура вспышки, °С	121
Критическое давление, бар	41,2
Критическая температура, °С	446
Давление паров, кПа	0,031 (60 °С), 0,43 (100 °С), 4,08 (140 °С) 21,08 (180 °С), 41,5 (200 °С),
Теплота сгорания, кДж·моль <sup>-1</sup>	2585
Диэлектрическая проницаемость	31,4 (20 °С)
Поверхностное натяжение, мН/м	44,6 (20 °С)

\*1 бар = 100 кПа

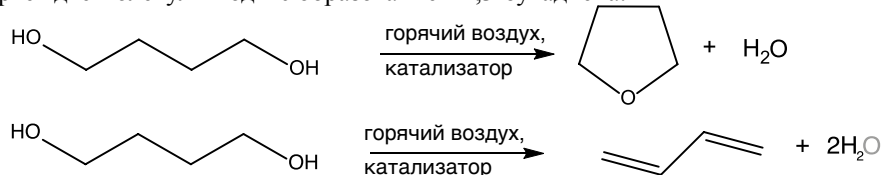
### 2.1.1.2 Химические свойства БДО

БДО имеет молекулярную структуру, состоящую из насыщенного прямоцепочечного С4-диола, обладающего типичными характеристиками прямоцепочечных диолов. Его химические свойства определяются главным образом двумя концевыми первичными гидроксильными группами в углеродной цепи.

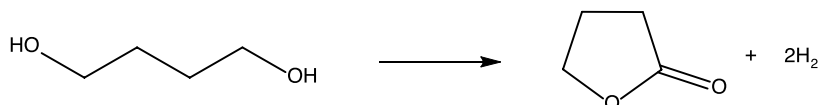
(1) БДО легко воспламеняется и может вступать в реакции окисления. Например, при использовании V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в качестве катализатора, газофазное каталитическое окисление может превратить его в янтарный ангидрид, а жидкофазное каталитическое окисление в водном растворе — в янтарную кислоту (ЯК).



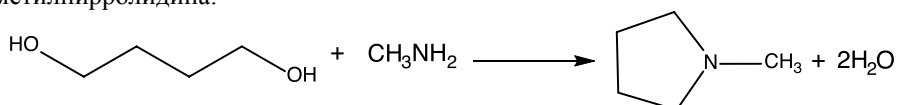
(2) В высокотемпературных условиях и в присутствии кислых катализаторов БДО легко дегидратируется и подвергается замыканию кольца с образованием тетрагидрофурана (ТГФ) или теряет две молекулы воды с образованием 1,3-бутадиена:



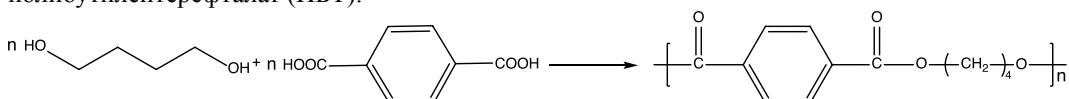
(3) В присутствии катализаторов, таких как Cu-Zn-Al, БДО может подвергаться дегидрированию с получением важного производного, известного как 1,4-бутандиол, также называемого гамма-бутиролактоном (ГБЛ):



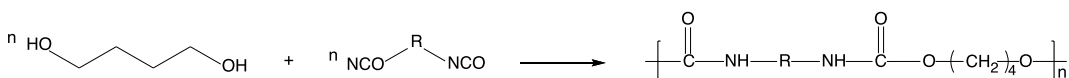
(4) БДО в присутствии высоких температур и катализаторов, таких как Ni или Co, вместе с газообразным водородом может реагировать с аммиаком или аминами для получения пирролидина или его производных. Например, БДО может реагировать с метиламином для синтеза N-метилпирролидина:



(5) БДО может вступать в реакции этерификации с карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров, а также полимеризоваться с дикарбоновыми кислотами с образованием сложных полиэфиров. Например, при высоких температурах БДО может конденсироваться с фталевой кислотой для получения термопластичного сложного полиэфира, известного как полибутилентерефталат (ПБТ):



(6) БДО может вступать в реакции полимеризации с изоцианатами для получения полиуретанов (ПУ):



Помимо вышеупомянутых реакций, БДО может реагировать с сероводородом в присутствии кислотных катализаторов с образованием тетрагидротиофена. Он также может реагировать с ацетиленом или производными альдегидов под действием солей ртути с образованием ацетальных соединений. Кроме того, в присутствии карбонильных никелевых катализаторов БДО может присоединяться к монооксиду углерода с образованием адипиновой кислоты. Химические свойства БДО являются основой для производства и применения целого ряда его производных.

## 2.1.2 Процесс синтеза БДО

В настоящее время для синтеза 1,4-бутандиола (БДО) используются пять основных промышленных процессов: алкин-альдегидный процесс, процесс с использованием янтарного ангидрида, процесс с использованием пропиленоксида, процесс с использованием бутадиена и процесс на биологической основе.<sup>[7,8]</sup>

### 2.1.2.1 Метод с использованием ацетальдегида

Алкин-альдегидный процесс, также известный как процесс Реппе, является основной технологией производства БДО. В 1940-х гг. он был разработан В. Реппе и его сотрудниками по немецкому концерну Farben (предшественнику BASF) и первоначально был применен компанией BASF для промышленного получения БДО с начальным объемом производства 5 тыс. тонн в год. В настоящее время на долю алкин-альдегидного процесса приходится 71,4 % от общего объема производства БДО, а основными патентообладателями технологии являются немецкая компания BASF, американские компании DuPont, INVISTA, ISP, а также компания Shanxi Sanyu и другие компании. Алкин-альдегидный процесс эволюционировал от традиционного метода к ряду усовершенствованных вариантов.

#### 1) Традиционный метод с использованием ацетальдегида

Традиционный алкин-альдегидный процесс был впервые разработан в Германии, где в качестве сырья использовались формальдегид и ацетилен. При давлении 0,2–0,6 МПа и температуре 60–90 °С добавление катализатора приводит к образованию 1,4-бутандиола (катализатор: оксид меди на носителях в виде диоксида кремния или оксида алюминия). Затем 1,4-бутандиол подвергается гидрированию с получением БДО при давлении 30 МПа и температуре 70–140 °С с использованием таких катализаторов, как никель, медь или магний на носителях в виде диоксида кремния.

Традиционный алкин-альдегидный процесс сталкивается с рядом проблем, включая высокую нестабильность ацетилена при повышенном давлении, что делает его склонным к возгоранию или взрыву.

Это диктует необходимость жестких требований к качеству промышленного реакционного оборудования. Коэффициенты безопасности при проектировании соответствующих реакционных аппаратов превышают 12-кратные, что приводит к созданию громоздкого и дорогостоящего оборудования. Кроме того, алкины склонны к полимеризации, что приводит к деактивации катализатора и закупорке трубопроводов, снижая эффективность работы и объемы производства. Поэтому, начиная с 1950-х гг., традиционные алкин-альдегидные процессы были в значительной степени заменены их модифицированными вариантами.

## **2) Модифицированный метод с использованием ацетальдегида**

Начиная с 1950-х гг., крупнейшие мировые производители БДО, такие как BASF, GAF (в настоящее время ISP), DuPont, Linde & SK и другие компании, вносили усовершенствования в первоначальные технологические процессы. Были разработаны три основные технологии модифицированных алкин-альдегидных процессов: процесс GAF, процесс BASF и процесс DuPont. Компании BASF и DuPont применяют технологию производства с использованием суспензионного слоя, а компания GAF — технологию производства с использованием взвешенного слоя. Ключевое различие этих технологий заключается в способе разделения катализатора реакции и продукта. В процессах BASF и DuPont продукт и катализатор разделяются внутри реактора, в то время как в процессе GAF продукт и катализатор разделяются снаружи. Усовершенствованные алкин-альдегидные процессы имеют такие преимущества, как снижение инвестиционных затрат на основные средства, гарантированная безопасность оборудования и увеличенный срок эксплуатации. Таким образом, большинство мировых производителей БДО теперь предпочитают эти улучшенные алкин-альдегидные процессы.

Основным сырьем для синтеза БДО в алкин-альдегидном процессе являются формальдегид, получаемый главным образом при окислении метанола, и ацетилен. Ацетилен получают с использованием двух основных методов: процесса на основе карбида кальция и процесс на основе природного газа. Таким образом, алкин-альдегидный процесс в зависимости от источника ацетилена можно разделить на алкин-альдегидный процесс с использованием карбида кальция и алкин-альдегидный процесс с использованием природного газа.

Традиционным методом производства БДО является алкин-альдегидный процесс с использованием карбида, в котором в качестве сырья применяется карбид кальция (см. рис. 2-2). В настоящее время на его долю приходится более 80 % всего производства БДО в Китае. Ресурсы карбида кальция в Китае сосредоточены главным образом в Синьцзяне, во Внутренней Монголии, а также в Шэньси и Нинся. Однако производство карбида кальция считается отраслью с высоким уровнем загрязнения, энергопотребления и выбросов диоксида углерода. Как правило, это производство включает в себя вспомогательные процессы, такие как карбонизация, а также использование печей для обжига извести и электростанций. Получаемый шлак карбида кальция необходимо использовать совместно с цементными заводами для комплексной утилизации. В условиях двойного контроля над потреблением энергии и выбросами диоксида углерода добавление новых мощностей, использующих этот процесс, будет строго ограничено. 18 октября 2021 г. Национальная комиссия по развитию и реформам Китая опубликовала «План действий с целью введения жестких ограничений для достижения энергоэффективности и стимулирования энергосбережения, а также сокращения выбросов диоксида углерода в нефтехимической и химической промышленности (2021–2025 гг.)». В этом плане особое внимание уделяется упорядоченной ликвидации устаревших мощностей и постепенной замене мощностей в рамках новых проектов по производству карбида кальция. План также направлен на ускорение закрытия предприятий по производству карбида кальция с годовой мощностью 100 тыс. тонн или меньше, поддерживая тем самым усилия по борьбе с простаивающими и непроизводительными мощностями.

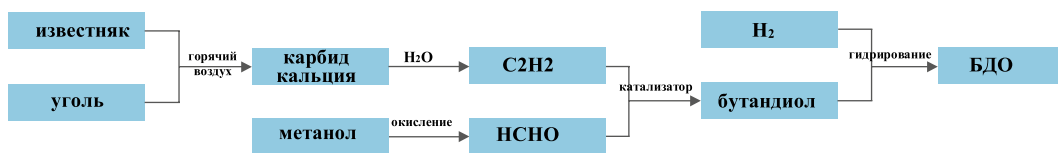


Рис. 2-2 Технологический маршрут альдегидного метода с использованием карбида кальция

Технологический маршрут на основе сырья в виде природного газа считается более экологичным и чистым, чем маршрут с использованием карбида кальция (см. рис. 2-3). Тем не менее, в «Политике использования природного газа», выпущенной правительством Китая в 2007 г., нефтехимические проекты по производству ацетилена из природного газа были отнесены к категории проектов «ограниченного применения». Такая классификация привела к трудностям с утверждением проектов и ограничила широкое распространение этого метода. Несмотря на то, что технологический маршрут на основе природного газа меньше загрязняет окружающую среду, потребляет меньше энергии, имеет более низкий уровень выбросов диоксида углерода и экономически выгоден по сравнению с маршрутом на основе карбида кальция, относительная нехватка внутренних ресурсов природного газа в Китае сдерживает более широкое применение метода, использующего природный газ. Приоритетным направлением поставок природного газа обычно является производство электроэнергии, что еще больше ограничивает возможности расширения производств, применяющих алкин-альдегидный процесс с использованием природного газа. На установках компании Sichuan Tianhua по производству БДО мощностью 100 тыс. тонн в год и компании Wanhua Chemical по производству БДО мощностью 100 тыс. тонн в год в Мэйшане, Сычуань, применяется алкин-альдегидный метод с использованием природного газа.

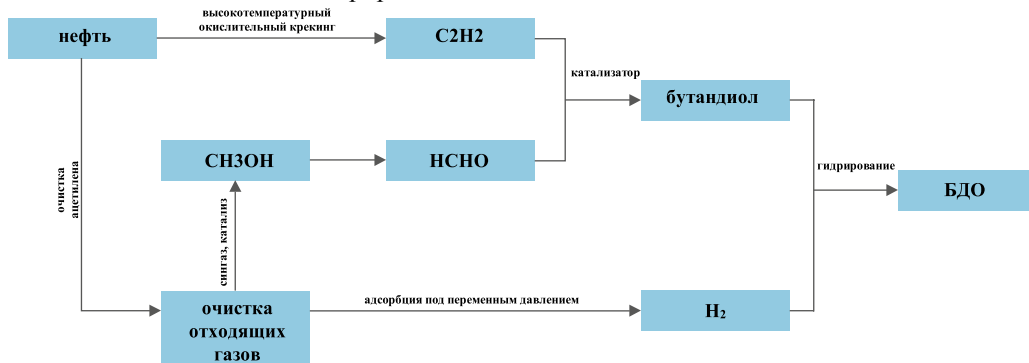


Рис. 2-3 Технологический маршрут метода получения БДО с использованием природного газа / алкин-альдегида

### 2.1.2.2 Метод с использованием малеинового ангидрида

Цис-бутендиовый ангидрид, широко известный как малеиновый ангидрид, может быть получен из бутана, бутена или бензола. В результате быстрого развития технологии получения малеинового ангидрида из бензола и n-бутана в 1980-х гг. стоимость производства малеинового ангидрида значительно снизилась, что привело к быстрому развитию процесса производства БДО на основе малеинового ангидрида. Процесс получения БДО на основе малеинового ангидрида можно разделить на два пути синтеза: прямое гидрирование и гидрирование с этерификацией.

#### 1) Прямое гидрирование

При использовании прямого гидрирования, помимо получения БДО, при прямом гидрировании малеинового ангидрида в качестве побочных продуктов образуются тетрагидрофуран (ТГФ) и гамма-бутиролактон (ГБЛ) (см. рис. 2-4). Регулируя применение катализаторов, температуру, давление, объемную скорость и другие условия, можно получить желаемый состав продукта. Основными патентообладателями метода прямого гидрирования являются компании Mitsubishi Chemical (Япония), BP (Великобритания) и Lurgi (Германия).

В процессе прямого гидрирования компания Mitsubishi Chemical использует в качестве катализаторов никель и редкоземельные металлы и проводит реакцию между малеиновым ангидридом и газообразным водородом в жидкой фазе, чтобы сначала получить ТГФ и ГБЛ. Затем ГБЛ вступает в реакцию с газообразным водородом, поддерживаемую катализатором, состоящим из Cu-Cr и K<sub>2</sub>O, что приводит к получению БДО.

Метод, совместно разработанный немецкой компанией Lurgi и британской компанией BP, также относится к категории методов прямого гидрирования янтарного ангидрида. В этом методе в качестве сырья для производства БДО используется С4. Весь процесс производства можно разделить на три этапа: на первом этапе из С4 получают водный раствор янтарного ангидрида; на втором этапе выполняется одноступенчатое или двухступенчатое гидрирование янтарного ангидрида с получением БДО; на третьем этапе выполняются дистилляция и разделение продуктов. Этот процесс исключает необходимость дегидратации растворов янтарного ангидрида и позволяет избежать реакций этерификации, что упрощает производственный процесс, снижает затраты на оборудование и делает производственные операции более простыми. Однако, несмотря на многочисленные преимущества, эта технология до сих пор не применяется в промышленных масштабах.

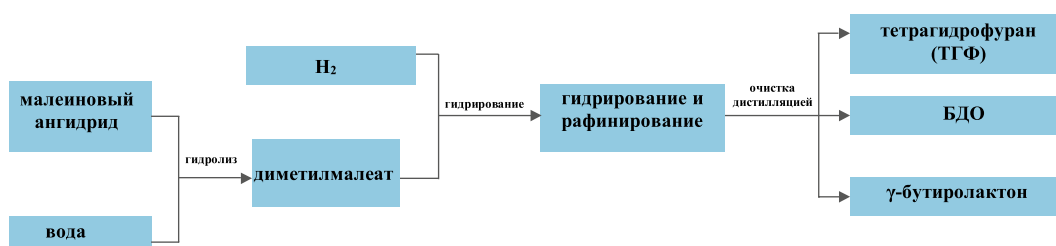


Рис. 2-4 Технологический маршрут метода прямого гидрирования малеинового ангидрида

## 2) Гидрирование с этерификацией

Метод прямого гидрирования для производства БДО имеет жесткие требования и сложен в управлении. Метод гидрирования с этерификацией, напротив, отличается высоким качеством продукции, меньшими инвестициями в проектирование, снижением выбросов загрязняющих веществ и отработанной технологией. Ключевыми патентообладателями метода гидрирования с этерификацией являются британская компания Davy и итальянская компания Conser.

Разработчиком производственного процесса, включающего этерификацию малеинового ангидрида перед гидрированием, является компания Davy из Великобритании. Этот подход также известен как метод компании Davy. В процессе гидрирования главным образом используются катализаторы на основе наномеди с такими материалами, как оксид алюминия или диоксид кремния в качестве носителей. Гидрирование может выполняться как в жидкой, так и в газовой фазе, при этом условия управления реакционным процессом являются более простыми по сравнению с методом прямого гидрирования. Процесс гидрирования с этерификацией можно разделить на четыре этапа:

1. Малеиновый ангидрид подвергается этерификации этанолом без использования катализатора с получением моноэтилмалеата.
2. Моноэтилмалеат и этанол далее подвергаются этерификации, катализируемой ионообменной смолой, с получением диэтилмалеата.
3. Диэтилмалеат подвергается гидрированию при низком давлении с получением диэтилсукцината. В дальнейшем гидрирование продолжается при высоком давлении с получением неочищенного БДО.
4. Неочищенный БДО подвергается дистилляции и сепарации.



Компания Davy, стремясь усовершенствовать технологию, заменила метанол на этанол в процессе этерификации (см. рис. 2-5). Это изменение позволило снизить себестоимость продукции и упростило отделение примесей, таких как метанол и вода в процессе этерификации. Кроме того, поскольку диметилмалеат имеет более низкую температуру кипения по сравнению с диэтилмалеатом, это улучшение повысило летучесть продуктов этерификации. Благодаря этому расширился диапазон регулирования условий процесса газофазного гидрирования продуктов этерификации. При замене этанола на метанол степень этерификации превысила 99,7 %, что позволило снизить необходимость в процессах очистки при производстве диэтилмалеата с использованием этанола. Это привело к упрощению производственного процесса, а также к значительному сокращению общих инвестиций в оборудование.

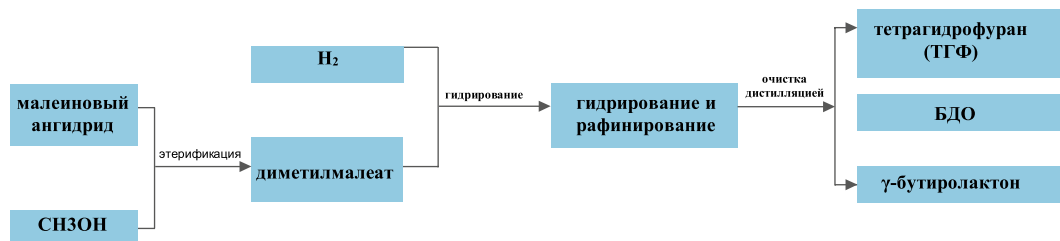


Рис. 2-5 Технологический маршрут метода переэтерификации и гидрирования малеинового ангидрида

### 2.1.2.3 Метод с использованием 1,3-бутадиена

В качестве основного сырья для производства БДО используется 1,3-бутадиен. Соответствующие промышленные методы производства включают метод ацетоксилирования 1,3-бутадиена и метод хлорирования 1,3-бутадиена. Этот подход был разработан компаниями Mitsubishi Oil и Mitsubishi Chemical в 1970-х гг. и с тех пор успешно применяется в промышленности. Процесс производства методом ацетоксилирования 1,3-бутадиена можно разделить на четыре этапа: 1. 1,3-бутадиен, уксусная кислота и кислород подвергаются ацетоксилированию с получением 1,4-ди-ацетоксибутена. 2. Под действием катализатора 1,4-ди-ацетоксибутен гидрируется с получением 1,4-ди-ацетоксициклобутана. 3. При гидролизе 1,4-ди-ацетоксициклобутана получается неочищенный БДО. 4. Неочищенный БДО очищается путем дистилляции. Этот метод предлагает относительно простой процесс производства, а получаемые побочные продукты отличаются высокой полезностью. Метод характеризуется минимальным воздействием на окружающую среду, высоким выходом продукта и преимуществами применения катализаторов, способных к многократным циклам переработки с увеличением срока использования. Кроме того, потребление энергии является относительно небольшим. Реакция гидрирования пропиленоксида и гидрирования 4-гидроксибутиральдегида протекает в жидкой фазе, в мягких условиях процесса, с высокой степенью регулируемости производственной загрузки. Этот метод характеризуется экологичностью, эффективным использованием ресурсов и энергосберегающей переработкой, что делает его привлекательным выбором для производства БДО.

В настоящее время метод получения с использованием пропиленоксида занимает третье место по объему производства БДО после методов получения с использованием ацетилена и янтарного ангидрида. Это позволяет обеспечить значительную конкурентоспособность в регионах с богатыми ресурсами пропилена. В настоящее время этот метод используется исключительно тайваньской компанией Dairen Chemical Corporation. Технология этой компании во многом схожа с технологией американской компании Lyondell: в качестве сырья для синтеза БДО используются пропилен, уксусная кислота, кислород, монооксид углерода и водород.

Dairen Chemical Corporation располагает мощностями по производству БДО в объеме 700 тыс. тонн в год с использованием метода на основе пропиленоксида, а также имеет дополнительный производственный объект мощностью 50 тыс. тонн в год в городе Ичжэн, провинция Цзянсу, Китай.



Рис. 2-6 Технологический маршрут метода получения БДО с использованием аллилового спирта

#### 2.1.2.4 Метод с использованием бутадиена

Бутадиеновый метод получения БДО использует бутадиен в качестве основного сырья и включает в себя такие методы промышленного производства, как метод ацетоксилирования бутадиена (см. рис. 2-7) и метод хлорирования бутадиена. Японские компании Mitsubishi Oil и Mitsubishi Chemical успешно разрабатывали и внедряли эти подходы в 1970-х гг.

Процесс ацетоксилирования бутадиена можно разбить на четыре основных этапа: 1. Бутадиен, уксусная кислота и кислород подвергаются ацетоксилированию, в результате чего образуется 1,4-бис(ацетокси)бутадиен. 2. Под действием специального катализатора 1,4-бис(ацетокси)бутадиен подвергается гидрированию, в результате чего образуется 1,4-бис(ацетокси)бутан. 3. 1,4-бис(ацетокси)бутан подвергается гидролизу с получением неочищенного БДО. 4. Неочищенный БДО подвергается дистилляции для очистки. Этот метод обладает такими преимуществами, как дешевое и легкодоступное сырье, высокая безопасность процесса, отработанная технология, минимальное загрязнение окружающей среды, прямое получение побочных продуктов, таких как ТГФ, низкое потребление энергии в процессе производства и возможность свободно регулировать соотношение БДО и ТГФ. Однако производственный процесс этого метода сложен, требует значительных инвестиций в оборудование, имеет ограниченный общий экономический потенциал и не вполне подходит для крупномасштабного промышленного производства. Кроме того, промышленное применение метода хлорирования бутадиена ограничено. Это связано, прежде всего, с длительностью процесса, значительным потреблением газообразного хлора, ограниченной доступностью сырья и сложностями, связанными со вспомогательной инфраструктурой, что приводит к снижению экономического эффекта.

Оба метода основаны на использовании бутадиена, который легко воспламеняется и представляет собой газ при комнатной температуре, что приводит к высоким расходам, связанным с его транспортировкой. В результате соответствующие производственные мощности зачастую располагаются вблизи крупных нефтехимических предприятий, производящих бутадиен или химикаты на основе  $C_4$ , а размещение производств, удаленных от нефтехимических предприятий, становится нерентабельным. Кроме того, на цену бутадиена сильно влияют мировые цены на нефть, что приводит к колебаниям цен. Таким образом, методы производства БДО на основе бутадиена имеют определенные ограничения.

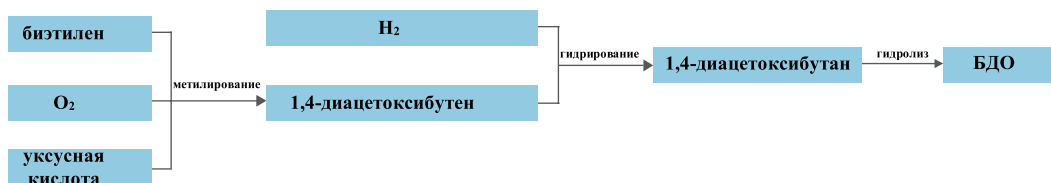


Рис. 2-7 Технологический маршрут метода ацетоксилирования бутадиена

### 2.1.2.5 Методы на биологической основе

Методы на биологической основе предполагают использование биомассы для получения БДО. В настоящее время используются три основных метода: прямая ферментация глюкозы, не прямое использование янтарной кислоты с помощью гидрирования и пиролиз поли(4-гидроксимасляной кислоты). Среди них прямая ферментация глюкозы и не прямое использование янтарной кислоты с помощью гидрирования используются в промышленных масштабах.<sup>[9]</sup>

#### 1) Прямая ферментация глюкозы

Метод прямой ферментации глюкозы предполагает использование глюкозы из биомассы в качестве основного сырья и катализ ее прямой ферментации в БДО с помощью генетически модифицированных бактерий *Escherichia coli* (см. рис. 2-8). Процесс производства обычно состоит из двух основных этапов: ферментации, а затем и разделения и очистки. К ферментации относятся четыре основных подэтапа: инокуляция среды, стерилизация резервуара для ферментации, инокуляция резервуара для ферментации и сам процесс ферментации. В регулируемых условиях с использованием бактерии *Escherichia coli*, модифицированной для использования глюкозы (приблизительно 60 %), pH жидкой среды поддерживается в диапазоне от 6,5 до 7,5 при перемешивании и температуре 35–37 °C в течение определенного времени. Приблизительно 90 % глюкозы может быть преобразовано в БДО, при этом эффективность использования углерода составляет 0,45 г БДО / г глюкозы. После завершения реакции материалы в культуральной среде должны быть подвергнуты разделению и очистке с помощью таких методов, как ультрафильтрация, центрифугирование, ионообмен и дистилляция, чтобы извлечь и очистить продукты.<sup>[10,11]</sup>

Технология синтеза БДО методом прямой ферментации глюкозы была первоначально разработана американской компанией Genomatica. В 2012 г. было проведено масштабирование и пилотное тестирование технологии. Эта технология была лицензирована несколькими компаниями, включая Novamont в Италии и BASF в Германии. Европейские, американские и японские компании оптимизировали и усовершенствовали эту технологию на основе лицензионной технологии Genomatica, постепенно повышая уровень ее развития как в области исследований, так и в области промышленного производства БДО с использованием биотехнологий. Компания Novamont в Италии уже создала промышленные мощности для производства БДО методом прямой ферментации глюкозы, а Qore, совместное предприятие американской компании Cargill и немецкой компании Helm, инвестирует 300 млн долл. США в строительство промышленных мощностей для производства БДО этим методом. Завершение строительства и начало производства ожидается к 2024 г. Процесс производства БДО методом прямой ферментации глюкозы отличается простотой, при этом потребление энергии снижается на 60 % по сравнению с методом на основе ацетилена, а выбросы диоксида углерода сокращаются на 70 %.<sup>[12,13]</sup>

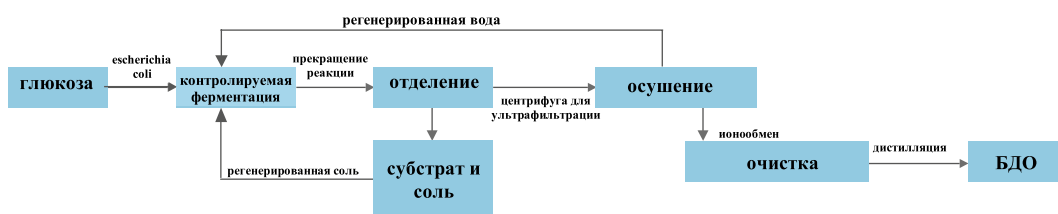


Рис. 2-8 Технологический процесс прямой ферментации глюкозы

## 2) Непрямое использование гидрирования янтарной кислоты

Процесс непрямого использования янтарной кислоты путем гидрирования включает два разных этапа, первый из которых — биологическая ферментация, а второй — химический органический синтез (рис. 2-9). На первом этапе для получения янтарной кислоты на биологической основе используется ферментация глюкозы. На втором этапе янтарная кислота на биологической основе подвергается этерификации метанолом в присутствии катионообменной смолы с получением монометилового эфира янтарной кислоты. Дальнейшая этерификация монометилового эфира янтарной кислоты метанолом, катализируемая катионообменной смолой, приводит к образованию диметилового эфира янтарной кислоты. Затем в присутствии катализатора на основе меди диметиловый эфир янтарной кислоты подвергается гидрированию с получением БДО.



Рис. 2-9 Технологический процесс косвенного использования янтарной кислоты через гидрирование

## 3) Пиролиз поли(4-гидроксимасляной кислоты)

Поли(4-гидроксibuтират) (ПГА) является одним из видов полимеров, и процесс получения БДО путем его пиролиза состоит из трех основных этапов. Сначала глюкоза или другое возобновляемое сырье ферментируется генетически модифицированными микроорганизмами для получения поли(4-гидроксibuтирата). Затем биомасса, содержащая поли(4-гидроксibuтират), подвергается термическому разложению в присутствии катализатора в регулируемых условиях, в результате чего образуется гамма-бутиролактон (ГБЛ). Наконец, отделенный ГБЛ подвергается каталитическому гидрированию с получением БДО (рис. 2-10).

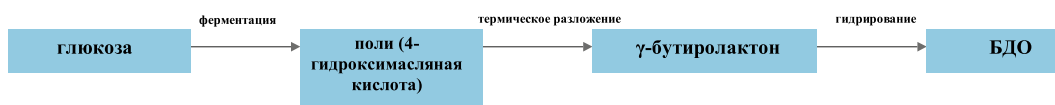


Рис. 2-10 Технологический процесс пиролиза поли(4-гидроксимасляной кислоты)

### 2.1.2.6 Сравнение и развитие различных технологий синтеза БДО

Табл. 2-2 Сравнение различных технологий синтеза БДО

метод производства	владелец патента	технологический процесс	преимущества	недостатки
метод с использованием ацетальдегида	BASF, Германия; INVISTA, США; ISP, США	Каталитический синтез бутандиола из ацетилена и формальдегида с последующим двухступенчатым каталитическим гидрированием до БДО	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Отработанный и надежный технологический процесс</li> <li>2. Короткий процесс; высокая производительность</li> <li>3. Меньше побочных продуктов; дешевый катализатор; длительный срок использования</li> <li>4. Низкие инвестиции в строительство</li> </ol>	Каталитический процесс обработки и синтеза ацетилена с высокой степенью риска
ацетоксилирование бутандиена	Mitsubishi Kasei, Япония	Каталитическое окисление бутандиена и уксусной кислоты воздухом приводит к реакции ацетоксилирования с получением 1,4-диацетокси-2-бутена, который затем гидрируется и гидролизуется на катализаторе с получением БДО.	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Наличие богатых ресурсов сырья</li> <li>2. Мягкие условия процесса</li> <li>3. Высокий выход промежуточных и конечных продуктов</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Короткий срок использования катализатора одноступенчатой реакции</li> <li>2. Высокий расход пара при регенерации уксусной кислоты с применением гидролиза</li> <li>3. Высокая стоимость инвестиций</li> </ol>

метод производства	владелец патента	технологический процесс	преимущества	недостатки
бутадиен хлорирование	Toyo Tsoda, Япония	Хлорирование бутадиена с получением 1,4-дихлорбутена, затем гидролиз и каталитическое гидрирование с получением БДО	1. Может производиться совместно с хлоропеновым каучуком 2. Низкая стоимость и наличие богатых ресурсов сырья 3. Простой процесс; высокая чистота продукта	Требуется соответствующий завод по производству каустической соды
малеиновый ангидрид ангидрид дикарбоновой кислоты гидрирование	Davy Meck, Великобритания	Окисление бутана с получением малеинового ангидрида, затем этерификация ацетата, гидрирование под низким давлением с получением БДО, совместное производство тетрагидрофурана и гамма-бутиролактона	Регулируемый выход побочных продуктов по требованию, с меньшим количеством отходов.	1. Сложный производственный процесс 2. Высокие инвестиции в строительство 3. На стоимость сильно влияет сырье — малеиновый ангидрид.
аллиловый спирт метод с использованием гидрата формальдегида	ARCO, США Kugagau, Япония	Получение БДО из пропилена с использованием аллилового спирта и сырья на основе монооксида углерода	1. Низкие инвестиции 2. Катализатор можно использовать в течение длительного времени 3. Высокоэффективное использование пара	Много побочных реакций; низкий выход продукта
биохимический метод	Genomatica, США Myriant, США	Прямая ферментация сахаров или гидрирование ферментированной янтарной кислоты	1. Мягкие условия реакции 2. Сырьевые материалы являются возобновляемыми ресурсами	Относительно низкие степень конверсии реакции и избирательность по продукту

Сравнение различных технологий синтеза БДО приведено в табл. 2-2. В мировом масштабе в процессах производства БДО на долю метода с использованием ацетилена приходится около 71,4 %, с использованием пропиленоксида — около 16,1 %, с использованием янтарной кислоты — около 8,3 %, с использованием бутадиенового — около 3,4 % и на биологической основе — около 0,8 %. В Китае на долю метода с использованием ацетилена приходится около 93 % процессов производства БДО, а на долю метода с использованием пропиленоксида — около 7 %. Очевидно, что большинство промышленных предприятий по производству БДО главным образом используют метод синтеза на основе ацетилена, в особенности в Китае. Кроме того, в связи со значительными колебаниями цен на БДО в последние годы проводится активная работа по расширению использования и разработке альтернативных процессов, и перспективным подходом является адаптация к уникальным характеристикам каждого предприятия с активным использованием технологических достижений и накоплением опыта. Для сравнения, методы на основе нефтепродуктов, такие как методы с использованием ацетилена и янтарной кислоты, достигли зрелости, в то время как метод производства БДО на биологической основе все еще находится на ранней стадии. С учетом того, что во всем мире уделяется большое внимание проблеме достижения пика выбросов углерода и углеродной нейтральности, Китай имеет большие возможности для дальнейшего развития.

### 2.1.3 Конечное применение БДО

БДО главным образом используется в производстве ПТМЭГ, ПБТ и ГБЛ (как показано на рис. 2-11). На эти три основные области применения приходится около 89 % от общего объема потребления БДО, при этом на долю ПТМЭГ приходится около 53 %, на долю ПБТ — около 21%, а на долю ГБЛ — около 15%. В последние годы мировое потребление БДО неуклонно растет, при этом Китай является крупнейшим потребителем БДО.<sup>[14]</sup>

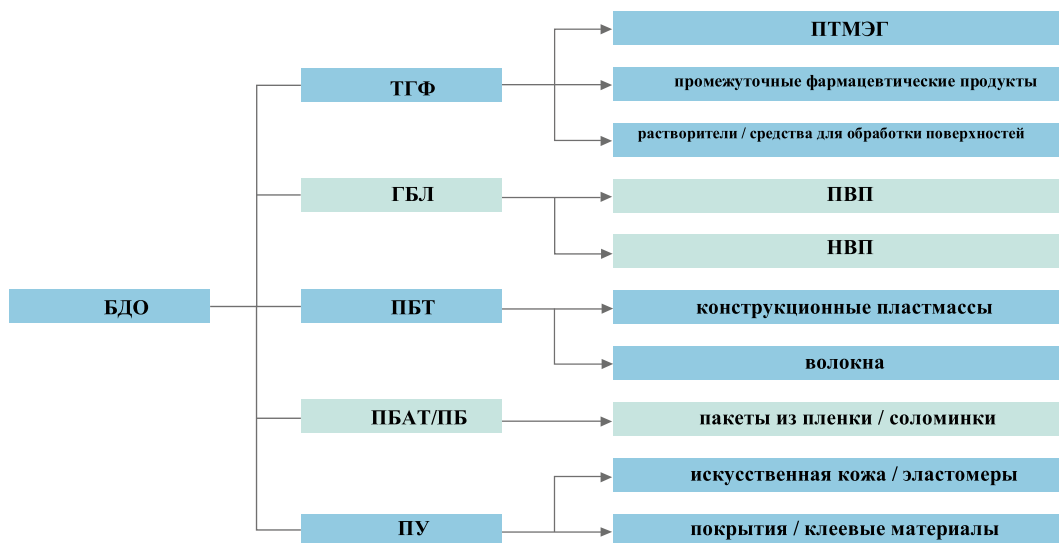


Рис. 2-11 Основные области применения БДО

### 2.1.3.1 Синтез тетрагидрофурана и его производных

В присутствии катализаторов, таких как катионообменные смолы, БДО может подвергаться внутримолекулярной дегидратации с получением ТГФ. ТГФ, являясь важным химическим сырьем, представляет собой превосходный растворитель, в особенности подходящий для растворения бутандиола, поливинилхлорида (ПВХ) и поливинилиденхлорида. Он также широко используется в качестве растворителя в печатных красках, антикоррозионных покрытиях, клейких лентах и пленочных покрытиях.

Под действием катионного катализа ТГФ может подвергаться полимеризации с открытием кольца для синтеза политетрагидрофурана (политетраметилового эфира гликоля, ПТМЭГ). ПТМЭГ может вступать в реакцию с толуолдиизоцианатом для получения спандекса и специальных каучуков. Кроме того, реакция ПТМЭГ, терефталевой кислоты и БДО приводит к получению эластомеров с фрагментами простых и сложных полиэфиров.

### 2.1.3.2 Синтез ГБЛ и его производных

БДО при нагревании в присутствии катализаторов, таких как оксид меди, подвергается циклизации, в результате чего образуется ГБЛ (гамма-бутиролактон). ГБЛ может использоваться для производства НМП (N-метил-2-пирролидона), важного материала для производства перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов. Учитывая растущую важность материалов в новых источниках энергии и внимание государства к достижению углеродной нейтральности, ожидается, что в будущем синтез ГБЛ станет одним из значимых вариантов применения, использующих БДО.

### 2.1.3.3 Синтетические смолы

БДО может использоваться в качестве мономера при синтезе различных полимерных материалов, таких как ПБТ, ПБС, ПБАТ и ПУ.

ПБТ (полибутилентерефталат): ПБТ — это одна из пяти основных конструкционных пластмасс. Добавление различных функциональных добавок и экструзионная модификация позволяют получать композитные материалы со специфическими свойствами, такими как высокая термостойкость, огнестойкость и электроизоляция. Эти материалы находят широкое применение в таких отраслях, как автомобилестроение, производство бытовой техники, электроника, авиастроение и связь.

ПБАТ (полибутиленадипат-сотефталат): ПБАТ — это термопластичная биоразлагаемая пластмасса, одна из наиболее широко используемых и эффективных биоразлагаемых пластмасс на рынке. БДО является основным сырьем для производства ПБАТ. Чтобы преодолеть проблемы, связанные с сырьем, многие компании, выпускающие ПБАТ, также инвестируют в производство БДО, чтобы создать полную промышленную цепочку для производства ПБАТ.

ПБС (полибутиленсукцинат): ПБС — это еще одна термопластичная биоразлагаемая пластмасса с хорошей термостойкостью. ПБС может выдерживать температуру свыше 100 °С, что делает его пригодным для различных вариантов применения.

ПУ (полиуретан): изделия из полиуретана включают в себя гибкие пенопласты, жесткие пенопласты, эластомеры, подошвы обуви, искусственную кожу, волокна, клеевые материалы, покрытия и многое другое. Гибкий полиуретан — это, прежде всего, термопластичный полимер с линейной структурой, известный своей превосходной стабильностью, химической стойкостью, упругостью, механическими свойствами и более низкой остаточной деформацией при сжатии по сравнению с вспененными материалами на основе ПВХ. Он используется в упаковке, для звукоизоляции, фильтрации и в других областях. Жесткие полиуретановые пластмассы легкие и обладают такими преимуществами, как хорошая звукоизоляция, теплоизоляция, устойчивость к органическим растворителям и простота обработки. Эти качества делают их хорошо подходящими для использования в строительных материалах, на транспорте, в аэрокосмической и других отраслях промышленности.

#### **2.1.4 Состояние развития производства БДО**

Начало промышленному производству БДО в целом было положено в 1930-х гг., а в Китае — в 1990-х гг. В то время китайские промышленные предприятия были относительно небольшими, технологическое развитие отставало, а качество продукции было достаточно нестабильным. Основная часть спроса на БДО в Китае удовлетворялась за счет импорта. И только в конце XX века Китай перешел на настоящий промышленный уровень производства БДО, когда компания Dongying Shengli Petrochemical Company внедрила процесс компании Davy с гидрированием и этерификацией бутандиола, лицензированный в Великобритании. Стремительный рост в различных областях деятельности, связанных с переработкой БДО, особенно с производством ТГФ и ПТМЭГ, способствовал дальнейшему росту китайского рынка БДО. После вступления Китая в ВТО торговые барьеры, связанные с привлечением иностранных технологий, постепенно устранялись. Воодушевленный притоком капитала, Китай резко увеличил инвестиции в БДО. В 2001 г. уровень самообеспеченности Китая БДО составлял менее 20 %. К 2010 г., благодаря значительному расширению мощностей, этот показатель вырос до 75 %. После 2012 г. произошел бурный рост китайских мощностей по выпуску БДО, и к концу 2013 г. объем производства БДО составил около 1,266 млн тонн. Этот объем включал 425 тыс. тонн, полученных из янтарной кислоты, 805 тыс. тонн, полученных из ацетилена, и 36 тыс. тонн, полученных из аллилового спирта.

Стремительный рост в различных областях деятельности, связанных с переработкой БДО, особенно с производством ТГФ и ПТМЭГ, способствовал дальнейшему росту китайского рынка БДО. После вступления Китая в ВТО торговые барьеры, связанные с привлечением иностранных технологий, постепенно устранялись. Воодушевленный притоком капитала, Китай резко увеличил инвестиции в БДО. В 2001 г. уровень самообеспеченности Китая БДО составлял менее 20 %. К 2010 г., благодаря значительному расширению мощностей, этот показатель вырос до 75 %.

После 2012 г. произошел бурный рост китайских мощностей по выпуску БДО, и к концу 2013 г. объем производства БДО составил около 1,266 млн тонн. Этот объем включал 425 тыс. тонн, полученных из янтарной кислоты, 805 тыс. тонн, полученных из ацетилена, и 36 тыс. тонн, полученных из аллилового спирта. Однако предприятия по производству БДО столкнулись с серьезными проблемами, вызванными не самыми благоприятными экономическими условиями как внутри страны, так и за ее пределами. БДО из янтарной кислоты имел более высокое качество продукции по сравнению с БДО из ацетилена, но явно проигрывал ему с точки зрения стоимости сырья и производственных затрат, а также технической стабильности. В результате почти все предприятия по производству БДО из янтарной кислоты в Китае были вынуждены закрыться. Использование технологии производства на основе ацетилена вызвало беспрецедентный рост благодаря низкой стоимости сырья и высокой технической стабильности, но привело к проблемам с избыточными мощностями. Эти проблемы усугублялись еще и тем, что расширение применения БДО происходило медленнее, чем ожидалось.

К 2020 г. мировой объем производства БДО составил 3,784 млн тонн в год, при этом мощности распределялись следующим образом: 74 % приходилось на Азию, 14 % — на Европу, 10 % — на Северную Америку и 2 % — на Ближний Восток. Общий объем производства 18 компаний материкового Китая составлял 2,2 млн тонн, в то время как другие компании располагались в Германии, Саудовской Аравии, Японии, США и на Тайване.

Статистика показывает, что в ближайшие пять лет китайские предприятия по производству БДО расширят свои мощности, что приведет к увеличению объема производства более чем на 16,9 млн тонн. Пик расширения мощностей, согласно прогнозам, придется на 2023 г., когда объем производства увеличится приблизительно на 1,3 млн тонн. Если такие мощности будут реализованы, это существенно повлияет на цены на БДО, что приведет к избыточному предложению.

Анализируя ситуацию со спросом и предложением, можно отметить, что мировые мощности по производству БДО в последние годы непрерывно растут, причем основной движущей силой роста является Китай. По мере увеличения масштабов китайских предприятий по производству БДО конкуренция за однородность ресурсов приобретает все более жесткий характер. В ходе непрерывного расширения мощностей подход к отраслевому планированию производства БДО будет меняться, становясь более рациональным.

## 2.2 Терефталевая кислота (ТФК)

п-фталевая кислота (ТФК), также известная как 1,4-бензолдикарбоновая кислота, ксилол фталевая кислота и терефталевая кислота, имеет химическую формулу  $C_8H_6O_4$ , как показано на рис. 2-12. Ее относительная молекулярная масса составляет 166,1. ТФК — важнейшее сыпучее сырье для органической химии, используемое главным образом для производства пленок, бутылок, а также штапельных волокон и нитей из сложных полиэфигов. Она находит широкое применение в таких отраслях, как производство химических волокон, легкая промышленность, электроника и строительство.

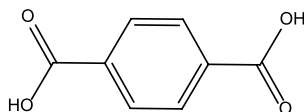


Рис. 2-12 Молекулярная структура ТФК



## 2.2.1 Физические и химические свойства ТФК

### 2.2.1.1 Физические свойства ТФК

ТФК выглядит как белый кристаллический порошок, который не плавится при нагревании, но сублимируется при температуре выше 300 °С. Он нерастворим в воде, эфире, уксусной кислоте и тетрахлориде углерода, слабо растворим в этаноле и может растворяться в щелочных растворах. При нагревании в герметичной емкости он может плавиться при температуре 427 °С. Основные физические свойства ТФК перечислены в табл. 2-3.

Табл. 2-3 Основные физические свойства ТФК

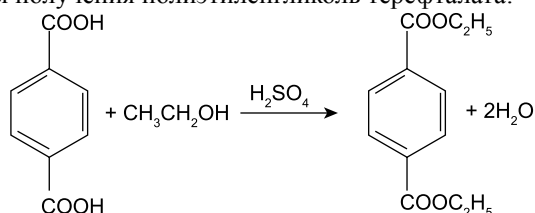
характеристика	числовое значение
Температура плавления, °С	427 (закрытая пробирка)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,51
Показатель преломления	1,648
Изотонический удельный объем (90,2 К)	331,5
Молярный объем (см <sup>3</sup> /моль)	114,4
Показатель поляризации (10–24 см <sup>3</sup> )	15,90
Поверхностное натяжение, мН/м	70,3

### 2.2.1.2 Химические свойства ТФК

ТФК — ароматическая дикарбоновая кислота, и ее химические свойства определяются в первую очередь бензольными кольцами и карбоксильными группами в ее молекулярной структуре.

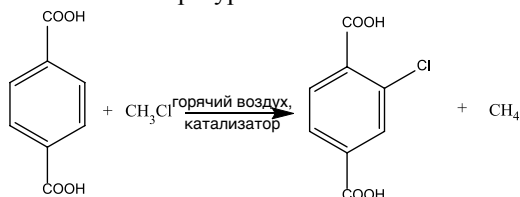
#### 1) Реакция этерификации

Например, при кислотном катализе и нагревании ТФК может подвергаться этерификации с этанолом для получения полиэтиленгликоль терефталата:



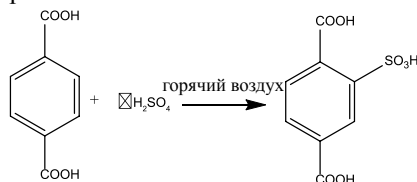
#### 2) Реакция галогенирования

Например, он может вступать в реакции галогенирования с  $\text{CH}_3\text{Cl}$  при катализе кислотами Льюиса и повышенных температурах:



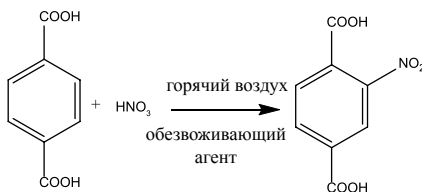
#### 3) Реакция сульфирования

Водород в бензольном кольце ТФК может быть замещен сульфокислотными группами ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) из молекул серной кислоты — эта реакция известна как сульфирование. Реакция выглядит следующим образом:



#### 4) Реакция нитрования

Водород в бензольном кольце ТФК также может быть замещен нитрогруппами ( $-\text{NO}_2$ ) из молекул азотной кислоты — эта реакция известна как нитрование. Принцип реакции заключается в протонировании группы  $-\text{OH}$  в азотной кислоте с последующей дегидратацией с образованием промежуточного нитрония, который затем подвергается реакции электрофильного ароматического замещения в бензольном кольце, в результате чего удаляется одна молекула водорода. Реакция выглядит следующим образом:



#### 5) Реакция гидрирования

ТФК может подвергаться гидрированию с помощью оптимизированных катализаторов и процессов. Например, ТФК можно селективно гидрировать с образованием п-ксилола при взаимодействии с  $\text{H}_2$  в присутствии каталитической системы  $\text{RuSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при температуре от 180 до 320 °С и давлении от 5 до 10 МПа.<sup>[15]</sup>



Помимо указанных реакций, ТФК может вступать в реакции конденсации с такими соединениями, как бутандиол и этиленгликоль, при высоких температурах под действием катализа, с образованием полимеров. Эти полимеры известны как термопластичные сложные полиэфиры и широко используются во многих сферах повседневной жизни. Это самая крупная область конечного применения ТФК, на которую приходится более 90 % используемого материала. Химические свойства ТФК служат основой для ряда важных химических реакций и получения производных, обеспечивая теоретическую основу для производства и конечного применения в различных отраслях.

### 2.2.2 Процесс синтеза ТФК

ТФК была открыта в начале XIX века. Однако только в середине XX века специалисты британской компании Imperial Chemical Industries (ICI) осознали значение ТФК как основного сырья для производства сложных полиэфиrow и запустили ее масштабное производство. Синтез ТФК прошел сложный путь развития и исследований, а его история началась в 1920-х гг. Первым промышленным методом синтеза ТФК был метод окисления азотной кислотой, в котором в качестве окислителей использовались азотная кислота и перманганат калия. По мере развития промышленности по производству полиэфиrow были разработаны различные процессы получения ТФК из разных видов сырья и с использованием разных технологических схем. Эти методы можно классифицировать в зависимости от используемого сырья, и существуют три основных подхода.<sup>[16–20]</sup>

#### 2.2.2.1 Жидкофазное окисление параксилола (ПК)

Метод жидкофазного окисления ПК в настоящее время является наиболее экономичным и широко используемым методом производства ТФК. Применение этого метода обеспечивает высокий выход продукта и упрощает процесс производства.

Реакция включает использование уксусной кислоты в качестве растворителя, ПК в качестве сырья и системы катализаторов, состоящей из кобальта (Co) и марганца (Mn), а также брома (Br) в качестве промотора, в условиях высокой температуры и высокого давления. В реакторе происходит ряд реакций, в результате которых получается неочищенная ТФК. Упрощенная схема реакции показана на рис. 2-13.

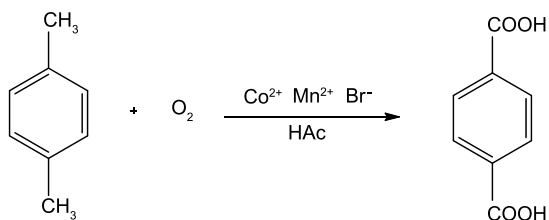


Рис. 2-13 Технологический маршрут синтеза ТФК методом жидкофазного окисления ПК (парахиллола)

Еще в 1954 г. американская компания Mid-Century Corporation предложила процесс жидкофазного окисления, использовав бромид марганца в качестве катализатора и уксусную кислоту в качестве растворителя, что позволило значительно повысить эффективность реакции и сократить время ее проведения. Затем компания продала этот патент американской же компании Amoco, которая продолжила разработку процесса, заменив оригинальную каталитическую систему на систему, основанную на использовании Co и Mn в качестве катализаторов и Br в качестве промотора. Эта система позволила достичь степени конверсии реакции более 99 %, что позволило производить ТФК в промышленных масштабах. В 1958 г. британская компания Imperial Chemical Industries (ICI) разработала процесс ICI, основанный на технологии компании Amoco. Тем временем японская компания Mitsui Oil внедрила технологию Amoco и самостоятельно разработала на ее основе процесс уMPC. В 1969 г. американская компания Eastman самостоятельно разработала технологию окисления при низкой температуре и низком давлении с использованием ацетальдегида в качестве активатора окисления и кобальта в качестве катализатора. Позже эта компания начала сотрудничество с немецкой компанией Lurgi, чтобы усовершенствовать свой процесс, заменив предыдущую систему катализаторов на систему Co-Mn-Br, сформировав современный процесс окисления Eastman-Lurgi. Эти методы широко используются в настоящее время, и в каждом из них применяется жидкофазное окисление и система катализаторов Co-Mn-Br. Основные различия заключаются в температуре реакции и обусловленных ей изменениях содержания воды, давления, соотношения катализаторов и конфигурации реактора, как показано в табл. 2-4.

Табл. 2-4 Сравнение различных процессов окисления

процесс окисления	Eastman-Lurgi	Mitsui MPC	Amoco	ICI
Температура, °C	160	185	191	201
Давление, МПа	0,66	1,1	1,26	1,47
Продолжительность обработки, мин	120	60	83	40–50
Содержание воды, %	40–60	70–100	>100	>100
Тип реактора	Тарельчатая колпачковая колонна	Колонна для перемешивания и аэрации	Емкость для двухступенчатого смешивания суспензии	Емкость для трехступенчатого смешивания суспензии
Соотношение катализаторов	15:1:12	2:1:2,4	1:2:1,5–2	1:2:3
Co:Mn:Br (моль/моль)	10:1	5:1	3–3,3:1	4.5:1

Процесс производства методом жидкофазного окисления довольно сложен и включает в себя трехфазную реакцию «твердое вещество-жидкость-газ» при высокой температуре и высоком давлении. Она включает в себя использование кристаллизации твердого вещества, методов применения суспензий, катализа в жидкой фазе с использованием свободных радикалов и тепломассопереноса в газожидкостной среде, а также других методов химической технологии. В настоящее время процессы окисления находятся на одинаковом уровне технологического развития и широко используются в производстве ТФК. Однако их использование связано с высоким уровнем технической секретности и патентными барьерами. В результате Китай в значительной степени зависит от импорта этих технологий производства, и процессы окисления остаются предметом изучения в различных научно-исследовательских институтах.

### 2.2.2.2 Транспозиция изофталевой кислоты

В середине XX века немецкая компания Henkel разработала и запатентовала метод транспозиции изофталевой кислоты, также известный как «метод Henkel I». Впоследствии японская компания Teijin начала промышленное производство, используя эту технологию. В этом методе изофталевый ангидрид сначала подвергается каталитическому окислению с получением дикалий изофталата. В результате реакции транспозиции получается дикалий терефталат, который можно подвергнуть дальнейшему подкислению для получения ТФК. Упрощенная схема реакции показана на рис. 2-14.

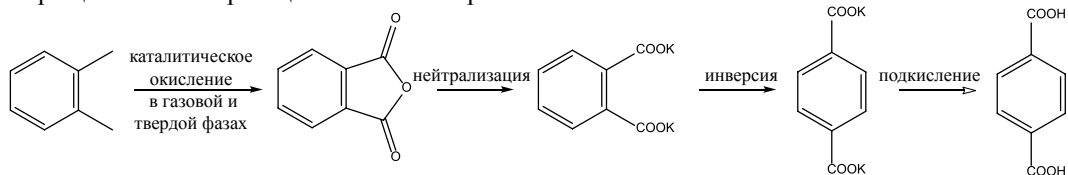


Рис. 2-14 Синтез ТФК методом транспозиции изофталевой кислоты

По сравнению с другими реакциями, реакция транспозиции является наиболее сложным этапом в этой серии реакций. Она требует жестких условий при высоких температуре и давлении, использования цинка или кадмия в качестве катализатора, и конструкция реактора является сложной. Кроме того, неорганические соли калия, образующиеся после подкисления, создают проблемы при переработке и могут использоваться только в качестве калийных удобрений. Сырье (изофталевая кислота) стоит относительно дорого, а технологический маршрут синтеза является довольно сложным. Хотя метод Henkel I был разработан для промышленного применения довольно давно, он не получил широкого распространения из-за недостаточной реакции рынка.<sup>[21]</sup>

### 2.2.2.3 Окислительное диспропорционирование толуола

Кроме того, компания Henkel разработала для синтеза ТФК метод окислительного диспропорционирования толуола, также известный как «метод Henkel II». В качестве сырья для этого технологического маршрута синтеза используется толуол. Первоначально толуол окисляется до бензойной кислоты в присутствии катализатора. Затем бензойная кислота нейтрализуется основанием с образованием соли и подвергается диспропорционированию с получением дикалий-терефталата. В завершение проводится подкисление для получения неочищенной ТФК, как показано на рис. 2-15.

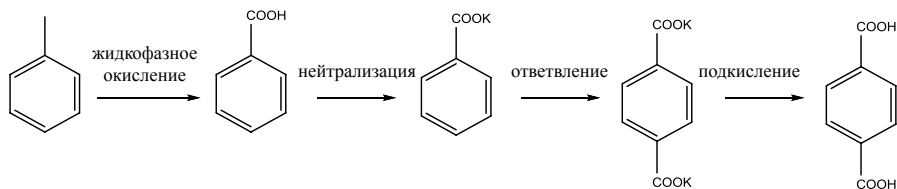


Рис. 2-15 Получение ТФК диспропорционированием оксида толуола

Реакция диспропорционирования, которая является относительно сложной и основной в этой серии реакций, происходит при температуре около 400 °С и давлении около 2 МПа в присутствии CO<sub>2</sub>. В 1963 г. компания Mitsubishi Chemical Industries в Японии внедрила этот метод в промышленное производство. Однако в 1975 г. компания прекратила использование этого метода из-за высоких производственных затрат. Тем не менее, поскольку толуол намного дешевле, чем ПК, некоторые компании по всему миру продолжают исследовать и совершенствовать этот технологический маршрут синтеза.

#### 2.2.2.4 Ферментация на биологической основе

В последние годы в промышленности по производству традиционных материалов из полиэфиров предпринимаются попытки заменить мономеры на основе нефтехимикатов мономерами ПК, ТФК и этиленгликоля на биологической основе для производства ПЭТ (полиэтилентерефталата). Этот исследовательский маршрут привлек широкое внимание благодаря своим многочисленным преимуществам, таким как низкоуглеродность, экологичность и возобновляемость. В связи с глобальным распространением методов защиты окружающей среды с использованием экологически чистых и разлагаемых материалов, разработка ПЭТ на биологической основе стала популярным направлением исследований полимеров во всем мире.<sup>[23,24]</sup>

Метод получения ТФК на биологической основе можно кратко описать как замену ПК на основе нефтепродуктов материалами на основе биомассы для синтеза ТФК. Например, технология BioForm-PX, разработанная компанией Virent, предназначена для производства ПЭТ полностью на биологической основе. На начальных этапах исследований в этой технологии использовались материалы из пищевой биомассы, такие как сахарный тростник и кукуруза. Впоследствии выбор сырья сместился в сторону источников непищевой биомассы, таких как кукурузные кочерыжки и тростниково-сахарная багасса, освободив поставки сырья от влияния циклов роста сельскохозяйственных культур. Процесс производства мономеров ТФК на биологической основе с использованием технологии BioForm-PX показан на рис. 2-16.

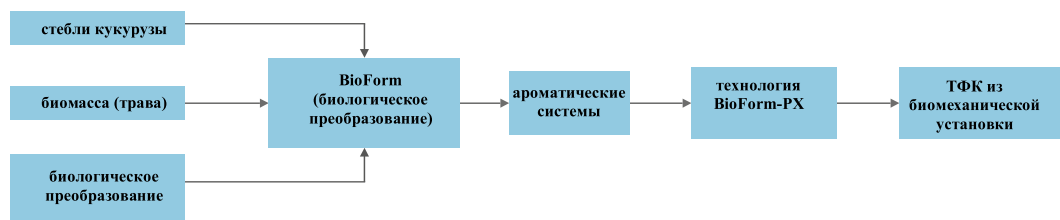


Рис. 2-16 Процесс получения био-ТФК с использованием метода на биологической основе

Технологические особенности процесса BioForm-PX главным образом включают следующие четыре аспекта: 1. В процессе используется неорганическая каталитическая система с относительно мягкими условиями реакции и высокой энергоэффективностью. 2. Процесс отличается высокой степенью адаптивности в отношении сырья, позволяя использовать как непищевые источники биомассы, так и традиционное сырье. 3. Процесс хорошо совместим с базовой инфраструктурой традиционного оборудования для переработки сложных полиэфиров. 4. Эта технология использует возобновляемые ресурсы и позволяет получать конечные продукты, такие как ПЭТ, которые могут быть переработаны и использованы повторно.

### 2.2.2.5 Сравнение и разработка различных технологий синтеза

Сравнение различных технологий синтеза ТФК приведено в табл. 2-5.

Табл. 2-5 Сравнение различных технологий синтеза ТФК

метод производства	владелец патента	технологический процесс	преимущества	недостатки
Жидкофазное окисление ПК	Amoco, США	ПК проходит ряд реакций непосредственно с кислородом в присутствии катализатора, в результате чего образуется терефталевая кислота.	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Отработанный и надежный технологический процесс</li> <li>2. Короткий процесс с высоким выходом</li> <li>3. Мало побочных продуктов; длительный срок использования</li> <li>4. Относительно низкие инвестиции в строительство</li> </ol>	Процесс реакции является до некоторой степени сложным из-за трехфазной реакции «газ-жидкость-твердое вещество»; требуется поддержка процесса рафинирования продукта
Транспозиция фталевого ангидрида	Mitsui MPC, Япония	Каталитическое окисление фталевого ангидрида для получения дикалий фталата; затем с помощью реакции транспозиции может быть получен дикалий терефталат, а после подкисления — ТФК	Реакции, отличные от транспозиции, являются относительно простыми, с мягкими условиями реакций	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Длительный процесс реакции</li> <li>2. Дорогое сырье</li> <li>3. Высокие инвестиционные затраты и низкий уровень промышленного освоения</li> </ol>
Диспропорционирование толуола	ICI, Великобритания	Толуол катализирует образование бензойной кислоты, которая нейтрализуется до соли основанием и подвергается диспропорционированию с образованием соли калия, которая затем осаждается кислотой до ТФК.	Неочищенный толуол является дешевым и легкодоступным	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Сложный технологический маршрут</li> <li>2. Высокая стоимость инвестиций в производство</li> <li>3. Условия реакции диспропорционирования более требовательны</li> </ol>
Биохимический метод	Eastman, США	Прямая ферментация и биориформинг биомассы для получения ПК на биологической основе, затем синтез ТФК на биологической основе	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Мягкие условия реакции</li> <li>2. Сырье — возобновляемые ресурсы, экологически чистые и безопасные для окружающей среды</li> </ol>	Относительно низкие степень конверсии реакции и избирательность по продукту

В настоящее время в мировом производстве ТФК метод жидкофазного окисления ПК является основным и наиболее широко используемым, с долей свыше 90 %. Китай начал импортировать готовые процессы производства ТФК из-за рубежа в 1970-х гг. С тех пор китайские научно-исследовательские институты, проектные институты и технические специалисты добились значительного прогресса в фундаментальных аспектах установок по производству терефталевой кислоты, включая механизмы реакции, модели и конструкции оборудования. Они получили независимые права интеллектуальной собственности, сократив технологическое отставание от зарубежных аналогов. Кроме того, метод производства ТФК на биологической основе еще находится на ранней стадии. В связи с глобальным стремлением к достижению пика выбросов углерода и углеродной нейтральности Китай имеет большие возможности для дальнейшего развития.

### 2.2.2.6 Процесс рафинирования для производства ТФК

В настоящее время большинство мировых производителей выпускают ТФК методом жидкофазного окисления. Чистота ТФК, получаемой в результате этого процесса окисления, обычно составляет от 99,6 до 99,8 %, а содержание примесей колеблется от 0,2 до 0,4 %.

Примеси — это, прежде всего, промежуточные продукты, образующиеся в процессе окисления, такие как 4-КБА(4-карбоксибензальдегид), п-толуиловая кислота, а также побочные продукты, которые главным образом представляют собой окрашенные примеси, влияющие на цвет продукта и трудно поддающиеся очистке традиционными методами разделения. Поэтому при производстве ТФК требуется дополнительный процесс гидрирования с рафинированием для удаления большей части 4-КБА и получения волоконных продуктов на основе ТФК. В 1963 г. компания Атосо разработала двухступенчатую технологию переработки, которая напрямую превращает ПК в ТФК, удаляя примеси с помощью реакций гидрирования с рафинированием. На протяжении многих лет запатентованные технологии других крупных производителей постоянно совершенствовались и дорабатывались для оптимизации условий процесса гидрирования с рафинированием. Однако общий процесс остается во многом схожим.

В упрощенном виде процесс гидрирования с рафинированием начинается со смешивания неочищенной ТФК и деионизированной воды в дозировочном резервуаре для получения суспензии с массовой долей от 25 до 31 %. Затем суспензия подается под давлением с помощью насоса и нагревается в подогревателе для растворения неочищенной ТФК в прозрачном растворе при температуре от 281 °С до 288 °С и давлении от 6,5 до 7,6 МПа. Затем раствор проходит через реактор с неподвижным слоем, заполненный катализатором Pt/C, и в него подается H<sub>2</sub>. На этом этапе примеси, включая 4-КБА, в неочищенной ТФК реагируют с H<sub>2</sub> в присутствии катализатора с образованием п-толуиловой кислоты, которая лучше растворяется в воде. Реакция показана на рис. 2-17.

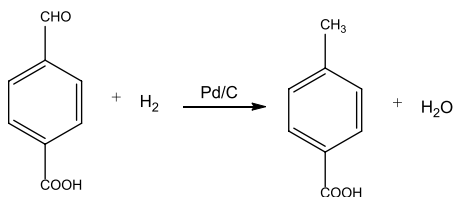


Рис. 2-17 Гидрирование 4-КБА для получения п-толуиловой кислоты

Раствор после реакции гидрирования подвергается непрерывной кристаллизации в течение четырех или пяти этапов. Его постепенно промывают и охлаждают приблизительно до 149 °С, затем отделяют и сушат для получения волоконных продуктов на основе ТФК. В волоконном продукте на основе ТФК, получаемом после гидрирования с рафинированием, содержание 4-КБА снижается до 15 млн-1.

\* млн-1 означает уровень содержания 10E-6

### 2.2.3 Конечное применение ТФК

С точки зрения конечного потребления, применение ТФК является относительно концентрированным: более 90 % мирового объема ТФК используется для производства ПЭТ. Для производства 1 тонны ПЭТ требуется приблизительно 0,85–0,86 тонны ТФК и 0,33–0,34 тонны этиленгликоля.

Кроме того, небольшая часть ТФК используется для производства различных материалов, в том числе ПБТ, ПБАТ, пластификаторов и т. д. Структура конечного потребления ТФК в Китае в 2021 г. показана на рис. 2-18.

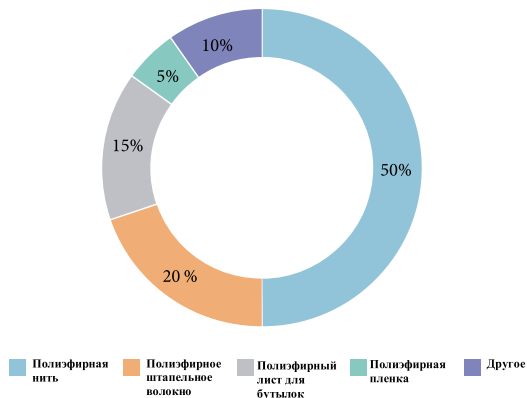


Рис. 2-18 Процентное распределение структуры конечного потребления ТФК в Китае в 2021 г.

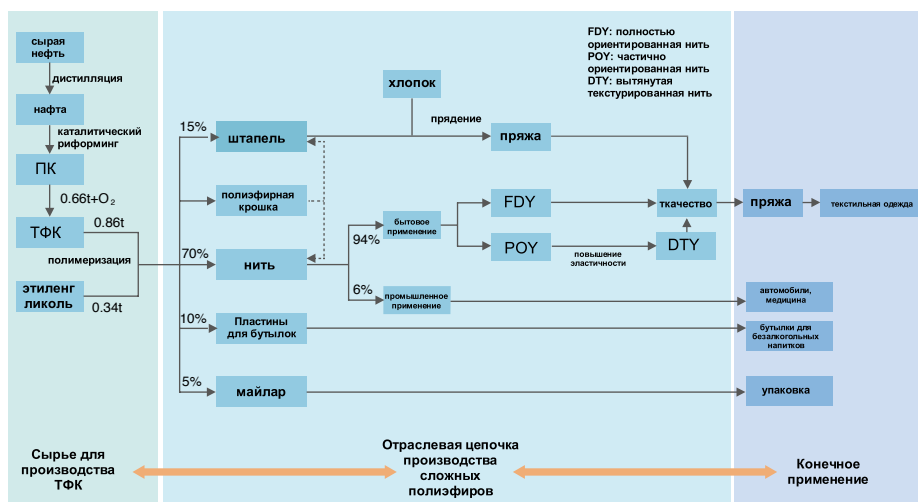


Рис. 2-19 Распределение долей рынка ПЭТ в Китае по областям применения в 2021 г.

ПЭТ и ПБТ совместно называются термопластичными полиэфирами, или насыщенными полиэфирами. Полиэфирные материалы обычно делятся на крошку волоконных полиэфигов и крошку неволоконных полиэфигов. ① Волоконные полиэфиры используются для производства полиэфировой нити и полиэфигового штапельного волокна, которые являются сырьем, поставляемым на предприятия по производству полиэфигового волокна для переработки волоконной продукции, и полиэфиры являются самой большой категорией по объему производства среди синтетических волокон. ② Неволоконные полиэфиры обычно используются в таких областях, как производство бутылок, пленок, и широко применяются в электронной промышленности, медицине и здравоохранении, упаковочной промышленности, автомобилестроении, строительстве и других отраслях. Упаковочная промышленность является крупнейшим рынком неволоконных полиэфигов, а также самым быстрорастущим сегментом для ПЭТ. Распределение долей внутреннего рынка ПЭТ в Китае по областям применения в 2021 г. показано на рис. 2-19.

Еще одним значительным потребителем ТФК является производство пластификаторов, которые включают две категории. К первой категории относятся фталатные эфиры, образующиеся в результате реакции этерификации между ТФК и 2-этилгексаноном; реакция показана на рис. 2-20.<sup>[25]</sup>



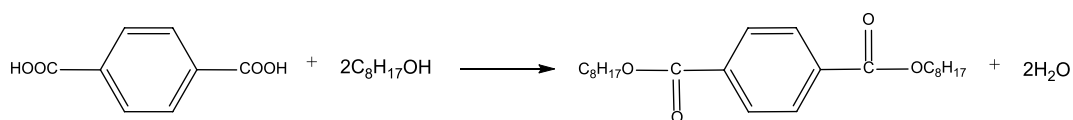


Рис. 2-20 Формула реакции для получения синтезированного на основе ТФК пластификатора DOTP

Ко второй категории относятся пластификаторы полиэфирного типа, которые являются продуктами реакции этерификации и конденсации ТФК с многоатомными спиртами, такими как глицерин, пропиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и т. д. Молекулярная масса полиэфирных пластификаторов обычно составляет от 1000 до 4000, что гораздо меньше, чем относительная молекулярная масса полиэфиров, используемых в синтетических волокнах и упаковке. Благодаря сильной полярности пластификаторов полиэфирного типа, при использовании их в изделиях из поливинилхлорида (ПВХ) они могут фиксировать другие пластификаторы, предотвращая их миграцию на поверхность изделий из ПВХ. Поэтому этот тип пластификаторов широко используется в экструзии, литье под давлением и других областях, таких как производство искусственной кожи, сандалий, пленок и т. д. Пластификаторы этого типа также называют перманентными пластификаторами.

#### 2.2.4 Развитие производства ТФК

Начиная с 1970-х гг., китайская промышленность по производству ТФК пережила бурное развитие, превратившись из полностью несуществующей отрасли в значимого игрока на мировом рынке. В начале 2000-х гг. производство ТФК на внутреннем рынке составляло чуть более 2 млн тонн, а потребление — менее 6 млн тонн. В связи с резким ростом спроса китайские мощности по производству ТФК быстро увеличились, превратив страну в крупного производителя и потребителя ТФК. В 2004 г. спрос на ТФК в Китае превысил 10 млн тонн, а после отмены текстильных квот в 2005 г. спрос вырос еще больше, что привело к расширению производства ТФК по всей стране. В то время внутренние мощности Китая по производству ТФК значительно отставали от потребностей, что приводило к сильной зависимости от импорта. С 2001 г. по 2006 г. импорт ТФК в Китай увеличивался каждый год. При быстром росте производственных мощностей и объемов выпуска ТФК на внутреннем рынке это частично уменьшало дисбаланс спроса и предложения на рынке. Всего за три года мощности по производству ТФК в Китае выросли более чем в два раза — с 5 млн тонн в конце 2005 г. до более чем 13 млн тонн в 2008 г. Начиная с 2007 г., общая тенденция импорта ТФК в Китай начала снижаться, а уровень самообеспеченности продукцией ТФК рос с каждым годом.

До 2011 г. внутренний спрос на ТФК в Китае был высоким, и, несмотря на быстрый рост мощностей, они не могли удовлетворить потребности рынка, что привело к значительной зависимости от импорта. Благодаря постоянной реализации государственной политики по оживлению промышленности после мирового финансового кризиса и постепенному восстановлению текстильной промышленности, в 2012 г. было введено значительное количество мощностей по производству ТФК, общий объем производства которых превысил 30 млн тонн в год, показав по сравнению с предыдущим годом рост на 57 %. Взрывной рост мощностей привел к переизбытку предложения на внутреннем рынке Китая. В 2013 г. рост мощностей несколько замедлился, но в 2014 г. снова произошел взрывной рост, когда за год прирост составил более 10 млн тонн, и общие мощности достигли около 43,35 млн тонн в год. К 2018 г. внутренние мощности Китая по производству ТФК составляли около 52 млн тонн в год, при этом фактическая производственная мощность составляла около 40,5 млн тонн в год, а коэффициент использования — около 77,7 %. До 2019 г. Китай ввел около 11 млн тонн новых мощностей по производству ТФК.

На рентабельность производства ТФК существенно влияет состояние текстильной промышленности. По мере восстановления текстильной промышленности Китая и дальнейшего роста экспорта текстильной продукции спрос на полиэфирную нить увеличился более чем на 6,10 %, что напрямую повлияло на спрос на ТФК. В 2020–2022 гг. Китай вошел в период строительства мощностей по производству ТФК со значительным расширением мощностей. Предполагается, что в период с 2022 г. по 2024 г. будут введены дополнительные мощности в объеме от 12 до 13,7 млн тонн в год. В приведенной ниже таблице показаны мощности по производству ТФК в Китае, прирост мощностей, темпы роста и фактическое производство за последние годы (до 2022 г.).

Табл. 2-6 Мощности по производству ТФК в Китае, прирост мощностей, темпы роста и фактическое производство с 2010 г. по 2021 г.

Год	производственные мощности, десятков тыс. т	увеличение объема производства, десятков тыс. т	относит. прирост, %	фактический объем производства, десятков тыс. т	новые мощности, %
2010	1673	120	7,72	/	
2011	2013	340	20,32	/	
2012	3338	1325	65,83	/	
2013	3563	225	6,74	/	
2014	4313	750	21,05	2768,4	64,2
2015	4658	345	8,0	3093,5	66,4
2016	4878	220	4,72	3253,6	66,7
2017	4998	120	2,46	3574,5	71,5
2018	5218	220	4,4	4056,3	77,7
2019	5438	220	4,21	4485,4	82,5
2020	6106	668	12,3	4559,5	74,7
2021	6756	650	10,6	5282,9	78,2

В настоящее время Китай является крупнейшим производителем и потребителем ТФК в мире — на его долю приходится около 56 % мировых производственных мощностей. Также на долю Китая приходится около 65 % мощностей по производству ТФК в Азии. Спрос на ТФК в Китае составляет 50 % от общемирового и еще более значительные 73 % от азиатского спроса. Различные компании расширили свои мощности по производству ТФК до 34 млн тонн в год, что означает увеличение мощностей на 60 %. Учитывая продолжающийся рост мощностей в Китае, в ближайшие три года отрасль по производству ТФК может войти в фазу избытка мощностей.

### 2.3 Адипиновая кислота (АК)

Адипиновая кислота (АК), широко известная как адипиновая кислота или гександиовая кислота, имеет структурную формулу, показанную на рис. 2-21. АК является важным базовым химическим промежуточным продуктом, используемым главным образом для синтеза нейлона 66, полиуретанов, пластификаторов, смазочных материалов и многого другого. Она находит широкое применение в химической, фармацевтической, агрохимической, парфюмерной, лакокрасочной и других отраслях промышленности. В настоящее время АК занимает второе место по объему производства среди всех дикарбоновых кислот.

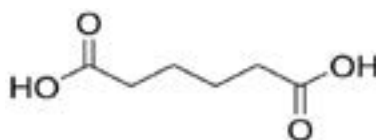


Рис. 2-21 Молекулярная структура адипиновой кислоты

### 2.3.1 Физические и химические свойства АК

#### 2.3.1.1 Физические свойства АК

АК — это белое кристаллическое соединение, легко растворимое в большинстве органических растворителей, таких как этанол, диэтиловый эфир, ацетон и т. д. АК нерастворима в петролейном эфире, толуоле и бензоле. Растворимость АК в воде существенно зависит от температуры: при 100 °С она составляет 160 г / 100 мл, при 25 °С — 2,30 г / 100 мл, а при 15 °С — 1,44 г / 100 мл. Основные физические свойства АК приведены в табл. 2-7.<sup>[26,27]</sup>

Табл. 2-7 Основные физические свойства АК

свойства	значение
Идентификационные характеристики	Белые кристаллы, без запаха, с немного кислым вкусом
Молекулярная масса	146,14
Температура плавления, °С	151–154
Температура кипения, °С	338,5 ± 15,0 при 760 мм рт. ст.
Плотность, г/мл	1,3 ± 0,1
показатель преломления	1,476
Температура вспышки, °С	196
Критическое давление, МПа	3,85
Критическая температура, °С	567,8
Давление паров	0,0 ± 1,6 мм рт. ст. при 25 °С
Стандартная теплота сгорания кристаллической фазы (энтальпия), кДж·моль <sup>-1</sup>	-2795,87
Стандартная заявленная теплота сгорания кристаллической фазы (энтальпия), кДж·моль <sup>-1</sup>	-994,33
Стандартная энтальпия образования кристаллической фазы, Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	219,8
Стандартная энтальпия плавления кристаллической фазы, Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	196,5

#### 2.3.1.2 Химические свойства АК

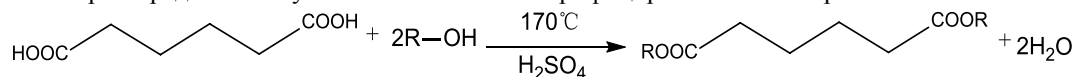
АК, будучи насыщенной прямоцепочечной дикарбоновой кислотой, проявляет типичную реакционную способность, характерную для прямоцепочечных дикарбоновых кислот. Химические свойства АК определяются в первую очередь двумя карбоксильными функциональными группами, которые могут реагировать с основными веществами с образованием солей, вступать в реакции этерификации со спиртами, амидирования с аминами, образования амидов с диаминами и конденсации с диолами.<sup>[28]</sup>

##### 1) Реакция солеобразования

АК — это кислотное соединение со значениями рКа1 4,41 и рКа2 5,41, указывающими на ее кислотность. Следовательно, при реакции с типичными основными веществами она может образовывать соли.

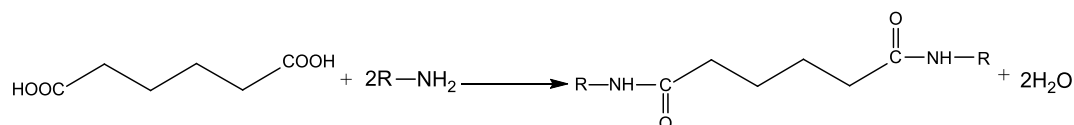
##### 2) Этерификация

При определенных условиях АК может этерифицироваться со спиртами.



##### 3) Реакция амидирования

При определенных условиях АК может вступать в реакции этерификации со спиртовыми соединениями.



## 2.3.2 Процесс синтеза АК

Методы синтеза АК подразделяются на категории в зависимости от сырья и главным образом включают методы с использованием фенола, циклогексана, циклогексена, бутадиена, а также биологический метод. Что касается методов с использованием фенола, циклогексана и циклогексена, то сырье для всех этих методов получают из бензола, поэтому эти методы могут быть в совокупности названы методом с использованием бензола.<sup>[29–31]</sup>

### 2.3.2.1 Метод с использованием фенола

Метод с использованием фенола был самым первым способом промышленного производства АК. В 1937 г. американская компания DuPont впервые использовала этот метод для промышленного производства АК. Циклогексанол был синтезирован в результате реакции фенола и газообразного водорода с использованием  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  в качестве катализатора при определенных температуре и давлении. Циклогексанон может быть получен дегидрированием циклогексанола. Циклогексанон реагирует с кислородом воздуха в уксусной кислоте с образованием АК. Процесс реакции для получения АК методом с использованием фенола показан на рис. 2-22.

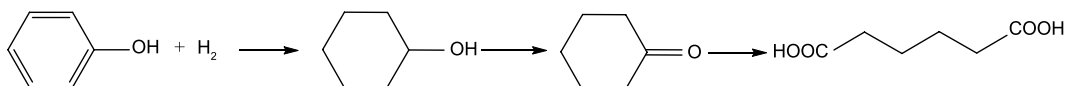


Рис. 2-22 Принцип реакции для получения АК методом с использованием фенола

Метод с использованием фенола имеет отработанную технологию и высокую чистоту продукта, но поскольку сырье в виде фенола является дорогим, а процесс окисления в ходе реакции производит большое количество газов  $\text{NO}_x$ , загрязняющих окружающую среду, этот технологический маршрут в настоящее время, как правило, не используется.

### 2.3.2.2 Метод с использованием циклогексана

Процесс с использованием циклогексана доминирует в производстве АК в качестве основного метода промышленного производства АК во всем мире. В методе с использованием циклогексана в качестве сырья применяется бензол, который под действием катализатора вступает в реакцию с газообразным водородом с образованием циклогексана. Циклогексан и кислород воздуха вступают в реакцию окисления с получением смеси циклогексанола и циклогексанона, а затем в присутствии катализаторов в виде меди и ванадия эта смесь окисляется азотной кислотой с массовым содержанием 50–60 % с образованием АК. Процесс реакции показан на рис. 2-23.

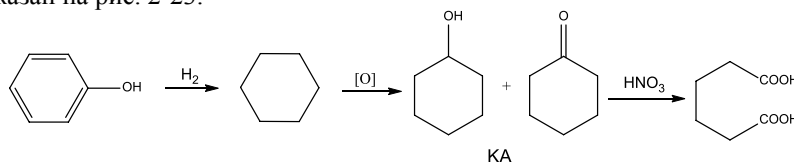


Рис. 2-23 Принцип реакции для получения АК методом с использованием циклогексана

Технология производства с использованием циклогексана хорошо отработана, применяет один вид сырья и имеет низкий расход сырья на единицу продукта. Побочные продукты, образующиеся в процессе производства, можно легко отделить от АК, что обеспечивает высокую чистоту продукта. Этот метод широко используется в промышленном производстве АК во всем мире.

Однако условия технологического контроля производственного процесса при использовании этого метода более строгие. Из-за высокого энергопотребления при производстве и использования большого количества азотной кислоты производственное оборудование должно иметь высокую коррозионную стойкость. Кроме того, в результате использования

этого технологического процесса образуются загрязнители окружающей среды, такие как оксиды азота, что препятствует дальнейшему развитию метода. В 1940 г. Йорде предложил использовать для получения АК прямое окисление циклогексана на воздухе без применения азотной кислоты. В дальнейшем Цзоу, Ху и соавт. провели исследования в этом направлении, главным образом, с использованием в качестве катализаторов соли кобальта, соли марганца или рутения в диапазоне температур от 100 до 140 °С. Окисляя циклогексан воздухом в жидкой фазе, они смогли напрямую получить АК за одну стадию. Этот метод также привлек большое внимание, но пока он не применяется в промышленности.

### 2.3.2.3 Метод с использованием циклогексена

Метод с использованием циклогексена— это усовершенствованный метод, изобретенный компанией Asahi Kasei в 1984 г. на основе метода окисления смеси циклогексанола и циклогексанона. Этот метод состоит из трех этапов. Первый этап — использование бензола и водорода в качестве сырья для синтеза циклогексена путем реакции частичного присоединения в присутствии рутениевого катализатора при определенных температуре и давлении. В этом процессе степень конверсии бензола составляет 40–50 %, а избирательность по циклогексену — около 80 %. Второй этап — использование молекулярного сита цеолита с высоким содержанием диоксида кремния в качестве катализатора, реакция циклогексена и воды при определенной температуре для синтеза циклогексанола. При этом избирательность по циклогексену составляет до 99 %, а степень конверсии циклогексена — около 10 %. Третий этап — окисление циклогексанола азотной кислотой для получения АК. В процессе производства циклогексена расход энергии ниже, чем при использовании циклогексана, а степень конверсии сырья выше. В то же время, второй и третий этапы производственного процесса представляют собой реакции гидрирования в водной фазе, при этом процесс реакции гидрирования является относительно мягким, а безопасность процесса — более высокой.

В 1988 г. Сато и соавт. разработали одноступенчатый процесс прямого синтеза АК из циклогексена на основе метода с использованием циклогексена, предложенного компанией Asahi Kasei Co., Ltd. В разработанном процессе циклогексен может быть напрямую окислен пероксидом водорода в присутствии катализатора  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и катализатора межфазного переноса с получением АК.<sup>[31]</sup>

Одноступенчатый процесс без подготовки циклогексанола позволяет избежать проблемы загрязнения окружающей среды при окислении азотной кислотой, снизить затраты, сэкономить энергию и уменьшить выбросы. Это так называемый «зеленый» метод промышленного синтеза, который привлекает многих исследователей к изучению и улучшению процесса. В качестве окислителя в этом процессе используется пероксид водорода, а в качестве катализатора — тунгстат, и степень конверсии АК может достигать 90 %. Однако этот производственный процесс требует большого количества пероксида водорода в качестве окислителя, что приводит к значительным расходам из-за высокой стоимости пероксида водорода как сырья. Кроме того, технология промышленного применения этого метода в настоящее время недостаточно развита, поэтому метод одноступенчатого окисления циклогексена для получения АК пока не получил промышленного распространения.

Принципы двухступенчатой и одноступенчатой реакций для метода с использованием циклогексена показаны на рис. 2-24.

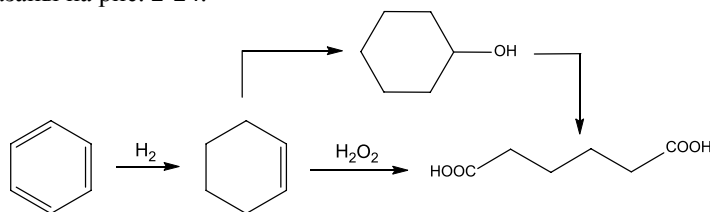


Рис. 2-24 Двухступенчатый и одноступенчатый процессы получения АК методом с использованием циклогексена

### 2.3.2.4 Метод с использованием бутадиена

Метод с использованием бутадиена — это новый метод синтеза АК, то есть метод карбонилирования бутадиена, разработанный немецкой компанией BASF в конце XX века (рис. 2-25). Технологический маршрут этого метода заключается в использовании бутадиена, метанола и монооксида углерода для синтеза метил-3-пентаноата путем реакции карбонилирования. Метил 3-пентенат, метанол и монооксид углерода продолжают реакцию с получением диметиладипата. Диметиладипат очищают, а затем, используя октакарбонилдикоальт в качестве катализатора, проводят реакцию гидролиза в присутствии пиридина с получением АК. Выход этого метода составляет около 72 %. Продукт этого метода отличается высокой чистотой и низкой себестоимостью, однако процесс производства является сложным, а условия реакции — строгими, поэтому в настоящее время этот метод не применяется в больших масштабах. [32–34]

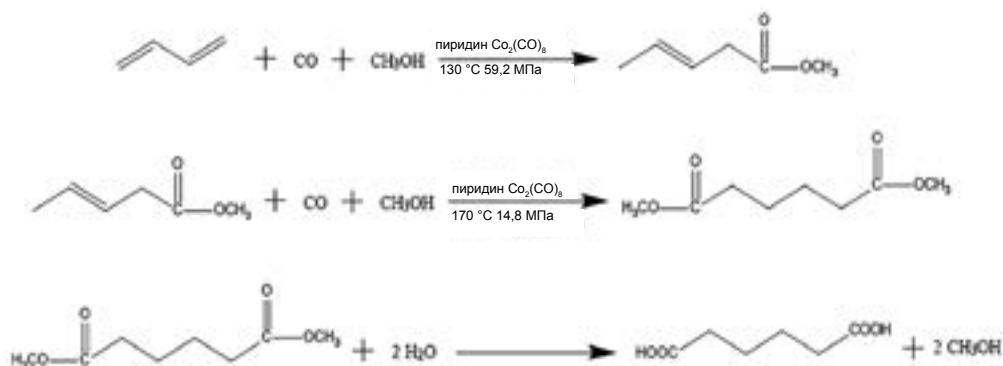


Рис. 2-25 Технологический маршрут метода BASF для получения АК с помощью карбонилирования бутадиена

Компании Shell (Нидерланды) и Monsanto (США) также разработали собственные технологии производства с использованием бутадиена, а именно карбоксилирование бутадиена и цианидирование бутадиена, соответственно. Технологические маршруты этих процессов относительно просты, побочных продуктов мало, но выход продукта невелик — менее 70 %, и в настоящее время эти технологии не применяются в промышленном производстве.

Ли и соавт. использовали электрокаталитический метод для синтеза АК из бутадиена и диоксида углерода. [35] На первом этапе в качестве электролита использовался *n*-Bu4NBr-DMФА, в качестве катода — Ni, в качестве анода — Al, а бутадиен реагировал с диоксидом углерода с образованием 3-гексен-1,6-дикарбоновой кислоты. Второй этап заключался в использовании серной кислоты (1 ммоль/л) в качестве электролита, Ni в качестве катода, Pt в качестве анода, для восстановления 3-гексен-1,6-диовой кислоты с получением АК (рис. 226).

По сравнению с другими методами, электрокаталитический метод обладает такими преимуществами, как нетоксичность, безвредность, экологичность и возобновляемость, что открывает новый путь для синтеза АК.

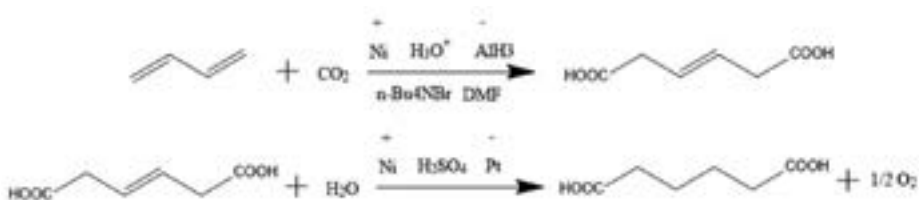


Рис. 2-26 Синтез АК с использованием электрохимического катализа бутадиена

### 2.3.2.5 Биологический метод

Биологический метод получения АК относится к методу использования биомассы из возобновляемых ресурсов, таких как солома и лигноцеллюлоза, в качестве сырья для производства АК. Бензол, циклогексан, циклогексен и бутadiен являются традиционным сырьем для синтеза АК, которые представляют собой продукты нефтехимии и невозобновляемые ресурсы.<sup>[36]</sup>

В исследовании, которое провели Дратс, Фрост и соавт., во-первых, D-глюкоза при катализе ферментов могла превращаться в катехол (НОС6Н4ОН); во-вторых, катехол далее при катализе ферментов превращался в цис-гексадиеновую кислоту (НОО-СН=СН-СН=СН-СООН).<sup>[37]</sup> Наконец, под действием катализатора цис,цис-адиендиовая кислота гидрировалась с образованием АК. В технологии биокаталитического процесса, разработанной американской компанией DuPont, сначала D-глюкоза может быть непосредственно преобразована в цис,цис-адиендиовую кислоту под действием катализатора *Escherichia coli*, а затем цис,цис-адиендиовая кислота гидрируется для получения АК под действием катализатора.<sup>[38]</sup>

Поскольку биомасса из возобновляемых ресурсов используется в качестве сырья для биологических процессов, что соответствует требованиям устойчивого развития и является будущим направлением развития, получение АК биологическим способом стало активной темой исследований в последние годы. Однако в настоящее время технология биологического производства АК недостаточно развита, инвестиции в оборудование являются высокими, степень конверсии — низкой, а сложность очистки не дает конкурентного преимущества в стоимости производства по сравнению с АК, получаемой на основе нефтепродуктов, поэтому указанная технология не подходит для крупномасштабного промышленного применения.

### 2.3.2.6 Сравнение различных процессов синтеза

Табл. 2-8 Сравнение различных технологий синтеза АК

метод производства	владелец патента	Технологический процесс	Преимущества	Недостатки
Метод с использованием фенола	DuPont, США	Из фенола и водорода синтезируется циклогексанол, который затем дегидрируется для получения циклогексанола. Циклогексанол реагирует с кислородом, образуя АК	Отработанная технология; высокая чистота продукта	Фенол является дорогостоящим сырьем; высокая стоимость сырья; сильное загрязнение окружающей среды
Метод с использованием циклогексана	DuPont, США Monsanto, США Rhone, Франция BASF, Германия	Циклогексан реагирует с кислородом воздуха, образуя смесь циклогексанола и циклогексанола, которая окисляется азотной кислотой с образованием АК	Отработанная технология производства; один вид сырья; низкий удельный расход; легкое отделение побочных продуктов, образующихся в процессе производства; высокая чистота продукта	Жесткие условия управления процессом; высокое энергопотребление; высокие требования к коррозионной стойкости оборудования; загрязнение окружающей среды
Метод с использованием циклогексена	Asahi Kasei, Япония	Циклогексен окисляется для получения промежуточного продукта, а затем выполняется окисление азотной кислотой для непосредственного получения АК	Более низкое энергопотребление; более высокая конверсия сырья и более высокая безопасность процесса по сравнению с циклогексановым методом	Загрязнение окружающей среды
Метод с использованием бутadiена	BASF, Германия Shell, Нидерланды Monsanto, США	Процесс BASF Процесс Shell Процесс Monsanto	Низкая стоимость сырья с обеспечением для сырья АК новых технологических маршрутов синтеза	Сложный процесс; жесткие условия реакции; больше побочных продуктов

метод производства	владелец патента	Технологический процесс	Преимущества	Недостатки
Биологический метод	DuPont, США	Глюкоза превращается в гекса-диеновую кислоту в присутствии E. coli, а затем гидрируется для получения АК	Возобновляемые источники	Высокая стоимость, за исключением этапа исследований; не отработанный технологический процесс

В различных процессах синтеза АК (табл. 2-8) метод с использованием циклогексана и метод с использованием циклогексена применяют бензол в качестве сырья для синтеза АК. Эти два метода в настоящее время являются наиболее значимыми в промышленном производстве. На основе метода с использованием циклогексана был оптимизирован и усовершенствован метод с использованием циклогексена, который позволяет снизить удельный расход сырья, повысить качество продукции и надежность процесса, а также имеет определенные преимущества. Стоимость сырья для метода с использованием бутадиена невысока, но он не подходит для промышленного производства из-за сложного процесса синтеза, жестких условий реакции и множества побочных реакций в процессе производства. Биологический процесс в настоящее время не является отработанным, он пока находится на этапе исследований, а оборудование для промышленного производства еще не разработано. Однако биологический метод использует в качестве сырья биомассу из возобновляемых ресурсов, что является основным направлением развития в будущем на фоне глобального стремления к достижению углеродного пика и углеродной нейтральности.

### 2.3.3 Конечное применение АК

Как важное химическое сырье, АК широко используется в производстве нейлона 66, разлагаемых пластмасс на основе ПБАТ, полиуретана и в других областях, а его конечное применение показано на рис. 2-27.

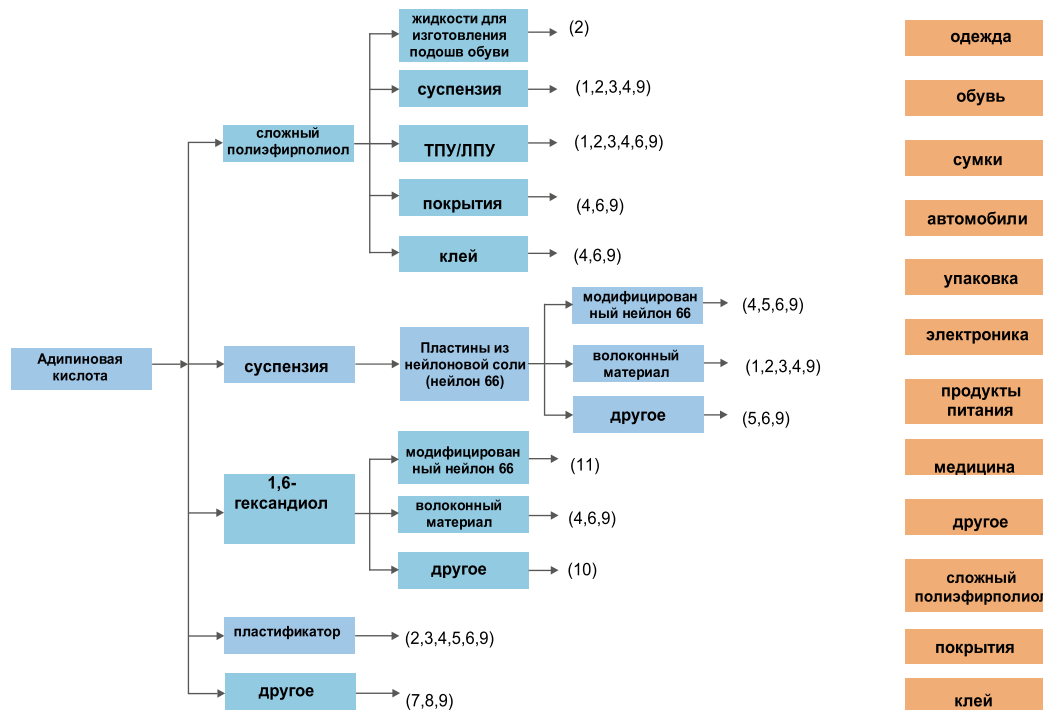


Рис. 2-27 Конечное применение АК

Как показано на рис. 2-27, реакция этерификации и реакция конденсации АК и полиола позволяют получить сложный полиэфирполиол. Сложный полиэфирполиол может исполь-



зваться для производства различных продуктов из полиуретана, таких как смолы для изготовления подошв обуви, смолы для изготовления искусственной кожи, клей, термопластичный полиуретан (ТПУ), полиуретановый каучук и пенополиуретан, а затем применяться для изготовления одежды, обуви, сумок, в автомобилях, электронной технике, а также в других областях. АК также может использоваться для синтеза пластин из нейлоновой соли (нейлон 66) через реакцию нейтрализации с гексилендиамином, а затем подвергаться реакции конденсации для получения волокна нейлона 66 и смолы нейлона 66 с последующим применением в автомобилях, упаковке, электронной технике, одежде, а также в других отраслях. Кроме того, АК может использоваться в смазочных материалах, пластификаторах, фармацевтической продукции, клеях, красителях, ароматизаторах и т. д.

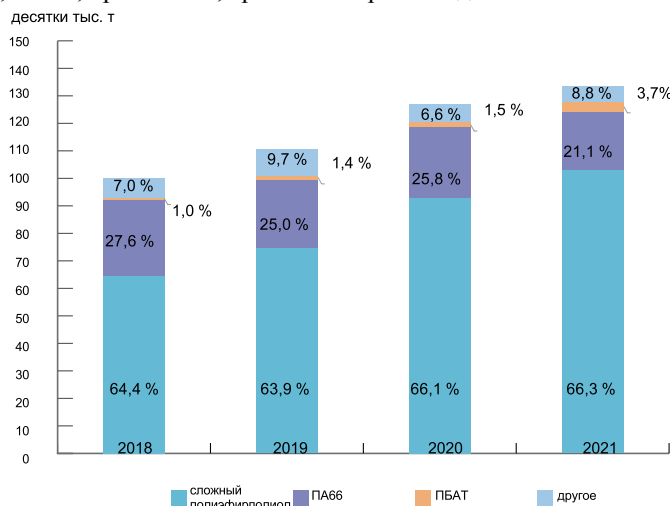


Рис. 2-28 Годовое потребление и доли потребления АК в Китае для различных целей, 2018–2021 гг.

В мировом масштабе АК главным образом используется в производстве соли нейлона 66 и полиуретана, причем на долю потребления АК, используемого в производстве соли нейлона 66, приходится более 50 %, а на долю потребления АК, используемого в производстве полиуретана, — около 34 %. Структура потребления АК в Китае отличается от структуры потребления в основных странах Европы и Америки. Рис. 2-28 представляет собой диаграмму потребления и доли потребления АК в Китае для различных целей с 2018 г. по 2021 г. На диаграмме видно, что наибольшая доля потребления АК в Китае приходится на полиуретановую промышленность (включая растворы для изготовления подошв обуви, ТПУ и т. д.) — около 66,3 % от общего объема внутреннего потребления АК. Доля потребления АК для производства соли нейлона 66 составляет около 21 %. После введения и реализации ограничений на использование пластмасс в последние годы, доля потребления АК, используемой в производстве разлагаемых пластмасс ПБАТ, стремительно росла и в 2021 г. увеличилась до 3,7 %.

### 2.3.4 Состояние развития производства АК

АК промышленно производится с 1937 г., и с этого времени прошло уже более 80 лет. В 1970-х гг. в Китае были внедрены иностранные технологии для промышленного производства АК. К настоящему времени процессы производства и применения АК в мире вступили в зрелый период.

Среди методов получения АК метод с использованием фенола, который был самым первым методом промышленного производства АК, в настоящее время практически не применяется из-за высокой стоимости сырья. Метод с использованием бутадиена все еще находится на этапе исследований и разработок и пока не имеет промышленного применения. Метод с использованием циклогексана и циклогексена принят большинством производителей

лей в Китае и за рубежом из-за отработанной технологии производства и низкой себестоимости. Производственные цепочки методов с использованием циклогексана и циклогексена схожи. Благодаря преимуществам применения одного вида сырья, отработанной технологии производства, низкому расходу сырья и низкому потреблению энергии, метод с использованием циклогексана принят большинством производителей, а доля производства АК этим методом однажды превысила 90 % от общего объема мирового производства. Однако благодаря постоянным технологическим инновациям метод с использованием циклогексена постепенно становится все более совершенным, а его преимущества — низкое энергопотребление и высокая степень конверсии — постепенно получают признание. В последние годы доля производственных мощностей метода с использованием циклогексана в Китае и за рубежом постепенно увеличивается.

Начиная с 1980-х гг., Китай стал крупнейшим в мире производителем АК благодаря постоянному расширению масштабов производства, непрерывному улучшению технологии производства и постепенному снижению затрат. В 2021 г. мировые мощности по выпуску АК составили около 5,73 млн тонн в год, а китайские — около 2,94 млн тонн в год, то есть более половины мировых производственных мощностей.

В табл. 2-9 перечислены основные китайские производители АК и объемы их производства. Компания Huafeng Chemical имеет крупнейшие производственные мощности в Китае и мире: объем производства АК составляет 940 тыс. тонн в год, что составляет 16,4 % от общемировых мощностей и 32,0 % от общих мощностей Китая. Кроме того, в мае 2021 г. Huafeng Chemical объявила о своих планах расширить мощности по производству АК на 1,15 млн тонн в год в рамках проекта, состоящего из шести этапов. Как ожидается, период строительства в рамках проекта составит 24 месяца, и это расширение будет способствовать продолжающемуся увеличению глобальной концентрации мощностей по производству АК.

Производственные мощности компаний Sinar Group и What Group составляют 525 тыс. тонн в год и 470 тыс. тонн в год, соответственно.

Основные производители АК за пределами Китая и их объемы производства перечислены в табл. 2-10. Основными производителями АК в мире являются компании BASF, Invista, Asahi Kasei и другие. Эти производители имеют крупномасштабные производства АК, контролируют полные промышленные цепочки и отличаются высокой рыночной конкурентоспособностью.

Табл. 2-9 Основные производители АК в Китае и их объемы производства

Производитель	Адрес	Принадлежность к группам компаний	Объем производства (десятков тыс. тонн в год)
Chongqing Huafeng Chemical Co.	Фулин, Чунцин	Huafeng Group	94
China PingCoal Shenma Energy & Chemical Group Co.	Пиндиншань, Хэнань	Shenma Group	47
Shandong Hualu Hengsheng Group Co.	Дэчжоу, Шаньдун	Hualu Hengsheng Group	36
Jiangsu Haili Chemical Co.	Яньчэн, Цзянсу	Jinguang Group	30
Shandong Haili Chemical Co.	Цзыбо, Шаньдун	Jinguang Group	22,5
Tangshan Zhonghao Chemical Co.	Таншань, Хэбэй		15
PetroChina Liaoyang Petrochemical Fiber Co.	Ляоян, Ляонин	PetroChina Group	14
Yang Coal Group Taiyuan New Chemical Materials Co.	Тайюань, Шаньси	Yang Coal Group	14
Shandong Hongding Chemical Co.	Хэцзэ, Шаньдун	Sunrise Group	14
Xinjiang Tianli Hi-Tech Petrochemical Co.	Шихэцзы, Синьцзян		7,5
всего			294

Табл. 2-10 Основные производители АК за пределами Китая и их объемы производства

Производитель	Адрес	Объем производства (десятков тыс. тонн в год)
INVISTA Corporation	Виктория, шт. Техас, США	36,5
Solutia, Inc.	Пенсакола, шт. Флорида, США	22
INVISTA Canada	Мейтленд, Канада	40
Rhodia Brazil	Паулиния, Бразилия	17
Rhodia France	Шалампе, Франция	8
Rhodia Korea	Ульсан, Южная Корея	32
BASF, Германия	Людвигсхафен, Германия	14
Landich Chemie, Германия	Цайц, Германия	26
Lanxess, Германия	Юрдинген, Крефельд, Германия	8
Landich Chemical, Италия	Новара, Италия	6,8
«Северодонецкое объединение Азот»	Северодонецк, Украина	7
«Ривнеазот», Украина	Ровно, Украина	2,8
INVISTA, Великобритания	Уилтон, Англия	2,8
Asahi Kasei, Япония	Миядзаки, Япония	27
INVISTA Singapore	Остров Джуронг, Сингапур	17
INVISTA Corporation	Ориндж, шт. Техас, США	12
всего		278,9

В последние годы, когда климатические проблемы постепенно становятся общемировыми, различные страны принимают меры по ограничению выбросов диоксида углерода. АК на биологической основе — это вид АК, получаемый с использованием возобновляемых ресурсов биомассы в качестве сырья. По сравнению с АК на основе нефтепродуктов, АК на биологической основе имеет преимущества в виде возобновляемого сырья и меньшего углеродного следа. На фоне глобальной стратегии по достижению углеродной нейтральности и пика выбросов углерода рынок АК на биологической основе также получит хорошие возможности для развития. 24 августа 2022 г. японская компания Тогау объявила о том, что ее исследователи впервые успешно произвели АК полностью на биологической основе, объединив технологию микробной ферментации и химической очистки с использованием в качестве сырья сахаров, извлеченных из несъедобной биомассы. В настоящее время компания Тогау создает полную промышленную цепочку по производству АК на биологической основе и планирует заниматься продвижением коммерческого применения АК на биологической основе для его реализации к 2030 г. Кроме того, компании Asahi Kasei, DuPont, BASF и другие также инвестируют в исследования, разработку и производство АК на биологической основе.

#### 2.4 Мономеры на биологической основе

В условиях растущего потребления пластмасс и обострения проблем загрязнения окружающей среды разработка биоразлагаемых материалов может эффективно контролировать «белое загрязнение», а биоразлагаемые материалы открывают широкие возможности для развития. В настоящее время пластмассы на биологической основе, использующие в качестве источника биомассу, имеют больше преимуществ в отношении снижения выбросов углерода и обеспечения возобновляемости ресурсов, чем пластмассы на основе нефтепродуктов, и спрос на биопластмассы постоянно растет. Мономеры БДО, ТФК и АК на основе ПБАТ могут быть преобразованы с помощью биоферментации для получения соответствующих мономеров на биологической основе.

Помимо БДО, ТФК и АК, другие мономеры на биологической основе, получаемые из биомассы, включают молочную кислоту (МК), янтарную кислоту (ЯК), фуран-2,5-дикарбоновую кислоту (ФДКК), 1,3-пропандиол (ПДО) и т. д.

### 2.4.1 Молочная кислота (МК)

Молочная кислота (МК) — это гидроксикарбоновая кислота, также известная как  $\alpha$ -гидроксипропановая кислота, 2-гидроксипропионовая кислота, с молекулярной массой 90,08. Чистая L-молочная кислота представляет собой бесцветные кристаллы, имеет температуру плавления 53 °С, нерастворима в трихлорметане, слабо растворима в эфире, растворима в воде, этаноле, ацетоне и глицерине. D, L-молочная кислота имеет температуру плавления 18 °С, температуру кипения 122 °С (при 2 кПа) и коэффициент преломления 1,4392. Атом альфа-углерода молочной кислоты соединяет четыре различных атома и группы и является асимметричным атомом углерода, поэтому существуют два оптических изомера — D-молочная кислота и L-молочная кислота, структурные формулы которых показаны на рисунке ниже. Оптическое вращение L-молочной кислоты левостороннее, а оптическое вращение D-молочной кислоты правостороннее. Молочная кислота, представляющая собой смесь равных количеств L-молочной и D-молочной кислот, не имеет оптического вращения и называется рацемической молочной кислотой или D, L-молочной кислотой. Молочная кислота — распространенное природное соединение в организме человека и в организмах других живых существ, а L-молочная кислота является основной.

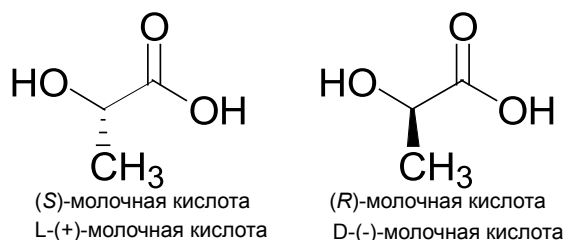


Рис. 2-29 Молекулярная структура молочной кислоты

Молочную кислоту в 1780 г. открыл шведский ученый Карл Вильгельм Шееле, а способ ее производства был зарегистрирован в 1841 г. В 1881 г. в США началось промышленное производство молочной кислоты. Молочная кислота широко используется в пищевой, химической, кожевенной, красильной, косметической отраслях, а также в электронике, производстве пестицидов, медицине и т. д. Начиная с 1990-х гг., молочная кислота широко используется для получения полимерного продукта — полимолочной кислоты.

Промышленные методы производства молочной кислоты включают в себя, главным образом, биологическую ферментацию и химический синтез.

Для производства молочной кислоты на биологической основе методом биоферментации в качестве сырья главным образом используются кукуруза, картофель, сахарная свекла и другие культуры. Содержащийся в них крахмал разлагается на глюкозу, которая ферментируется, отделяется, концентрируется и очищается для получения молочной кислоты высокой степени очистки. В последние годы все большее внимание уделяется использованию незерновых культур и органических отходов в качестве сырья. Эта тенденция имеет важное значение для защиты окружающей среды и эффективного использования ресурсов. В реальном промышленном производстве используются микроорганизмы гомомолочнокислого брожения, продуцирующие только молочную кислоту, такие как *Lactobacillus*, *Streptococcus*, а иногда *Rhizobium oryzae*, *Bacillus lichinii* и другие. Молочная кислота, получаемая в результате биологической ферментации, главным образом состоит из L-молочной кислоты.

Производство молочной кислоты методом химического синтеза в зависимости от исходного сырья может выполняться с использованием лактонитрила и с использованием акрилонитрила. В методе с использованием лактонитрила в качестве сырья применяются ацетальдегид и синильная кислота для получения 2-гидроксипропионитрила. Молочная кислота и бисульфат аммония могут быть получены гидролизом в кислых условиях, и молочная кислота может быть очищена этанолом. В методе с использованием акрилонитрила в качестве сырья применяется акрилонитрил.

Молочную кислоту и бисульфат аммония получают прямым гидролизом акрилонитрила в кислых условиях, и молочная кислота может быть очищена метанолом. Сырье для химического синтеза очень токсично, а содержание L-молочной и D-молочной кислот в продукции составляет по 50 %. Такая продукция, как правило, подходит только для кожевенной и химической промышленности.

В отличие от этих двух методов получения молочной кислоты, производство молочной кислоты с помощью биологической ферментации является основным методом производства молочной кислоты в Китае и за рубежом благодаря низкой стоимости и чистоте молочной кислоты.

#### 2.4.2 Янтарная кислота (ЯК)

Янтарная кислота (ЯК) представляет собой дикарбоновую кислоту с молекулярной формулой  $C_4H_6O_4$  и относительной молекулярной массой 118,09.

Молекулярная структура ЯК показана на рис. 2-30. Чистая ЯК представляет собой бесцветные кристаллы, кислые на вкус, растворимые в воде, этаноле и эфире и нерастворимые в хлороформе и дихлорметане. Температура плавления ЯК составляет 185 °С, а температура кипения — 236 °С.

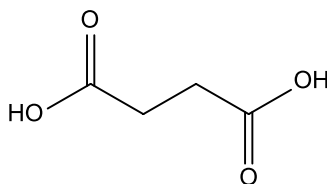


Рис. 2-30 Молекулярная структура янтарной кислоты

Как один из видов базового химического сырья, ЯК широко используется в синтетических смолах и производстве продуктов питания, пищевых добавок, фармацевтических препаратов, покрытий, пигментов, ароматизаторов и биоразлагаемых пластмасс на основе ЯК. Среди перечисленных вариантов использования биоразлагаемые пластмассы являются основной областью применения ЯК. ЯК является основным сырьем для производства ПБС и ПБСА. В настоящее время, на фоне постоянного введения ограничений на использование пластмасс, объем рынка биоразлагаемых пластмасс расширяется, что стимулирует рост спроса на ЯК. ЯК является важным соединением платформы С и включена министерством энергетики США в список «12 важнейших платформенных соединений на биологической основе».

Промышленные методы производства ЯК главным образом включают биологическую ферментацию и химический синтез.

ЯК, получаемая методом биологической ферментации, производится из возобновляемых ресурсов с использованием микробной ферментации. В настоящее время основным технологическим маршрутом получения ЯК на биологической основе является получение ЯК из кукурузного крахмала путем выполнения штаммовой ферментации, очистки, рафинирования, сепарации и других этапов.

Существует множество методов химического синтеза ЯК, главным образом включающих электролитическое окисление, окисление парафина, ацетиленовый метод, каталитическое гидрирование и другие. Сырьем для синтеза ЯК методом электролитического окисления является малеиновая кислота или малеиновый ангидрид, а электролитом — разбавленная серная кислота, разделенная катионной мембраной. В качестве анода, как правило, используется свинцовая пластина, и синтез обычно проводится в керамической электролитической ячейке. При использовании метода окисления парафина его подвергают глубокому окислению для получения смеси различных карбоновых кислот, а затем, после паровой дистилляции, кристаллизации и других операций разделения — для получения ЯК. При использовании ацетиленового метода ацетилен, монооксид углерода и вода реагируют в присутствии катализатора  $Co(CO)$  в кислой среде для получения ЯК; температура реакции составляет 80–250 °С, давление — 2,94–49,03 МПа. Каталитический процесс гидрирования представляет собой реакцию гидрирования малеинового ангидрида или фумаровой кислоты в присутствии катализатора для получения янтарной кислоты; затем продукт в виде ЯК получают путем разделения.

Микробная ферментация имеет множество преимуществ перед традиционными химическими методами: конкурентоспособная себестоимость продукции; использование возобновляемых сельскохозяйственных ресурсов, включая диоксид углерода, в качестве сырья, что позволяет избежать зависимости от нефтехимического сырья; снижение загрязнения окружающей среды химическими процессами синтеза. Микробная ферментация в большей степени соответствует действующей в Китае стратегии «зеленого» и устойчивого развития, а также требованиям целей по достижению пика выбросов углерода и углеродной нейтральности, поэтому у отрасли имеются широкие перспективы для развития.

#### 2.4.3 Фуран-2,5-дикарбоновая кислота (ФДКК)

Фуран-2,5-дикарбоновая кислота (ФДКК); молекулярная формула —  $C_6H_4O_5$ ; относительная молекулярная масса — 156,09; молекулярная структура показана на рис. 2-31. ФДКК представляет собой белый или почти белый порошок, который легко растворяется в щелочных водных растворах и обладает определенной растворимостью в органических растворителях, таких как уксусная кислота и ацетонитрил.

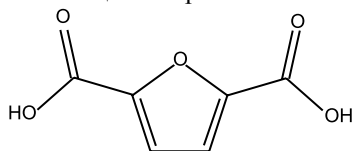


Рис. 2-31 Молекулярная структура фуран-2,5-дикарбоновой кислоты

Впервые ФДКК была получена Фиттигом и Хайнцельманом в 1876 г. В 2004 г. Министерство энергетики США определило ФДКК как одно из 12 приоритетных соединений, которые будут использоваться для создания «зеленой» химической промышленности будущего.

ФДКК может использоваться в качестве мономера для производства биоразлагаемых пластмасс, полуароматического нейлона, ненасыщенных смол и т. д., в особенности полиэтиленфуран-2,5-дикарбоксилата (ПЭФ), получаемого полимеризацией ФДКК и этиленгликоля, который обладает лучшими механическими свойствами, характеристиками термостойкости и газостойкости, чем полиэтилентерефталат (ПЭТ), и имеет большой рыночный потенциал.

Методы получения ФДКК включают в себя главным образом биологический и химический синтез.

Широко применяется химический синтез, который обычно выполняют с использованием 5-гидроксиметилфурфурола (ГМФ), фурфурол-фууроата, гександиовой кислоты, диэтиленгликолевой кислоты и т. д. путем селективного окисления или дегидратации и циклизации катализаторов, а эффективная конверсия ГМФ является основным методом.

Синтез ФДКК биологическим методом главным образом осуществляется с помощью биокатализатора или технологии биокатализа цельноклеточного штамма. Получение ФДКК методом биокатализа ГМФ характеризуется мягкими условиями реакции, высокой избирательностью по продукту, отсутствием необходимости в токсичных растворителях или катализаторах. Однако из-за длительного времени реакции (обычно более 2 суток), сложного процесса реакции и цитотоксичности ГМФ эффективность производства является относительно низкой, поэтому необходима дальнейшая проработка метода.

#### 2.4.4 1,3-пропандиол (ПДО)

1,3-пропандиол (ПДО); молекулярная формула —  $C_3H_8O_2$ ; относительная молекулярная масса — 76,09; молекулярная структура показана на рис. 2-32. 1,3-ПДО представляет собой бесцветную или светло-желтую вязкую жидкость с немного раздражающим соленым вкусом, которая поглощает влагу. 1,3-ПДО смешивается с различными растворителями, такими как вода, этанол, ацетон, хлороформ, эфир, и плохо растворяется в бензоле. Температура плавления 1,3-ПДО составляет  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а температура кипения —  $214\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

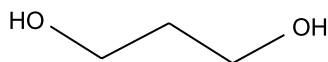


Рис. 2-32 Молекулярная структура 1, 3-пропандиола

1,3-ПДО главным образом используется в синтезе пластификаторов, моющих средств, консервантов и эмульгаторов, а также может применяться в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Наиболее важное применение 1,3-ПДО — в качестве мономера для синтеза нового полиэфирного материала политриметилтерефталата (ПТТ). Материал ПТТ сочетает в себе превосходные свойства полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полибутилтерефталата (ПБТ) и широко применяется в области производства ковровых и текстильных волокон, мононитей, пленок и нетканых материалов, а также в области инженерных термопластов.

Промышленные методы получения 1,3-ПДО включают биологическую ферментацию и химический синтез.

Существуют два вида биологических методов ферментации: ферментация глицерина и преобразование глюкозы. Благодаря низкой стоимости биологической ферментации, ей отдают предпочтение крупные предприятия, и в настоящее время она является основным процессом получения 1,3-ПДО. Производство 1,3-ПДО впервые было описано в патенте компании DuPont. Используя в качестве сырья углеводы, такие как глюкоза или крахмал, сначала ферментируют глицерин, а затем получают 1,3-ПДО путем контакта с одним микроорганизмом в соответствующих условиях ферментации. Преимущества биологического метода заключаются в мягких условиях реакции, экологичности и отсутствии загрязнения окружающей среды, низкой себестоимости и простоте разделения продуктов.

Существуют два основных химических метода: метод с использованием этиленоксида и метод с использованием акролеина. Метод с использованием этиленоксида был впервые промышленно применен компанией Shell. В присутствии кобальтового или родиевого катализатора этиленоксид, монооксид углерода и водород сначала гидроформируются с образованием 3-гидроксипропиональдегида, а затем гидрируются с получением 1,3-ПДО. Первый этап метода с использованием акролеина заключается в гидрировании акролеина с получением 3-гидроксипропиональдегида. Компания Degussa первой разработала и запатентовала промышленный способ получения 1,3-ПДО из акролеина в качестве сырья. В настоящее время катализатор, используемый на этапе гидрирования, обычно представляет собой кислотный катализатор. Компания Degussa использует кислотную ионообменную смолу с некоторым содержанием натрия. При температуре 50 °C степень конверсии акроальдегида составляет 89 %, а избирательность по продукту — 85 % в течение 4 ч.

Производство 1,3-ПДО методом биологической ферментации имеет такие преимущества, как мягкие условия реакции, экологичность процесса и отсутствие загрязнения окружающей среды, а цвет синтезированного ПТТ лучше, чем при химическом синтезе. Этот метод демонстрирует более высокий потенциал развития, чем химический синтез, и поэтому стал основным процессом для производства 1,3-ПДО.

В настоящее время более 90 % промышленного 1,3-ПДО производится с использованием биологического метода. Компания DuPont сейчас производит 1,3-ПДО путем биологической ферментации с использованием дешевого сырья, такого как кукурузный крахмал. Себестоимость производства 1,3-ПДО биологическим методом достигла уровня химического синтеза или близка к нему, и производство с использованием этого метода может конкурировать с химическим производством.

## 2.5 Добавки

ПБАТ обычно получают путем реакции этерификации и конденсации ТФК, АК и БДО в качестве сырья. Однако реакция конденсации отличается высоким уровнем энергии, поэтому необходимо добавлять соответствующие катализаторы, чтобы снизить энергию акти-

вазии и повысить активность реакции. Сложный эфир склонен к термическому разложению под действием кислорода и термическому разложению под действием высокой температуры поликонденсации, поэтому для подавления таких побочных реакций необходимо добавлять соответствующий термостабилизатор. Добавление небольшого количества сшивателя с многофункциональными группами может улучшить реологию получаемой продукции на основе сложного полиэфира, что позволит повысить эффективность ее обработки. Добавление удлинителя цепи со сверхвысокой реакционной способностью может быстро увеличивать молекулярную массу полиэфира в конце реакции полимеризации, тем самым снижая энергопотребление производства.<sup>[39–41]</sup>

### 2.5.1 Катализатор

Смола ПБАТ главным образом производится путем этерификации и конденсации. На стадии конденсации необходимо добавить соответствующее количество катализатора эфиробмена для реакции удлинения цепи, иначе реакцию конденсации невозможно будет выполнить.<sup>[42]</sup> Для реакции полимеризации ПБАТ подходят многие металлоорганические соединения, например, катализаторы на основе цинка, олова, титана и т. д.<sup>[43]</sup>

#### 2.5.1.1 Катализатор на основе ацетата цинка

Витт и соавт. сообщили, что продукты на основе ПБАТ с различным соотношением ТФК/АК были синтезированы с использованием ацетата цинка в качестве катализатора и прошли испытания на разложение.<sup>[44]</sup> Ацетат цинка представляет собой блестящие шестигранные чешуйчатые или листовые кристаллы, получаемые при взаимодействии оксида цинка с уксусной кислотой. Относительная молекулярная масса ацетата цинка составляет 183,48. Молекулярная формула —  $Zn(Ac)_2$ ; относительная молекулярная масса — 183,48; ацетат цинка растворим в воде и этаноле; температура плавления — 237 °С.

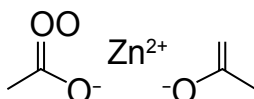


Рис. 2-33 Молекулярная структура ацетата цинка

#### 2.5.1.2 Катализатор на основе тетрабутилтитаната

Катализаторы на основе титана особенно подходят для биоразложения сложных полиэфиров благодаря высокой каталитической активности, отсутствию тяжелых металлов и незначительному остаточному загрязнению окружающей среды. Среди них широко используется тетрабутилтитанат (ТНВТ), который отличается хорошей совместимостью с расплавом полиэфира, относительно низкой ценой и простотой получения, а его каталитическая активность выше, чем у катализаторов на основе олова, сурьмы, кобальта и свинца.

Тетрабутилтитанат (ТНВТ) представляет собой прозрачную или светло-желтую жидкость с резким запахом. Он легко затвердевает, превращаясь в прозрачные тонкие кусочки, когда его помещают на воздух, и при контакте с водой может разлагаться на диоксид титана и бутанол, который легко воспламеняется. Тетрабутилтитанат нерастворим в воде и растворим в большинстве органических растворителей, за исключением кетонов. Его относительная молекулярная масса составляет 340,32. Молекулярная формула:  $C_{16}H_{36}O_4Ti$ .

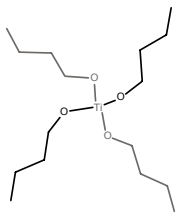


Рис. 2-34 Молекулярная структура тетрабутилтитаната



Тетрабутилтитанат обычно получают этерификацией тетрахлорида титана с н-бутиловым спиртом и аммиаком в присутствии толуола, затем удаляют побочный хлорид аммония и дистиллируют для получения чистого продукта. Требования к качеству тетрабутилтитаната для производства ПБАТ приведены в табл. 2-11.

Табл. 2-11 Требования к качеству тетрабутилтитаната

Параметры	Типичные значения	Параметры	Типичные значения
Внешний вид	Бледно-желтая прозрачная жидкость	Содержание Ti, %	13,7–14,3
Число Хейзена	<250	Содержание Cl, млн-1	<10

### 2.5.1.3 Катализатор для обеспечения устойчивости к гидролизу

Трибутилтитанат в качестве катализатора полимеризации ПБАТ обладает высокой реакционной активностью, однако он легко гидролизуется, агломерируется и выпадает в осадок, что приводит к снижению каталитической активности и закупорке трубопроводов в процессе производства, что оказывает вредное воздействие на нормальную работу производства. Повышение устойчивости катализаторов на основе титана к гидролизу постепенно становится объектом исследований. У Мяоцзян и соавт. синтезировали пятикомпонентный хелатный кольцевой трилигандный комплекс, образованный лимонной кислотой и ионом титана в водном растворе лимонной кислоты с тетрабутилтитанатом.<sup>[45]</sup> Этот катализатор на основе титана обладает хорошей устойчивостью к гидролизу и может оставаться стабильным в водном растворе БДО при температуре 230 °С, не образуя белого осадка.

### 2.5.2 Термостабилизатор

В процессе полимеризации ПБАТ часто возникают побочные реакции, такие как термическое разложение, а также термическое разложение под действием кислорода. Эти побочные реакции не только уменьшают молекулярную массу продукции на основе ПБАТ, но также в серьезных ситуациях приводят к появлению у продукции желтого цвета. Поэтому в процессе полимеризации ПБАТ обычно необходимо добавлять термостабилизатор для улучшения молекулярной массы и значения цвета продукта. Наиболее часто используемыми термостабилизаторами в отрасли полимеризации ПБАТ являются фосфорная кислота, полифосфорная кислота и их производные. Среди них триметилфосфат (ТМФ), трифенилфосфат (ТФФ) и триэтилфосфоацетат (ТЭФА) могут соответствовать требованиям процесса производства сложных полиэфиров.

#### 2.5.2.1 ТМФ

ТМФ — это бесцветная прозрачная жидкость, без резкого запаха, которая легко испаряется в воздухе, не обладает высокой летучестью, плохо разлагается и практически не окисляется. Его относительная молекулярная масса составляет 140,08.

Молекулярная формула:  $C_3H_9O_4P$ . Молекулярная структура показана на рис. 2-35

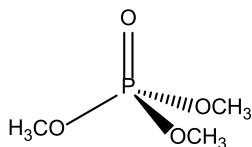


Рис. 2-35 Молекулярная структура ТМФ

В промышленности ТМФ обычно получают реакцией трихлорфосфата и метанола в присутствии карбоната калия. Требования к качеству ТМФ для производства ПБАТ приведены в табл. 2-12.

Табл. 2-12 Требования к качеству ТМФ для производства ПБАТ

Параметры	Типичные значения	Параметры	Типичные значения
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	Содержание карбоксилатов, мг КОН / г	<0,2
Число Хейзена	<20	Содержание влаги, %	<0,2

### 2.5.2.2 ТФФ

ТФФ представляет собой белые кристаллы без резкого запаха. Он слабо улетучивается, когда находится в воздухе. ТФФ легко улетучивается и разлагается и практически не окисляется. Он нерастворим в воде, слабо растворим в спирте, растворим в бензоле, хлороформе, ацетоне и легко растворим в эфире. Относительная молекулярная масса: 326,28. Молекулярная формула: C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>P. Молекулярная структура показана на рис. 2-36.

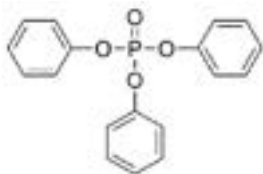


Рис. 2-36 Молекулярная структура ТФФ

В промышленности ТМФ обычно получают реакцией трихлорфосфата и метанола в присутствии карбоната калия. Требования к качеству ТМФ для производства ПБАТ приведены в табл. 2-12.

Табл. 2-13 Требования к качеству ТФФ для производства ПБАТ

Параметры	Типичные значения	Параметры	Типичные значения
Внешний вид	Белые чешуйчатые кристаллы	Свободные фенолы, %	<0,1
Чистота, %	>99	Содержание карбоксилатов, мг КОН / г	<0,1
Tm, °C	>48	Число Хейзена	<40

### 2.5.2.3 ТЭФА

ТЭФА — это прозрачная жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета, без раздражающего запаха, которая может стабильно существовать при комнатной температуре, является нерастворимой в воде и легко растворимой в этилацетате, ацетоне и т. д. Относительная молекулярная масса ТЭФА составляет 224,19. Молекулярная формула: C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>P. Молекулярная структура показана на рис. 2-37.

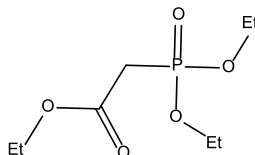


Рис. 2-37 Молекулярная структура ТЭФА

ТЭФА главным образом получают путем реакции перегруппировки триэтилфосфита с галоэтилацетатом. Требования к качеству ТЭФА для производства ПБАТ приведены в табл. 2-14.

Табл. 2-14 Требования к качеству ТЭФА для производства ПБАТ

Параметры	Типичные значения	Параметры	Типичные значения
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость	Содержание карбоксилатов, мг КОН / г	<2,0
Чистота, %	>99	Влажность, %	<0,5

### 2.5.3 Разветвляющий агент

Добавление разветвляющего агента в процессе полимеризации ПБАТ позволяет улучшить реологию расплава, увеличить эффект сдвигового разрежения расплава и получить псевдопластичный биоразлагаемый полиэфир.

Распространенными разветвляющими агентами многофункциональных групп являются винная, лимонная, яблочная кислоты; тригидроксиметилпропан, тригидроксиметилэтан; пентаэритрит; полиэфиртриол и глицерин, тримеллитовая кислота, метилмеллитовая кислота, тримеллитовый ангидрид, тримеллитовая кислота, тримеллитовый диангидрид и т. д.

Добавление разветвляющего агента в процессе синтеза ПБАТ может значительно повысить прочность пленочных продуктов из ПБАТ. BASF рассматривает глицерин как предпочтительный разветвляющий агент в своем патенте 2011 г.<sup>[46]</sup> Компания Kingfa упоминает ТМФ как подходящий разветвляющий агент в своем патенте 2021 г.<sup>[47]</sup> Нифантьев и соавт. синтезировали ПБАТ с использованием семи различных разветвляющих агентов и проанализировали его эффективность, обнаружив, что тригидроксиметилпропан и 2,2-дигидроксиметилпропионовая кислота обладают наилучшей разветвляющей способностью.<sup>[48]</sup> Как показано на рис. 2-38, чем правее показатель, тем лучше. Без добавления разветвляющего агента шесть характеристик имеют наихудшие значения, и добавление тригидроксиметилпропана в качестве разветвляющего агента может сделать значения четыре характеристик наилучшими, а 2,2-дигидроксиметилпропионовая кислота уступает тригидроксиметилпропану для всех пяти характеристик.

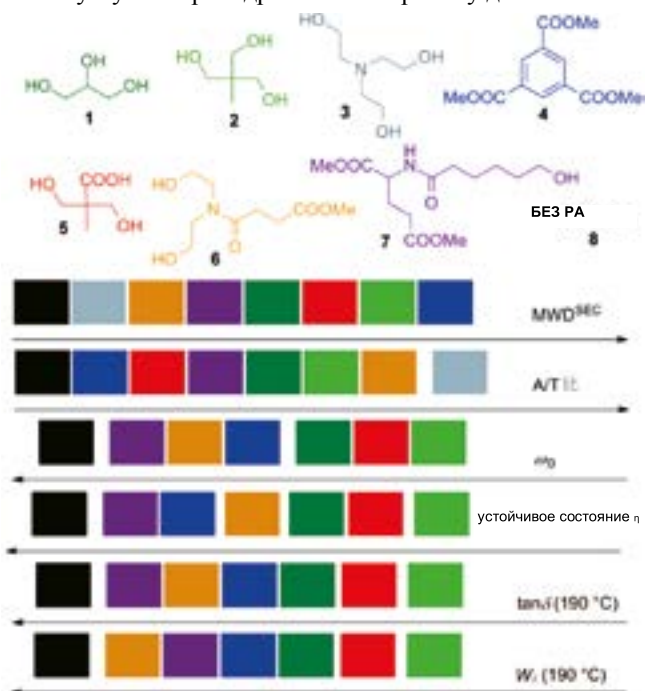


Рис. 2-38 Влияние различных разветвляющих агентов на характеристики [48]

### 2.5.4 Удлинитель цепи

Реакция конденсации ПБАТ проводится при высокой температуре и в высоком вакууме. В процессе полимеризации вязкость материала постепенно увеличивается, и диффузия малых молекул в расплаве становится все более затруднительной. Для получения высокомолекулярного ПБАТ необходимо увеличивать время реакции. Чтобы сократить время реакции, на более поздней ее стадии необходимо добавить удлинитель цепи. К распространенным многофункциональным удлинителям цепи относятся оксазолиновые соединения, глицидиловые эфиры, многофункциональные изоцианаты и т. д.

### Список литературы

- [1] Хуан Фэнсин / Huang Fengxing. Энциклопедия химической технологии / Encyclopedia of chemical engineering [M]. Пекин: Издательство химической промышленности / Beijing: Chemical Industry Publishing., 1995.
- [2] Чжан Минсэнь / Zhang Mingsen. Промежуточные продукты тонкой органической химии. Полный курс / Complete Book of Fine Organic Chemical Intermediates [M]. Пекин: Издательство химической промышленности / Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [3] ЧАДУИК С. С. / CHADWICK S S. Энциклопедия промышленной химии Ульмана / Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry [J]. «Обзор справочных служб» / Reference Services Review, 1988.
- [4] Бай Гэнсинь / Bai Gengxin. 1,4-бутандиол, тетрагидрофуран и их промышленные производные / 1,4-butanediol, tetrahydrofuran and their industrial derivatives [M]. Пекин: Издательство химической промышленности / Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [5] Ли Юйфан, У Сяомин / Li Yufang, Wu Xiaoming. Технология производства и анализ внутреннего и международного рынка 1,4-бутандиола / Production technology and domestic and international market analysis of 1,4-butanediol. «Химическая промышленность Шанхая» / Shanghai Chemical Industry. 2015:27–33.
- [6] Се Цзюнь / Xie Jun. Анализ и перспективы технологии производства 1,4-бутандиола в Китае / Analysis and Prospect of Production Technology for 1,4-Butanediol in China. «Химическая промышленность Гуандуна» / Guangdong Chemical Industry. 2021:111–113.
- [7] Чжао Вэй / Zhao Wei. Прогресс в исследованиях 1,4-бутандиола на биологической основе / Research progress on bio based 1,4-butanediol. «Химические пропелленты и полимерные материалы» / Chemical Propellants and Polymer Materials. 2018:45–50.
- [8] БЕРГАРД Э., БЕРК М. Дж., УСТЕРХАУТ Р. / BURGARD A, BURK M J, OSTERHOUT R. Разработка технологии коммерческого масштаба для производства 1,4-бутандиола из сахара / Development of a commercial scale process for production of 1, 4-butanediol from sugar [J]. «Существующие мнения в области биотехнологии» / Current Opinion in Biotechnology [J]. «Существующие мнения в области биотехнологии» / Current Opinion in Biotechnology, 2016, 42:118–125.
- [9] БЕРК М. Дж., ВАН ДИН С. Дж., БЕРГАРД Э. П. и соавт. / BURK M J, DIEN S J V, BURGARD A P, et al. Композиции и методы биосинтеза 1,4-бутандиола и его предшественников / Compositions and methods for the biosynthesis of 1, 4-butanediol and its precursors: US20090075351A1 [P]. 2009-3-19
- [10] ФАРКЬЯ П., БЕРГАРД Э. П., ВАН ДИН С. Дж. и соавт. / PHARKYA P, BURGARD A P, DIEN S J V, et al. Микроорганизмы и методы получения 4-гидроксибутирата, 1,4-бутандиола и родственных соединений / Microorganisms and methods for production of 4-hydroxybutyrate, 1,4-butanediol and related compounds: US20140030779A1 [P]. 2014-1-30
- [11] КЛАРК У., ДЖЭПС М., БЕРК М. Дж. / CLARK W, JAPS M, BURK M J. Процесс разделения компонентов ферментативного бульона / Process of separating components of a fermentation broth: US20140322777A1 [P]. 2014-10-30
- [12] Чжэн Нинлай / Zheng Ninglai. Промышленное производство 1,4-бутандиола с использованием биологических методов в США / Industrialized production of 1,4-butanediol using biological methods in the United States [J]. «Синтетические волокна» / Synthetic fibers, 2013, 42(5):5.
- [13] BASF. BASF представила первую партию бутандиола, произведенного из возобновляемого сырья / BASF's first batch of butanediol produced from renewable raw materials was introduced [J]. «Производство пластмасс» / Plastics manufacturing, 2014, Z1:45.

- [14] Тан Юань, Ян Лили / Tang Yuan, Yang Lili. Современное состояние развития производства 1,4-бутандиола, политетрагидрофурана и их основных производных / The current development status of 1,4-butanediol, polytetrahydrofuran and their key derivatives. «Химическая промышленность Шаньдуна» / Shandong Chemical Industry, 2015:59–60.
- [15] Ли Сяолин, Дэн Ханьшуан / Li Xiaoling, Deng Hanshuang. Исследование реакции каталитического гидрирования терефталевой кислоты / Study on the catalytic hydrogenation reaction of terephthalic acid [J]. «Нефтехимическая промышленность» / Petrochemical industry, 2021, 50(06):517–522.
- [16] Чжу Пэйюй, Гу Даобинь / Zhu Peiyu, Gu Daobin. Прогресс в исследованиях технологии жидкофазного окисления п-ксилола / Research progress in liquid phase oxidation technology of p-xylene [J]. «Нефтехимическая промышленность» / Petrochemical industry, 2001, 30(12):947–951.
- [17] ПАРТЕНХАЙМЕР У. / PARTENHEIMER W. Химическая модель процесса оксигенации Амосо “МС” для получения терефталевой кислоты / A chemical model for the Amoco “MC” oxygenation process to produce terephthalic acid [J]. «Катализ органических реакций» / Catalysis of organic reactions, 1990, 40:321.
- [18] РАГХАВЕНДРАЧАР П., РАМАЧАНДРАН С. / RAGHAVENDRACHAR P, RAMACHANDRAN S. Жидкофазное каталитическое окисление п-ксилола / Liquid-phase catalytic oxidation of p-xylene [J]. «Промышленные и инженерно-химические исследования» / Industrial & engineering chemistry research, 1992, 31(02):453–462.
- [19] ХАСИДЗУМЭ Х., ХАРАДА С. / HASHIZUME H, HARADA S. Процесс получения терефталевой кислоты / Process for preparing terephthalic acid: US4286101 [P]. 1981-8-25
- [20] МОЛЛИ Х. / MOLLY H. Двигатель аксиально-поршневого типа / Axial piston type motor: US5094146 [P]. 1992-3-10
- [21] ШЕЛДОН Р. А., КОТИ Дж. К., РИЧАРДСОН Дж. / SHELDON R A, КОЧИ J K, RICHARDSON J. Катализируемое металлами окисление органических соединений: механистический принцип и синтетическая методология с учетом биохимических процессов / Metal-catalyzed oxidations of organic compounds: mechanistic principle and synthetic methodology including biochemical processes [M]. Нью-Йорк: Академик пресс, Нью-Йорк / New York: Academic press New York, 1981.
- [22] Цюй Цаньци, Ли Дэвэй / Qu Canqi, Li Dewei. Проектирование и технологии реакций окисления в нефтехимии / Petrochemical oxidation reaction engineering and process [M]. Пекин: Издательство нефтехимической промышленности Китая / Beijing: China Petrochemical Press, 1992.
- [23] Лу Чанчунь / Lu Changchun. Техническое состояние и тенденции развития сложных эфиров на биологической основе / The Technical Status and Trends of Biobased Polyester [J]. «Текстильный справочник» / Textile Guide, 2020, (09):57–60.
- [24] ШТОРЦ Х., ФОРЛОП К.-Д. / STORZ H, VORLOP K D. Пластмассы на биологической основе: статус, проблемы и тенденции / Bio-basedplastics: Status, challenges and trends [J]. Landbauforschung Volkenrode, 2013, 63(04):321–332.
- [25] Вэй Цзяньго / Wei Jianguo. Механизм реакции и кинетика синтеза диизооктилтерефталата / The reaction mechanism and kinetics of the synthesis of diisooctyl terephthalate [D]. Чжэнчжоу: Университет Чжэнчжоу / Zhengzhou: Zhengzhou University, 2004.
- [26] У Шиминь, Инь Дэлинь, Лю Тешэн и соавт. / Wu Shimin, Yin Delin, Liu Tiesheng, et al. Краткий словарь для университетов тонкой химической технологии / A Concise Dictionary of Fine Chemical Engineering University [M]. Шэньян: Научно-техническое издательство Ляонина / Shenyang: Liaoning Science and Technology Press, 1999.
- [27] Группа авторов «Химической энциклопедии». Энциклопедия химической технологии / Chemical Encyclopedia Writing Group Encyclopedia of Chemical Engineering [M]. Пекин: Научное издательство / Beijing: Science Press, 2001.

- [28] КАСТЕЛЛАН А., БАРТ Я. К. Я., КАВАЛЬЯРО С. / CASTELLAN A, BART J C J, CAVALLARO S. Промышленное производство и использование адипиновой кислоты / Industrial production and use of adipic acid [J]. «Современный катализ» / Catalysis Today, 1991, 9(03):237–254.
- [29] ХУ Б. Ю., ЮАНЬ Ю. Ц., СЯО Ц. и соавт. / HUB Y, YUANYU J, XIAO J, et al. Рациональное окисление циклогексана до циклогексанола, циклогексанона и адипиновой кислоты на воздухе над металлопорфирином и солью кобальта / Rational oxidation of cyclohexane to cyclohexanol, cyclohexanone and adipic acid with air over metalloporphyrin and cobalt salt [J]. «Журнал порфиринов и фталоцианинов» / Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2012, 12(01):27–34.
- [30] ЦЗОУ Г., ЧЖУН В., СЮЙ Ц. и соавт. / ZOU G, ZHONG W, XU Q, et al. Окисление циклогексана до адипиновой кислоты с катализом активированным Mn титаносиликатом с полой структурой / Oxidation of cyclohexane to adipic acid catalyzed by Mn-doped titanosilicate with hollow structure [J]. «Сообщения о катализе» / Catalysis Communications, 2015, 58:46–52.
- [31] САТО, КАДЗУХИКО, АОКИ и соавт. / SATO, KAZUHIKO, AOKI, et al. «Зеленый» технологический маршрут для производства адипиновой кислоты: прямое окисление циклогексенов 30-процентным раствором пероксида водорода / A 'green' route to adipic acid: Direct oxidation of cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide [J]. «Наука» / Science, 1998, 281:1646–1647.
- [32] ШНАЙДЕР Х.-В., КУММЕР Р., ЛЕМАН О. и соавт. / SCHNEIDER H W, KUMMER R, LEMAN O, et al. Получение C.sub.1-C.sub.4-алкилпентеноатов путем дистилляции / Obtaining C.sub.1-C.sub.4-alkyl pentenoates by distillation: US4586987A [P]. 1985-4-10
- [33] БУНЭЛЬ Э. Э., ЧИАН Ч. Ч., Д'АМОРЕ М. Б. и соавт. / BUNEL E E, CHIANG C S, D'AMORE M B, et al. Получение 3-пентеновой кислоты и катализатор для ее получения / Preparation of 3-pentenoic acid and a catalyst therefore: US5288903A [P]. 1993-7-26
- [34] РАПОПОРТ М. / RAPOPORT M. Гидроцианирование бутадиена / Hydrocyanation of Butadiene: US4714744 [P]. 1986-6-23
- [35] ЛИ Ч. Х., ЮАНЬ Г. Ц., ЦЗИ С. Ч. и соавт. / LI C H, YUAN G Q, LI X C, et al. Высокорегиоселективный электрохимический синтез диовых кислот из диенов и диоксида углерода / Highly regioselective electrochemical synthesis of dioic acids from dienes and carbon dioxide [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(03):1529–1534.
- [36] ДРАТС К. М., ФРОСТ Дж. У. / DRATHS K M, FROST J W. Экологически безопасный синтез адипиновой кислоты из D-глюкозы / Environmentally compatible synthesis of adipic acid from D-glucose [J]. «Журнал Американского химического общества» / Journal of the American Chemical Society, 1994, 116(01):399–400.
- [37] ДРАТС К. М., ФРОСТ Дж. У. / DRATHS K M, FROST J W. Улучшение окружающей среды путем изменения технологических процессов и замены продуктов / Improving the Environment Through Process Changes and Product Substitutions, «Экологичная химия» / Green Chemistry [M]. Оксфорд: Издательство Оксфордского университета / Oxford: Oxford University Press, 1998.
- [38] ДИТРИХ Б., ЗИГЕНТХАЛЕР К. О., СКУПИН Г. / DIETRICH B, SIEGENTHALER K O, SKUPIN G. Алифатически-ароматический сложный полиэфир / Aliphatic-aromatic polyester: US13121535 [P]. 2009-9-22
- [39] Ван Юйвэй, Ван Цзиньтан / Wang Yuwei, Wang Jintang. Современное состояние применения полиэфирных стабилизаторов ПЭТ / Current application status of polyester PET stabilizers [J]. «Технологии синтеза и их применение» / Synthetic technology and applications, 2007, (04):32–7.
- [40] У. Витт, Ямамото Кей / U·Witt, Yamamoto Kei. Способ непрерывного производства биоразлагаемого полиэфира / Method for continuous production of biodegradable polyester: CN102007160A [P]. 2009-4-7

- [41] Чжао Вэй, Юань Жэньсюй, Цзяо Цзянь / Zhao Wei, Yuan Renxu, Jiao Jian. Биоразлагаемый алифатически-ароматический сополиэфир и способ его получения / A biodegradable aliphatic aromatic copolyester and its preparation method: CN103665777A [P]. 2013-11-21
- [42] ЦАЙ Х. Б., ЛИ С. Ч., ЮЙ Ф. С. / TSAI H B, LI H C, YU F H. Синтез и характеристики блок-сополимеров полибутиленадипат-сотерефталата / Synthesis and Characterization of Block Copolymers of Poly (Butylenes Terephthalate-Co-Adipate) [J]. «Журнал Китайского химического общества» / Journal of the Chinese Chemical Society, 1992, 39(3):239–243.
- [43] ЦЗЯНЬ Ц., СЯНБИНЬ Ц., СЯНЬБО Х. / JIAN J, XIANGBIN Z, XIANBO H. Обзор синтеза, свойств и применения полибутиленадипат-сотерефталата (ПБАТ) / An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT [J]. «Передовые исследования в области промышленных и конструкционных полимеров» / Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(1):19–26.
- [44] ВИТТ У., МЮЛЛЕР Р.-Й., ДЕКВЕР В.-Д. / WITT U, MULLER R-J, DECKWER W-D. Новые биоразлагаемые сополимеры сложных полиэфиров из реагентов общего производственного назначения с оптимальными потребительскими свойствами / New biodegradable polyester-copolymers from commodity chemicals with favorable use properties [J]. «Журнал о разложении полимеров в окружающей среде» / Journal of Environmental Polymer Degradation, 1995, 3:215–223.
- [45] У Мяоцзян, Ван Циньинь, Чжан Хуа и соавт. / Wu Miaojiang, Wang Qingyin, Zhang Hua, et al. Синтез водостойких катализаторов на основе титана и их применение в синтезе полибутилентерефталата / Synthesis of water resistant titanium based catalysts and their application in the synthesis of polybutylene terephthalate [J]. «Синтетическая химия» / Synthetic Chemistry, 2020, 28(09):815–819.
- [46] ВИТТ У., ЯМАМОТО М. / WITT U, YAMAMOTO M. Метод непрерывного производства биоразлагаемых полиэфиров / Method for the continuous production of biodegradable polyesters. Google Patents, 2013.
- [47] Чжан Чуаньхуэй, Чэнь Пинсюй, Е Наньбяо и соавт. / Zhang Chuanhui, Chen Pingxu, Ye Nanbiao, et al. Полуароматический полиэфир, способ его получения и применение / A semi aromatic polyester and its preparation method and application 2021. CN1036657771 [P]. 2021-11-30
- [48] НИФАНТЬЕВ И. Е., БАГРОВ В. В., КОМАРОВ П. Д. и соавт. / NIFANT'EV I E, BAGROV V V, KOMAROV P D, et al. Использование разветвляющих агентов в синтезе ПБАТ / The use of branching agents in the synthesis of PBAT [J]. «Полимеры» / Polymers, 2022, 14(9):1720.

## Глава 3

# Синтез смол ПБАТ

Смола ПБАТ — это разновидность сложного полиэфира, синтезированного путем этерификации и конденсационной полимеризации с использованием БДО, АК и ТФК в качестве мономерного сырья в присутствии катализатора. ПБАТ — это термопластичная биоразлагаемая пластмасса, который обладает характеристиками ПБА и ПБТ. ПБАТ обладает хорошей пластичностью и относительным удлинением при разрыве, а также хорошей термостойкостью и стойкостью к ударным воздействиям. Кроме того, ПБАТ имеет отличную биоразлагаемость, и это один из самых популярных разлагаемых материалов в исследованиях биоразлагаемых пластмасс.

Синтез смолы ПБАТ включает в себя различные типы реакций и технологические маршруты. Выбор различных типов реакций и оптимизация процесса могут влиять на структуру, характеристики, эффективность синтеза и стоимость ПБАТ, тем самым оказывая влияние на область применения, долю рынка и экономические преимущества ПБАТ. Поэтому для крупномасштабного производства и расширения применения очень важно провести глубокие исследования процесса синтеза и получения ПБАТ и повысить эффективность производства и стабильность качества. В конкретном процессе необходимо учитывать режимы реакции этерификации/полимеризации, температуру реакции, время реакции, соотношение реагентов, тип и дозировку катализатора. Кроме того, чтобы повысить эффективность синтеза и улучшить качество продукта, необходимо оптимизировать различные звенья процесса.

В этой главе систематически описываются типы реакции синтеза, технологические маршруты, методы управления процессом, а также развитие технологий производства в Китае и за рубежом.

### 3.1 Реакция синтеза ПБАТ

Синтез смолы ПБАТ обычно подразделяется на два типа: периодический и непрерывный. Периодическое производство обладает преимуществами гибкого производства, множества разновидностей продукции, легкой трансформации этих разновидностей, простоты оборудования и удобства эксплуатации, однако качество является недостаточно стабильным, существует разница в качестве между партиями, а расходы на единицу продукции остаются высокими. Непрерывное производство отличается высоким объемом производства, стабильным качеством продукции, высокой эффективностью оборудования и низким потреблением сырья. В процессе производства материал непрерывно поступает в реактор и выходит из него, и теоретически состояние любой точки не меняется со временем; однако это требует высокой надежности оборудования, а также соблюдения высоких требований к управлению и отдельным видам продукции. В настоящее время производство смолы ПБАТ главным образом основано на непрерывном синтезе.

Будь то периодическое или непрерывное производство, синтез смолы ПБАТ должен осуществляться с помощью реакций этерификации и конденсации, и в процессе будет проходить ряд побочных реакций. Далее описывается реакция синтеза смолы ПБАТ на основе непрерывного производства.



### 3.1.1 Реакция этерификации

Реакция этерификации малых молекул при получении смолы ПБАТ обычно относится к реакции этерификации между карбоксильными группами и гидроксильными группами сырья на начальной стадии реакции, в результате которой в качестве побочного продукта образуется вода. При использовании ТФК и БДО, а также АК и БДО соответствующим образом протекают реакции этерификации. В первом случае образуется дигидроксibuтилтерефталат, а во втором — дигидроксibuтиладипат. Более подробно это показано на рис. 3-1.

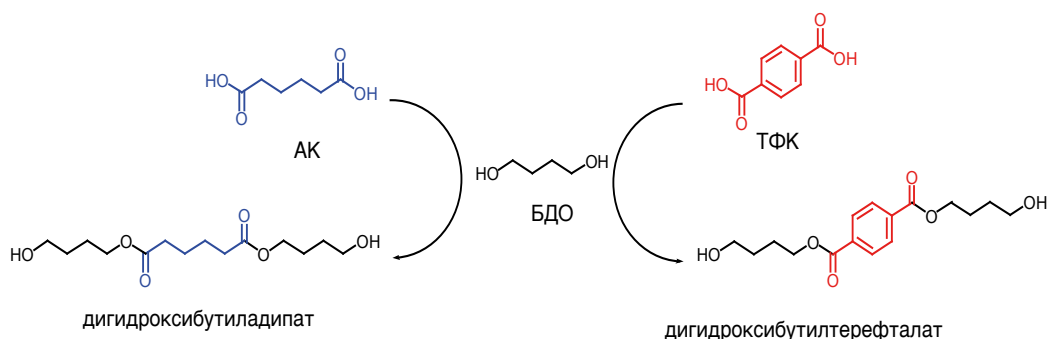


Рис. 3-1 Этерификация ТФК/АК

Реакция этерификации является обратимой, и для того, чтобы реакция протекала в положительном направлении, необходимо своевременно удалять образующуюся побочную воду. Кроме того, соотношение спирта и кислоты также оказывает определенное влияние на ход реакции, и для обеспечения высокой скорости этерификации обычно необходимо использовать избыточное количество БДО. В реальном производственном процессе этерифицированное вещество, образующееся в результате реакции этерификации, будет конденсироваться в димер, тример и т. д., поэтому в конце реакции этерификации основная часть реакционного материала представляет собой тетрамер или пентамер дигидроксibuтилтерефталата / дигидроксibuтиладипата. При высокой температуре и высокой концентрации спирта также происходит циклизация БДО с образованием побочного продукта реакции в виде ТГФ. Для уменьшения образования побочного продукта ТГФ, особенно при этерификации ТФК, ее следует проводить в определенных условиях вакуума.

### 3.1.2 Реакция конденсации

В процессе конденсации протекают четыре реакции:

Первая из них — реакция конденсации между молекулами дигидроксibuтилтерефталата, в результате которой удаляются молекулы БДО, образуя полимер дигидроксibuтилтерефталата.

Вторая — реакция конденсации между молекулами дигидроксibuтиладипата с удалением молекул БДО и образованием полимера дигидроксibuтиладипата.

Третья — реакция конденсации между молекулами дигидроксibuтиладипата и дигидроксibuтилтерефталата, при этом молекулы БДО удаляются и образуется смешанный полимер бугликолята.

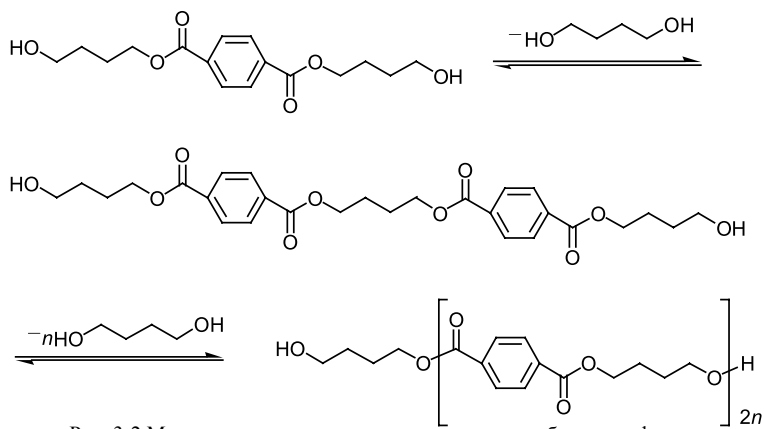


Рис. 3-2 Межмолекулярная конденсация дигидроксибутилтерефталата

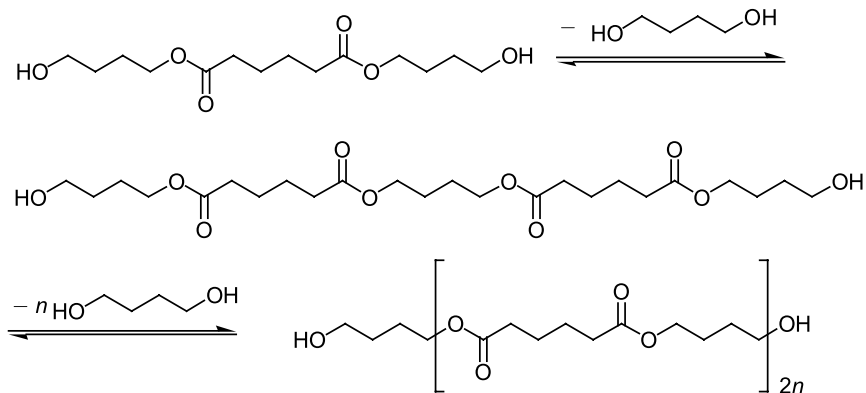


Рис. 3-3 Реакция межмолекулярной конденсации дигидроксибутиладипата

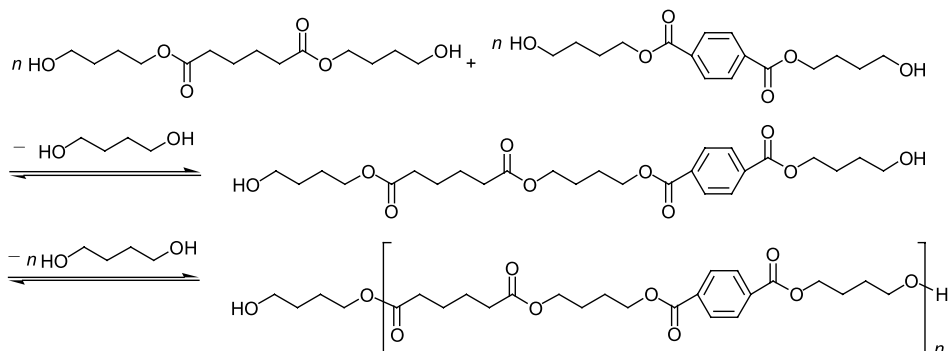


Рис. 3-4 Реакция межмолекулярной конденсации дигидроксибутиладипата и дигидроксибутилтерефталата

Четвертая — реакция переэтерификации между мультимерами (рис. 3-5).

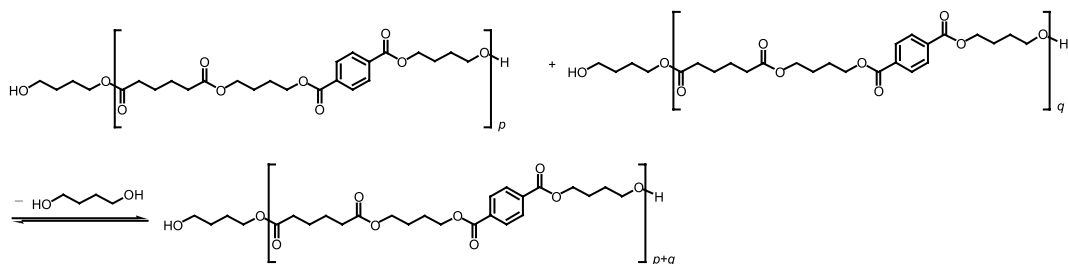


Рис. 3-5 Реакции переэтерификации между мультимерами

Реакция поликонденсации — это обратимая равновесная реакция с небольшой константой равновесия. Поэтому в процессе реакции/производства для получения высокомолекулярной смолы ПБАТ необходимо как можно быстрее удалить БДО, образующийся в процессе полимеризации, чтобы степень обратной реакции была как можно ниже. Высокий вакуум и большая площадь удаления летучих продуктов являются основными средствами для обеспечения успеха реакции поликонденсации.

### 3.1.3 Побочные реакции

В процессе получения смолы ПБАТ из-за таких условий, как высокотемпературный катализ, в системе будут происходить побочные реакции, и будут образовываться нежелательные побочные продукты, такие как ТГФ, образующийся в результате реакции внутренней этерификации, молекулы с концевыми группами в виде карбоксильных и бутенильных групп, образующиеся в результате реакции  $\beta$ -переноса водорода, а также циклопентанон, образующийся в результате реакции декарбоксилирования и т. д.

#### 3.1.3.1 Побочные реакции с образованием ТГФ

На разных стадиях производства ПБАТ происходят побочные реакции с образованием ТГФ, причем их механизмы и вероятности протекания различны.<sup>[1]</sup> В особенности на стадии этерификации ТФК этерификация БДО дает наибольшее количество ТГФ.

##### 1) Образование ТГФ на стадии этерификации

На стадии этерификации в реакционной системе присутствует большое количество АК и ТФК, которые легко образуют кислую среду и могут катализировать побочную реакцию образования эфира в БДО.



Рис. 3-6 Реакция образования ТГФ на стадии этерификации

##### 2) Образование ТГФ на стадии конденсации

На стадии конденсации температура часто выше, и бутилгидроксильная группа на конце цепи может вступать в реакцию отщепления с образованием ТГФ и карбоксильной группы на конце.<sup>[2]</sup>

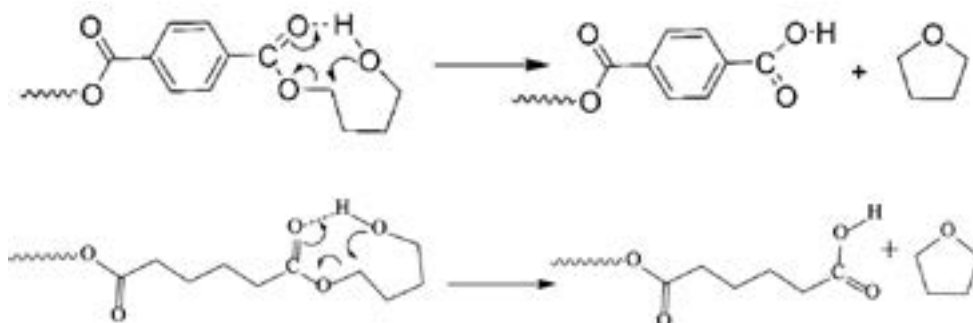


Рис. 3-7 Реакция образования ТГФ на стадии конденсации

Побочная реакция образования ТГФ не только увеличит удельное потребление БДО и нагрузку на вакуумную систему, но, кроме того, смесь с высоким содержанием ТГФ, воды и других газов будет извлечена и сконденсирована вакуумной системой и потребует централизованного разделения и обработки устройством регенерации ТГФ, чтобы соответствовать требованиям по выбросам, что значительно увеличит стоимость обработки отходящих газов.

### 3.1.3.2 Возникновение побочных реакций концевых карбоксильных и бутенильных групп

Под действием тепла между молекулярными цепями полиэфира также происходит побочная реакция переноса  $\beta$ -С-Н, в результате которой образуются концевая бутенильная группа и концевая карбоксильная группа.

Возможный механизм реакции выглядит следующим образом:

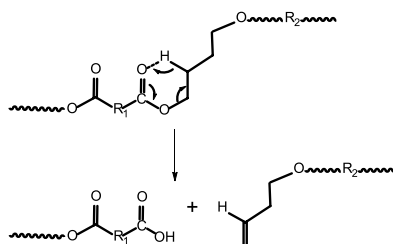


Рис. 3-8 Механизм побочной реакции с образованием концевой бутенильной и концевой карбоксильной групп

R1: тетраметилен или п-фенил, R2: молекула ПБАТ.

Содержание концевых карбоксильных и бутенильных групп влияет не только на термостабильность продуктов, но и на их характеристики разложения. В целом, высокое содержание карбоксильных групп также приводит к низкой устойчивости сложного полиэфира ПБАТ к гидролизу. Чем выше содержание концевых карбоксильных групп в полиэфире ПБАТ, тем быстрее он стареет, особенно в условиях высокой температуры и влажности. Поэтому содержание концевых карбоксильных групп стало одним из важных показателей для измерения характеристик старения сложного полиэфира, а также одним из строго контролируемых показателей при производстве ПБАТ.

### 3.1.3.3 Побочные реакции с образованием циклопентанона

При высокой температуре АК подвержена декарбоксилированию и дальнейшей дегидратации с получением побочного продукта в виде циклопентанона. Конкретные реакции описаны ниже.

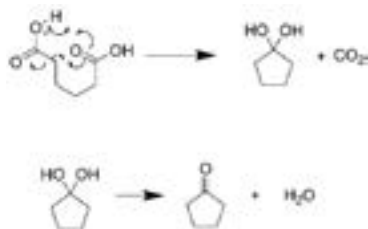


Рис. 3-9 Побочные реакции с образованием циклопентанона

Циклопентанон, образующийся в результате побочной реакции, остается в продукте из смолы ПБАТ, и высокое содержание циклопентанона оказывает влияние на внешний вид и характеристики продукта при печати. В процессе изготовления пленки ПБАТ методом выдувного формования, как правило, необходимо нанести краску, чтобы напечатать этикетки и логотипы на пленке, а высокое содержание циклопентанона делает пленку не вполне подходящей для процесса печати (когда чернила не полностью прикрепляются к пленке или сила адгезии недостаточна), что приведет к плохому качеству печати на пленке.

Из приведенной выше реакции видно, что реакционная система для получения ПБАТ сложна, а продукты реакции разнообразны.<sup>[3]</sup> Эффективное сокращение побочных реакций и уменьшение влияния побочных продуктов на характеристики конечной продукции является одним из основных направлений исследований научно-исследовательских институтов и предприятий в Китае и за рубежом.

## 3.2 Технологический маршрут синтеза ПБАТ

На ранних стадиях развития технологии процесс этерификации ПБАТ можно было разделить на два типа в зависимости от различных видов сырья. Один из них — метод с использованием диметилтерефталата (ДМТ), при котором ДМТ, АК и БДО используются в качестве сырья для получения ПБАТ путем прямой этерификации и реакции конденсации. Другой метод — метод с использованием терефталевой кислоты (ТФК), при котором в качестве сырья используют ТФК и БДО, и сначала синтезируют дигидроксibuтилтерефталат, а затем переэтерифицируют его с помощью этерификации АК, и, наконец, получают ПБАТ путем конденсационной полимеризации.

Преимуществами метода с использованием ДМТ являются короткое время реакции, простота процесса и низкий уровень потерь сырья. Однако у этого метода есть и недостатки, такие как трудность увеличения молекулярной массы продукта, сложность контроля молекулярно-массового распределения, а также множество побочных реакций и сложность борьбы с образованием побочных продуктов. В процессе этерификации по методу с использованием ТФК БДО очень легко циклизуется и дегидрируется до ТГФ под действием катализа высокой температуры в системе с высоким содержанием карбоксилов, что увеличивает удельное потребление и стоимость производства БДО. Поэтому на ранних стадиях развития отрасли обычно применялся метод с использованием ДМТ. Однако в начале 1990-х гг., когда компания Гетма успешно разработала процесс прямой этерификации, промышленное производство также начало отказываться от метода с использованием ДМТ и применять метод с использованием ТФК. Метод с использованием ТФК характеризуется коротким процессом и стабильным качеством продукта. С развитием процесса переработки ТГФ, продукты на основе ТГФ с высокой степенью чистоты можно будет получать путем переработки побочных продуктов. Восстановленный ТГФ может быть использован в медицине, производстве покрытий и синтезе смол и имеет значительную экономическую ценность. Поэтому метод с использованием ТФК постепенно вытеснил метод с использованием ДМТ и стал основным технологическим маршрутом для этерификации ПБАТ.

Далее описан процесс синтеза ПБАТ на примере метода с использованием ТФК.

### 3.2.1 Технологический маршрут процесса этерификации

Исходя из метода с использованием ТФК, процесс этерификации ПБАТ можно разделить на метод смешанной этерификации (прямой этерификации), метод раздельной этерификации и метод последовательной этерификации в соответствии с различными методами смешивания ТФК и АК, как показано ниже.<sup>[4]</sup>

#### 3.2.1.1 Метод смешанной этерификации

Метод смешанной этерификации — это синтез ПБАТ путем этерификации и конденсационной полимеризации трех полимеризующихся мономеров. Схема этого процесса показана на рис. 3-10. Этот процесс имеет такие преимущества, как низкий уровень потерь сырья, относительная простота процесса, короткое время реакции, простота контроля и высокая эффективность производства, и стал основным процессом производства ПБАТ.<sup>[5]</sup> Его недостатки заключаются в том, что реакционная система содержит множество сложных веществ с широким распределением молекулярных масс, степень реакции этерификации сложно контролировать, а условия в процессе реакции (такие как температура, вакуум, время реакции и т. д.) достаточно жесткие.

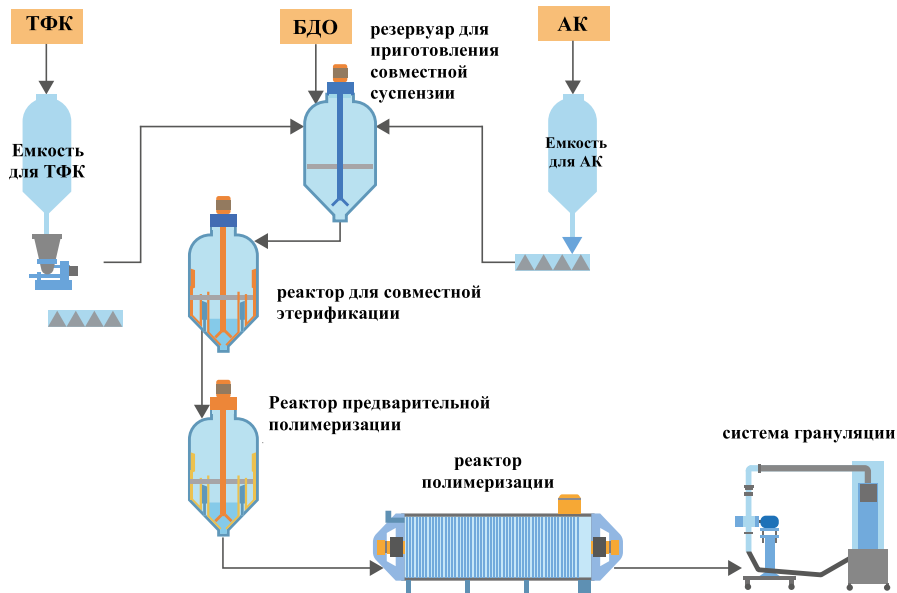


Рис. 3-10 Схема процесса совместной этерификации ПБАТ

### 3.2.1.2 Метод раздельной этерификации

В процессе раздельной этерификации полимеризованные мономеры разделяются для реакции этерификации под действием определенного катализатора или через реакцию переэтерификации, и, наконец, полимеризуются для синтеза ПБАТ. Схема этого процесса показана на рис. 3-11. Преимущества этого метода заключаются в том, что в системе реакции этерификации меньше промежуточных веществ (побочных реакций тоже меньше), молекулярную цепь легче удлинять, молекулярно-массовое распределение продукта узкое, технологическое оборудование проще, а отходы / побочные продукты можно использовать повторно или очищать (ТГФ) для продажи; недостатком является низкая стабильность качества каждой партии продукции, но непрерывная линия производства может решить эту проблему.

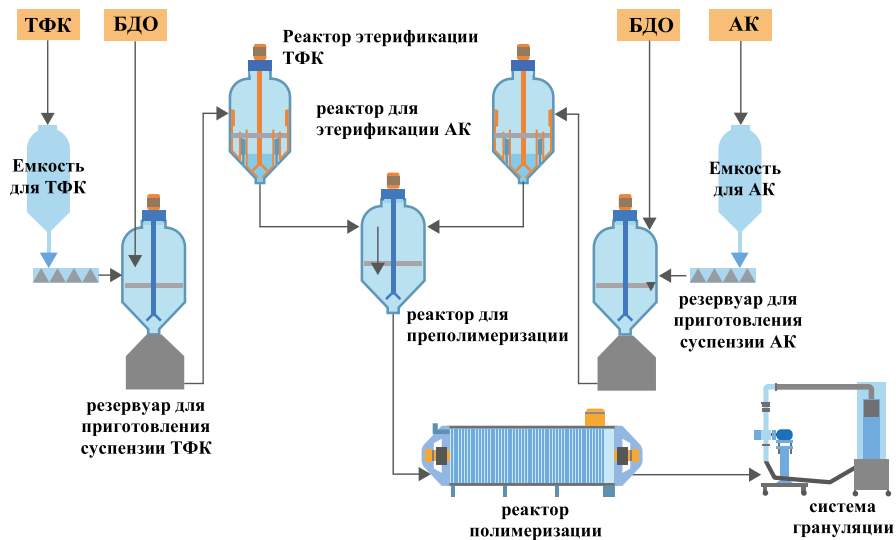


Рис. 3-11 Схема процесса раздельной этерификации ПБАТ

### 3.2.1.3 Метод последовательной этерификации

Самое большое различие между методом последовательной этерификации и методом раздельной этерификации заключается в том, что АК сначала расплавляется, а затем смешивается с этерификатом ТФК и этерифицируется. Этапы после этерификации — такие же, как и в методе раздельной этерификации. Схема этого процесса показана на рис. 3-12.

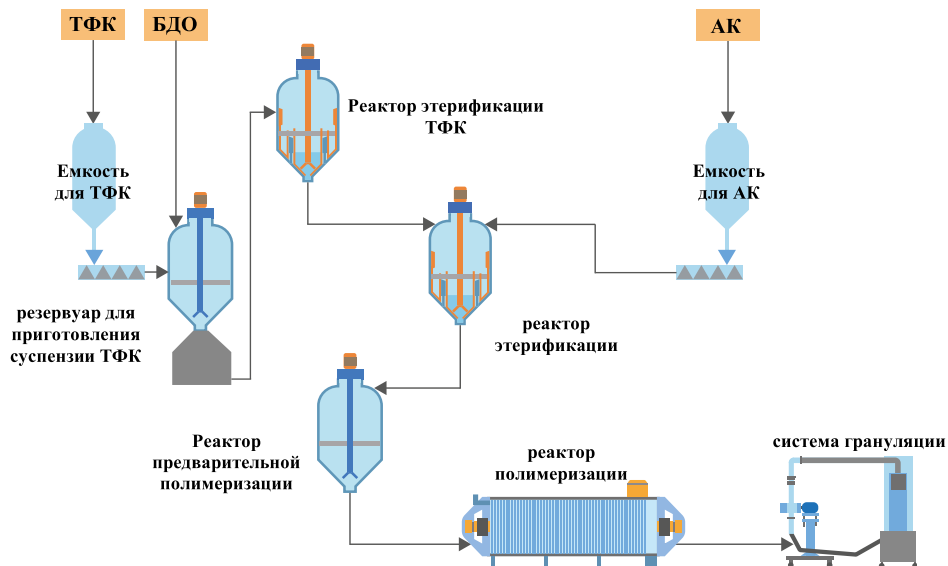


Рис. 3-12 Схема процесса последовательной этерификации ПБАТ

Метод раздельной/последовательной этерификации. Поскольку в системе присутствуют две различные дикарбоновые кислоты, АК и ТФК, реакция этерификации между АК и БДО может протекать при более низкой температуре, а реакция этерификации между ТФК и БДО — при более высокой температуре.

Для того чтобы реакция этерификации проходила эффективно и без проблем, для синтеза ПБАТ больше подходят раздельная и последовательная этерификация, но при этом требуются две емкости для этерификации, в то время как процесс совместной этерификации более удобен в эксплуатации и требует меньшего объема инвестиций в оборудование. В целом, с точки зрения требований к контролю, производство ПБАТ методом раздельной/последовательной этерификации менее требовательно, чем производство методом прямой этерификации.

Пан Даошун и соавт. изучили влияние соответствующих условий этерификации на процесс и продукцию.<sup>[6]</sup> Результаты исследований показали, что температура плавления и соотношение ТФК/АК для продуктов, полученных различными методами этерификации, были практически одинаковыми. Однако время этерификации, необходимое для различных методов этерификации, было разным, и время последовательной этерификации было больше. При раздельной этерификации температура реакции в разных емкостях для этерификации различается, что благоприятно сказывается на реакции этерификации и последующей реакции полимеризации. При испытании в небольшой емкости характеристики продуктов, синтезированных методом смешанной этерификации, в основном соответствуют требованиям, и процесс производства является относительно простым.

В некоторых исследованиях сообщается об определенных специальных процессах получения ПБАТ, например, Юань Жэньсюй и соавт. использовали метод переэтерификации, отходы ПЭТ и БДО в каталитических условиях, гидролиз спирта для получения ди-, три-, тетраполимера полидигидроксibuтилтерефталата и ПБА, смешанных вместе для поликонденсационного синтеза ПБАТ.<sup>[7]</sup>

Результаты показывают, что отходы ПЭТ могут быть использованы для получения ПБАТ с хорошими характеристиками разложения и хорошими механическими характеристиками. Получение ПБАТ в рамках промышленности по производству пластмасс обеспечивает высокоэффективный метод переработки отходов ПЭТ. Однако этот метод имеет ряд недостатков, таких как высокое содержание концевых карбоксильных групп, короткий срок годности и желтый цвет материалов.

### 3.2.2 Технологический маршрут процесса поликонденсации

С точки зрения стадий конденсации, синтез ПБАТ можно разделить на одноступенчатый и двухступенчатый методы.

Одноступенчатый метод: предложен итальянской компанией Novamont; сырье этерифицируется и непосредственно конденсируется в высокомолекулярный ПБАТ; преимуществами метода являются относительно простой процесс производства и низкие инвестиции в оборудование.

Двухступенчатый метод: предложен немецкой компанией BASF; процесс реакции такой же, как и в одноступенчатом методе; разница заключается в продолжительности времени конденсации и в том, увеличивается ли молекулярная масса с использованием удлинителя цепи.

Одноступенчатый метод — это прямая конденсация высокомолекулярного ПБАТ, двухступенчатый метод — это, во-первых, конденсация низкомолекулярного ПБАТ, во-вторых, добавление удлинителя цепи, и, наконец, получение высокомолекулярного ПБАТ; двухступенчатый метод требует меньше времени на стадии конденсации.

Использование удлинителя цепи — эффективный и современный метод синтеза высокомолекулярных полиэфиров. В этом методе удлинитель цепи полиэфиров обеспечивает быстрое увеличение цепи за короткое время за счет добавления бифункционального вещества с высокой активностью, способного вступать в реакцию с его концевой группой. Молекулярная цепь ПБАТ, которая реагирует с агентом, удлиняющим цепь и увеличивающим вязкость, может улучшать степень разветвления полиэфирного ПБАТ в виде длинной разветвленной цепи и далее этерифицировать гидроксильные/карбоксильные группы на концах разветвленной цепи, усиливать соединение между цепями и увеличивать химическую и физическую степень сшивания между молекулярными цепями, а также улучшать стойкость расплава ПБАТ с удлинением цепи и увеличением вязкости. Метод с увеличением вязкости обеспечивает такие преимущества, как удобство производства, высокая эффективность и низкие требования к оборудованию, поэтому в последние годы этому методу уделяется большое внимание как в Китае, так и за рубежом.

В зависимости от типа концевой группы полиэфира выбираются различные агенты, удлиняющие цепь и увеличивающие вязкость.<sup>[8]</sup> Для удлинения цепи и увеличения вязкости концевой гидроксиполиэфира обычно используются диизоцианаты, диацилхлориды, ангидриды дикарбоновых кислот и т. д. Диизоцианаты имеют высокую реакционную активность, но в процессе удлинения цепи и увеличения вязкости склонны к образованию большего количества побочных продуктов. В то же время конечным продуктом после удлинения цепи и увеличения вязкости диизоцианатов является ароматический диамин с высокой биологической токсичностью, которая строго контролируется и ограничивается. Ацилхлорид в бинарном ацилхлориде с высокой активностью реагирует с гидроксильной группой полиэфира, и на эффективность разложения не влияют удлинение цепи и увеличение вязкости, а продукт разложения безвреден. Однако в процессе удлинения цепи и увеличения вязкости образуется газообразный HCl, что повышает требования к защите технологической среды и оборудования.



В концевых карбоксиполиэфирах для удлинения цепи и увеличения вязкости чаще используются оксазолин и двойные эпоксиды. Преимущество оксазолиновых агентов для удлинения цепи и увеличения вязкости заключается в том, что в процессе удлинения цепи и увеличения вязкости затруднено образование сшитого геля, не образуются малые молекулы, но исходный мономер трудно получить. Стоимость эпоксидного удлинителя цепи невысока, и такой удлинитель цепи относительно безопасен. В настоящее время в производстве биоразлагаемых полиэфирных материалов за пределами Китая главным образом используется двухступенчатый метод, то есть после синтеза продукта вводят удлинитель цепи для улучшения его относительной молекулярной массы, чтобы достичь эффекта увеличения вязкости, однако добавление удлинителя цепи будет оказывать соответствующее влияние на характеристики и качество продукта.

Ван Ючао синтезировал высокомолекулярный полиэфир ПБАТ методом непрерывной прямой этерификации без удлинения цепи и увеличения вязкости.<sup>[9]</sup> Процесс заключается главным образом в улучшении процесса увеличения вязкости в соответствующей емкости после окончательной полимеризации, а также в синтезе сополиэфира ПБАТ с определенной вязкостью. Недостатком является то, что в реакционной емкости будет происходить больше побочных реакций; в процессе предварительной и окончательной полимеризации легко образуются олигомеры. Вакуумная система будет выводить олигомеры в распылительную систему, что может привести к блокированию вакуумного трубопровода распылительной системы. Для обеспечения бесперебойного производства необходимо иметь устройства или оборудование для своевременного удаления олигомеров.

Сун Цзин Сы использовал ПБАТ в качестве матрицы, добавляя различные варианты содержания удлинителя цепи и адгезива для получения ПБАТ с высокой стойкостью расплава и высокой молекулярной массой; результаты показали, что стойкость расплава и свойства смолы улучшаются с увеличением содержания удлинителя цепи и адгезива.<sup>[10]</sup> Юань Жэньсюй получил высокомолекулярный ПБАТ путем реакции удлинения цепи с использованием плавления, применяя гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) в качестве удлинителя цепи.<sup>[11]</sup> Результаты показали, что молекулярная масса ПБАТ значительно увеличилась под действием ГМДИ, и продукт не имел поперечных связей. В процессе удлинения цепи и увеличения вязкости реакция гидроксильных групп и изоцианата происходила быстрее, чем реакция карбоксильных групп и изоцианата, и прочность на растяжение и другие механические свойства ПБАТ значительно улучшились после удлинения цепи и увеличения вязкости.

### 3.3 Управление процессом синтеза ПБАТ

Основной процесс синтеза ПБАТ происходит следующим образом:

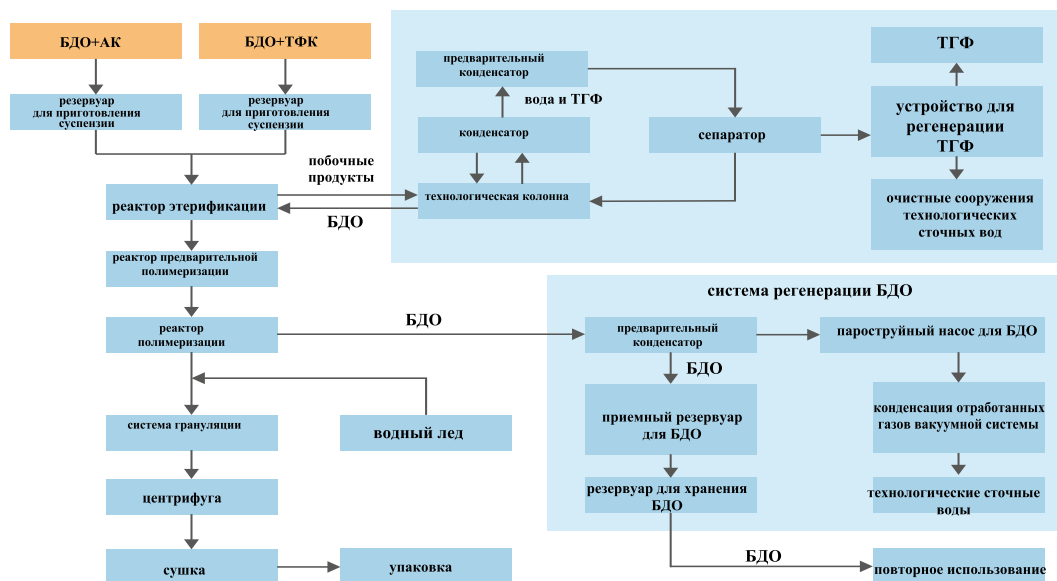


Рис. 3-13 Технологическая схема процесса синтеза ПБАТ

Производственный процесс включает в себя управление технологическим процессом в системе суспензии, системе этерификации, системе конденсации, системе грануляции расплава, системе регенерации БДО, системе регенерации ТГФ и других важных системах. Для обеспечения качества и выхода ПБАТ необходимо точно контролировать такие условия, как температура, давление, время реакции, а также добавки. Кроме того, регенерация БДО и ТГФ также является важным звеном управления, которое оказывает существенное влияние на удельное потребление, энергопотребление и контроль затрат, а также на безопасность производства.

#### 3.3.1 Управление технологическим процессом в системе суспензии

Процесс приготовления суспензии показан на рис. 3-14. Сырье в виде порошков ТФК и АК направляются в емкость, и эти порошки ТФК и АК через дозирующее оборудование поступают в резервуар для приготовления суспензии.<sup>[12]</sup> В качестве измерительного прибора используют весы или твердотельный расходомер; кроме того, непосредственно применяются поворотный клапан или транспортирующий шнек.<sup>[13]</sup> БДО перекачивается из резервуара для хранения в зоне резервуаров в дозирующий резервуар для БДО. БДО, подаваемый для приготовления суспензии, должен иметь определенное давление подачи и добавляться с помощью трубопроводов и дозирующих насосов. Для измерения БДО чаще всего используется эллиптический зубчатый расходомер или массовый расходомер. БДО измеряется и направляется в резервуар для приготовления суспензии с определенным соотношением спирта и кислоты, а также для измельчения при нормальной температуре и давлении. Подготовленная суспензия с помощью дозирующего насоса для транспортировки суспензии непрерывно подается в реакционную емкость для этерификации.

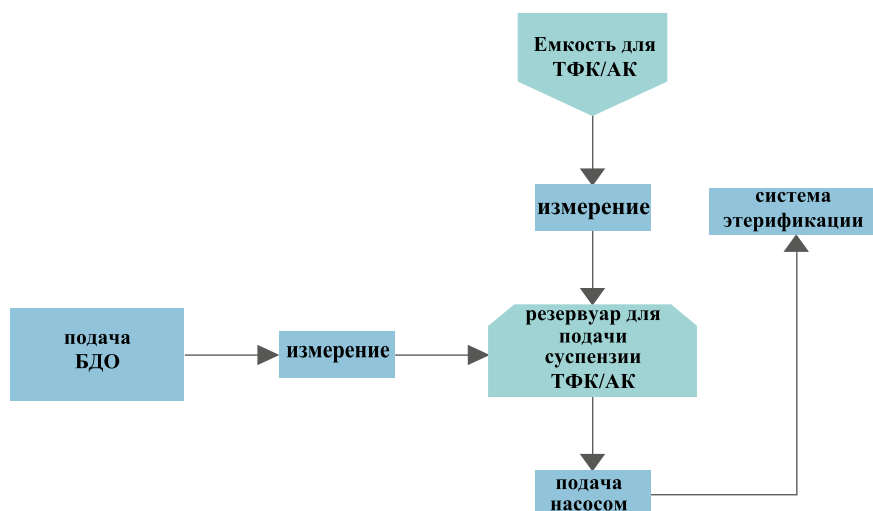


Рис. 3-14 Технологический процесс приготовления суспензии

В процессе производства необходимо поддерживать в резервуаре для суспензии стабильный уровень. При высоком уровне суспензии в резервуаре нужно снизить уровень, уменьшив скорость подачи порошка ТФК/АК. И наоборот, при низком уровне суспензии в резервуаре нужно увеличить скорость подачи порошка ТФК и АК, чтобы повысить уровень жидкости. В то же время необходимо, чтобы соотношение трех синтетических мономеров можно было плавно регулировать в строгом соответствии с требованиями процесса. Также следует обратить внимание на средний диаметр частиц порошкообразного сырья ТФК/АК, так как диаметр частиц порошка оказывает большое влияние на характеристики суспензии, и при использовании сырья с крупным средним размером частиц скорость реакции является относительно медленной.

Суспензия, получаемая в резервуаре для приготовления суспензии, непрерывно подается в процесс этерификации, поэтому резервуар для приготовления суспензии одновременно является резервуаром для подачи суспензии. Некоторые системы оснащаются еще одним отдельным резервуаром для подачи суспензии, что позволяет увеличить объем буферного резервуара для подачи суспензии и улучшить однородность суспензии, но также увеличивает затраты на оборудование и энергопотребление.

### 3.3.2 Управление технологическим процессом в системе этерификации

Задача системы этерификации — нагревать подготовленную суспензию для осуществления реакции этерификации и подавать ее в следующий процесс, как показано на рис. 3-15.<sup>[12]</sup>

Для осуществления реакции этерификации используются процессы непрерывной подачи и непрерывной этерификации. Суспензия при нормальной температуре непрерывно подается в емкость для этерификации с помощью подающего насоса, и, при условии нагрева большим количеством теплоносителя, температура повышается до заданного значения температуры процесса, и происходит реакция этерификации. В соответствии с заданным значением температуры этерификации скорость подачи суспензии сырья регулируется путем автоматической настройки частоты насоса для суспензии, чтобы обеспечивать стабильность реакции этерификации. Для реакции этерификации ТФК обычно используется отрицательное реакционное давление, а для реакции этерификации АК обычно используется нормальное реакционное давление.

Среднее время протекания реакции этерификации составляет от 2 до 4 часов. Продукт, получаемый с помощью реакции этерификации, перекачивается насосом в емкость для осуществления реакции предварительной полимеризации с целью продолжения процесса.<sup>[13]</sup>

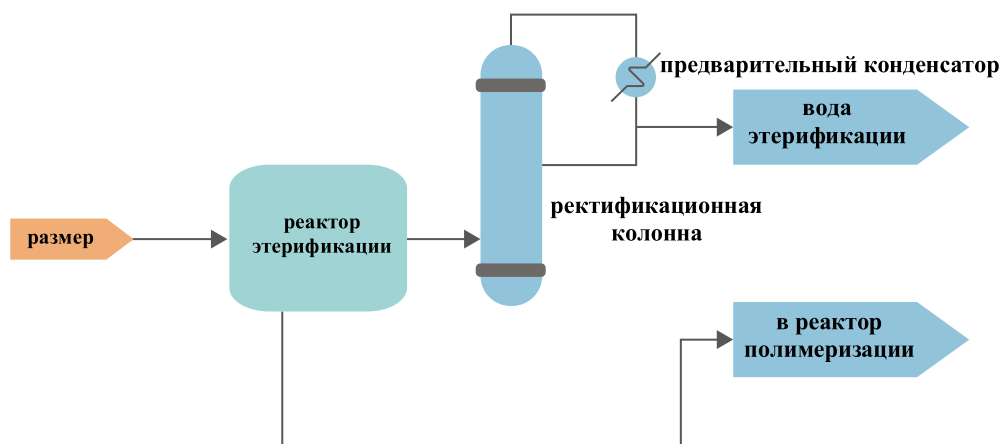


Рис. 3-15 Процесс одноступенчатой системы этерификации

Емкость для этерификации оснащена системой водоотделительных колонн. Водоотделительные колонны используются для отделения воды, образующейся в результате реакции этерификации, чтобы реакция этерификации могла продолжаться в положительном направлении. В процессе этерификации непрореагировавший БДО и различные примеси в виде малых молекул обычно при высоких температурах переходят в газообразное состояние. Эти газы могут быть откачаны в регенерационную колонну для проведения ряда операций, таких как фракционирование, конденсация, дистилляция, нагрев и регенерация. В ходе этого процесса ТГФ, водяной пар и газообразный БДО разделяются и обрабатываются системой фракционирования. БДО, испаряемый из емкости для этерификации, конденсируется и поступает обратно в реакционную емкость для продолжения реакции, ТГФ и вода далее конденсируются до жидкого состояния и поступают в систему регенерации ТГФ с целью извлечения побочных продуктов ТГФ, а сточные воды направляются в систему очистки сточных вод для очистки.

На ранней стадии реакции этерификации ТФК не может быть полностью растворен в растворе БДО, поэтому скорость реакции этерификации зависит только от температуры и давления. Повышение температуры может улучшить растворимость ТФК в растворе БДО и ускорить реакцию. После того как реакция этерификации продолжается в течение некоторого времени, реакция ТФК постепенно завершается, и раствор превращается в единую жидкую фазу, то есть достигается «прозрачная точка». Однако повышение температуры реакции также ускоряет побочную реакцию циклизации БДО в ТГФ, что приводит к увеличению удельного расхода БДО. Если температура реакции слишком низкая, скорость реакции будет медленной, и «прозрачная точка» суспензии наступит позже, что не только замедлит скорость реакции этерификации и конденсации, но и приведет к ухудшению цвета готового продукта на основе ПБАТ.

Стадия этерификации должна проводиться под соответствующим давлением. Слишком низкое давление станет причиной высокого испарения БДО, что приведет к потере энергии, а в серьезных случаях — к дисбалансу в соотношении мономеров. Слишком высокое давление станет причиной медленного удаления воды, образующейся в процессе этерификации, что приведет к замедлению скорости реакции этерификации.

Степень реакции на стадии этерификации обычно регулируется путем изменения времени выдерживания суспензии. Время выдерживания в суспензии — это время реакции. Если время выдерживания слишком мало, скорость реакции этерификации не может соответствовать требованиям. При увеличении времени выдерживания до определенного времени скорость этерификации со временем замедляется, а дальнейшее увеличение времени выдерживания приводит к увеличению количества побочных продуктов ТГФ.

В системе этерификации количество суспензии ТФК/АК должно строго контролироваться и поддерживаться постоянным, а условия реакции должны быть стабильными, чтобы обеспечить стабильную скорость этерификации. Как правило, после этерификации и перед вступлением в стадию конденсации степень этерификации может достигать более чем 90 %.

### 3.3.3 Управление технологическим процессом в системе поликонденсации

Задача системы конденсации — провести реакцию конденсации этерифицированного вещества в условиях вакуума так, чтобы характеристическая вязкость полимера достигла требуемого значения для продукта.<sup>[12]</sup>

Реакция поликонденсации является обратимой, и ее принцип заключается в удалении молекул БДО путем переэтерификации, чтобы вызвать удлинение цепи ПБАТ. Константа равновесия реакции очень мала, и необходимо своевременно удалять малые молекулы, образующиеся в ходе реакции конденсации (с помощью процесса удаления летучих продуктов), чтобы реакция конденсации продолжала протекать в положительном направлении, и молекулярная цепь ПБАТ продолжала удлиняться. Поликонденсацию часто разделяют на «предварительную полимеризацию» и «окончательную конденсацию». «Предварительная полимеризация» — это процесс, контролируемый скоростью реакции, а «окончательная конденсация» — это процесс, контролируемый как скоростью реакции, так и скоростью удаления летучих продуктов. В промышленном производстве конденсация ПБАТ обычно осуществляется с помощью 2–3 одноступенчатых конденсаторов, соединенных последовательно, и последний конденсатор выполняет «окончательную конденсацию», а предыдущие — «предварительную конденсацию». Процесс одноступенчатой системы конденсации показан на рис. 3-16.

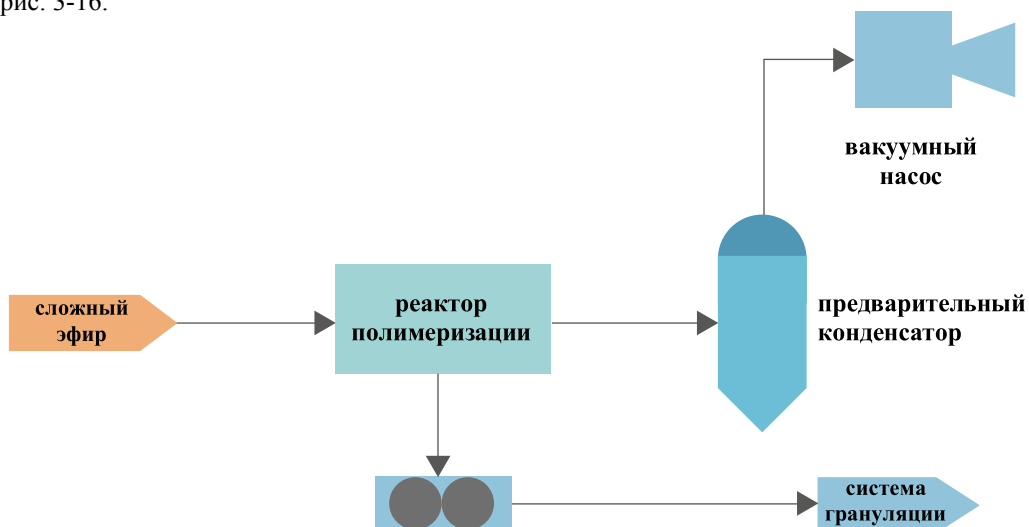


Рис. 3-16 Процесс одноступенчатой системы поликонденсации

Реакция предварительной полимеризации:<sup>[12, 13]</sup>

После того как материал для этерификации вводится в реактор предварительной полимеризации, температура и степень вакуума реакции предварительной полимеризации могут быть автоматически отрегулированы в соответствии с требованиями процесса, чтобы обеспечить газообразное состояние БДО и других низкомолекулярных органических веществ, образующихся в результате реакции при высокой температуре, которые полностью откачиваются в систему регенерации БДО для переработки в условиях отрицательного давления. Система регенерации БДО использует распыление БДО для улавливания газообразного БДО и других газов, выделяющихся из емкости для предварительной полимеризации, а затем охлаждение с помощью скребкового конденсатора. Часть регенерированного БДО перерабатывается в рабочий раствор, а часть отправляется в резервуар для хранения с целью повторного использования в качестве сырья для приготовления суспензии.

Реакция конденсации на стадии предварительной полимеризации протекает более интенсивно. Поскольку вязкость материала на стадии предварительной полимеризации относительно низкая, малые молекулы БДО, образующиеся в результате реакции конденсации, могут легко выводиться из реакционной системы, поэтому реактор предварительной полимеризации может использоваться в вертикальном виде. На стадии предварительной полимеризации длительное время выдерживания увеличивает вязкость полимера. Однако если время выдерживания слишком велико из-за высокого уровня реакционного материала, испарение БДО затрудняется, а обратная реакция и реакция разложения ускоряются.

Теоретически, поликонденсация — это экзотермическая реакция, и снижение температуры способствует положительной реакции. Но на самом деле термический эффект реакции конденсации ПБАТ невысок, и влияние температуры на молекулярную массу невелико. С точки зрения кинетики реакции, повышение температуры реакции поликонденсации может улучшить скорость реакции: чем выше температура, тем быстрее протекает реакция. В реальном процессе производства часто требуется более высокая температура реакции, чтобы реакция быстрее достигла равновесия. В ходе производства для температуры второго реактора предварительной полимеризации будут установлены более высокие значения, чем для температуры первого реактора предварительной полимеризации. С другой стороны, чем ниже давление в процессе реакции, тем выше степень вакуума в реакционной системе, что в большей степени способствует удалению малых молекул, что, в свою очередь, способствует положительной реакции. Для достижения высокой степени полимеризации продуктов на основе ПБАТ давление в реакционной системе в процессе производства будет постепенно снижаться.

Реакция окончательной конденсации:<sup>[12]</sup>

Материал, прошедший предварительную полимеризацию, поступает в емкость для окончательной конденсации, где температура и вакуум реакции окончательной конденсации еще больше повышаются. Из-за высокой вязкости материала на стадии окончательной конденсации малые молекулы БДО, образующиеся в результате реакции конденсации, с трудом выходят из материала, поэтому своевременное обновление поверхности материала является залогом нормального протекания реакции на поздней стадии конденсации. Поэтому все реакторы окончательной поликонденсации — это горизонтальные реакторы с большой площадью, с дисковой или роторной мешалкой.

На последней стадии конденсационной полимеризации повышение температуры, времени выдерживания и вакуума может улучшить вязкость полимера. Заключительная стадия полимеризации увеличивает содержание концевых карбоксильных групп в материале, а основными факторами воздействия являются температура и время выдерживания.

Повышение температуры и времени выдерживания приводит к увеличению содержания концевых карбоксильных групп. Содержание побочных продуктов на стадии окончательной конденсации главным образом обусловлено наличием продуктов предварительной полимеризации, а также незначительно увеличивается под влиянием температуры, давления и времени выдерживания. На цвет конечного продукта влияют не только сырьевые материалы, но также температура и время выдерживания. Учитывая влияние концевых карбоксильных групп и цвета, качество конечного полимера может быть обеспечено с помощью комплексной регулировки температуры, степени вакуума и времени выдерживания.

#### 1) Контроль степени вакуума конденсата:

Каждая емкость для конденсации оснащается системой распылительной конденсации БДО, которая используется для распыления конденсата с целью поглощения БДО, выделяющегося в результате реакции конденсации, а также оснащается системой создания вакуума с целью обеспечения необходимой степени вакуума для реакции конденсации. В процессе конденсации малые молекулы попадают в вакуумную систему, и, когда улетучивание малых молекул становится слишком значительным, происходит унос материала. Такой унос материала легко могут привести к блокированию трубопровода вакуумной системы, а также к ухудшению стабильности работы оборудования для производства ПБАТ. Для того чтобы уменьшить появление таких ситуаций или снизить объем уноса, необходимо регулировать степень вакуума в зависимости от вязкости материала и объема газофазного пространства в реакторе. В то же время необходимо регулировать распределение нагрузки между реакторами поликонденсации, чтобы установка по производству ПБАТ могла стабильно работать в течение длительного времени.

На начальной стадии реакции поликонденсации реакция протекает более интенсивно, и высокий вакуум легко может вызвать унос материала, поэтому вакуум следует устанавливать на низкий уровень. На более поздней стадии реакции поликонденсации реакция удлинения цепи ПБАТ главным образом зависит от непрерывного удаления малых молекул, образующихся в результате реакции обмена полиэфира. В это время следует установить высокий вакуум, способствующий удалению малых молекул, чтобы скорость реакции роста цепи была выше. Если вакуум не соответствует требованиям, это также приведет к тому, что молекулярная масса продуктов ПБАТ не сможет соответствовать проектным требованиям, и это также приведет к увеличению содержания карбоксила в конце продукта.

Для того чтобы реакция генерирования низкомолекулярного материала из материала с высокой вязкостью проходила своевременно и способствовала тому, чтобы реакция конденсации протекала без проблем, реактор должен обеспечивать как можно большую удельную поверхность материала, чтобы материал мог достичь высокой вязкости, необходимой для получения продукта. Поэтому на этапе управления скоростью процесса в качестве ключевого параметра было решено использовать величину скорости удаления летучих продуктов. Некоторые экспериментальные данные показывают, что скорость термического разложения полимеров значительно увеличивается при длительном воздействии на них высокой температуры. Идеальная степень вакуума позволяет снизить температуру реакции, уменьшить термическое разложение и улучшить значение цвета ПБАТ. Было доказано, что цвет ПБАТ темный и желтый, если вакуумная система заблокирована или негерметична. Случаи мгновенной потери вакуума в процессе производства напрямую влияют на качество продукции из ПБАТ.

#### 2) Контроль температуры конденсации

ПБАТ является биоразлагаемым сложным полиэфиром, и его собственная термостабильность применяется ко всему процессу, поэтому технологическое окно температуры поликонденсации более узкое, чем у сложных полиэфиров ПЭТ и ПБТ.

При более высоких температурах термическое разложение ПБАТ становится более существенным, что приводит к появлению проблемы желтого цвета, и, кроме того, происходит реакция декарбоксилирования АК с образованием побочных продуктов красного цвета, что в конечном итоге приводит к проблеме красного цвета у продукции из ПБАТ. Необходимо всесторонне изучить температуру реакции конденсации в соответствии с реальной ситуацией, а затем провести конденсацию путем соэтерификации.

### 3) Контроль катализатора

На стадии поликонденсации в процессе синтеза сложных полиэфиров необходимо добавлять соединения металлов-катализаторов.<sup>[14]</sup> Ключевым этапом при синтезе полиэфиров является стадия поликонденсации. Для того чтобы улучшить качество продукции из полиэфиров, сократить время реакции и повысить производительность оборудования, необходима эффективная каталитическая система. Поликонденсация полиэфиров — это реакция удлинения цепи, основанная на механизме образования координационных комплексов. В ходе реакции атом металла предоставляет для координации пустые орбитали и одиночную электронную пару на карбонильном кислороде. Процесс координационной полимеризации можно разделить на: 1. быстрое образование активного центра; 2. начало процесса вставки мономерных фрагментов для направленной координации; 3. перенос активного центра из одной полимерной цепи в другую; 4. деактивация активного центра. Четыре этапа направленной полимеризации путем роста с помощью вставок осуществляются как по шаблону, и в итоге достигается цель катализа. В настоящее время наиболее часто используемыми катализаторами в производстве алифатически-ароматических сополиэфиров являются катализаторы на основе сурьмы, такие как триоксид сурьмы ( $Sb_2O_3$ ) и ацетат сурьмы ( $Sb(OAc)_3$ ), катализаторы на основе титана, такие как бутилортотитанат (БОТ) и тетраизопропилтитанат, а также катализаторы на основе германия.  $Sb_2O_3$  в катализаторе на основе сурьмы создает меньше побочных реакций, имеет более высокую каталитическую активность и более низкую цену, но в некоторых случаях  $Sb_2O_3$  восстанавливается до металлической сурьмы в процессе конденсации, в результате чего продукт приобретает цвет «серого тумана», что существенно влияет на качество продукта. Однако, хотя  $Sb(OAc)_3$  имеет более высокую каталитическую активность и обеспечивает более хороший цвет продукции из полиэфиров, он имеет определенную степень кислотности, что требует более сложного реакционного оборудования. Катализаторы на основе титана с высокой активностью и быстрой скоростью реакции легко вступают в реакцию с водой с образованием большого количества побочных продуктов, что приводит к ухудшению термостабильности и цвета готовой продукции из полиэфиров. Хотя катализатор на основе германия создает меньше побочных реакций и обеспечивает высокое качество и хороший цвет в реакциях синтеза полиэфиров, его каталитическая активность низка, а цена высока. Для достижения наилучших характеристик катализаторов и полиэфирных продуктов были проведены исследования и разработаны новые и композитные катализаторы для синтеза сополиэфиров. Ли Синь использовал ТФК, АК и БДО в качестве сырья для синтеза ПБАТ методом прямой полимеризации с плавлением. Прежде всего, было исследовано влияние типов катализаторов на ПБАТ, чтобы определить подходящий тип катализатора. Затем было проведено дальнейшее изучение влияния дозировки катализаторов на молекулярную массу и механические свойства ПБАТ для определения оптимального количества добавки катализатора.<sup>[16]</sup>



### 3.3.4 Управление технологическим процессом в других системах

Помимо управления технологическими процессами в системе суспензии, системе этерификации и системе конденсации, необходимо также управление технологическими процессами в таких важных системах, как система грануляции расплава, система регенерации БДО и система регенерации ТГФ.

#### 1) Система грануляции расплава:<sup>[13]</sup>

В процессе грануляции расплава сначала используется азот для выдавливания материала, образовавшегося в результате реакции в емкости для конденсации, пока он горячий, а затем, после охлаждения в резервуаре с водой, происходит подводная грануляция. После грануляции и разделения на слои частицы ПБАТ содержат определенное количество воды, которую необходимо удалить с помощью центрифуги, а затем выполнить сушку отходящим теплом слоев через туннель. Наконец, продукт отмеряется и упаковывается в бункер.

#### 2) Система регенерации БДО:

Система регенерации БДО состоит из конденсатора БДО, резервуара для приема неочищенного БДО, резервуара для хранения БДО, пароструйного насоса, резервуара для хранения сточных вод и насоса для подачи БДО. Пароструйный насос создает отрицательное давление, и газ откачивается из емкости для конденсации. Основным компонентом газа является БДО со следами ТГФ. После конденсации чистота основного компонента жидкости БДО может достигать более 95 %, что позволяет повторно использовать ее в соответствующей емкости, а сбрасываемые сточные воды парового конденсата направляются на станцию очистки сточных вод. Температура кипения БДО выше, а давление насыщенных паров очень низкое. После регенерации, охлаждения и очистки системы содержание компонента БДО в отходящих газах становится очень низким, и их можно сбрасывать.

#### 3) Система регенерации ТГФ:<sup>[13]</sup>

Система регенерации ТГФ использует свойство, в соответствии с которым температура кипения водного раствора ТГФ может изменяться в зависимости от давления, и использует процесс атмосферной колонны — напорной колонны — колонны рафинирования при атмосферном давлении, с двойным эффектом трех колонн для очистки ТГФ. После очистки концентрации ТГФ может достигать более чем 99,5 %.

ТГФ, получаемый в результате реакции этерификации, фракционируется и конденсируется, затем переливается в резервуар для хранения сырья ТГФ и, наконец, перекачивается в атмосферную колонну. Отделенный в верхней части атмосферной колонны газообразный ТГФ конденсируется и поступает в рефлюксный резервуар атмосферной колонны, где превращается в неочищенный ТГФ первого сорта. Затем, в соответствии с технологическими требованиями, часть газообразного ТГФ возвращается в атмосферную колонну для дальнейшего фракционирования, часть газообразного ТГФ поступает в напорную колонну для дальнейшего рафинирования, а оставшаяся в нижней части атмосферной напорной колонны отработанная жидкость поступает на станцию очистки сточных вод. Фракционирующие компоненты из напорной колонны извлекаются из верхней части колонны, и после конденсации часть их возвращается в колонну для продолжения фракционирования, а часть направляется в печь теплоносителя для смешивания с природным газом. Нижняя жидкость в напорной колонне представляет собой относительно чистый ТГФ, который необходимо перекачать в колонну рафинирования при атмосферном давлении для дальнейшей переработки.

Побочные продукты ТГФ высокой чистоты могут быть получены после конденсации компонентов в верхней части атмосферной колонны для рафинирования, а нижняя жидкость колонны для рафинирования представляет собой ТГФ с более низкой чистотой, который направляется в резервуар для хранения сырья под давлением, создаваемым насосом, а затем отделяется и очищается снова.

Чтобы собрать побочные продукты ТГФ и избежать вредного воздействия ТГФ в процессе производства ПБАТ, в установку для производства ПБАТ был добавлен осевой вентилятор для улучшения вентиляционных характеристик оборудования. На производственной площадке также должны быть установлены устройства обнаружения воспламеняющихся опасных газов и сигнализации о присутствии этих газов. Операторы на производстве должны носить индивидуальные защитные маски. Устройство переработки в ТГФ имеет полностью открытую бетонную конструкцию, поэтому газообразный ТГФ трудно собирать.

### **3.3.5 Выводы**

В заключение следует отметить, что основными факторами, влияющими на реакции для получения ПБАТ, являются: температура реакции, давление реакции, время выдерживания материала, молярное соотношение ТФК/АК и БДО, катализатор и т. д. На разных стадиях синтеза влияние различных факторов на показатели конечного продукта неодинаково, поэтому следует выяснить и скорректировать наиболее важные факторы. Что касается факторов, влияющих на качество конечного продукта, то их следует регулировать вместе с различными стадиями реакций. На реакцию этерификации главным образом влияли температура, давление и время выдерживания, и только на начальной стадии на нее влияло молярное соотношение БДО/ТФК (АК). Образование ТГФ происходит главным образом на стадии этерификации, поэтому контроль за производством ТГФ должен начинаться прежде всего со стадии этерификации. Высокое содержание концевых карбоксильных групп на стадии предварительной полимеризации сильно зависит от скорости реакции этерификации. Поэтому оптимизация реакции этерификации очень важна. В процессе оптимизации параметров также должны всесторонне рассматриваться каждый влияющий параметр. При регулировке определенного параметра можно соответствующим образом отрегулировать другие параметры, чтобы компенсировать влияние регулировки этого параметра на другие показатели.

## **3.4 Состояние развития национальных и зарубежных технологий производства**

Процесс получения ПБАТ был изобретен ранее за пределами Китая, и процесс производства был первоначально разработан компанией BASF.<sup>[15]</sup> Компания BASF выпустила полностью биоразлагаемый пластик ПБАТ в 1998 г., и он быстро завоевал популярность. Процесс производства ПБАТ главным образом использует двухступенчатую технологию прямой этерификации и удлинения цепи с ответвлением, то есть после синтеза молекулярная масса ПБАТ увеличивается за счет введения удлинителя цепи. Итальянская компания Novamont является первым в мире предприятием, начавшим производство биоразлагаемых пластмасс. В 2004 г. Novamont приобрела у американской компании Eastman технологию Eastar-Bio для производства биоразлагаемых пластмасс на основе сополиэфира. Это приобретение позволило Novamont быстро получить контроль над производственными мощностями и процессами, связанными с ПБАТ.

За пределами Китая к техническим разработкам также относится технология компании Gemma, использующая прямую этерификацию и реактор дискового типа для окончательной полимеризации в поточном процессе по производству клея.<sup>[16]</sup>

Китайские технологии для производства ПБАТ начали развиваться относительно поздно, но их уровень совсем не является отсталым, и широко используемые в этой отрасли технологии главным образом принадлежат компаниям Kingfa, Juyou Chemical Industry, Yangzhou Huitong, Техническому институту физики и химии Китайской академии наук и другим предприятиям или исследовательским институтам.

Еще в 2004 г. компания Kingfa начала независимые исследования и разработку полностью биоразлагаемой смолы. В 2011 г. Kingfa построила первую линию для непрерывного производства полностью биоразлагаемых пластмасс на основе ПБАТ с годовым объемом производства 30 тыс. тонн, заполнив тем самым существовавший в Китае внутренний дефицит. К концу 2021 г. мощность производства смолы ПБАТ достигнет 180 тыс. тонн в год, и Kingfa станет крупнейшим в мире поставщиком биоразлагаемых материалов.

Технология, используемая компанией Juyou Chemical, эффективно объединяет реактор предварительной полимеризации с длинной колонной, реактор окончательной конденсации с роторной мешалкой и емкость для адгезива, оснащенную приводом с двумя валами. Оборудование является гибким и АДАПТИРУЕТСЯ к требованиям в отношении производства различных продуктов на основе сложных полиэфиров. Технология компании Juyou Chemical использует три насадочные колонны для разделения и очистки ТГФ, побочного продукта производства ПБАТ. Получаемый ТГФ обладает высокой степенью чистоты и может быть использован для дальнейшей переработки. Компания Huitong использует запатентованную технологию вертикальной жидкофазной емкости для производства клея, которая позволяет синтезировать высокомолекулярный ПБАТ. Компании Shanghai Juyou и Yangzhou Huitong применяют способ комплексных продаж, одновременно предоставляя технологический пакет, основную технологическую схему и запатентованное оборудование. Перечисленные технологии не предоставляются отдельно. Для производства ПБАТ используется процесс, разработанный Институтом физики и химии Китайской академии наук. Основной процесс синтеза ПБАТ аналогичен процессу компании Juyou Chemical, но отличается тем, что, благодаря разработке и использованию новой нанокompозитной эффективной каталитической системы на основе Ti-Si для синтеза полиэфиров, исключен этап добавления удлинителей цепи в производственной линии, и могут быть получены продукты ПБАТ с молекулярной массой более 200 000. Благодаря внедрению криогенного оборудования и использованию низкотемпературной криогенной технологии, побочный продукт реакции, ТГФ, утилизируется, коррозия оборудования уменьшается, и реализуется извлечение ТГФ из всей системы оборудования. Сформирован пакет процессов для производства ПБАТ, а также полные наборы запатентованных технологий производства и применения с независимыми правами интеллектуальной собственности. Что касается трансформации существующего оборудования, то компания Yizhe Chemical Fiber успешно организовала промышленное производство ПБАТ в 2020 г., трансформировав существующее оборудование по производству ПБТ мощностью 150 тыс. тонн в год, которое может гибко переключаться на производство ПБАТ и других биоразлагаемых полиэфиров в зависимости от рыночного спроса. Компания Yangzhou Purite Technology Development Co., Ltd. разработала процессы прямой этерификации и непрерывной конденсации, а также оборудование, состоящее из вертикальной емкости для этерификации и горизонтальной емкости для конденсации.

На двух валах мешалки в емкости для конденсации устанавливаются несколько пленкообразующих дисков, образующих двухвальную дисковую систему мешалки, которая позволяет легко регулировать вязкость продуктов ПБАТ. Компания China Wuhuan Engineering Co., LTD. (далее — China Wuhuan) имеет богатый опыт проектирования, строительства и генерального подряда в рамках проектов по производству ПБАТ и ПБС, и, кроме того, успешно выполняла проектные работы в рамках проектов компаний Wangjinglong, Xuke, Yuxin и других.<sup>[17–19]</sup>

## Список литературы

- [1] Чжао Цинчжан, Цзян Кай, Ли Сюлин и соавт. / Zhao Qingzhang, Jiang Kai, Li Xiuling, et al. Исследование механизма образования тетрагидрофурана при полимеризации ПБТ / Exploration of the mechanism of tetrahydrofuran formation during PBT polymerization [J]. «Промышленность синтетических волокон» / Synthetic fiber industry, 1988, (02): 45–9.
- [2] ДЕВРОЕДЕ Я., ДЮШАТО Р., КОНИНГ К. Э. и соавт. / DEVROEDE J, DUCHATEAU R, KONING C E, et al. Синтез полибутилентерефталата из терефталевой кислоты. Часть I: Влияние терефталевой кислоты на образование тетрагидрофурана / The synthesis of poly(butylene terephthalate) from terephthalic acid, part I: The influence of terephthalic acid on the tetrahydrofuran formation [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2009, 114(4): 2435–44.
- [3] ЧЖАН Ч., ЧЭНЬ Ч., ОУЯН Ч. и соавт. / ZHANG C, CHEN C, OUYANG C, et al. Анализ олигомеров полибутиленсукцината и полибутиленадипат-сотерефталата / Analysis of oligomers in poly (butylene succinate) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) [J]. «Бюллетень о полимерах» / Polymer Bulletin, 2022: 1–16.
- [4] Чжан Сюбин / Zhang Xiaobing. Анализ рынка и потенциала нового биоразлагаемого полимерного материала ПБАТ в Китае / Market and Capacity Analysis of Biodegradable Polymer New Material PBAT in China [J]. «Химическая промышленность Сычуаня» / Sichuan Chemical Industry, 2021, 24(4): 5.
- [5] Оуян Чуньпин, Лу Чанли, Го Чжилун и соавт. / Ouyang Chunping, Lu Changli, Guo Zhilong, et al. Прогресс в исследованиях и перспективы применения технологии синтеза полибутиленадипат-сотерефталата (ПБАТ) / Research progress and application prospects of synthesis technology of polybutylene terephthalate (PBAT) [J]. «Химическая промышленность Гуандуна» / Guangdong Chemical Industry, 2021
- [6] Чжан Шуаншуан, Ли Жэньхай, Гао Цзя и соавт. / Zhang Shuangshuang, Li Renhai, Gao Jia, et al. Состояние исследований методов синтеза и применения ПБАТ / Research status of synthesis methods and applications of PBAT [J]. «Обработка пластмасс. Современные области применения» / Modern Plastics Processing Applications, 2018, 30 (5): 5
- [7] Пан Даошуан, Пань Сяоху, Ли Найсян и соавт. / Pang Daoshuang, Pan Xiaohu, Li Naixiang, et al. Исследование процесса синтеза ПБАТ / Study on the synthesis process of PBAT [J]. «Технологии синтеза и их применение» / Synthesis Technology and Applications, 2019, 34 (2): 5
- [8] Юань Жэньсюй, Сюй Ибинь и Май Канчэн / Yuan Renxu, Xu Yibin, and Mai Kancheng. Синтез и характеристики биоразлагаемого ПБАТ / Synthesis and characterization of biodegradable PBAT [J]. «Новые химические материалы» / New Chemical Materials, 2012, 40 (12): 85–7+93
- [9] Цзи Сяохуан, Сунь Бинь, Ван Минъи / Ji Xiaohuan, Sun Bin, Wang Mingyi. Технический прогресс и перспективы применения биоразлагаемых полиэфиров / Technical progress and application prospects of biodegradable polyester [J]. «Текстильный справочник» / Textile Guide, 2021, (2): 14
- [10] Ван Ючао / Wang Youchao. Непрерывный процесс производства нового типа биоразлагаемого материала — ПБАТ / Continuous production process of a new type of biodegradable material — PBAT [J]. «Полиэфирная промышленность» / Polyester Industry, 2016, 29 (01): 28–9
- [11] Сун Цзиньси, Ван Сяньцзэн, Чжоу Хунфу и соавт. / Song Jingsi, Wang Xianzeng, Zhou Hongfu, et al. Реакция удлинения цепи и поведение микроклеточного пенообразователя ПБАТ / Chain extension reaction and microcellular foaming behavior of PBAT [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2018, 032 (011): 42–8

- [12] Юань Жэньсюй, Чэнь Инхуа, Сюй Ибинь и соавт. / Yuan Renxu, Chen Yinghua, Xu Yibin, et al. Синтез и характеристики удлиненных цепей полибутиленадипат-сотерефталата / Synthesis and characterization of chain extended polybutylene terephthalate co polybutylene adipate [J]. «Полиэфирная промышленность» / Polyester Industry, 2013, 26 (1): 16–20
- [13] Консультационный центр по оценке квалификации сотрудников / Employee Skill Appraisal Guidance Center, China Petroleum and Chemical Corporation Оператор предприятия по производству полиэфиров / Polyester plant operator [M], 2006
- [14] Хуан Хуэйян, Тан Сяоци / Huang Huiyang, Tang Xiaoqi. Исследование процесса синтеза ПБАТ / Exploration of PBAT synthesis process [J]. «Полиэфирная промышленность» / Polyester Industry, 2022, 35 (05): 11–4
- [15] Ли Цзя / Li Jia. Процесс синтеза и эксплуатационные характеристики биоразлагаемого сложного полиэфира ПБАТ / Synthesis process and performance characterization of biodegradable polyester PBAT [J]. «Современная промышленная экономика и информационные технологии» / Modern Industrial Economy and Information Technology, 2022, (006): 012
- [16] Ли Синь / Li Xin. Синтез и характеристики полибутиленадипат-сотерефталата / Synthesis and characterization of polyadipic acid/butylene terephthalate [D]; Университет науки и технологии Цзянсу / Jiangsu University of Science and Technology
- [17] Вань Хэцзян / Wanhejiang. Исследования и применение разлагаемых пластмасс / Research and application of degradable plastics [J]. Удобрения со средним содержанием азота / Medium nitrogen fertilizer, 2021
- [18] Фу Каймэй, Ван Хунцю, Му Яньцзюнь и соавт. / Fu Kaimei, Wang Hongqiu, Mu Yanjun, et al. Состояние технологии производства и прогресс в исследованиях полибутиленадипат-сотерефталата / Production technology status and research progress of poly (butylene adipate terephthalate) [J]. «Развитие химии» / Chemical Progress, 2021
- [19] Чжан Цзунфэй, Ван Цзиньюй, Се Хунчжоу и соавт. / Zhang Zongfei, Wang Jinyu, Xie Hongzhou, et al. Состояние развития производства и тенденции разработки разлагаемых пластмасс / Development Status and Trends of Degradable Plastics [J]. «Разработка удобрений» / Fertilizer Design, 2021, 59 (6): 6

## Глава 4

# Структура и свойства смол ПБАТ

Макроскопические свойства материала определяются его микроструктурой. Анализ и понимание микроструктуры смол ПБАТ полезны для совершенствования методов ее производства, установления надежных стандартов качества и поддержания стабильности качества продукции из смолы. В этой главе рассматриваются химическая структура и кристаллическая структура смол ПБАТ, а также кратко представлены существующие стандарты качества смол ПБАТ и соответствующие методы испытаний.

### 4.1 Структура смол ПБАТ

Смола ПБАТ представляет собой тройной сополимер, три компонента в молекулярной структуре которого состоят соответственно из БДО, ТФК и АК, в которых БДО является диолом, а ТФК и АК — дикарбоновыми кислотами. Поэтому при реакции БДО с дикарбоновой кислотой должна происходить конкуренция между ТФК и АК на этерификацию, и результаты этой конкуренции оказывают решающее влияние на структуру последовательности в молекулярной цепи и на свойства смолы. С другой стороны, из-за практических различий между ТФК и АК с точки зрения цены, биоразлагаемости и механических свойств, влияние различных условий соотношения введения на молекулярную структуру смолы ПБАТ также стоит изучить.

Смола ПБАТ является полукристаллическим соединением, и состояние ее кристаллизации и влияние на него химической структуры также являются предметом исследования.

#### 4.1.1 Химическая структура смол ПБАТ

Исследования химической структуры смол ПБАТ начались в 1980-х гг., и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является чрезвычайно важным инструментом в этих исследованиях.

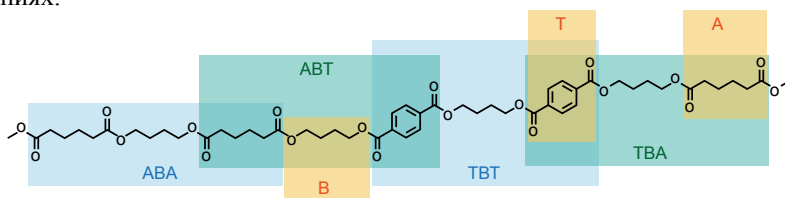


Рис. 4-1 Различные последовательные структуры молекулярных цепей ПБАТ

Чэнь и соавт. первыми использовали спектроскопию ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода ( $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопию), чтобы определять распределение последовательностей в молекулярной цепи ПБАТ.<sup>[1]</sup> Три структурных фрагмента, БДО, ТФК и АК, в молекулярной цепи ПБАТ можно обозначить как В, Т и А, соответственно. Теоретически, фрагмент В существует в четырех последовательностях, а именно ТВТ, ТВА, АВТ и АВА (рис. 4-1). Связанный фрагмент Т или А оказывает значительное влияние на атомы водорода метиленовой группы фрагмента В, поэтому химические сдвиги этих атомов водорода в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии сильно различаются. Конкретные данные приведены в табл. 4-1. Поскольку химический сдвиг атома водорода на метиленовой группе в  $\alpha$ -положении фрагмента В (то есть метиленовой группы, связанной с атомом О) в разных структурах последовательности существенно отличается, молярная доля различных структур последовательности может быть рассчитана по ее интегральной площади, а затем может быть рассчитана средняя длина последовательности и сделано заключение о статистическом или нестатистическом характере полимера ПБАТ. Сделан вывод о том, что смола ПБАТ является разновидностью статистического сополимера.

Табл. 4-1 Отнесение сигналов атомов водорода к четырем метиленовым группам фрагмента В в ПБАТ

Структура последовательности	Химический сдвиг, млн-1
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	5,09
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	5,02
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	4,82
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	4,77
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	2,59
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	2,45
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	2,45
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	2,32

Поскольку фрагменты А и Т не только изменяют химическое окружение атомов водорода в соседних фрагментах В, но и влияют на химическое окружение атомов углерода во фрагментах В, Витт и соавт. использовали для изучения структуры последовательности ПБАТ спектроскопию высокого разрешения ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода (<sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопию).<sup>[2]</sup> Причина использования спектроскопии высокого разрешения заключается в том, что разница между химическими сдвигами сигналов двух средних атомов углерода в метиленах для фрагмента В в различных структурах последовательностей очень мала, всего 0,02 млн-1 (см. табл. 4-2). Используя аналогичный метод расчета, Витт и соавт. исследовали длины последовательностей при различных молярных соотношениях фрагментов Т/А, и конечные результаты совпали с результатами, которые получили Чэнь и соавт.

Табл. 4-2 Отнесение сигнала метилена в центре фрагмента В в ПБАТ[2]

Структура последовательности	Химический сдвиг, млн-1
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	25,31
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	25,39
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	25,41
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	25,48

Эррера и соавт. исследовали спектры <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии и <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии для смолы ПБАТ, использовали двумерный спектр для отнесения протонов и обеспечили правильное отнесение положений пиков за счет соединения/разъединения ядер.<sup>[3]</sup> В отличие от предыдущих работ, Эррера и соавт. использовали сигналы атомов водорода на ароматическом кольце фрагмента Т (8,1 млн-1) и атомов водорода на группе метилена, связанной с карбонильной группой во фрагменте А (2,33 млн-1), в качестве калибровочных сигналов для содержания фрагментов Т и А (см. табл. 4-3). Этот метод более удобен при расчете коэффициента введения.

Табл. 4-3 Химический сдвиг и отнесение в спектрах <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии и <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии ПБАТ (Т/А=50/50)<sup>[3]</sup>

Структура последовательности	Химический сдвиг, млн-1	
	<sup>1</sup> Н ЯМР	<sup>13</sup> С ЯМР
CO-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -	—	173,3
CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	—	165,7
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	8,10 s	134,08, 134,02
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	4,44 t	64,85
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	4,38 t	64,88
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	4,15 t	63,82
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	4,09 t	63,85
-OCOCH <sub>2</sub> -	2,34 t	33,85
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	1,97 m	25,48
T-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	1,87 m	25,4
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-T	1,81 m	25,31
A-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-A	1,68 m	24,38
COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	1,66 m	24,38

Примечание: s означает одиночный пик, t — тройной пик, m — множественный пик

Гань и соавт. еще больше расширили рамки молярной доли фрагментов Т и А в смоле ПБАТ, и относительное содержание фрагмента Т в общем количестве дикарбоновых кислот варьировалось от 0 до 100 мол.%.<sup>[4]</sup> Итоговые результаты исследования в основном совпали с результатами имеющихся работ. Полученные результаты, по существу, согласуются с результатами опубликованных ранее работ. Тот факт, что ПБАТ является статистическим сополимером, не зависит от соотношения введения ТФК и АК, и смола ПБАТ может сохранять характеристики статистического сополимера даже в процессе биоразложения.<sup>[7]</sup>

Помимо метода ЯМР в жидком состоянии, для анализа химической структуры ПБАТ был использован метод ЯМР в твердом состоянии. Например, Кувабара и соавт.<sup>[4]</sup>, а также Крэнстон и соавт.<sup>[5]</sup> использовали метод твердофазной <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии, и результаты совпали с предыдущими работами.

## 4.1.2 Кристаллическая структура смолы ПБАТ

Кристаллическая структура смолы ПБАТ оказывает большое влияние на ее свойства при обработке, применении и разложении. В настоящее время для определения кристаллической структуры смолы ПБАТ используются дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгеновский дифрактометр (XRD), широкоугольный рентгеновский дифрактометр (WAXD) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

### 4.1.2.1 Кристаллический состав и морфология смолы ПБАТ

Температура стеклования ( $T_g$ ), температура плавления ( $T_m$ ), кристалличность и другие характеристики смолы ПБАТ могут быть получены с помощью ДСК. Эррера и соавт. обнаружили, что увеличение содержания фрагмента Т в молекулярной структуре ПБАТ приводит к значительному увеличению  $T_g$ ,  $T_m$  и кристалличности смолы, а также к увеличению размера кристаллической области.<sup>[3]</sup>

Исследования Кувабары и соавт. показали, что один и тот же образец ПБАТ, кристаллизованный при разных температурах, имеет одинаковую  $T_m$ .<sup>[4]</sup> Используя оборудование для <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии с применением СР/МАС (кросс-поляризации / вращения под магическим углом), Кувабара и соавт. также наблюдали существование различных кристаллов ПБТ и полибутиленадипата (ПБА) в смоле ПБАТ, включая  $\alpha$ -,  $\beta$ - и аморфные формы ПБТ, а также кристаллическую и аморфную формы ПБА. Кувабара и соавт. считают, что смола ПБАТ содержит  $\alpha$ -кристаллическую и аморфную структуру фрагмента ВТ (то есть сегмент цепи, соединенный фрагментом В и фрагментом Т), и аморфную структуру фрагмента ВА (то есть сегмент цепи, соединенный фрагментом В и фрагментом А), то есть фрагмент ВА не может входить в кристаллическую структуру ПБАТ. Однако Крэнстон и соавт. обнаружили, что это не так, и ПБАТ следует рассматривать как эвтектическую структуру.<sup>[5]</sup> Результаты рентгеновской дифрактометрии и компьютерного моделирования показывают, что фрагмент А имеет такую же длину, что и фрагмент Т (рис. 4-2), а его форма, объем и конформация цепи соответствуют предположкам для образования сокристалла.



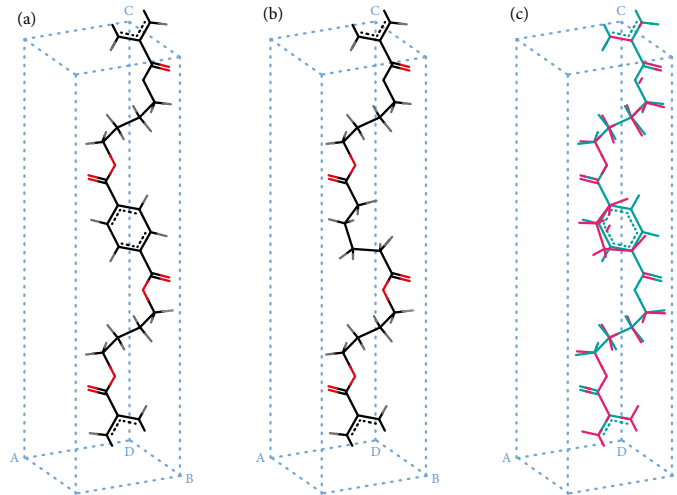


Рис. 4-2 Схема молекулярной модели. (а) Молекула ПБАТ, (б) Молекула ПБАТ; (с) Схема моделей ПБАТ (розовая) и ПБТ (зеленая) с наложением.

Гань и соавт. использовали для определения характеристик ПБАТ широкоугольную дифракцию рентгеновских лучей (WAXD).<sup>[6]</sup> Результаты показали, что кристаллы ПБА присутствуют в смоле при низком содержании фрагмента Т в общем количестве дикарбоновых кислот (1–25 мол.%). Однако при более высоком содержании фрагмента Т (27,5–80 мол.%) смола содержала кристаллические области ПБТ. Спектры <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии показали, что при содержании фрагмента Т в количестве 20–30 мол.% в смоле существовали кристаллические области как ПБА, так и ПБТ, но их размер и содержание были слишком малы, чтобы их можно было обнаружить с помощью рентгеновской дифрактометрии. При содержании 25 мол.% фрагмента Т значения  $T_m$  и кристаллитов являются наименьшими, и это точка, в которой характеристики кристаллической области ПБА изменяются на характеристики кристаллической области ПБТ (рис. 4-3). Работа, которую опубликовали Гань и соавт., представляет собой новое теоретическое объяснение кристаллической структуры ПБАТ.

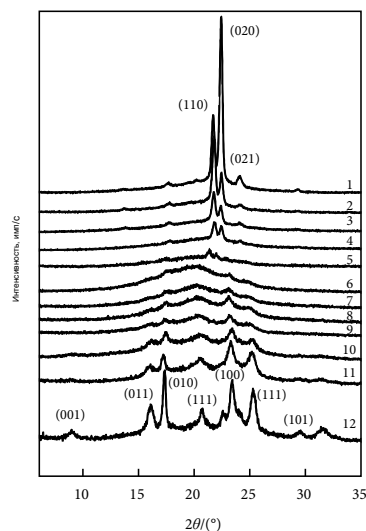


Рис. 4-3 Спектры WAXD сплавленных кристаллических пленок ПБАТ. (1) ПБАТ, 35 °С; (2) ПБАТ (10 мол.%), 30 °С; (3) ПБАТ (20 мол.%), 25 °С; (4) ПБАТ (22,5 мол.%), 25 °С; (5) ПБАТ (25 мол.%), 25 °С; (6) ПБАТ (27,5 мол.%), 25 °С; (7) ПБАТ (30 мол.%), 25 °С; (8) ПБАТ (40 мол.%), 25 °С; (9) ПБАТ (44 мол.%), 40 °С; (10) ПБАТ (60 мол.%), 100 °С; (11) ПБАТ (80 мол.%), 160 °С; (12) ПБТ, 190 °С. Температура относится к температуре кристаллизации.<sup>[6]</sup>

Морфология кристаллов смолы ПБАТ — главным образом сферическая и гранулированная.

Крэнстон и соавт. использовали поляризационную микроскопию для изучения кристаллической морфологии ПБАТ (рис. 4-4), и результаты показали, что кристаллы смолы ПБАТ существуют в состоянии сферулита.<sup>[5]</sup>

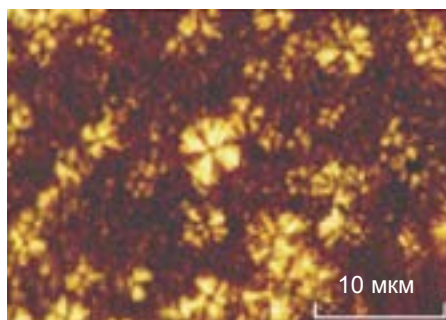


Рис. 4-4 Морфология сферулита ПБАТ

Гань и соавт. использовали для изучения морфологии кристаллов ПБАТ атомно-силовую микроскопию (АСМ).<sup>[6]</sup> Результаты показали, что все образцы представляют собой сферические частицы. Разница в количестве фрагмента Т в смоле ПБАТ приводит к разным текстурам, отображаемым в морфологии. На рис. 4-5 процентное содержание фрагмента Т в общем содержании дикарбоновых кислот в образцах с номерами от 1 до 12 постепенно увеличивается от 0 до 100 мол.%. При меньшем содержании фрагмента Т образец демонстрирует радиальные пластинчатые кристаллы; при содержании Т от 20 до 22,5 мол.% образец представляет собой одиночный сфероид с неровными краями, небольшим размером, шероховатой поверхностью и имеет распределение в аморфной области. При дальнейшем увеличении содержания Т радиальная пластинчатая структура становилась более четкой и тонкой, а размер сфероида увеличивался.

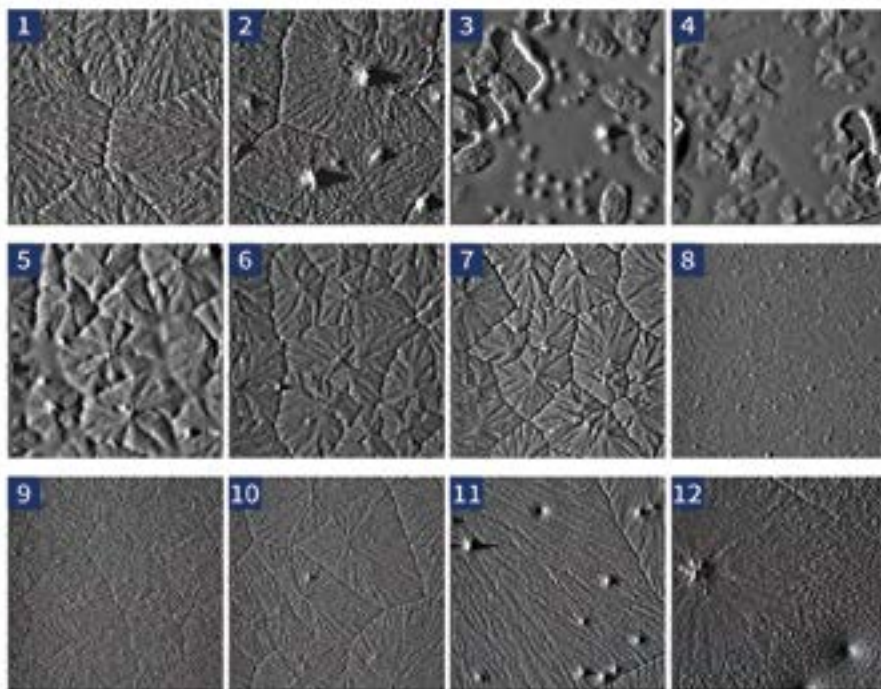


Рис. 4-5 АСМ-изображение сплавленной кристаллической пленки ПБАТ. Размер каждого изображения составляет 24×24 мкм. Все образцы были подвергнуты одинаковой термической обработке

### 4.1.2.2 Ориентация кристаллизации смолы ПБАТ

Являясь мягким материалом, полимер чувствителен к небольшим внешним воздействиям, и его структура и свойства могут существенно меняться под действием небольших силовых, электрических, магнитных, термических, химических и других внешних воздействий. Поэтому, регулируя тип, природу и силу внешнего поля, можно изготавливать полимерные материалы со специальными структурами и свойствами, отвечающими различным целям и требованиям.

Было обнаружено, что смола ПБАТ может образовывать различные кристаллические структуры под действием растягивающих и сдвиговых усилий.

Ши и соавт. тщательно изучили кристаллический состав волокон ПБАТ в процессе прядения из расплава и обнаружили, что кристалличность, коэффициент ориентации кристаллов и размер кристаллов волокон ПБАТ зависят от скорости намотки (рис. 4-6), и кристаллизация может быть улучшена за счет увеличения скорости намотки.<sup>[6]</sup> Ши и соавт. также использовали WAXD для изучения размера отдельного фрагмента ПБАТ и обнаружили, что размер отдельного фрагмента ПБАТ был сопоставим с размером отдельного фрагмента ПБТ, но этот факт невозможно было использовать для определения того, входит ли фрагмент А в кристаллическую структуру. Тем не менее, путем вывода и расчета математических моделей, Ши и соавт. пришли к выводу, что в волокнах ПБАТ гибкие фрагменты ВА были внедрены в решетку ВТ, образовав смешанные кристаллы. Это согласуется с результатами Крэнстона и соавт.<sup>[5]</sup>

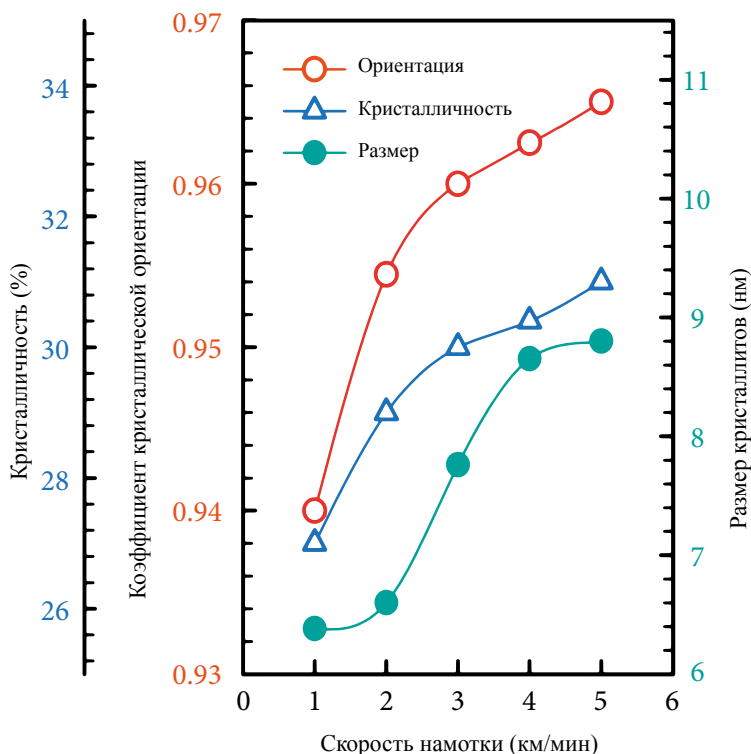


Рис. 4-6 Результаты количественного анализа кристаллических структур волокон ПБАТ, подготовленных при различных скоростях намотки

Чжоу и соавт. изучали явление индуцированной кристаллической трансформации ПБАТ под действием растяжения (рис. 4-7).<sup>[7]</sup> ПБАТ подвергается полиморфному кристаллическому переходу, а при растяжении изменяется пластинчатая структура. Благодаря синергетическому эффекту стабильности исходного кристалла и подвижности полимеризованной цепи, температура кристаллизации ( $T_c$ ) и температура деформации ( $T_d$ ) оказывают существенное влияние на эволюцию многоуровневой микроструктуры, вызываемую растяжением. В процессе растяжения пластины ПБАТ претерпевают многоступенчатые структурные изменения, включая вращение, сдвиг, фрагментацию исходных пластинок, а также рекристаллизацию вновь образованных пластинок. При высоком значении  $T_c$  этот процесс замедляется из-за повышенной стабильности кристаллов. В процессе растяжения области пластмассы  $\alpha$ -форма ПБАТ переходят в  $\beta$ -форму. На кристаллический переход влияет ориентация, и переходу благоприятствуют низкие значения  $T_c$  и  $T_d$ . Считается, что переход от  $\alpha$ - к  $\beta$ -кристаллу происходит главным образом во вновь образованном кристалле с удлиненной цепью, а не в исходном кристалле. После отжига при высокой температуре без напряжения  $\beta$ -кристалл трансформируется в  $\alpha$ -кристалл с лучшей термостабильностью. В этом исследовании были описаны переход полиморфного кристалла с растяжением и эволюция пластинок ПБАТ.

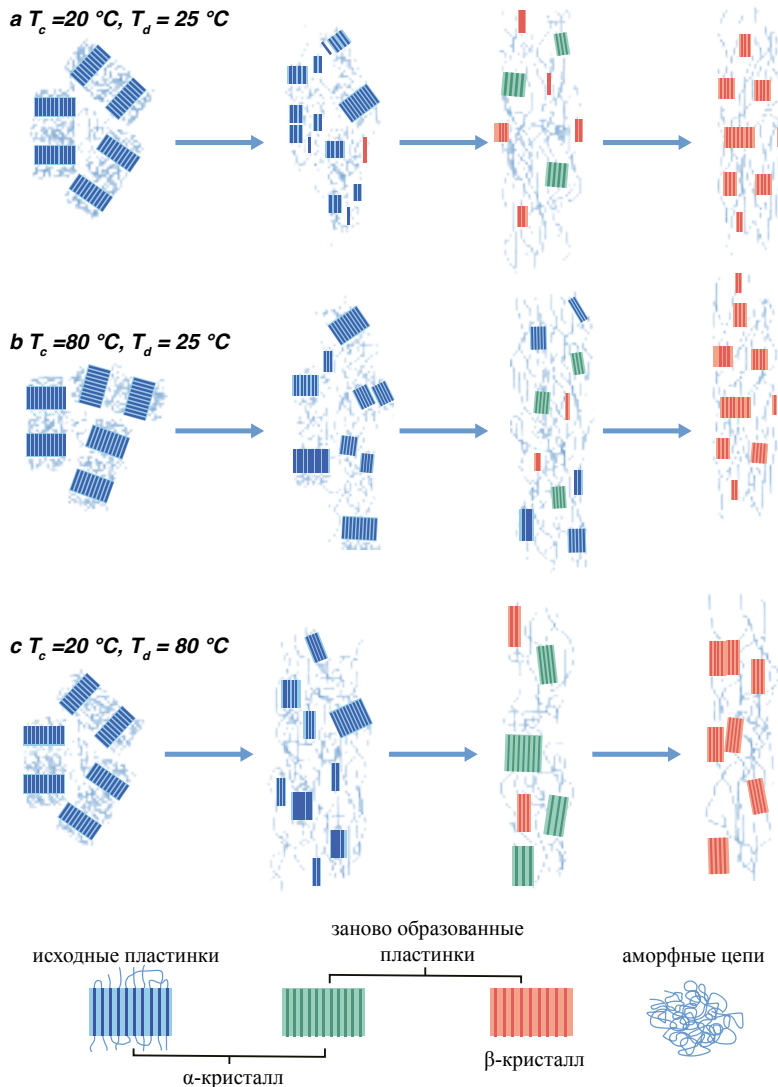


Рис. 4-7 Схема перехода кристаллической структуры ПБАТ под действием растяжения

Бойда и соавт. исследовали влияние сдвига на процесс неизотермической кристаллизации ПБАТ.<sup>[8]</sup> Полученные результаты показывают, что кристаллизация и структура исследуемых ПБАТ зависят от содержания и распределения ароматических и алифатических фрагментов в цепи сополимера. Таким образом, хотя ориентация, вызванная сдвигом, усиливает образование точечных зародышей, смещает кристаллы в сторону более высоких температур при охлаждении и приводит к уменьшению размера зерна, она практически не влияет на кристалличность и толщину кристаллов.

Приведенные выше результаты исследований показывают, что под действием внешней силы кристаллическая структура ПБАТ существенно изменяется, что оказывает значительное влияние на термостойкость и механические свойства материала.

В реальном процессе производства продукции на основе ПБАТ это свойство может быть использовано для достижения лучших результатов при нанесении.

#### 4.1.2.3 Кинетика кристаллизации смолы ПБАТ

При переходе полимеров из аморфного в кристаллическое состояние в целом преобладает кинетический контроль. Поэтому для исследования кристаллов очень важно изучать динамику полимеров.

Стремясь решить проблему, заключающуюся в том, что величина  $T_g$  ПБАТ неочевидна в испытаниях с использованием ДСК, Эррера и соавт. с помощью исследования реологических свойств определили, что  $T_g$  ПБАТ составляет около  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[3]</sup> Эррера и соавт. также использовали кинетические кривые ДСК при различных скоростях охлаждения для изучения поведения ПБАТ при неизотермической кристаллизации, как показано на рис. 4-8, а для изучения кинетики кристаллизации использовали классическое уравнение Аврами. Результаты показывают, что чем выше скорость охлаждения, тем острее пик кристаллизации и меньше температура кристаллизации.

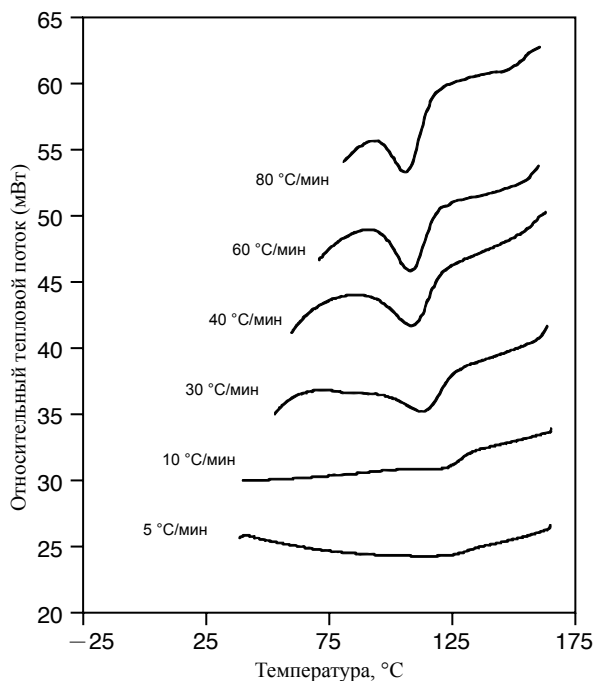


Рис. 4-8 Кинетические кривые ДСК ПБАТ (50/50) при различных скоростях охлаждения

Гань и соавт. также использовали ДСК для изучения скорости кристаллизации и температуры кристаллизации ПБАТ.<sup>[6]</sup> Результаты показывают, что количество фрагмента А влияет на скорость кристаллизации и температуру кристаллизации ПБАТ. Гибкий фрагмент А, с одной стороны, улучшает гибкость цепи скелета полиэфира, облегчает диффузию и регулярную укладку жесткого фрагмента Т на кристаллическую структуру, а с другой стороны, снижает концентрацию кристаллического фрагмента Т. Фрагмент А в цепи препятствует образованию крупных кристаллов фрагмента Т и снижает температуру плавления, поэтому максимальная скорость кристаллизации может быть достигнута при более низкой температуре, как показано на рис. 4-9.

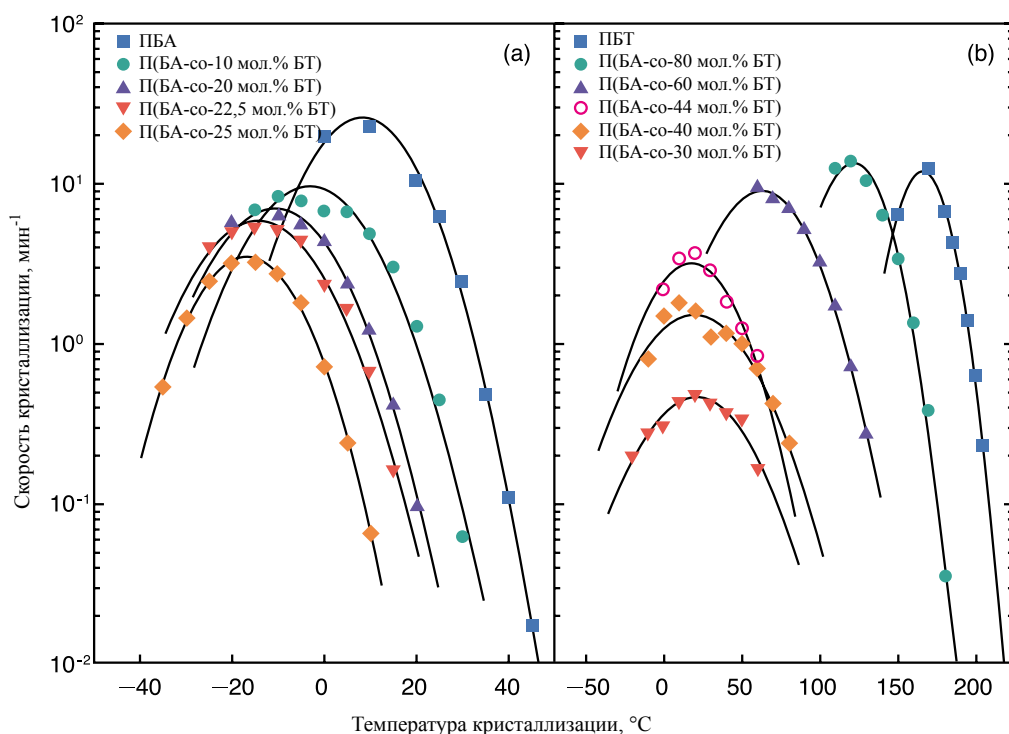


Рис. 4-9 Скорость кристаллизации ПБАТ в зависимости от температуры кристаллизации

## 4.2 Общие требования к смолам ПБАТ и методы их испытания

О том, соответствует ли качество продукции из смолы ПБАТ требованиям и может ли она удовлетворить основные потребности конечных потребителей, как правило, судят по соответствующим государственным и отраслевым стандартам. С профессиональной точки зрения, необходимо провести экспериментальные испытания основных эксплуатационных параметров материала, чтобы определить, могут ли его характеристики удовлетворить потребности производства или применения. В декабре 2015 г. Китайский комитет по разлагаемым материалам и продуктам на биологической основе (SAC/TC 380) совместно с компанией Kingfa, Университетом Цинхуа, Сычуаньским университетом и другими предприятиями и колледжами выпустил государственный стандарт GB/T 32366-2015 «Биоразлагаемый полибутиленадипат-сотерефталат (ПБАТ)». Стандарт устанавливает общие требования к смоле ПБАТ и методы ее испытаний. Этот раздел завершается описанием основных стандартов качества и общих методов контроля.

Технические требования к продукции на основе ПБАТ, приведенные в стандарте GB/T 32366-2015, перечислены в табл. 4-4.<sup>[9]</sup>

Табл. 4-4 Технические требования к биоразлагаемому полибутиленадипат-сотерефталату (ПБАТ)

№	Характеристики	Ед. изм.	Требования
1	внешний вид		Молочно-белый или светло-желтый
2	Показатель текучести расплава по массе (MFR)	г / 10 мин	$M_1 \pm 10 \%$
3	Содержание карбоксиллов	моль/т	$\leq 50$
4	Температура плавления, $T_{pm}$	°С	110–145
5	Номинальное значение цвета L		$\geq 70$
6	Номинальное значение цвета a		$\leq 5$ , отклонение $\leq \pm 1$
7	Номинальное значение цвета b		$\leq 10$ , отклонение $\leq \pm 1$
8	Прочность на растяжение при разрыве	МПа	$\geq 15$
9	Деформация растяжения при разрыве	%	$\geq 500$
10	Прочность на изгиб	МПа	3
11	Модуль упругости при изгибе	МПа	30
12	VST $A_{50}$	°С	$M_2 \pm 2$
13	Содержание золы	%	$\leq 0,1$
14	Требования к характеристикам разложения	Коэффициент биоразложения	$\geq 60$
15	Заявление о возможности компостирования*		Согласно GB/T 28206-2011

Примечание:

$M_1, M_2$  — номинальные значения индекса каждой марки продукта. \* Подробные сведения приведены в главе 8.

Показатель текучести расплава по массе связан с молекулярной массой и текучестью при формировании из расплава. Содержание концевых карбоксильных групп и значение цвета могут отражать количество непредвиденных побочных реакций в процессе производства. Результаты испытаний механических свойств могут отражать, может ли полиэфирный продукт соответствовать требованиям применения, а пропионат биологического разложения может отражать, может ли продукт ПБАТ соответствовать требованиям биоразложения.

#### 4.2.1 Показатель текучести расплава по массе

Показатель текучести расплава по массе (MFR) обычно называют показателем расплава. Это масса смолы при заданной температуре и нагрузке, протекающей через стандартный капилляр за определенное время. В качестве единицы измерения MFR обычно используется г / 10 мин. Метод испытания MFR является простым и быстрым и может отражать текучесть расплава в реальном процессе формирования, что является важным показателем качества полиэфира ПБАТ.

Продукты на основе ПБАТ обычно классифицируются в соответствии с их MFR. Области применения ПБАТ с различными MFR сильно различаются, так как отличаются их физические и химические свойства. Общая классификация применения продуктов на основе ПБАТ приведена в табл. 4-5.

Табл. 4-5 Общая таблица классификации продуктов на основе ПБАТ  
(на примере продуктов на основе ПБАТ производства компании Kingfa)

№	Торговая марка ПБАТ	MFR	Методы обработки	Типичное применение
1	KB100 LF	1,0–2,5	Выдувание пленки	Пленка, пакеты, ...
2	KB100	3,0–5,0	Выдувание пленки	Пленка, пакеты, ...
3	KB100 HF	7,0–9,0	Выдувание пленки	Пленка, пакеты, ...
4	KB100 SF	17,0–23,0	Литье под давлением	В качестве упрочнителя для разлагаемой посуды
5	KB100 CF	25,0–32,0	Завинчивание	Мастербатч

### 4.2.1.1 Принцип определения

При нагревании полимера он плавится при достаточной для этого температуре и приобретает текучесть. Регистрируя массу расплава при заданных температуре и давлении за фиксированное время через стандартный капилляр, можно интуитивно отразить текучесть полимера.<sup>[10]</sup> Следует отметить, что ПБАТ легко разрушается в условиях влажности и высокой температуры, поэтому его реологические характеристики чувствительны к влажности. Реакция гидролитического разложения между ПБАТ и водой при высокой температуре приводит к уменьшению молекулярной массы, в результате чего MFR аномально повышается.<sup>[11]</sup>

Механизм реакции гидролиза сложноэфирной связи ПБАТ при высокой температуре и в воде показан на рис. 4-10.

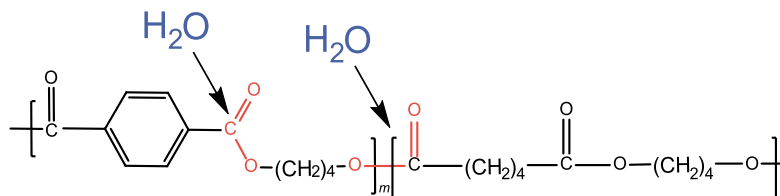


Рис. 4-10 Гидролиз ПБАТ

Для получения более точных результатов испытаний необходимо строго соблюдать требования к проведению испытаний, такие как температура, время, дозировка образцов и требования к предварительной обработке.<sup>[12]</sup>

### 4.2.1.2 Метод определения MFR

Определение MFR полиэфира ПБАТ должно проводиться в соответствии с методом А в GB/T 3682.2-2000 «Определение показателя текучести расплава по массе (MFR) и показателя текучести расплава по объему (MVR) термопластов. Часть 2. Методы испытаний материалов, чувствительных к изменению времени и температуры и (или) влажности», и должен быть выбран вариант условий испытаний D (температура 190 °С, нагрузка: 2,16 кг).

#### а Предварительная обработка образцов

Поскольку на MFR сложного полиэфира ПБАТ влияет влажность, образец перед испытанием необходимо высушить. Стандарт не определяет процедуру предварительной обработки образцов ПБАТ, и эта процедура должна быть согласована между поставщиком и покупателем. В целом, содержание влаги в ПБАТ менее 300 млн-1 не повлияет на результаты испытаний, что может быть достигнуто путем сушки смолы ПБАТ в печи при температуре 100 °С в течение 30 минут. После этого смолу следует перенести в эксикатор и охладить не менее 30 минут до комнатной температуры перед испытанием.

#### б Определение MFR

Установите температуру экструзионного пластометра равной 190 °С и стабилизируйте ее в течение не менее чем 15 мин. Возьмите соответствующее количество высушенных частиц смолы ПБАТ и засыпьте его в экструзионный пластометр. После предварительного нагрева в течение 4 мин увеличьте общую нагрузку на поршень до 2,16 кг и обеспечьте возможность для поршня падать под действием силы тяжести до тех пор, пока не будет выдавлена тонкая полоска без пузырьков. Перед тем как шток поршня достигнет верхнего края цилиндра, в течение заданного времени отрезаются тонкие полоски ПБАТ длиной 10–20 мм. Желательно собрать 3 или более штук. После охлаждения полоски взвешиваются отдельно с точностью до 1 мг, а в качестве результата испытания рассчитывается средняя масса. Если длина тонкой полоски не укладывается в диапазон 10–20 мм, необходимо отрегулировать время интервала отрезания и повторить испытание.

#### с Расчет результатов

MFR образца рассчитывается по следующему уравнению:

$$\text{MFR}(190^\circ\text{C}, 2.16\text{кг}) = \frac{600 \times m}{t}$$

MFR — MFR, г / 10 мин

m — Масса отдельных собранных полос ПБАТ, г

t — Интервал времени отсечки, с



## 4.2.2 Содержание карбоксилосов

Содержание карбоксилосов — еще один важный показатель, отражающий качество полиэфирных продуктов ПБАТ, в качестве единицы измерения которого обычно используется моль/т. Карбоксильные группы могут образовываться из непрореагировавших концевых цепей ТФК или АК и из-за термического разложения, а также термического разложения под действием кислорода в процессе полимеризации. Содержание карбоксильных групп влияет не только на термостабильность, но и на характеристики разложения продукта.<sup>[13]</sup> В большинстве случаев, чем выше содержание карбоксильных групп, тем хуже устойчивость полиэфира ПБАТ к гидролизу.<sup>[14]</sup>

### 4.2.2.1 Объемный метод

Стандарт GB/T 32366-2015 предусматривает, что определение содержания карбоксилосов проводится в соответствии с методом А способа испытаний 5.4 содержания карбоксилосов в волокнистой пластине сложного полиэфира (ПЭТ) по методу стандарта GB/T 14190-2008, а смешанным растворителем является смешанный раствор фенола и хлороформа с объемным соотношением 2:3. В качестве стандартного раствора для титрования используют раствор 0,01 ммоль/л гидроксида калия в бензиловом спирте, а в качестве индикатора — 0,2 % бромфеноловый синий.

#### а Принцип определения

Определение содержания карбоксильных групп представляет собой кислотно-основное титрование, в котором используется раствор сильной щелочи известной концентрации, добавляемый по каплям к испытываемому раствору, в котором растворен ПБАТ, и конечной точкой титрования является момент, когда кислотно-основной индикатор бромфеноловый синий меняет цвет с желтого на синий. Количество молей  $\text{OH}^-$ , опущенных в раствор, равно количеству молей  $\text{H}^+$  в измеряемом растворе, поэтому рассчитывается количество молей  $\text{H}^+$  в измеряемом растворе, а затем содержание карбоксильных групп.<sup>[15]</sup> Формула реакции показана на рис. 4-11.

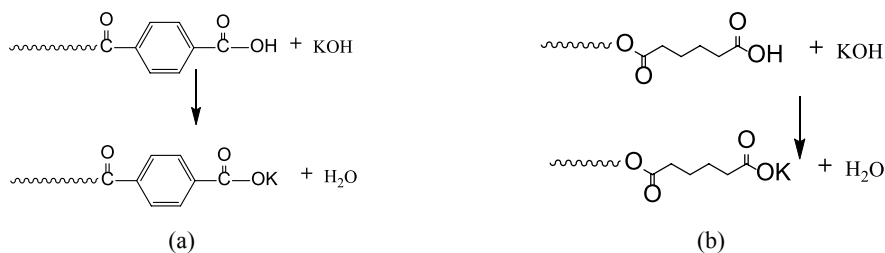


Рис. 4-11 Уравнение реакции карбоксильной группы ПБАТ с основанием

Принцип расчета — протонное равновесие:

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{H}^+}$$

$$\text{AN} = \frac{C_{\text{base}} \times V_{\text{base}}}{m_{\text{PBAТ}}} \times 1000$$

- AN — Содержание карбоксилосов в сложном полиэфире ПБАТ, моль/т  
 $C_{\text{base}}$  — Концентрация основания, используемого при титровании, моль/л  
 $V_{\text{base}}$  — Объем потребленной основы, мл  
 $m_{\text{PBAТ}}$  — Масса ПБАТ, растворенного в растворителе, г

Индикатор бромфеноловый синий имеет желтый цвет при  $\text{pH} < 3,0$  и синий при  $\text{pH} > 4,6$ . Теоретически, это не точка эквивалентности титрования при изменении цвета, но в целом, израсходованный объем титранта при изменении цвета индикатора очень близок к израсходованному объему теоретической точки эквивалентности, и результат теста может считаться равным.

### **в Метод определения**

Взвешивают 0,5 г образца с точностью до 0,1 мг, помещают в треугольную колбу, добавляют 25 мл раствора трихлорметана с фенолом в соотношении 2:3, нагревают треугольную колбу на электрической плитке до 100 °С и кипятят с обратным холодильником до полного растворения образца. После охлаждения добавляют 5–6 капель 0,2 % индикатора бромфенолового синего и выполняют титрование раствором гидроксида калия в бензиловом спирте, который был откалиброван. Конечная точка титрования — изменение цвета раствора с желтого на синий.<sup>[16]</sup> Регистрируют объем израсходованной щелочи.

Необходимо провести контрольное испытание при тех же условиях и записать объем щелочи, израсходованной на контрольное испытание.

Содержание карбоксильных групп в смоле ПБАТ рассчитывают по следующей формуле.

$$AN = \frac{(V - V_0)c \times 10^3}{m}$$

- AN — Содержание карбоксиллов в сложном полиэфире ПБАТ, моль/т  
V — Объем щелочи, израсходованный на раствор пробы, мл  
V<sub>0</sub> — Объем щелочи, израсходованный в контрольном испытании, мл  
c — Концентрация раствора гидроксида калия в бензиловом спирте, моль/л  
m — Масса образца, г

Результаты вычислений определяются как среднее значение для двух испытаний с сохранением трех значащих цифр

#### **4.2.2.2 Метод потенциометрического титрования**

Объемное титрование — это кислотно-основное титрование с использованием бромфенолового синего в качестве индикатора, и его недостаток заключается в том, что изменение цвета в конечной точке титрования неочевидно. В повседневной работе сотрудники легко ошибаются в определении конечной точки, что приводит к снижению надежности результатов испытаний. В производственном процессе для определения конечной точки титрования обычно используется автоматический потенциометр, регистрирующий изменения активности потенциала ионов водорода с помощью компьютера, который более чувствителен, чем индикатор. Автоматическое потенциометрическое титрование также более удобно в производстве. С его помощью можно автоматически определять конечную точку титрования, рассчитывать и отображать содержание карбоксильных групп в ПБАТ в зависимости от концентрации щелочи на входе, массы образца и расхода щелочи в конечной точке титрования.

##### **а Принцип определения**

Этот метод использует компьютер для регистрации изменения активности потенциала ионов водорода, чтобы автоматически определить конечную точку титрования, и такой метод более чувствителен, чем индикатор. Автоматическое потенциометрическое титрование также более удобно в производстве. С помощью этого метода можно автоматически определять конечную точку титрования, рассчитывать и отображать содержание карбоксильных групп в ПБАТ в зависимости от концентрации щелочи на входе, массы образца и конечной точки титрования.

##### **б Метод определения**

Взвешивают 2,5 г образца с точностью до 0,1 мг в треугольной колбе, добавляют 125 мл раствора фенола и хлороформа в объемном соотношении 2:3, нагревают треугольную колбу на электрической плитке до полного растворения образца и охлаждают до комнатной температуры. Переносят раствор в мензурку объемом 150 мл и помещают ее в подходящее место на столике для титрования, погрузив нижнюю половину электрода ниже уровня жидкости. Вводят массу образца с откалиброванной концентрацией раствора гидроксида калия в бензиловом спирте в титратор и нажимают кнопку для начала титрования.<sup>[17]</sup>

Проводят контрольное испытание в тех же условиях и вводят результаты в потенциометрический титратор. Потенциометрический титратор автоматически рассчитает содержание карбоксильных групп в смоле ПБАТ по заданной формуле. Внешний вид потенциометра и кривая испытаний показаны на рис. 4-12.

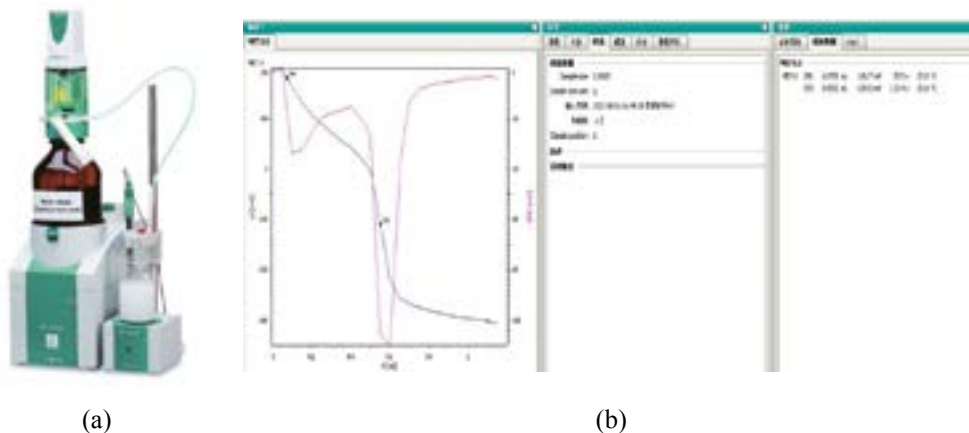


Рис. 4-12 (a) Внешний вид потенциометрического титратора и (b) кривая испытаний

### 4.2.3 Температура плавления

Температура плавления ПБАТ относится к температуре, при которой полимер переходит из твердого состояния в жидкое состояние с различной вязкостью. Испытание температуры плавления обычно выполняют с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которая показывает эндотермический пик на кривой ДСК.<sup>[18]</sup> ПБАТ состоит из двух структурных компонентов — бутандиоладипата (ВА) и бутандиолтерефталата (ВТ). Молярное соотношение этих двух структурных компонентов ВТ и ВА оказывает большое влияние на температуру плавления сложного полиэфира ПБАТ.

Стандарт качества ПБАТ GB/T 32366-2015 предусматривает метод испытания температуры плавления в соответствии со стандартом GB/T 19466.3-2004 «Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) пластмасс. Часть 3. Определение температуры плавления и кристаллизации и определение энтальпии тепла», где выбирается скорость нагрева 10 °C/мин.

#### 4.2.3.1 Принцип определения

ПБАТ может переходить в жидкое состояние при повышении температуры от комнатной до определенной температуры, при которой возникает эндотермический эффект. Образец и контрольный образец ПБАТ нагревают с помощью электрической плитки, и регистрируют разность энергий, необходимую для поддержания одинаковой температуры образца и контрольного образца, а в качестве результата получают  $\Delta Q$ . Оборудование ДСК может регистрировать кривую компенсационного теплового потока с температурой и временем. Наблюдая за кривой, можно получить максимальный пик теплопоглощения образца, и температура, соответствующая этому пику, является температурой плавления сложного полиэфира ПБАТ.

Внутреннее устройство прибора и кривая испытаний с использованием ДСК показаны на рис. 4-13.

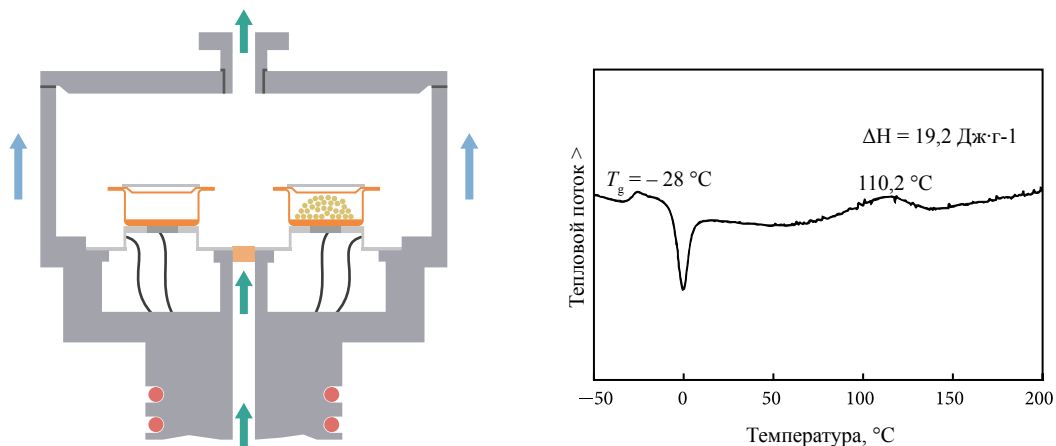


Рис. 4-13 Внутреннее устройство прибора и кривая испытаний с использованием ДСК

#### 4.2.3.2 Метод определения температуры плавления ПБАТ

Образец ПБАТ массой 5–10 мг взвешивают в сосуде для образца с точностью до 0,1 мг. Сосуд с образцом помещают в прибор для ДСК вместе с контрольным сосудом. Повышают температуру от комнатной до 160 °С со скоростью 10 °С /м и сохраняют постоянную температуру в течение 2 мин, затем снижают температуру до 20 °С со скоростью 10 °С /мин и сохраняют постоянную температуру в течение 2 мин; повторяют цикл температурной кривой 2,5 раза. Температуру плавления ПБАТ получают путем обработки данных в конце эксперимента.

#### 4.2.4 Значение цвета

Продукция ПБАТ — это главным образом мембранные материалы, к которым предъявляются строгие требования по внешнему виду, поэтому значение цвета сложного эфира ПБАТ также должно строго контролироваться в пределах стандартного диапазона. Обычно считается, что чем выше значение цвета L, тем лучше окрашивается фаза смолы ПБАТ со значениями цвета a и b, близкими к 0, и это способствует контролю цвета продукции при последующей обработке.

Стандарт GB/T 32366-2015 предусматривает, что определение значения цвета ПБАТ проводится в соответствии с методом В (методом сушки) способа определения цвета 5.5 в стандарте GB/T 14190-2009 «Метод испытания волокнистых пластин сложного полиэфира (ПЭТ)». В качестве условий испытания использовались результаты испытания частиц смолы под источником света D65 и полем зрения 10° в соответствии с цветовым пространством CIE 1976 L\*a\*b\*.

##### 4.2.4.1 Принцип определения

Международная комиссия по освещению (CIE) в 1976 г. определила систему, которая теоретически включает в себя преобразование всех цветов, видимых человеческим глазом, в числовые значения, то есть цветовое пространство CIE 1976 L\*a\*b\*. Образец помещают под источник света D65 (для имитации солнечного света), а композитный датчик, установленный под углом обзора 10°, используют для наблюдения и регистрации значений красного, зеленого и синего стимулов, отраженных от трех источников света, которые обозначаются как X, Y и Z. Затем X, Y и Z преобразуют в значения L, a и b цветового пространства CIE 1976 L\*a\*b\* математическим методом.

Формула преобразования выглядит следующим образом:

$$L = 116 \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 16$$

$$a = 500 \left[ \left( \frac{X}{X_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

$$b = 200 \left[ \left( \frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left( \frac{Z}{Z_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

X, Y, Z — Значение тристимула образца

X<sub>0</sub>, Y<sub>0</sub>, Z<sub>0</sub> — Значения тристимула для диффузных тел с полным отражением

Чем больше значение L, тем выше яркость материала на основе ПБАТ.

Если a>0, это означает, что определяемый материал на основе ПБАТ находится в красной фазе. Чем больше значение a, тем более красным является цвет материала на основе ПБАТ, а чем более отрицательным является значение a, тем темнее зеленый цвет соответствующего материала на основе ПБАТ.

Если b>0, это означает, что оцениваемый материал на основе ПБАТ имеет желтый цвет. Чем больше значение b, тем более желтым является цвет материала на основе ПБАТ. Чем больше отрицательное значение b, тем более синим является материал на основе ПБАТ.

В общем случае, когда разница в цвете двух материалов на основе ПБАТ характеризуется выражением ΔE\*ab>1, эта разница в цвете различима невооруженным глазом. Если ΔE\*ab>3, то разница в цвете очевидна, а если ΔE\*ab>5, то материалы выглядят как имеющие два разных цвета. ΔE\*ab рассчитывается следующим образом.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

#### 4.2.4.2 Метод определения

Колориметр настраивают на угол обзора 10°, источник света D65 и цветовое пространство CIE 1976 L\*a\*b\*. Частицы ПБАТ помещают в чашку для образца и осторожно встряхивают чашку, чтобы уплотнить образец ПБАТ. Значение цвета ПБАТ определяют путем помещения чашки с образцом в измерительное отверстие колориметра, и испытание проводится через каждые 120° за три измерения. В качестве результата испытания принимается среднее значение трех значений испытания, при этом три значащие цифры отводятся для значения L, а две значащие цифры — для значений a и b.

Одновременно испытанию должен быть подвергнут параллельный образец, и в качестве итогового результата испытания используется среднее значение результатов испытаний двух образцов. Типичный спектрофотометр, который можно использовать для определения значения цвета ПБАТ, показан на рис. 4-14:

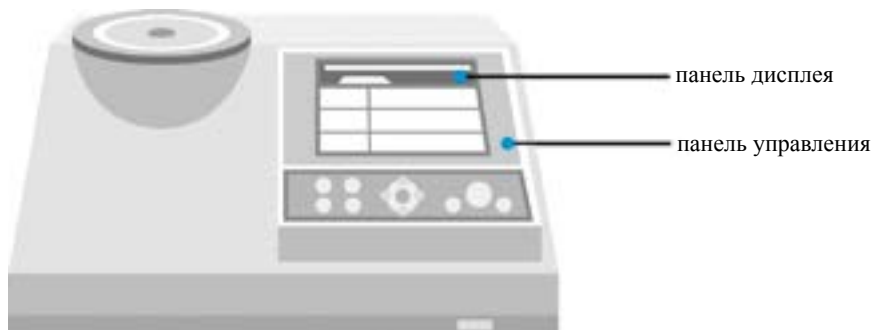


Рис. 4-14 Схематический вид спектрофотометра, используемого для определения значений цвета ПБАТ

## 4.2.5 Механические свойства

Основными механическими свойствами продукции из ПБАТ являются прочность на растяжение при разрыве, деформация растяжения при разрыве, прочность на изгиб, модуль упругости при изгибе и температура размягчения по Вика. Испытания прочности на растяжение и деформации растяжения при разрыве должны соответствовать требованиям стандарта GB/T 1040.1-2018 «Определение свойств пластмасс при растяжении. Часть 1. Испытания на прочность при изгибе и модуль упругости при изгибе» и требованиям стандарта GB/T 9341-2008 «Определение свойств пластмасс при изгибе», а температура размягчения по Вика должна соответствовать требованиям стандарта GB/T 1633-2000 «Определение температуры размягчения по Вика (VST) для термопластов».

### 4.2.5.1 Растяжение

#### а Принцип проведения испытаний

Прочность на растяжение указывает на предельную способность продукта на основе ПБАТ сопротивляться разрушающему усилию при растяжении. Прочность на растяжение и деформация растяжения образца определяются по пределу текучести, разрушающему усилию и удлинению между стандартными расстояниями для образца. Два конца образца фиксируются фиксатором, и к нему прилагается растягивающая нагрузка в осевом направлении до тех пор, пока образец не будет поврежден. Для расчета напряжения и деформации используется испытание на растяжение, которое проиллюстрировано на рис. 415.

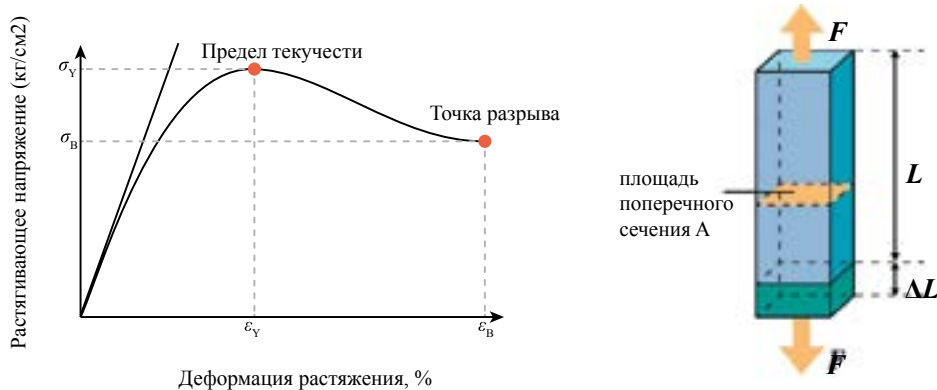
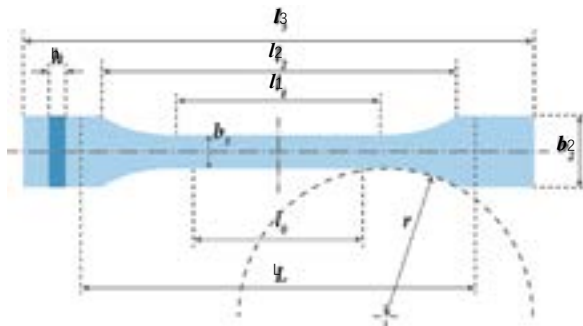


Рис. 4-15 Кривые изменения растягивающего напряжения для пластмасс

#### б Метод испытаний

##### Подготовка образца

Предварительно высушенные частицы смолы ПБАТ пропускали через машину для литья под давлением, чтобы получить не менее 5 образцов следующих размеров. Образец должен быть без деформаций, поверхность и края — без царапин, пустот, вмятин и заусенцев. Если какой-либо образец не соответствует требованиям, его следует отбраковать или обработать до соответствующего размера и формы перед началом эксперимента.<sup>[19]</sup>



Обозначения	Параметры	Размер, мм	Обозначения	Параметры	Размер, мм
$l_3$	Общая длина	170	$b_2$	Ширина торца	$20,0 \pm 2$
$l_1$	Длина узкого параллельного участка	$80,0 \pm 2$	$b_1$	Ширина узкого параллельного участка	$10,0 \pm 0,2$
$r$	Радиус	$24 \pm 1$	$h$	Предпочтительная толщина	$4,0 \pm 0,2$
$l_2$	Расстояние между широкими параллельными участками	$109,3 \pm 3,2$	$L_0$	Предпочтительное стандартное расстояние	75
$L$	Начальное расстояние между приспособлениями	$115 \pm 1$			

### Релаксация напряжений в образце

Подготовленные образцы помещают в среду с температурой  $23 \pm 2$  °С и относительной влажностью  $50 \pm 10$  % на время от 40 до 96 ч для устранения внутреннего напряжения в образцах.

### Испытания

Необходимо записать ширину и толщину каждого образца и убедиться, что размер образца находится в пределах стандартного диапазона, ширина имеет точность до 0,1 мм, а толщина — точность до 0,02 мм.

После фиксации образца в зажиме испытательной машины необходимо убедиться, что длинная ось образца совпадает с осью испытательной машины. На компьютере испытательной машины выбирают скорость испытания 50 мм/мин, вводят толщину и ширину образца и начинают испытание на растяжение.

Регистрируют прочность на растяжение и удлинение при разрыве каждого образца, и в качестве результата испытания используют среднее значение не менее чем для 5 образцов.

## 4.2.5.2 Изгиб

### а Принцип проведения испытаний

Образец превращается в балку, поэтому он изгибается с постоянной скоростью в центре пролета до тех пор, пока образец не сломается или не изменится на заданную величину, и во время процесса измеряется сила, действующая на образец.

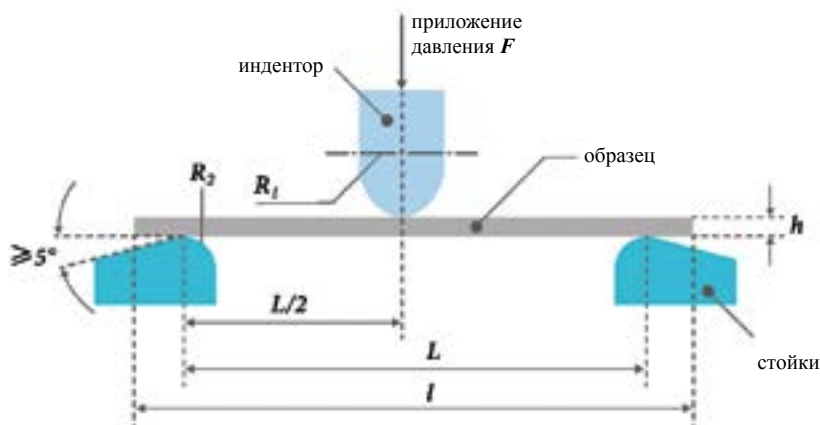


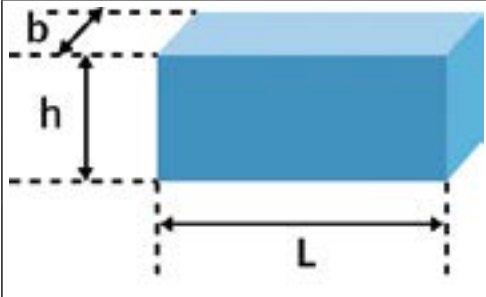
Рис. 4-16 Схема испытания на изгиб

### б Метод испытаний

#### Подготовка образца

Предварительно высушенные частицы смолы ПБАТ пропускали через машину для литья под давлением, чтобы получить не менее 5 образцов следующих размеров. Образец должен быть без деформаций, поверхность и края — без царапин, пустот, вмятин и заусенцев. Если какой-либо образец не соответствует требованиям, его следует утилизировать или обработать до соответствующих размера и формы перед началом эксперимента.<sup>[20]</sup>

Таблица:

	Обозначения	Параметры	Размер, мм
	L	Длина	$80 \pm 2$ мм
	b	Ширина	$10,0 \pm 0,2$ мм
	h	Толщина	$4,0 \pm 0,2$ мм

#### Напряжение образца ослаблено

Подготовленные образцы помещают в среду с температурой  $23 \pm 2$  °С и относительной влажностью  $50 \pm 10$  % на время от 40 до 96 ч для устранения внутреннего напряжения в образцах.

#### Испытание и регистрация данных

Необходимо записать ширину и толщину каждого образца и убедиться, что размер образца находится в пределах стандартного диапазона, ширина имеет точность до 0,1 мм, а толщина — точность до 0,01 мм.

В зависимости от толщины образца диапазон испытания регулируют таким образом, чтобы он соответствовал следующему уравнению:

$$L=(16\pm 1) \bar{h}$$

Образец кладут плашмя на опору испытательной машины и прилагают давление к центру участка.

На компьютере испытательной машины выбирают скорость испытания 2 мм/мин, вводят толщину и ширину образца и начинают испытание на изгиб.

Регистрируют прочность на растяжение и удлинение при разрыве каждого образца, и в качестве результата испытания используют среднее значение не менее чем для 5 образцов.

### 4.2.5.3 Температура размягчения по Вика (VST)

#### а Принцип испытаний

Температура размягчения по Вика (VST) — это температура, при которой игла прессора с площадью поперечного сечения 1 мм<sup>2</sup> проникает в образец пластмассы на глубину 1 мм при заданной нагрузке в определенных условиях нагрева.

ПБАТ является разновидностью высокомолекулярных полимеров. С повышением температуры способность к тепловому движению сегментов молекулярной цепи образца ПБАТ увеличивается, и способность к деформации, вызванной направленным движением под действием внешней силы, также увеличивается, то есть способность материала сопротивляться внешней силе (модуль упругости) уменьшается с повышением температуры. Поэтому с повышением температуры переменная форма сложного эфира при фиксированной нагрузке будет соответственно расширяться, а глубина вдавливания иглы в образец будет постепенно увеличиваться под действием постоянной внешней силы.



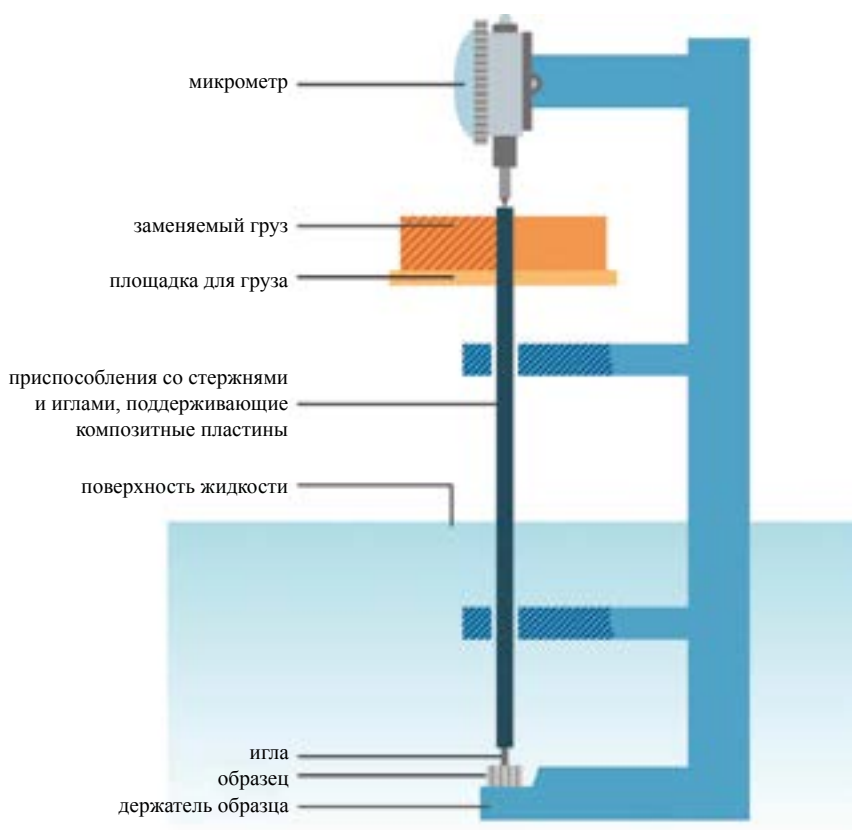


Рис. 4-17 Схема испытания на температуру размягчения по Вика

#### **в Метод испытаний**

Необходимо подготовить не менее двух квадратных или круглых образцов толщиной от 3 до 6,5 мм и шириной 10 мм или диаметром 10 мм. Поверхность образца должна быть ровной, параллельной и без выступающих кромок. Если какие-либо образцы не соответствуют требованиям, их следует отклонить или обработать до соответствующих размера и формы перед началом эксперимента.

Образец устанавливают горизонтально под не нагруженный прижимной штифт, помещают собранный узел в нагревательное устройство и начинают перемешивание. Через 5 минут помещают на нагрузочную пластину груз, создающий суммарное усилие  $10 \text{ Н} \pm 0,2 \text{ Н}$ , и устанавливают прибор на ноль.

Температура нагревательного устройства повышается равномерно со скоростью  $50 \text{ }^\circ\text{C/ч} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ .

Когда глубина погружения иглы в образец превышает  $1 \text{ мм} \pm 0,1 \text{ мм}$  от начального положения, регистрируется температура, измеренная датчиком, которая является температурой размягчения по Вика (VST).

### **4.3 Метод контроля качества смолы ПБАТ**

Производство смолы ПБАТ — очень сложный процесс, включающий химические реакции, такие как этерификация и конденсация, а также физические процессы, такие как грануляция и сушка. Химические и физические изменения можно регулировать с помощью корректировки рецептуры и управления производственным процессом, чтобы производить продукты из смолы ПБАТ с качеством, соответствующим государственным стандартам. В этом разделе рассматриваются способы корректировки производственного процесса для контроля качества продукции из смолы ПБАТ.

### 4.3.1 Метод контроля показателя текучести расплава по массе

Показатель текучести расплава по массе (MFR) продуктов на основе ПБАТ напрямую зависит от молекулярной массы ПБАТ.<sup>[21]</sup> На синтез и производство продукции из ПБАТ влияет множество факторов, включая качество сырья, количество добавляемого катализатора, степень вакуума в системе конденсации, время конденсации, температуру реакции конденсации и скорость вращения смесителя для конденсации.

#### **а Качество сырья в виде ТФК и АК**

Сырье для производства ТФК может содержать метилбензойную кислоту (п-толуиловую кислоту), побочный продукт окисления ПК. П-толуиловая кислота является своего рода монофункциональной кислотой, которая может вызывать закрытие молекулярной цепи в процессе полимеризации, в результате чего молекулярная цепь ПБАТ не может расти. Слишком большое количество п-толуиловой кислоты в сырье приводит к невозможности получения продуктов ПБАТ с низким значением MFR.

#### **б Количество добавляемого катализатора**

Чем выше концентрация катализатора, тем выше скорость реакции. Увеличение количества катализатора в определенном диапазоне может улучшить степень полимеризации и снизить значение MFR для ПБАТ. Однако слишком большое количество катализатора приведет к усилению побочных реакций, в результате чего ухудшится цветовая гамма продукта ПБАТ и опять-таки увеличится значение MFR продукта ПБАТ.

#### **с Вакуум в системе поликонденсации**

Механизмом поликонденсации является переэтерификация, а высокий вакуум способствует удалению продукта переэтерификации — бутандиола (БДО), что благоприятно сказывается на положительной реакции, в результате чего рост цепи ПБАТ может продолжаться. При недостаточном вакууме в системе поликонденсации удаление малых молекул происходит медленно или даже становится невозможным. Это легко может привести к тому, что значение MFR ПБАТ не может быть снижено до заданного диапазона.

#### **д Время поликонденсации**

Хорошо известно, что чем больше время конденсации, тем полнее протекает реакция, тем больше молекулярная масса ПБАТ и тем меньше MFR.

Как правило, в непрерывной линии производственного процесса продолжительность конденсации регулируется путем корректировки уровня жидкости в емкости для конденсации. Например, повышение уровня жидкости в емкости для конденсации может увеличивать время выдерживания расплава ПБАТ в емкости для конденсации, тем самым снижая MFR.

#### **е Скорость вращения мешалки в процессе конденсации**

Для поликонденсации обычно используется дисковая мешалка, при вращении которой сложный полиэфир ПБАТ может образовывать пленку на диске, благодаря чему увеличивается площадь удаления летучих продуктов. Это способствует удалению малых молекул в процессе реакции, поэтому реакция протекает в прямом направлении. Чем выше скорость вращения мешалки, тем больше это способствует увеличению площади поверхности пленки, что, в свою очередь, благоприятствует удалению малых молекул, поэтому значение MFR ПБАТ уменьшается. Однако слишком высокая скорость перемешивания также будет приводить к тому, что материал будет попадать на мешалку слишком поздно и будет провисать, образуя пленку, что не способствует увеличению скорости реакции. Как правило, после определения оптимальной скорости вращения мешалки ее не требуется часто регулировать.

### 4.3.2 Метод контроля содержания концевых карбоксильных групп

#### **а Источники образования концевых карбоксильных групп в готовой продукции из ПБАТ**

С одной стороны, концевая карбоксильная группа в продукте ПБАТ образуется из непрореагировавших концевых карбоксильных групп ТФК и АК в реакции этерификации, а с дру-

гой стороны — из концевых карбоксильных групп, образующихся в результате побочной реакции термического разложения, а также термического разложения под действием кислорода в процессе конденсационной полимеризации. Благодаря высокому вакууму возможность термокислородного разложения является очень незначительной. Кроме того, в течение времени от производства ПБАТ до конечной стадии полимеризации наблюдается определенная степень полимеризации, поэтому вероятность термического разложения концевых участков цепи гораздо меньше, чем вероятность термического разложения между цепями. Поэтому основной побочной реакцией на стадии конденсации является термическое разложение между цепями.<sup>[22]</sup> Механизм реакции показан на рис. 418.<sup>[23]</sup>

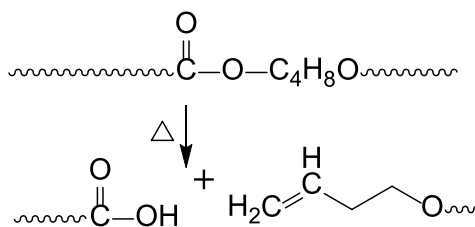


Рис. 4-18 Схема механизма побочной реакции между цепями ПБАТ

#### **в Контроль этерификации непрореагировавших концевых карбоксильных групп**

При производстве ПБАТ обычно используется ступенчатая этерификация, то есть ТФК и АК этерифицируются с БДО в двух реакторах этерификации соответственно. В реакционной емкости для этерификации обычно выполняются две реакции этерификации, чтобы добиться степени этерификации выше 95 %.

Для снижения содержания концевых карбоксильных групп в продукции из сложного полиэфира ПБАТ и улучшения скорости реакции этерификации очень важно снизить содержание концевых карбоксильных групп в этерифицированных материалах, поступающих в емкость для предварительной полимеризации. Как правило, содержание концевых карбоксильных групп в этерифицированном веществе снижают за счет увеличения соотношения спирта и кислоты в суспензии и повышения уровня в емкости для реакции этерификации. Повышение температуры этерификации для контроля концевых карбоксильных групп выбирают менее часто, так как повышение температуры этерификации легко вызывает увеличение побочных реакций, что не способствует требуемой окраске полиэфира.<sup>[24]</sup>

#### **с Контроль термического разложения**

Термическое разложение обычно происходит в реакторе окончательной полимеризации при высокой температуре. Для подавления образования концевых карбоксильных групп в процессе реакции конденсации необходимо контролировать температуру реакции, чтобы она не превышала 250 °С, а время реакции конденсации должно составлять от 2 до 4 часов.<sup>[25]</sup> Катализатор из металлического титана также катализирует термическое разложение сложного полиэфира ПБАТ, и способность ПБАТ к термическому разложению в присутствии катализатора может быть уменьшена путем снижения активности катализатора в виде титана. Например, это может быть достигнуто путем комбинирования катализатора в виде титана с катализатором в виде сурьмы для уменьшения количества титанового катализатора. Или же для снижения активности титанового катализатора используются катализатор в виде титанатного эфира и этилендиаминтетрауксусная кислота в щелочных условиях.<sup>[26]</sup>

#### **д Контроль термического разложения под действием кислорода**

Термическое разложение под действием кислорода должно происходить в присутствии кислорода. Необходимо обеспечить отсутствие утечек в реакционной емкости путем регулярного контроля сварных швов, чтобы предотвратить попадание воздуха в реакционную емкость и избежать возникновения термического разложения под действием кислорода. В то же время необходимо избегать утечки кислорода из вакуумной системы в реакционную систему.

### е Добавление реагента для удаления карбоксильных групп

Если содержание концевых карбоксильных групп велико и не поддается регулировке, после реакции этерификации для удаления концевых карбоксильных групп можно добавить дополнительное соединение в виде глицидилового эфира. «В случае ПБАТ можно добавить диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола, чтобы уменьшить модифицирование соединения, или же можно удалить концевые карбоксильные группы, добавив после реакции полимеризации карбонизированное дииминовое соединение».<sup>[27]</sup>

### 4.3.3 Метод контроля температуры плавления

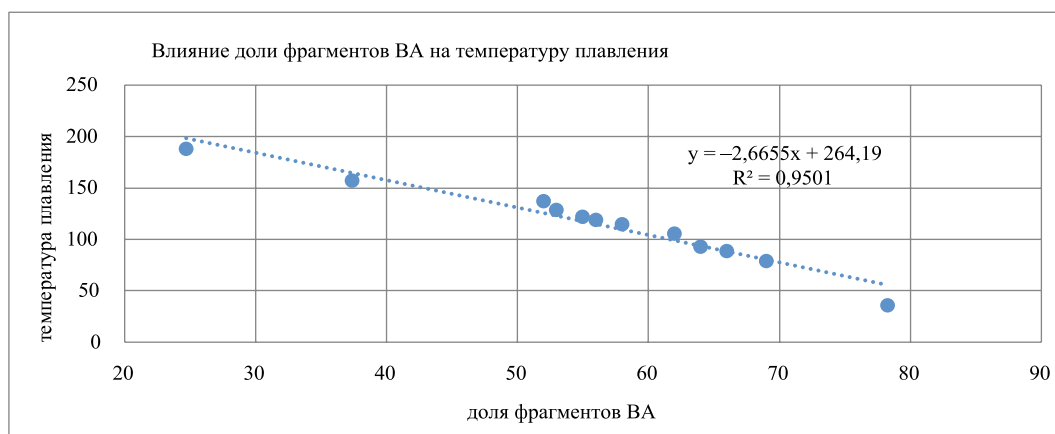
Важным способом контроля температуры плавления ПБАТ является контроль соотношения между емкостью для этерификации ТФК и емкостью для этерификации АК. Необходимо строго регулировать скорость потока насоса для перекачки расплава после реакционной емкости для этерификации, чтобы скорость потока этерификации ПБА и этерификации ПБТ была стабильной в заданном диапазоне, с целью контроля доли фрагментов ВА и ВТ в продукции из ПБАТ, а также контроля температуры плавления готовой продукции из ПБАТ.

В отличие от сложных полиэфилов ПЭТ и ПБТ, ПБАТ состоит из двух органических мономеров дикарбоновых кислот, подвергнутых сополимеризации. Соотношение между этими двумя органическими мономерами дикарбоновых кислот в полимере ПБАТ вызывает значительную разницу в температуре плавления ПБАТ: чем выше доля АК, тем ниже температура плавления ПБАТ. Температуры плавления ПБАТ с различными соотношениями ТФК и АК показаны в табл. 4-7.<sup>[3,28,29]</sup>

Табл. 4-7 Температуры плавления ПБАТ с различными молярными соотношениями [АК] / [ТФК]

Молярное соотношение сегментов БА/БТ, мол.%	Температура плавления, °С	Молярное соотношение сегментов БА/БТ, мол.%	Температура плавления, °С
78,3/21,7	36	56/44	119
69/31	79	55/45	122
66/34	89	53/47	129
64/36	93	52/48	137
62/38	106	37,4/62,6	157
58/42	115	24,7/75,3	188

Сопоставление доли сегментов ВА и температуры плавления ПБАТ показывает, что снижение температуры плавления почти пропорционально увеличению содержания сегментов ВА. Температура плавления смолы ПБАТ снижается на 2,67 °С на каждый 1 % увеличения молярного соотношения сегментов ВА.



### 4.3.4 Метод контроля значения цвета

Значение цвета ПБАТ — это комплексный показатель продукта, на который влияет множество факторов. На значение цвета ПБАТ может влиять качество сырья, количество добавок, используемых при обработке, и условия производственного процесса.

Термическое разложение под действием кислорода и термическое разложение в процессе полимеризации могут привести к желтому цвету продуктов ПБАТ и увеличению значения *b*. В условиях высокотемпературной конденсации АК также может подвергаться декарбоксилированию и реакции циклизации с образованием циклопентанона, что делает цвет продуктов ПБАТ красным, а значение цвета — повышенным.

#### а Контроль содержания примесей в сырье

Необходимо строго контролировать содержание 4-карбоксібензальдегида (4-КБА) в поступающей ТФК.

Карбоксібензальдегид (4-КБА) вызывает увеличение содержания альдегидных групп в полиэфире, которые легко образуют сопряженные двойные связи в длинной цепи и делают цвет продуктов из ПБАТ желтым. Обычно требуется, чтобы содержание 4-КБА в сырье для производства ТФК не превышало 25 млн-1.<sup>[30]</sup> Влияние содержания 4-карбоксібензальдегида (4-КБА) в ТФК на значения цвета продуктов из ПЭТ может быть использовано в качестве эталона.<sup>[31]</sup>

Табл. 4-8 Влияние содержания 4-КБА в ТФК на значение цвета *b* продуктов из ПЭТ

Содержание 4-КБА в ТФК, млн-1	значение цвета <i>b</i> продукта из ПЭТ
10,2	-1,0
15,8	0,1
25,1	1,5
35,2	3,0
45,5	4,9

#### б Контроль активности катализатора

Ранее в связи с концевыми карбоксильными группами было упомянуто, что катализатор в виде металлического титана также катализирует термическое разложение сложного полиэфира ПБАТ, и способность ПБАТ к термическому разложению в присутствии катализатора может быть уменьшена путем снижения активности катализатора в виде титана.

Например, количество титанового катализатора может быть уменьшено путем комбинирования катализатора в виде сурьмы с катализатором в виде титана. Чтобы снизить активность титанового катализатора в катализе побочных реакций, катализатор в виде титанатного эфира и этилендиаминтетрауксусная кислота в щелочных условиях либо тетрахлорид титана используются для соединения с фосфорной кислотой под действием алифатического бромида алкиламмония с образованием титаново-фосфорных соединений.<sup>[32]</sup>

#### в Добавление тонера

Также на стадии полимеризации можно добавить синий или фиолетовый тонеры и равномерно смешать их в расплаве, чтобы уменьшить значение *b* при разнице в цвете сложного полиэфира ПБАТ, однако добавление этих тонеров обычно вызывает небольшое снижение прозрачности пленки ПБАТ. В качестве тонера также может быть добавлен ацетат кобальта.

#### д Другие модификаторы значения цвета

а в процессе полимеризации ПБАТ для ингибирования побочной реакции декарбоксилирования АК или циклизации до циклопентанона можно добавить восстановитель, 4,4,4-триаминотрифенилметан или поли-L-лизин, тем самым улучшив значение цвета А для сложного полиэфира ПБАТ.<sup>[26]</sup>

При увеличении количества термостабилизатора триметилфосфата (ТМФ) цвет ПБАТ может стать ярче, что позволяет добиться цели улучшения значения цвета (значения L).<sup>[33]</sup>

### е Регулировка процесса

При контроле процесса можно избежать термического разложения расплава при высокой температуре путем снижения температуры конденсации. Также необходимо обеспечить газо- непроницаемость реакционной емкости путем регулярной проверки сварных швов, чтобы избежать попадания кислорода в результате утечки из вакуумной системы в реакционную систему. Наряду с этим, чтобы избежать возникновения термического разложения под действием кислорода, необходимо усилить проверку системы азотного уплотнения.

#### 4.3.5 Метод контроля характеристик разложения

ПБАТ образуется в результате сополимеризации двух органических мономеров дикарбоновых кислот. Различные соотношения этих двух органических дикарбоновых кислот в полимере ПБАТ приводят к огромной разнице в характеристиках разложения ПБАТ. Чем выше доля ТФК, тем характеристики разложения ПБАТ хуже. Витт и соавт.<sup>[29]</sup> показали, что скорость разложения пленки ПБАТ с содержанием ТФК 31 % составляла 10 мкм в неделю, а когда содержание ТФК было увеличено до 48 %, скорость разложения пленки снизилась всего до 5 мкм в неделю. Это проиллюстрировано на рис. 4-19.

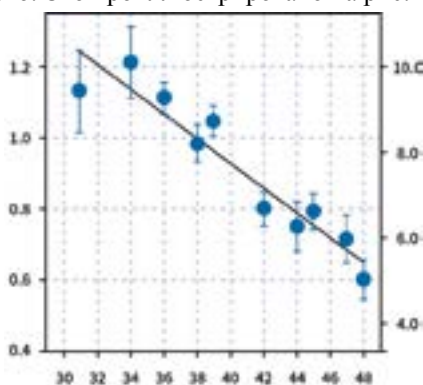


Рис. 4-19 Влияние содержания ТФК на скорость разложения

В их исследовании также было установлено, что добавление удлинителя цепи не влияет на скорость разложения ПБАТ при производстве сложного полиэфира ПБАТ, а в качестве примера был взят ПБАТ с удлинителем цепи HMDI.<sup>[29]</sup> Это проиллюстрировано на рис. 4-20.

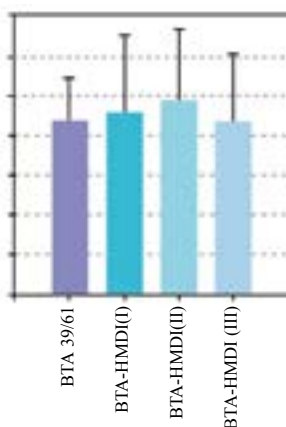


Рис. 4-20 Влияние удлинителя цепи HMDI на скорость разложения

Таким образом, ключевым моментом для контроля скорости разложения продуктов на основе ПБАТ является контроль соотношения содержания двух мономеров. Этот метод был описан в разделе о температуре плавления и далее не будет повторяться.

## Список литературы

- [1] ЧЭНЬ М., ЧАН С., ЧАН Р. и соавт. / CHEN M, CHANG S, CHANG R, et al. Сложные сополиэфиры. I. Последовательное распределение сополиэфиров полибутиленадипат-сотерефталата, определяемое методом ЯМР-спектроскопии с частотой 400 МГц / Copolyesters. I. Sequence distribution of poly (butylene terephthalate-co-adipate) copolyesters determined by 400 MHz NMR [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 1990, 40(5–6):1053–1057.
- [2] ВИТТ У., МЮЛЛЕР Р.-Й., ДЕКВЕР В.-Д. / WITT U, MULLER R J, DECKWER W D. Исследование распределения последовательностей алифатических/ароматических сополиэфиров с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса высокого разрешения  $^{13}\text{C}$  для оценки способности к биоразложению / Studies on sequence distribution of aliphatic/aromatic copolyesters by high-resolution  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy for evaluation of biodegradability [J]. «Макромолекулярная химия и физика» / Macromolecular Chemistry and Physics, 1996, 197(4):1525–1535.
- [3] ЭРРЕРА Р., ФРАНКО Л., РОДРИГЕС-ГАЛАН А. и соавт. / HERRERA R, FRANCO L, RODRIGUEZ-GALÁN A, et al. Характеристики и поведение при разложении полибутиленадипат-сотерефталата / Characterization and degradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)s [J]. «Журнал науки о полимерах. Часть А: Химия полимеров» / Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(23):4141–4157.
- [4] ГАНЬ Ч., КУВАБАРА К., ЯМАМОТО М. и соавт. / GANZ, KUWABARAK, YAMAMOTO M, et al. Твёрдотельная структура и термические свойства алифатически-ароматических сложных сополиэфиров полибутиленадипат-собутилентерефталата / Solid-state structures and thermal properties of aliphatic–aromatic poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters [J]. «Разложение и стабильность полимеров» / Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2):289–300.
- [5] КРЭНСТОН Э., КАВАДА Д., РЭЙМОНД С. и соавт. / CRANSTON E, KAWADA J, RAYMOND S, et al. Модель сокристаллизации синтетического биоразлагаемого полибутиленадипат-собутилентерефталата / Cocrystallization model for synthetic biodegradable poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) [J]. «Биомакромолекулы» / Biomacromolecules, 2003, 4(4):995–999.
- [6] ШИ С., ИТО Х., КИКУТАНИ Т. / SHI X, ITO H, KIKUTANI T. Характеристика смешанно-кристаллической структуры и свойств биоразлагаемых волокон из полибутиленадипат-сотерефталата / Characterization on mixed-crystal structure and properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable fibers [J]. «Полимеры» / Polymer, 2005, 46(25):11442–11450.
- [7] ЧЖОУ Ц., ЧЖЭН И., ШАНЬ Г. и соавт. / ZHOU J, ZHENG Y, SHAN G, et al. Индуцированный растяжением  $\alpha$ - $\beta$  кристаллический переход и структурная эволюция пластинок алифатически-ароматического сополиэфира полибутиленадипат-сотерефталата / Stretch-induced  $\alpha$ -to- $\beta$  crystal transition and lamellae structural evolution of poly (butylene adipate-co-terephthalate) aliphatic–aromatic copolyester [J]. «Макромолекулы» / Macromolecules, 2019, 52(3):1334–1347.
- [8] БОЙДА Й., ПИОРКОВСКА Э., ПЛУТА М. / BOJDA J, PIORKOWSKA E, PLUTA M. Индуцированная сдвигом неизотермическая кристаллизация полибутиленадипат-сотерефталата / Shear-induced non-isothermal crystallization of poly (butylene adipate-co-terephthalate) [J]. «Испытания полимеров» / Polymer Testing, 2020, 85:106420.
- [9] GB/T 32366-2015 Биоразлагаемый полибутиленадипат-сотерефталат (ПБАТ), 2015:12 / Biodegradable poly (butylene adipate terephthalate) (PBAT), 2015:12.

- [10] GB/T 3682.1-2018 Пластмассы. Определение показателя текучести расплава по массе (MFR) и показателя текучести расплава по объему (MVR) термопластов. Часть 1. Стандартный метод, 2018:32 / *Plastics -- Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics -- Part 1: Standard method*, 2018:32.
- [11] МУТУРАДЖ Р., МИСРА М., МОХАНТИ А. / MUTHURAJ R, MISRA M, MOHANTY A. Гидролитическое разложение биоразлагаемых полиэфиров в смоделированных условиях окружающей среды / *Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions* [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / *Journal of applied polymer science*, 2015, 132(27).
- [12] GB/T 3682.2-2018 Пластмассы. Определение показателя текучести расплава по массе (MFR) и показателя текучести расплава по объему (MVR) термопластов. Часть 2. Методы испытаний материалов, чувствительных к изменению времени и температуры и (или) влажности, 2018:20 / *Plastics -- Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics -- Part 2: Method for materials sensitive to time-temperature history and/or moisture*, 2018:20.
- [13] Сянбинь Цзэн и соавт. / Xiangbin Zeng, et al. Обсуждение возникновения пустого значения при определении кислотного числа полиэфира / *Discussion on the Blank Value in Polyester Acid Number Determination* [J]. «Химическая промышленность Гуандуна» / *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(22):59–60.
- [14] ЛООС, РОБЕРТ; КЮНКЕЛЬ, АНДРЕАС; ЯМАМОТО, МОТОНОРИ; ФЮССЛЬ, АНДРЕАС/LOOSROBERT;KUENKELANDREAS;YAMAMOTOMOTONORI;FUSSL ANDREAS Повышение устойчивости биоразлагаемых полиэфиров к гидролизу / *Increasing the hydrolysis resistance of biodegradable polyesters: CN102165012A* [P]. 2011-08-24.
- [15] Ху Хайпин / Hu Haiping. Условные обозначения и параметры измерения индекса СООН ПЭТ с помощью потенциометрического титрования / *Conditon and parameters of measuring the pet cooh by potential titration* [J]. «Технологии синтеза и их применение» / *Synthetic Technology & Application*, 1997, (02):53–56.
- [16] GB/T 14190-2017 Методы испытаний стружки из волокнистого полиэфира (ПЭТ), 2017:36 / *Testing methods of fiber grade polyester (PET) chip*, 2017:36.
- [17] GB/T 7304-2014 Стандартный метод испытания кислотного числа нефтепродуктов методом потенциометрического титрования, 2011:16 / *Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration*, 2011:16.
- [18] GB/T 19466.3-2004. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации, 2004:12 / *Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystalliation*, 2004:12.
- [19] GB/T 1040.1-2006. Пластмассы. Определение свойств при растяжении. Часть 1. Общие принципы, 2018:24 / *Plastics. Determination of tensile properties. Part 1: General principles*, 2018:24.
- [20] GB/T 9341-2008. Пластмассы. Определение свойств при изгибе, 2008:20 / *Plastics. Determination of flexural properties*, 2008:20.
- [21] Чжан Чаоци / Zhang Chaoqi. Обзор методов контроля вязкости при производстве полиэфира для изготовления бутылок / *A review of methods for controlling viscosity in the production of bottle-grade polyester* [J]. «Управление химическими технологиями» / *Chemical Engineering Management*, 2018, (26):101–102.
- [22] Ван Юйвэй, Ван Цзиньтан / Wang Yuwei, Wang Jintang. Применение антиоксидантов/стабилизаторов в ПЭТ / *Application of antioxidants/stablizers in PET* [J]. «Технологии синтеза и их применение» / *Synthetic Technology & Application*, 2007, (04):32–37.



- [23] Ян Бо, Чэнь Ланьтянь / Yang Bo, Chen Lan-tian. Применение стабилизаторов в ПЭТ / Stabilizer application in PET [J]. «Полиэфирная промышленность» / Polyester Industry, 2003, (06):5–9.
- [24] Чэнь Цзянь-е, Юй Цуй-ин, Чэнь Вэй и соавт. / Chen Jian-ye, Yu Cui-ying, Chen Wei, et al. Факторы влияния и методы контроля карбоксильных групп ПБТ / The influence factors and control methods of PBT carboxyl group [J]. «Полиэфирная промышленность» / Polyester Industry, 2013, 26(05):39–40+43.
- [25] ПАН МАЙЧЖИ; ЛУ ВЭЙ; ЛИ ЦЗУНХУА / PANG MAIZHI; LU WEI; LI ZONGHUA. Способ получения биоразлагаемого полиэфира с низким содержанием концевых карбоксильных групп / Preparation method of biodegradable polyester with low terminal carboxyl group content: CN103497316B [P]. 2015-12-02.
- [26] ЧЭНЬ ЦЗЯНЬСЮЙ; ВАН СИМЭН; ГАО МЭНЬЮНЬ и соавт. / CHEN JIANXU; WANG XIMENG; GAO MENGYUN, et al. Способ приготовления смолы ПБАТ / Preparation method of PBAT resin:CN113667103A [P]. 2021-11-19.
- [27] ДИН ЦЗЯНЬПИН; ПАНЬ ЧЖАЦЗИ; ЧЭНЬ ВЭНЬШЭН и соавт. / DING JIANPING; PAN ZHAJI; CHEN WENSHENG, et al. Сложный полиэфир с низким содержанием карбоксильных групп и способ его получения / Low-carboxylated biodegradable polyester and production method thereof: CN103467713B [P]. 2017-01-25.
- [28] ВАН С. Т., ВАН Ц. М., У Т. М. / WANG H T, WANG J M, WU T M. Синтез и характеристики биоразлагаемых алифатически-ароматических нанокмпозитов, изготовленных с использованием привитого малеиновой кислотой полибутиленадипат-сотерефталата и органически модифицированного слоистого фенилфосфоната цинка / Synthesis and characterization of biodegradable aliphatic–aromatic nanocomposites fabricated using maleic acid-grafted poly [(butylene adipate)-co-terephthalate] and organically modified layered zinc phenylphosphonate [J]. «Международный журнал полимеров» / Polymer International, 2019, 68(8):1531–1537.
- [29] ВИТТ У., МЮЛЛЕР Р.-Й., ДЕКВЕР В.-Д. / WITT U, MULLER R-J, DECKWER W-D. Поведение при биоразложении и свойства материалов алифатических/ароматических полиэфигов, имеющих коммерческое значение / Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance [J]. «Журнал о разложении полимеров в окружающей среде» / Journal of Environmental Polymer Degradation, 1997, 5(2):81–89.
- [30] Лю Гаоцай / Liu Gaocai. Анализ и контроль факторов, влияющих на значение цвета полиэфирной смолы / Analysis and control of factors affecting the color value of polyester resin [J]. «Химическая промышленность Хэнаня» / Henan Chemical Industry, 2003, (01):27–28.
- [31] Ли Хуа / Li Hua. Анализ факторов, влияющих на цветовое значение b волокнистого и пленочного ПЭТ / Analysis of influential factors on the hue b value of fiber-and film-grade PET [J]. «Промышленность Китая по производству синтетических волокон» / China Synthetic Fiber Industry, 2022, 45(01):85–89.
- [32] ЛИ ШЭНЦЗЮНЬ; ТАН ЮЭЧАО; ЧЖАО ЧЭНЬСЯ / LI SHENGJUN; TANG YUECHAO; ZHAO SHENXIA. Способ получения и применение титаново-фосфорного катализатора для синтеза полиэфигов / Preparation method and application of titanium phosphorus catalyst for polyester synthesis: CN113321794B [P]. 2022-09-20.
- [33] Чжан Чэнчжи / Zhang Chengzhi. Контроль окраски в производстве полиэфигов / Control of coloration in polyester production [J]. «Синтетическое волокно в Китае» / Synthetic Fiber in China, 1987, (03):62–64.

## Глава 5

# Пластмассы на основе ПБАТ

ПБАТ — один из наиболее изученных и широко используемых биоразлагаемых сложных полиэфигов. Главным образом его получают в результате химического синтеза на основе мономеров ТФК, БДО и АК, и он производится в больших количествах. Благодаря своей структуре, содержащей гибкие сегменты цепи жирной кислоты, полученные из АК, и жесткие сегменты ароматической цепи, полученные из ТФК, ПБАТ обладает хорошей биоразлагаемостью и механическими свойствами, а также хорошей технологичностью при формировании пленки, и его физические свойства сравнимы с традиционными пластмассами. Однако, будучи полукристаллическим полимером, ПБАТ имеет низкую кристалличность и является мягким материалом, а прямая обработка и использование чистых материалов имеют свои ограничения.<sup>[1,2]</sup> В последние годы, с расширением рынка биоразлагаемых пластмасс и ростом спроса на другие виды применения исходного мономерного сырья, цена ПБАТ продолжает расти, а разница с альтернативной целевой ценой еще больше увеличивается, что ограничивает его продвижение и применение. Поэтому необходимо смешивать ПБАТ с другими материалами, чтобы улучшить его комплексные свойства, увеличить содержание биологической основы и снизить стоимость.

Благодаря хорошим технологическим характеристикам смолы ПБАТ, можно выполнять смешивание различных форм ПБАТ, чтобы удовлетворять потребности большего числа областей применения. Обычные способы смешивания — введение наполнителей и смешивание полимеров. Наполненные пластмассы ПБАТ главным образом создаются путем введения в ПБАТ материалов на основе биомассы или неорганических порошков. Использование материалов на основе биомассы для приготовления пластмасс из ПБАТ/биомассы может не только дополнительно улучшить характеристики пластмасс ПБАТ, но и зачастую снизить затраты и улучшить показатели биоразложения. Более того, благодаря использованию ресурсов биомассы можно эффективно снижать выбросы углерода при производстве смесей. Наполнение и компаундирование ПБАТ неорганическим порошком — еще один способ значительно снизить затраты. В отличие от материалов из биомассы, промышленное применение неорганического порошка является более отработанной технологией, и, выбирая различные типы неорганического минерального порошка и технологии смешивания, можно сделать пластмассы ПБАТ более экономически эффективными. Модификация ПБАТ с помощью смешивания с другими полимерами, особенно с биоразлагаемыми сложными полиэфирами, может значительно расширить область применения пластмасс на основе ПБАТ. С момента своего создания смолу ПБАТ комбинировали с ПМК и другими биоразлагаемыми полимерами, имеющими долгую историю исследований. Пластмассы на основе смесей ПБАТ с полимерами объединяют в себе эксплуатационные характеристики различных биоразлагаемых полимеров, которые могут не только обеспечивать контролируемые свойства обработки, но и предоставляют больше возможностей для промышленного производства биоразлагаемых материалов.

### 5.1 Смешивание пластмасс на основе ПБАТ с биомассой

Биоразлагаемые композиты полимера и биомассы относятся к классу композитных материалов, получаемых путем использования полимера в виде матрицы и добавления в матрицу природных разлагаемых материалов на биологической основе в виде дисперсной фазы. Большинство биоразлагаемых материалов — это гибкие полимеры. Для повышения механической прочности композитных материалов в качестве армирующих агентов можно использовать природные разлагаемые материалы на биологической основе (такие как крахмал, целлюлоза, лигнин и т. д.).

### 5.1.1 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и крахмала

Крахмал — один из самых известных природных полимеров, получаемых из биомассы, и один из наиболее широко используемых в мире природных разлагаемых материалов. Благодаря его распространенности, низкой стоимости, биоразлагаемости и отсутствию побочных токсичных эффектов, различные отрасли пищевой и непищевой промышленности проявляют большой интерес к использованию крахмала.<sup>[3]</sup> Биоразлагаемые материалы на основе крахмала имеют широкие перспективы применения благодаря использованию природных и возобновляемых ресурсов. Оптимизированная биоразлагаемость при использовании крахмала может улучшать состояние окружающей среды и снижать потребление биохимической энергии. Преимущества крахмала — широкая доступность, низкая стоимость и хорошие термодинамические характеристики. Поэтому биоразлагаемые материалы на основе крахмала широко применяются в различных областях, таких как упаковка продуктов питания, сельскохозяйственное производство, изготовление бумаги, электронных устройств и т. д.

Крахмал содержит два вида полисахаридов — амилозу и амилопектин. Соотношение этих двух полисахаридов зависит от источника получения крахмала.<sup>[4]</sup> Амилоза представляет собой линейную цепь из фрагментов D-глюкозы, соединенных  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями. В амилопектине молекулы глюкозы разделены  $\alpha$ -1,4-гликозидными связями, а ветви соединены  $\alpha$ -1,6-гликозидными связями. В зависимости от источников относительная доля амилозы в крахмале колеблется от 15 до 30 %, а амилопектина — от 70 до 80 %.<sup>[5,6]</sup> Амилопектин главным образом участвует в создании периферийных кристаллов частиц крахмала.<sup>[7]</sup> В природе крахмал существует в виде полукристаллических частиц. Частицы крахмала состоят из упорядоченных кристаллических колец и неупорядоченных аморфных колец. Четкой границы между кристаллической и аморфной областями не существует. Другими словами, изменения происходят постепенно. Кристаллические и аморфные пластинки образуют полукристаллическое кольцо роста размером 120–140 нм приблизительно с 16 повторяющимися фрагментами.<sup>[8]</sup> Кристалличность варьируется от 20 до 45 %, в зависимости от растительного источника крахмала. Амилоза оказывает влияние на кристалличность, поскольку присутствует в микроструктуре блоков, может нарушать расположение амилопектина путем сокристаллизации, а также может присутствовать в аморфных пластинках или в обоих случаях.<sup>[9]</sup> Структура амилопектина состоит из нескольких цепей сахара разной длины. Эти цепи также классифицируются как цепи А, цепи В и цепи С. Боковые цепи амилопектина (цепи А и В) не беспорядочно прикреплены к  $\alpha$ -1,4-гликозидной основе (цепи С), а сгруппированы.<sup>[10]</sup> На основании характеристик рентгеновских дифрактограмм типы крахмала можно классифицировать как тип А, тип В, тип С и тип V, которые могут изменяться с течением времени.<sup>[11]</sup> Структура и применение крахмала показаны на рис. 5-1.

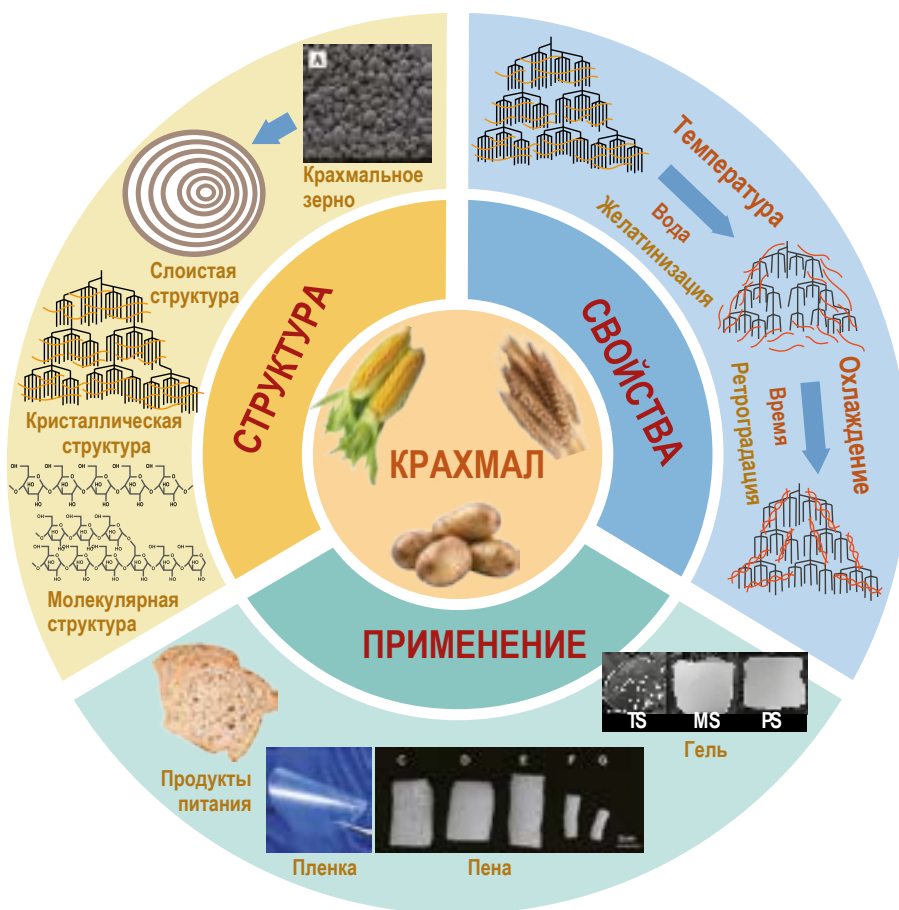


Рис. 5-1 Структура и применение крахмала.<sup>[12]</sup>

Поскольку натуральный крахмал является полигидроксиполимером, соседние молекулы взаимодействуют через водородные связи, образуя микрокристаллическую структуру. В условиях низкой и средней влажности температуры стеклования и плавления выше, чем температура разложения. Поэтому крахмал не может обрабатываться и использоваться непосредственно в качестве синтетического биоразлагаемого пластика — для этого требуется физическая или химическая модификация исходного крахмала. Частицы крахмала имеют полукристаллическую структуру. Это сопровождается плавлением и растрескиванием кристаллов при нагревании, а молекулы крахмала претерпевают фазовый переход от упорядоченной к неупорядоченной структуре. Из-за сложности и специфичности микроструктуры крахмала в процессе его обработки может происходить множество фазовых переходов, включая желатинизацию, рекристаллизацию, разложение и т. д.<sup>[13]</sup> Улучшение механических свойств и стабильности материалов на основе крахмала всегда было одним из основных направлений исследований. Для улучшения механических свойств и функциональности натуральные крахмалы необходимо модифицировать. Кроме того, получение композитов на основе крахмала является распространенным и эффективным методом модификации свойств материалов на основе крахмала. Смешивая два или несколько полимеров, можно объединять преимущества различных компонентов смеси и получать новые материалы с улучшенными свойствами. Среди них биоразлагаемые материалы, получаемые с использованием биоразлагаемого сложного полиэфира, такого как ПБАТ, являются одним из самых активных направлений исследований. Ключевым моментом в приготовлении смесей ПБАТ с крахмалом является предварительная физическая или химическая обработка крахмала для достижения совместимости.

Основные способы включают введение связующих агентов, неорганических агентов, улучшающих совместимость, а также оптимизацию процесса смешивания.

Обеспечение совместимости крахмала с матрицей ПБАТ путем физического или химического модифицирования является одним из важных способов получения смесей ПБАТ и крахмала. Даммак и соавт. исследовали влияние модифицированного малеиновым ангидридом ПБАТ (ПБАТ-g-МА) и связующего агента малеинового ангидрида (МА) на механические свойства, морфологию, реологию расплава и биоразлагаемость смесей ПБАТ с термопластичным крахмалом (ТПК).<sup>[14]</sup> Результаты показывают, что ПБАТ-g-МА является эффективным и активным агентом, улучшающим совместимость, который может способствовать межфазной адгезии между ТПК и фазой ПБАТ. Морфология и внешний вид непрерывной фазы могут быть значительно улучшены путем регулирования типа и содержания агента, улучшающего совместимость, и характеристики прочности на растяжение и относительного удлинения при разрыве могут быть существенно повышены. При использовании ПБАТ-g-МА в качестве агента, улучшающего совместимость, скорость разложения снижалась. Ван и соавт. использовали МА и титанатный связующий агент (ТСА) в качестве добавок для приготовления пленок из ПБАТ/ТПК, как показано на рис. 5-2, и изучали различные свойства пленок.<sup>[15]</sup> Добавление МА и ТСА значительно улучшило совместимость и дисперсность композита, а также повысило его механические свойства. Прочность на растяжение пленок из ПБАТ/ТПК увеличилась с 13,1 МПа до 26,7 МПа в механическом направлении (МН) и с 8,3 МПа до 17,2 МПа в поперечном направлении (ПН). Модуль Юнга в МН увеличивается от 101,5 МПа до 155,6 МПа, а в ПН — от 84,3 МПа до 120,7 МПа. В то же время, испытания на биоразложение показали, что пленка из ПБАТ/ТПК обладает высокой устойчивостью к старению в присутствии МА/ТСА.

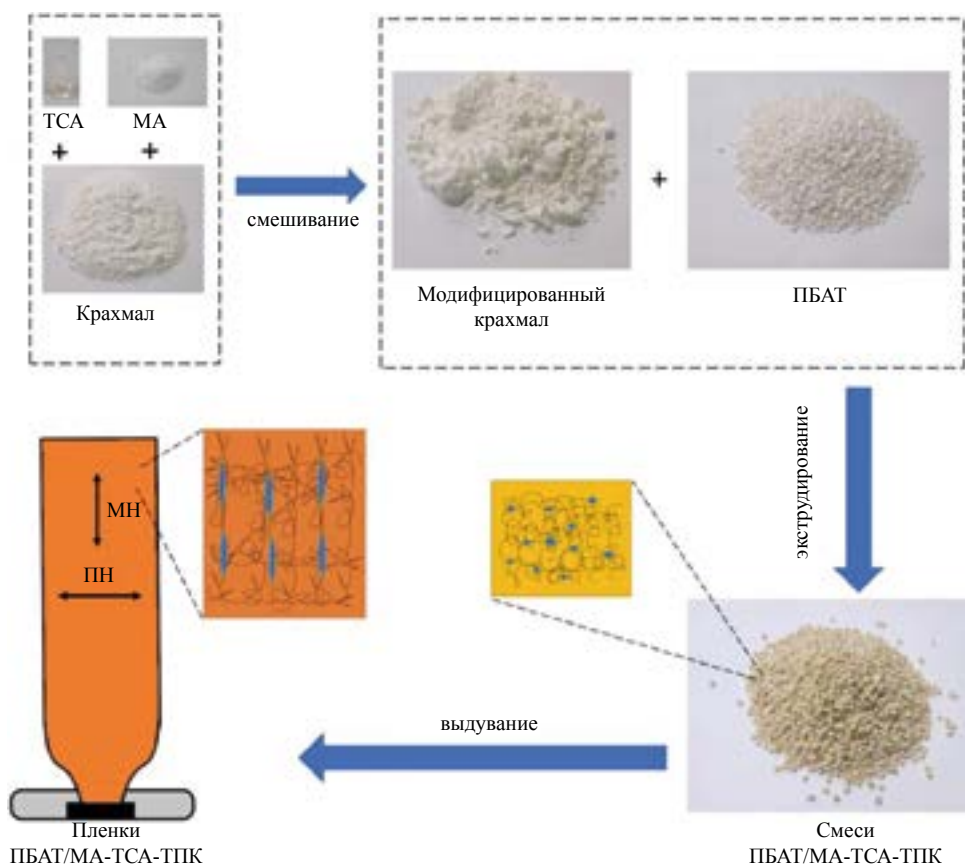


Рис. 5-2 Приготовление пленки из смеси ПБАТ/МА-ТСА-ТПК.<sup>[15]</sup>

Лю и соавт. поставили перед собой задачу решить проблему недостаточно хороших характеристик композитов на основе крахмала и приготовили композиты на основе крахмала с хорошими механическими свойствами с помощью простого двухступенчатого метода экструзии расплавленной смеси.<sup>[16]</sup> Сначала в крахмал вводили глицерин и  $\text{nano-SiO}_2$ , и композиты из ТПК/ $\text{SiO}_2$  получали путем первой экструзии, а затем во время второй экструзии добавляли ПБАТ и агент, улучшающий совместимость, чтобы получить композитный материал с улучшенными характеристиками. Были исследованы механические свойства, термические свойства, морфология и структура композитного материала. Результаты показали, что прочность и относительное удлинение при разрыве крахмала значительно увеличились после добавления в него  $\text{nano-SiO}_2$ . Прочность на растяжение значительно увеличилась после добавления агента, улучшающего совместимость. Все композиты показали хорошие механические свойства. Стеклование расплава, термостабильность и кристаллическая структура не изменились при введении добавок, в то время как температура стеклования богатой крахмалом фазы сместилась в сторону более низких температур. Результаты показывают, что композитный агент, улучшающий совместимость, лучше, чем некомпозитный, как показано на рис. 5-3.

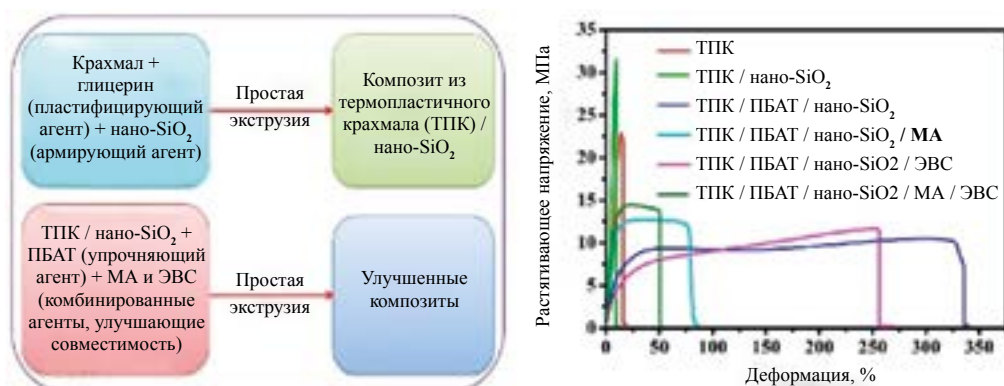


Рис. 5-3 Сравнение свойств смесей, полученных с использованием разных схем.<sup>[16]</sup>

Ли и соавт. использовали 4,4-метиленидифенилдиизоцианат (МДИ) в качестве бифункционального сшивателя и полиуретановый репреполимер (ПУП) в качестве модификатора крахмала и физического агента, улучшающего совместимость, для получения композитного материала из крахмала/ПБАТ с высоким содержанием крахмала и высокой механической прочностью методом реакции *in situ*, как показано на рис. 5-4.<sup>[17]</sup> Было исследовано влияние различного содержания МДИ на механические свойства, морфологию, термодинамику, реологию, водопоглощение и термоуплотняющие свойства композитов из крахмала/ПБАТ. Результаты показывают, что МДИ является действенным реактивным сшивающим агентом и способствует межфазной адгезии между модифицированным крахмалом и ПБАТ. Гидрофобность, термостабильность, способность к термосварке и механические свойства композита из крахмала/ПБАТ улучшались с увеличением содержания МДИ. Прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве композита из крахмала/ПБАТ с 60 % содержанием крахмала достигли значений 10,95 МПа и 461,23 %, соответственно. Межфазная совместимость композитов из крахмала/ПБАТ главным образом объясняется химическим сшиванием с помощью МДИ и физической совместимостью ПУП. Физико-химическое двойное обеспечение совместимости в этом исследовании представляет собой эффективную стратегию для получения полимерных композитов на биологической основе.

В последние годы было обнаружено, что особый эффект может быть достигнут при введении неорганических компонентов в гибридную модификацию системы смеси из ТПК/ПБАТ. Дан и соавт. предложили использовать нанотрубки из каолина (ННТ) методом смешивания при плавлении для получения смесей ТПС/ПБАТ и нанобиологических композитов из ТПС/ПБАТ/ННТ.<sup>[18]</sup> Когда содержание ННТ составило 5 %, прочность на растяжение и модуль

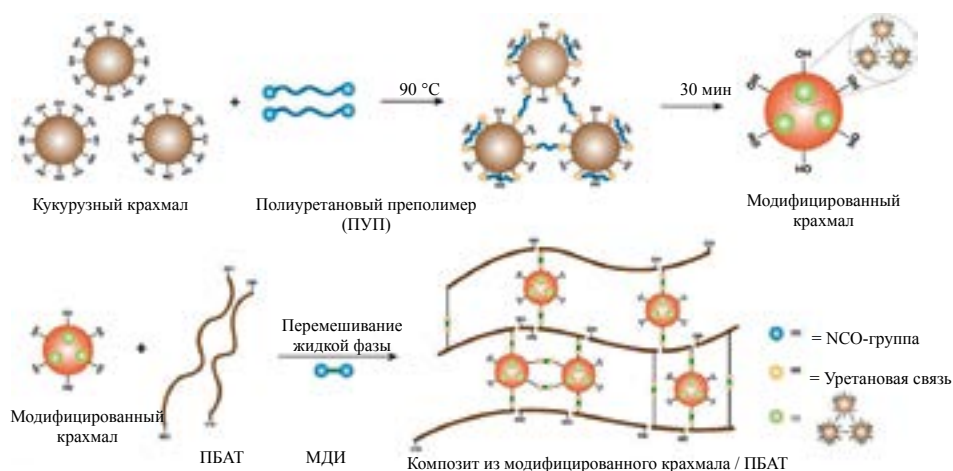


Рис. 5-4 Получение смеси ПБАТ и крахмала методом физико-химического двойного обеспечения совместимости.<sup>[17]</sup>

Юнга системы смеси из ТПК/ПБАТ увеличились до 150 % и 350 %, соответственно. Кроме того, HNT улучшили совместимость ТПС и ПБАТ, причем совместимость становилась более очевидной с увеличением доли ТПС. ТПК является матрицей непрерывной фазы в смеси из ТПК80 / ПБАТ20 и нанобиологическом композите из ТПК80 / ПБАТ20 /HNT, а ПБАТ — дисперсной фазой. Иначе обстоит дело с системами ТПК50 / ПБАТ50 и ТПК20 / ПБАТ80. Йимнак и соавт. исследовали влияние порядка синтеза и содержания глицерина на композиты из ПБАТ / ТПК / цеолита 5А (ПБАТ/ТПК/Z5A).<sup>[19]</sup> Композитные гранулы и композитная мембрана были получены методом экструзии при соотношении ПБАТ:ТПК = 60:40, добавлении 3 масс.% Z5A, а также содержании глицерина от 35 до 40 частей на 100 частей крахмала. Перед выдуванием пленки и экструзией композитные гранулы получали с использованием двух последовательностей операций с композитом: последовательность I (SI) — смешивание ПБАТ с Z5A, а затем смешивание с ТПК; последовательность II (SII) — смешивание ТПК с Z5A, а затем смешивание с ПБАТ. Последовательность операций с композитом SII улучшала смешивание между ПБАТ и ТПК, увеличивала область непрерывной фазы и уменьшала размер дисперсной фазы ТПК. Увеличение содержания глицерина уменьшает вязкость и размер частиц дисперсной фазы ТПК, что приводит к более равномерному диспергированию доменов ТПК и частиц Z5A. Приготовление смеси с Z5A с помощью последовательности SII с содержанием глицерина 40 частей на 100 частей крахмала эффективно улучшило смешивание и характеристики смесей ПБАТ/ТПК. Фотисаратгана и соавт. разработали и описали нанокompозитные пленки из биопластмасс с улучшенной проницаемостью и повышенной прочностью.<sup>[20]</sup> Пленку из гибридной биопластмассы на основе ПБАТ/ТПК получали путем соединения ТПК с SiO<sub>2</sub> и смешивания с ПБАТ методом экструзии пленки с выдуванием. В матрице диспергировали различное содержание SiO<sub>2</sub> (0,5–1 %) с образованием водородных связей с фазой ТПК.

Добавление 1 % SiO<sub>2</sub> значительно улучшало эффект создания смеси и увеличивало степень аморфности полимерной пленки. Микроструктура и топография поверхности показали наличие пустот между несовместимыми компонентами, а пористая структура улучшала проницаемость. Повышение содержания SiO<sub>2</sub> повысило проницаемость для кислорода и водяного пара на 39 % и 16 % соответственно, увеличило прочность на растяжение на 40 % и снизило относительное удлинение при разрыве на 32 %. Это указывает на то, что добавление 1 % твердых наночастиц позволяет увеличить жесткость. Явление миграции компонентов пленки, а именно молекул со структурой диола, а также соединений кремния, зависит от типа миметического агента и микроструктуры, вызывающей расширение и высвобождение соединений. Проницаемость пленки увеличивается, что способствует увеличению пропускания воздуха и водяного пара в упаковку.

Этот процесс также важен для обеспечения эффекта модификации смеси ПБАТ и крахмала. Лю и соавт. получили композиты из ПБАТ/ТПК с превосходными механическими свойствами путем простой комбинации двухступенчатой экструзии расплавленной смеси и увеличения объема.<sup>[21]</sup> Результаты показывают, что прочность на растяжение улучшенного биосовместимого композита значительно увеличивается, на 50 %, а относительное удлинение при разрыве возрастает на 18 %. Повышение механических свойств свидетельствует об улучшении совместимости, что было подтверждено с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Присутствие добавок не оказало существенного влияния на термостабильность и кристаллическую структуру композитов. Кроме того, расплав композита представляет собой типичную псевдопластичную жидкость, которая отличается простой технологичностью. Композиты на основе ПБАТ с отличными характеристиками и низкой стоимостью могут быть получены с использованием простого процесса экструзии расплава, что открывает широкие перспективы для их применения. Лопес и соавт. использовали новую технологию твердофазного сдвигового измельчения (SSSP) для получения пленок из ТПС/ПБАТ с целью улучшения технологичности и получения хорошо диспергированных смесей, как показано на рис. 5-5.<sup>[22]</sup> Четыре различных фракции (с содержанием ТПС от 50 до 80 %) были обработаны с использованием двух различных производственных маршрутов. В одном случае композиция была предварительно обработана с использованием SSSP перед экструзией с плавлением (SSSPE). Далее крахмал сначала пластифицируется, а затем смешивается с ПБАТ методом экструзии с плавлением (EXT). Производство пластиковых пленок осуществлялось с использованием двух технологических маршрутов с оценкой пригодности к обработке, визуальных и тактильных аспектов, механических и оптических свойств, а также кристалличности и водопоглощения. Пленки с высоким содержанием крахмала (70 и 80 масс.%), полученные с использованием SSSP, было проще обрабатывать, и они имели лучший внешний вид и лучшую механическую прочность, чем пленки, полученные с использованием EXT. Однако при содержании крахмала 50 и 60 масс.%, благодаря лучшей дисперсности ТПК, пластичность крахмала была лучше, относительное удлинение при разрыве было выше и водопоглощение ниже для пленки, полученной с использованием EXT.

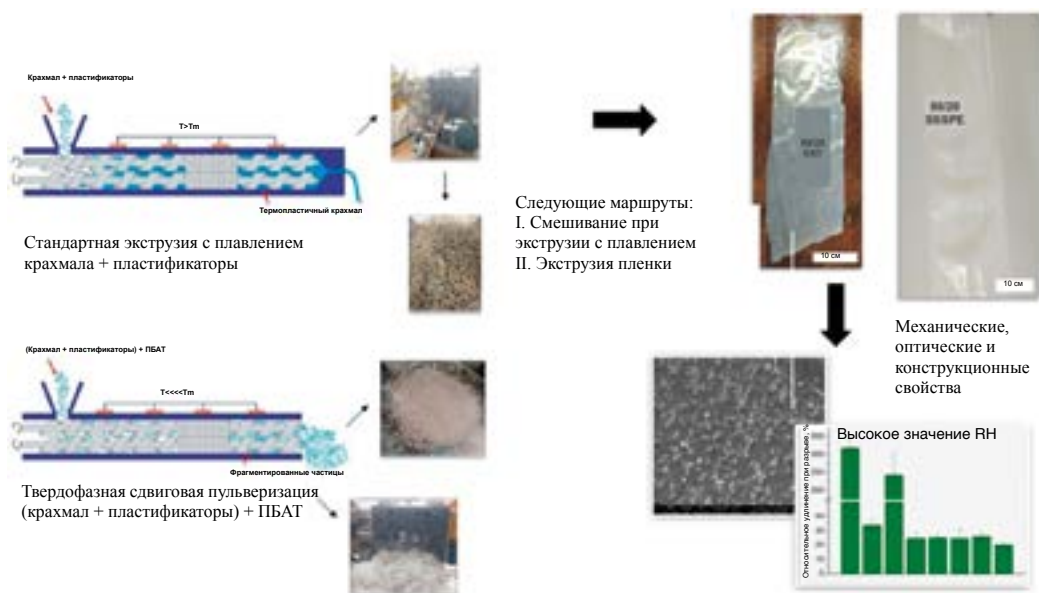


Рис. 5-5 Приготовление смесей ПБАТ/ТПС методом твердофазного сдвигового измельчения.<sup>[22]</sup>



## 5.1.2 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и целлюлозы

Целлюлоза — один из самых распространенных биополимеров на Земле. Ежегодно в мире производится около  $1,5 \times 10^{12}$  тонн целлюлозы. Поэтому она представляет собой значительный ресурс возобновляемого и биоразлагаемого сырья.<sup>[23]</sup> Несмотря на то, что в разработке технологий и применении целлюлозы еще много проблем, после многочисленных исследований ученых ее применимость в экологически чистых композитных материалах получила широкое признание. Как показано на рис. 5-6, целлюлоза может быть получена главным образом из клеточных стенок растений, а помимо растений, целлюлозу могут производить некоторые водоросли, грибы и бактерии. Целлюлоза представляет собой линейный полимер, состоящий из фрагментов глюкозы, а два фрагмента, сформированные из остатков *D-дегидрированной* глюкопиранозы (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>), представляют собой «целлобиозу». Одинарный фрагмент глюкозы — это гексоза, имеющая две формы связи ( $\alpha$  или  $\beta$ ) в зависимости от положения гидроксильной группы. Отдельные цепочки целлюлозы обладают высокой гидрофильностью благодаря наличию большого количества гидроксильных групп. Природная целлюлоза или целлюлоза I — это наиболее кристаллический тип, причем кристаллические формы бывают двух типов: I $\alpha$  и I $\beta$ . Кристаллы целлюлозы I $\alpha$  имеют триклинные элементарные ячейки, тогда как кристаллы целлюлозы I $\beta$  имеют моноклинные элементарные ячейки. Целлюлозы I $\alpha$  и I $\beta$  присутствуют в структуре природной целлюлозы, но их соотношение зависит от источника целлюлозы. Могут присутствовать и другие гетерокристаллы целлюлозы, наиболее распространенными из которых являются целлюлозы II, III и IV. Целлюлоза II может быть получена путем мерсеризации или регенерации целлюлозы I.<sup>[23,24]</sup> Целлюлоза III1 или целлюлоза III2 может быть получена из целлюлозы I или целлюлозы II путем обработки жидким аммиаком. Соответствующая форма целлюлозы IV1 или целлюлозы IV2 может быть получена путем нагревания в глицерине.<sup>[25]</sup>

Мономолекулярные цепи целлюлозы связаны друг с другом водородными связями и образуют микрофибриллы целлюлозы, которые имеют кристаллические, паракристаллические и аморфные участки.<sup>[26]</sup> Эти микрофибриллы присутствуют во вторичных клеточных стенках всех растений и часто встроены в матрицу, состоящую из гемицеллюлозы и лигнина. Степень полимеризации целлюлозы варьируется в зависимости от источника: от 300 для древесных волокон до 10 000 для растительных волокон и бактериальной целлюлозы. Содержание целлюлозы, степень полимеризации и поперечное расположение микроволокон определяют свойства растительных волокон при растяжении. Поскольку поперечный размер микроволокон колеблется от 5 до 50 нм, микроволокна целлюлозы можно отнести к наноматериалам.<sup>[23,24]</sup>



Рис. 5-6 Источник и структура целлюлозы.<sup>[27]</sup>

С одной стороны, внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи целлюлозы придают ей отличные механические свойства, но, с другой стороны, наличие водородных связей препятствует улучшению совместимости при смешивании с биоразлагаемыми сложными полиэфирами, такими как ПБАТ. Поэтому для предварительной обработки целлюлозы необходимо использовать химические методы. Нуньес и соавт. использовали полиэтилен, привитый малеиновым ангидридом (*ПЭ-g-МА*), в качестве связующего агента для получения биоразлагаемого композита из ПБАТ/ПМК, содержащего нанокристаллы целлюлозы (НКЦ).<sup>[28]</sup> Они приготовили семь рецептов методом экструзии и проанализировали их структуру, морфологию, термические и реологические характеристики. Результаты показали, что использование ПЭ-g-МА в качестве связующего агента значительно улучшило адгезию между компонентами. Кроме того, НКЦ и ПЭ-g-МА могут также улучшить кристалличность ПМК и снизить вязкость композита. Чжан и соавт. выделили НКЦ из микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и получили ацетилированные нанокристаллы целлюлозы (АНКЦ) путем модификации поверхности уксусным ангидридом.<sup>[29]</sup> Композиты были получены путем смешивания АНКЦ, которые являются менее полярными, чем НКЦ, с расплавом ПБАТ. Наблюдения с помощью РЭМ показали, что АНКЦ были равномерно диспергированы в матрице ПБАТ. Термогравиметрический анализ показал, что добавление НКЦ или АНКЦ может улучшить термостабильность ПБАТ. При проведении реологических испытаний и динамического механического анализа эластичность расплава, вязкость композита, динамический модуль упругости и температура стеклования композитов из ПБАТ/АНКЦ были выше, чем у композитов из ПБАТ/НКЦ.

Это указывает на более сильную межфазную адгезию между АНКЦ и ПБАТ. Благодаря равномерному диспергированию АНКЦ и прочной межфазной адгезии между АНКЦ и ПБАТ, механические свойства композитов из ПБАТ/АНКЦ значительно улучшаются. Композиты из ПБАТ/АНКЦ обладают хорошими механическими свойствами, высокой температурой начального разложения и высокой температурой стеклования, что способствует практическому коммерческому использованию ПБАТ. Цуй и соавт. приготовили нанокомпозиты из ПБАТ/АНКЦ с удлинением цепи методом расплава, как показано на рис. 5-7.<sup>[30]</sup> Результаты атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показали, что ацетилирование поверхностей НКЦ в деионизированной воде улучшает их дисперсность. Прочность расплава и вязкоупругость ПБАТ были улучшены путем добавления в матрицу ПБАТ удлинителя цепи. Для дальнейшего улучшения поведения при кристаллизации и реологических свойств нанокомпозитов из ПБАТ/АНКЦ в ПБАТ были введены наночастицы биоармирующего наполнителя АНКЦ. Наконец, пены нанокомпозита из ПБАТ/АНКЦ были приготовлены методом периодического вспенивания в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. Агрегатная структура и морфология различных пенопластов на основе ПБАТ/АНКЦ наблюдались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Было обнаружено, что благодаря эффекту гетерогенной нуклеации АНКЦ, введение нано-АНКЦ уменьшило размер элементарных ячеек, увеличило плотность элементарных ячеек и способствовало их равномерному распределению. В то же время коэффициент объемного расширения пены ПБАТ достигает 9,21.



Рис. 5-7 Приготовление композитов из ПБАТ/АНКЦ.<sup>[30]</sup>

Хоссейннежад исследовал индукцию сдвига двух новых алифатически-ароматических сложных сополиэфиров и процесс нуклеационной кристаллизации нановолокон целлюлозы, поскольку это важно для создания биоразлагаемых нанокомпозитов *in situ*, что требует кристаллизации комплексов сдвиговых включений нановолокон при более высоких температурах.<sup>[31]</sup> Неизотермическая сдвиг-индуцированная кристаллизация полибутадиенсукцинат-глутаровой кислоты-бутилтерефталата (ПБАСГТ) и ПБАТ была изучена методом светорегулируемой деполяризации. Чтобы понять суть этого процесса, было исследовано влияние скорости сдвига, времени сдвига, температуры сдвига и скорости охлаждения на инициализацию, кинетику, рост и разрушение кристаллов. В процессе охлаждения на пленку толщиной 60 мкм влияют различные скорости сдвига (от 100 до 800 с<sup>-1</sup>) и различные временные интервалы, как показано на рис. 5-8. Увеличение времени и скорости сдвига оказывает значительное влияние на повышение температуры кристаллизации, увеличение плотности нуклеации, уменьшение роста пластинок и сокращение времени кристаллизации. Из-за увеличения участка нуклеации происходит быстрое межъядерное столкновение, что препятствует росту. При более низких скоростях сдвига влияние скорости охлаждения более значительно. Сдвиг образца при более низкой температуре, но которая все еще выше номинальной температуры плавления, еще больше повышает температуру неизотермической кристаллизации.

Согласно данным анализа с помощью ДСК, процесс кристаллизации ПБАТ сдвигается в сторону более высоких температур из-за присутствия целлюлозных нановолокон.

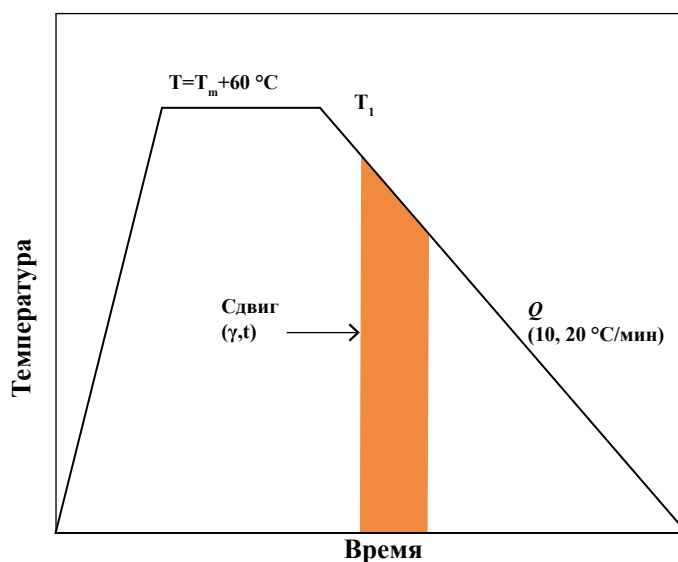


Рис. 5-8 Схема термической и сдвиговой обработки в процессе кристаллизации.<sup>[31]</sup>

Сунь и соавт. использовали функционализированный НКЦ в качестве армирующего материала для повышения прочности и жесткости системы смеси ПМК/ПБАТ, как показано на рис. 5-9.<sup>[32]</sup> Чтобы улучшить взаимодействие между ПМК и ПБАТ, полиглицерилметакрилат (ПГМА) был привит к поверхности НКЦ методом инициированной с поверхности радикальной полимеризации с переносом атома. После добавления НКЦ-ПГМА30 размер фазы (70/30 масс.%) ПМК/ПБАТ значительно уменьшился, а совместимость фаз между ПМК и ПБАТ улучшилась. В то же время прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве приготовленного композита ПМК/ПБАТ/НКЦ1,0-ПГМА30 составили 49,6 МПа и 268,5 %, соответственно. По сравнению с чистой смесью ПМК/ПБАТ, прочность и вязкость композита были значительно улучшены.

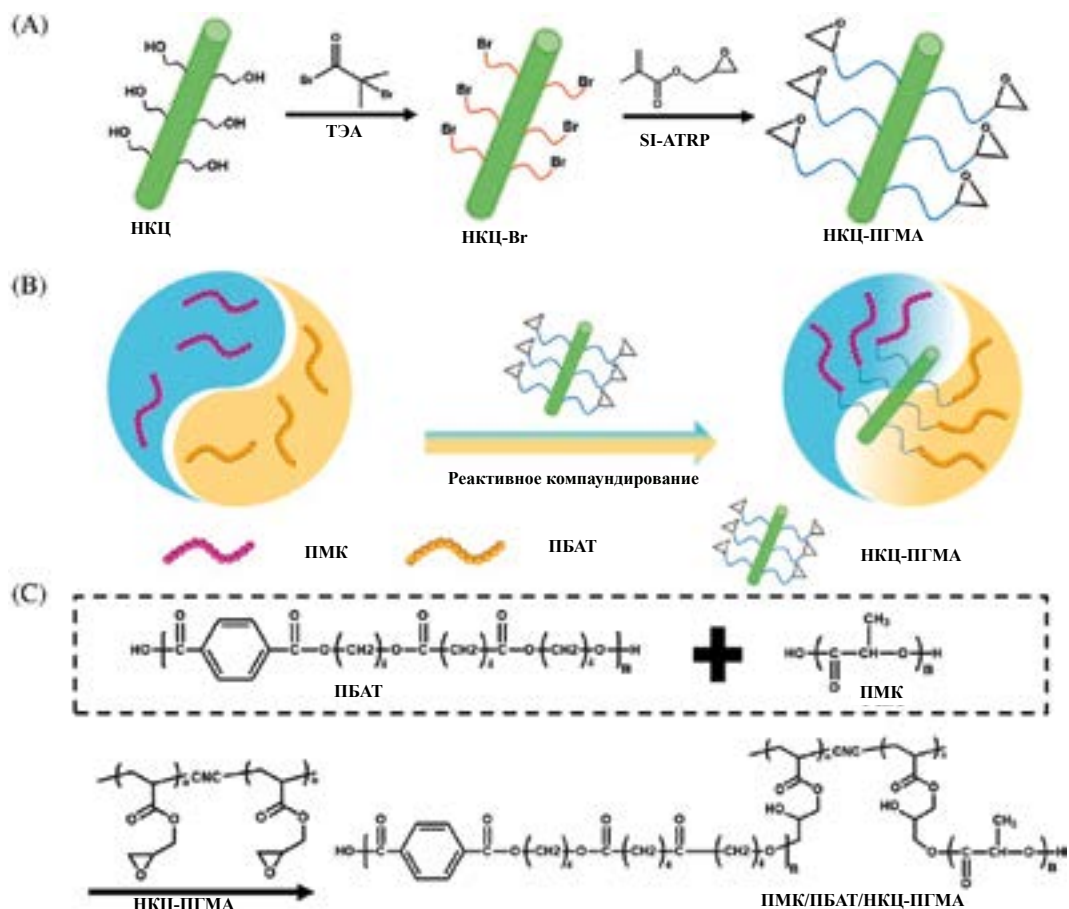


Рис. 5-9 (а) Схема НКЦ-ПГМА, полученного прививкой ПГМА из НКЦ-Br с SI-ATRP; (б) НКЦ-ПГМА в качестве агента, улучшающего совместимость смеси ПМК/ПБАТ; (с) реакция между ПМК/ПБАТ и НКЦ-ПГМА.<sup>[32]</sup>

В настоящее время активно исследуются смеси ПБАТ и целлюлозы из различных источников для улучшения характеристик. Фиорентини и соавт. изучали влияние температуры спонтанного гидролиза (СГ) (165 °С, 195 °С, 225 °С) на структуру, чистоту и выход целлюлозного остатка (выделенного из пшеничной соломы путем щелочения и отбеливания).<sup>[33]</sup> Массовый выход на различных этапах и высвобождение антиоксидантов и сахаров во время АГ были определены количественно, а метод приготовления показан на рис. 5-10. АН при 195°С дала самый высокий выход целлюлозного остатка (83,5%), при этом его чистота (~70%) и структура были схожи с другими остатками. Анализ методами ИКФС (инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье) и рентгеновской дифрактометрии показал, что соломенная целлюлоза (СЦ) имеет полиморфизм типа II и что индекс кристалличности увеличивается с увеличением температуры АГ. Препарат SC-195 °С был использован в качестве армирующего агента для испытания эффекта добавления агентов с различными процентными долями (0, 2 и 5 масс.%) в пленки ПБАТ. Когда содержание препарата SC-195 °С составило 5 %, модуль Юнга пленки увеличился примерно на 17 %, прочность на растяжение снизилась примерно на 28 %, а относительное удлинение при разрыве уменьшилось примерно на 21 %.



Рис. 5-10 Получение смеси целлюлозы из соломы пшеницы и ПБАТ.<sup>[33]</sup>

Рамле и соавт. синтезировали бамбуковую целлюлозу с различным содержанием (0 %, 3 %, 6 %, 9 %) с ПМК и ПБАТ для получения целлюлозной пленки.<sup>[34]</sup> Результаты показали, что компост из ПМК/целлюлозы с 9 % содержанием целлюлозы имел самую высокую скорость потери массы при разложении — 12,39 %, за ним следовал компост из ПМК/ПБАТ/целлюлозы с 9 % содержанием целлюлозы, скорость потери массы при разложении которого составила 9,69 %. Без добавления целлюлозы биоразлагаемость двух систем была низкой, со скоростями потери массы 0,57 % (система ПМК) и 0,44 % (система ПМК/ПБАТ), соответственно. Результаты показали, что мембрана с высоким содержанием целлюлозы обладает лучшей биоразлагаемостью в естественной среде. Исходя из этого, было показано, что увеличение содержания целлюлозы также способствовало быстрому разложению пленок. Таким образом, это исследование формирует научную основу для применения и реализации бамбуковой целлюлозы в качестве эффективной биоразлагаемой пластмассы.

### 5.1.3 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и лигнина

Лигнин — второй по распространенности материал биомассы после целлюлозы и главный источник ароматических структур на Земле. Это фенольная макромолекула со сложной структурой, которая сильно варьируется в зависимости от вида растения и процесса разделения, как показано на рис. 5-11. Лигнин уже давно является побочным продуктом при производстве целлюлозы, но с меньшей добавленной стоимостью. Однако изменения на рынке бумаги подтолкнули к поиску других областей применения лигнина. Кроме того, появление проектов биоперерабатывающих заводов по производству биотоплива, материалов на биологической основе и химикатов из углеводов также приведет к появлению большого количества лигнина с потенциалом получения добавленной стоимости.<sup>[35]</sup> Поскольку лигнин является материалом природного происхождения, его разложение в среде компостирования привлекает большое внимание. В настоящее время компостирование является подходящим методом переработки бытовых органических отходов. В рамках этой тенденции бумага и картон будут все чаще использоваться в сфере упаковки. Бумага состоит из лигноцеллюлозы, которая может содержать до 20 % лигнина. Для эффективного разложения бумаги на заводах по компостированию отходов требуется также биоразложение лигнина. Однако несмотря на то, что разложение лигнина грибами белой гнили было широко изучено в последние годы, влияние смешанного микробного компоста на разложение лигнина изучено менее хорошо. Под действием микроорганизмов, образующих компост, органические вещества превращаются в диоксид углерода, воду, гумус и тепло. Гумус образуется главным образом из лигнина, а это значит, что лигнин не полностью минерализуется в процессе компостирования. Высокие температуры, возникающие во время термофильной фазы, необходимы для быстрого разложения лигноцеллюлозы.

Сложные органические соединения, такие как лигнин, главным образом разлагаются термофильными микроорганизмами и актиномицетами. Оптимальная температура для термофильных грибов составляет 40–50 °С, и эта температура также является оптимальной для разложения лигнина в компосте.<sup>[36]</sup>

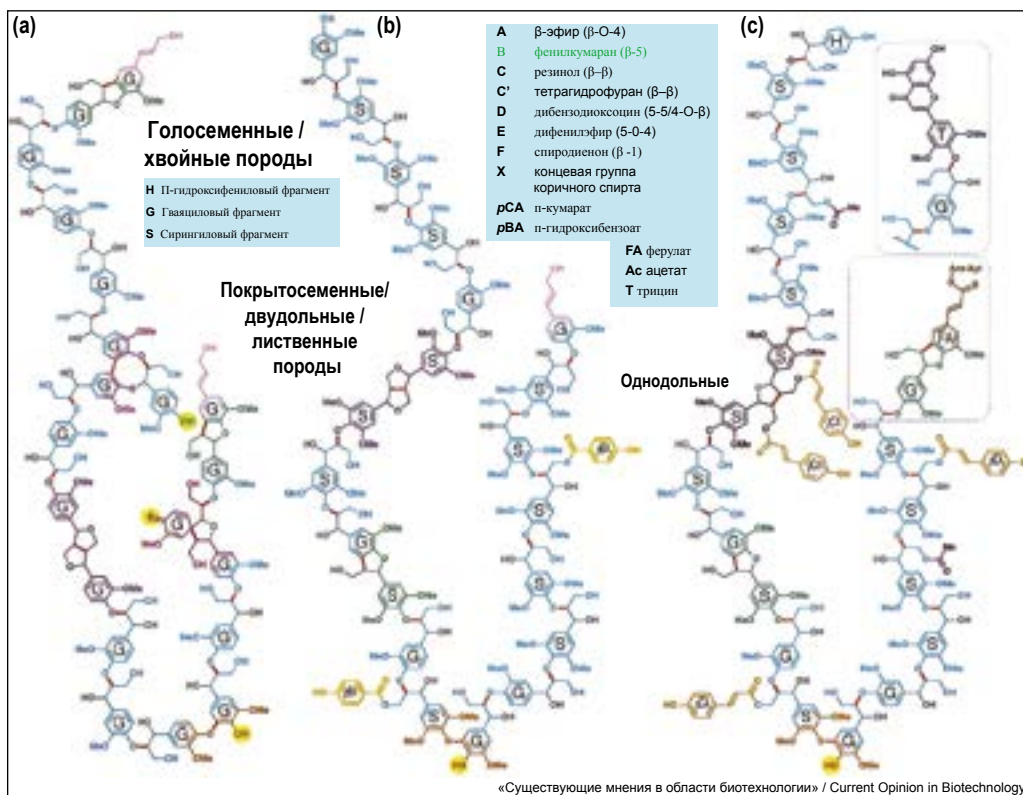


Рис. 5-11 Модели структуры мономеров лигнина в различных видах растений.<sup>[37]</sup>

Прямое использование полимеров лигнина без какой-либо химической обработки, безусловно, привлекательно с точки зрения снижения зависимости от ископаемых ресурсов. Хотя прямое использование лигнина в качестве материала легко ограничивается трудностями обработки расплава, его смешивание с другими полимерами на основе нефтепродуктов или на биологической основе может дать определенные преимущества, что связано с превосходными антиоксидантными свойствами, которые может обеспечивать лигнин на основе фенола. Однако необработанный лигнин обладает хорошей совместимостью только с матрицей полярного полимера, которую необходимо химически модифицировать, чтобы расширить область применения.

Химия макромолекул лигнина предлагает множество возможных способов химической модификации. Простая этерификация гидроксильных групп или алкилирование благоприятны для обеспечения совместимости лигнина с матрицей неполярного полимера. Реакционная способность гидроксильных групп может способствовать дальнейшему развитию применения лигнина для производства различных материалов, таких как полиуретаны или сложные полиэфиры, а использование лигнина в качестве «макромономера» было широко изучено, как показано на рис. 5-12.<sup>[38,39]</sup> Поскольку каждая макромолекула лигнина содержит множество функциональных групп, необходимо уменьшить количество функциональных групп лигнина, чтобы избежать образования нерастворимых сетей и добиться термопластичных характеристик. Контроль функционализации лигнина представляется одной из важнейших задач при разработке таких материалов.

Детальное и точное понимание макромолекулярной структуры и исходного содержания функциональных групп, а также частичное и селективное блокирование для снижения функций функциональных групп будут иметь ключевое значение для модуляции активности реакции.



Рис. 5-12 Применение лигнина в биоразлагаемых пластмассах на основе опросов.<sup>[38]</sup>

Промышленный лигнин обычно обладает высокой полидисперсностью, что усложняет достижение хорошего контроля над макромолекулярной структурой после химической дериватизации. В последние годы было предпринято множество усилий для разделения фракций с низкой полидисперсностью, включая ультрафильтрацию, фракционирование растворителями, а также методы селективного осаждения. Воспроизводимость этих процессов, возможность их масштабирования до промышленного уровня, а также экономические и экологические соображения — все это должно стать предметом оценки в ближайшие годы, чтобы предоставить рынку более четко определенные фракции лигнина, которые будут пригодны для применения с высокой добавленной стоимостью. Для получения пластмасс на основе ПБАТ/лигнина обычно требуется предварительная обработка лигнина и введение химических связующих агентов для увеличения объема с целью получения смесей ПБАТ/лигнина с более высокими эксплуатационными характеристиками.

Сюн и соавт. использовали ацетоновый растворитель для сортировки промышленного лигнина из трех источников — хвойной древесины, лиственных пород и травы, чтобы уменьшить неоднородность его структуры, а затем смешивали с ПБАТ для получения биоразлагаемых биокompозитов.<sup>[40]</sup> Были исследованы макромолекулярная структура лигнина и ее влияние на свойства композитов из лигнина/ПБАТ. Результаты показали, что все фракционированные лигниновые композиты обладают хорошими характеристиками. В частности, композиты на основе сырья и фракционированного хвойного лигнина превосходили другие композиты. Благодаря более низкой молекулярной массе, гидроксильным группам и конденсации, фракционированный с помощью ацетона хвойный лигнин имеет самое низкое значение  $T_g$  (115,7 °C), что позволяет добиться идеального смешивания расплава и межфазного взаимодействия. Снижение  $T_g$  лигнина полезно для диспергирования лигнина в матрице и улучшения механической прочности композита. В целом, лигнин, получаемый методом фракционирования, обладает хорошими физико-химическими структурными характеристиками, а соответствующий композит — хорошей дисперсностью и хорошими механическими свойствами.

Другой способ предварительной обработки лигнина заключается в получении сульфата лигнина путем подкисления, который затем смешивается с ПБАТ.<sup>[41–43]</sup> После изучения реологических и морфологических свойств систем ПБАТ/лигносульфоната, полученных смешиванием в расплаве, Ботта и соавт. успешно приготовили пленки биокompозита из ПБАТ/лигнина методом выдувания пленки.<sup>[44]</sup> Исследователи оценивали механические свойства и устойчивость к фотоокислению ПБАТ/лигнина. На основании реологических и морфологических исследований биокompозитов, полученных из расплава, было установлено, что для всех трех концентраций лигнина, а именно 5, 10 и 20 масс.%, может использоваться метод выдувания пленки. Включение лигнина в полимерную матрицу привело к увеличению модуля упругости, в то время как относительное удлинение при разрыве оставалось выше 600 %. Лигнин также может замедлять процесс разложения ПБАТ, что делает пленку биокompозита из ПБАТ/лигнина более пригодной для использования на открытом воздухе.

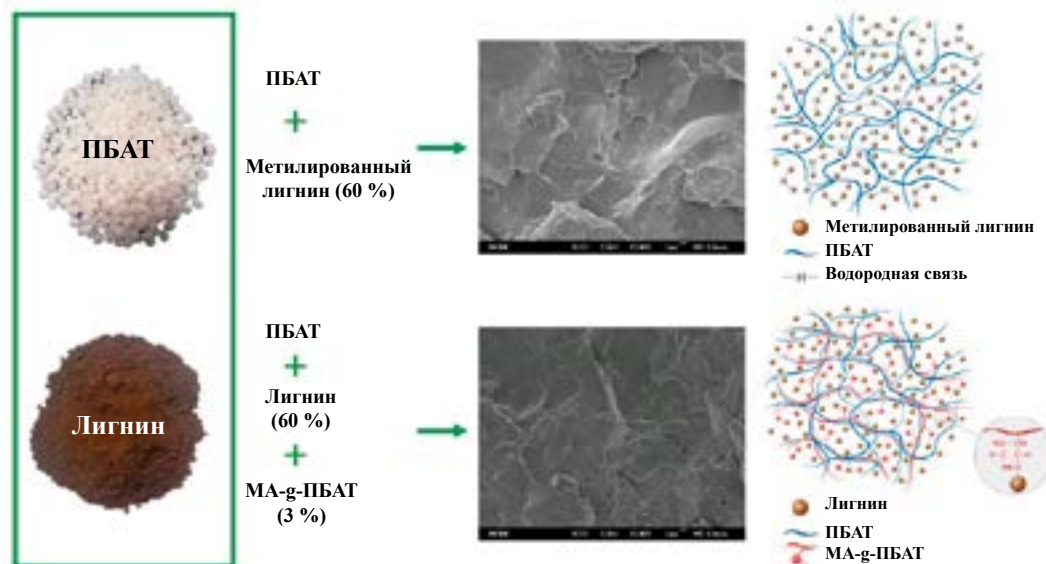


Рис. 5-13 Влияние метилирования и агентов, улучшающих совместимость, на материалы из смеси лигнина/ПБАТ.<sup>[45]</sup>

Соединение через малеиновый ангидрид, эпоксидную группу и модификация с помощью силанизации — это распространенный метод улучшения совместимости лигнина с матрицей ПБАТ. Ян и соавт. приготовили наночастицы модифицированного малеиновым ангидридом лигносульфоната натрия (МЛСН) и добавили их в ПБАТ для получения композитных материалов.<sup>[45]</sup> МЛСН хорошо диспергируется при добавлении в ПБАТ с небольшим соотношением. Добавление МЛСН одновременно увеличивало такие характеристики ПБАТ, как прочность на растяжение, относительное удлинение при разрыве, модуль растяжения и модуль упругости при изгибе. МЛСН обладает хорошим армирующим эффектом и, как ожидается, станет идеальным наполнителем для ПБАТ и других пластмасс. Сюн и соавт. обнаружили, что степень агрегации лигнина оказывает значительное влияние на механические свойства композита.<sup>[46]</sup> Как метилирование лигнина, так и добавление привитого малеиновым ангидридом ПБАТ (*MA-g-PBAT*) в качестве синергетического агента может эффективно уменьшить размер агрегатов лигнина, как показано на рис. 5-13.

Прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве для композитов П/МЛ и П/МПЗ/Л были выше, чем у композитов П/Л при одинаковом количестве добавленного лигнина. Поскольку молекулярная подвижность лигнина увеличивается в результате метилирования, относительное удлинение при разрыве для композитов ПБАТ/МЛ значительно возрастает.



Ли и соавт. приготовили биокompозиты ПБАТ, модифицированные лигнином, путем создания межфазных динамических связей *in situ*, что улучшило прочность ПБАТ на растяжение, как показано на рис. 5-14.<sup>[47]</sup> Стеарат цинка и эпоксицированное соевое масло использовались в качестве модификаторов границы раздела фаз для установления динамической связи между лигнином и ПБАТ с целью улучшения совместимости фаз. Результаты показали, что при содержании лигнина 5 масс.% прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве для биокompозита из лигнина/ПБАТ с модификатором границы раздела фаз достигли 36,7 МПа и 725,3 %, соответственно, что было выше, чем у чистого ПБАТ (34,9 МПа и 717,6 %). При увеличении содержания лигнина до 10 масс.% прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве для биокompозитов из лигнина/ПБАТ с модификаторами границы раздела фаз составили 35,4 МПа и 627,8 %, соответственно, что на 82 % и 31 % выше, чем у образцов чистого композита без модификаторов границы раздела фаз. При увеличении содержания лигнина до 20 и 30 масс.% добавление модификатора по-прежнему значительно улучшало механические свойства композита. Гидрофобность композитов также улучшилась после модификации границы раздела фаз *in situ*. Лю и соавт. приготовили VL, то есть лигнин, привитый винилтриметоксисилоксаном (VTMS), и добавили его в ПБАТ, чтобы снизить его стоимость и улучшить механические свойства, сохранив при этом способность к биоразложению.<sup>[48]</sup> Результаты показали, что прочность на растяжение, модуль Юнга и скорость биоразложения композита ПБАТ/VL-30 % были на 200 %, 151 % и 96 % выше, чем у чистого ПБАТ, соответственно. Лигнин был привит VTMS, что улучшило диспергирование лигнина в ПБАТ и сформировало сетевую структуру ПБАТ и VL путем реактивной экструзии.

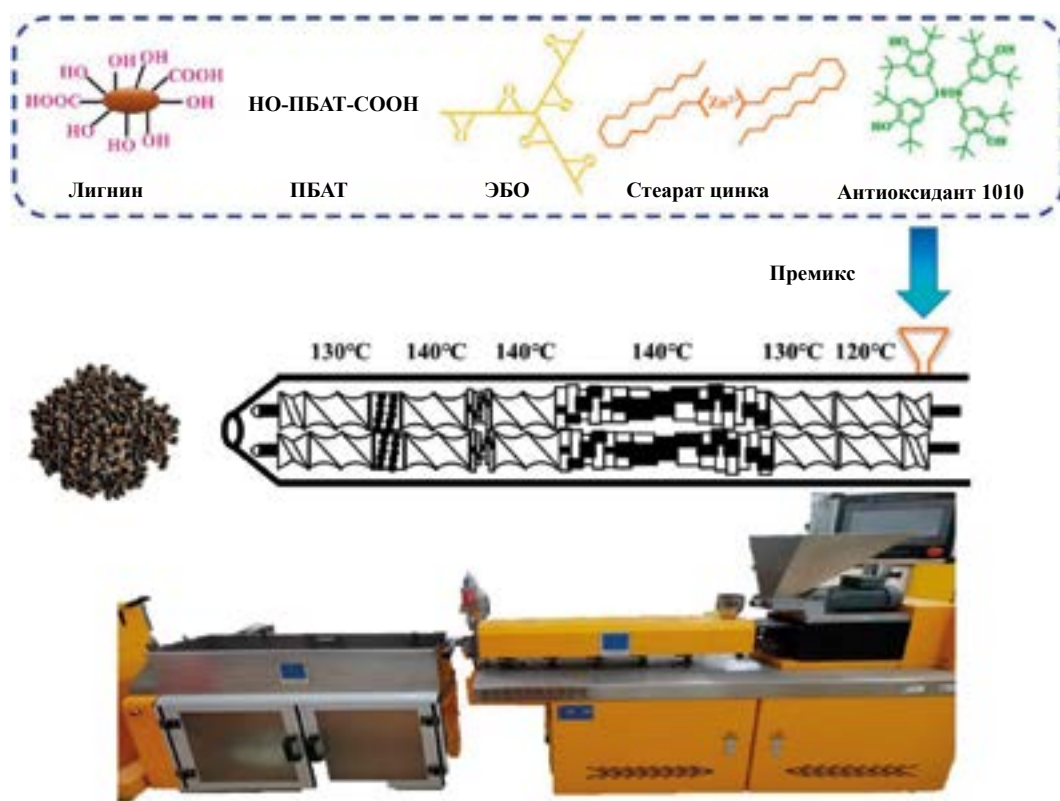


Рис. 5-14 Получение смесей лигнина и ПБАТ методом динамического улучшения границы раздела фаз.<sup>[47]</sup>

С помощью физических условий можно улучшить совместимость между лигнином и ПБАТ, что позволит получить смеси с лучшими характеристиками. Юй и соавт. использовали химически модифицированную древесную муку, смешанную с матрицей ПБАТ, для получения древесной биоразлагаемой композитной пленки с определенными механическими свойствами, как показано на рис. 5-15.<sup>[49]</sup> Быстрая гомогенная реакция этерификации древесной муки и додекалорида в ионной жидкости была проведена в условиях микроволновой печи для эффективного растворения и модификации. Этерифицированный лигнин обладает хорошими термопластичностью, гидрофобностью и технологическими свойствами и может быть использован для смешивания с ПБАТ. При высокой степени добавления этерифицированного лигнина (40 %) приготовленные пленки из композита ПБАТ на основе лигнина показали хорошие свойства при растяжении (17,0 МПа и 452,7 %). Химическая структура, морфология и термические свойства композита показали, что равномерное диспергирование и хорошая совместимость между этерифицированным лигнином и ПБАТ улучшили конечные механические свойства композитной мембраны. Баррос и соавт. успешно получали смеси ПБАТ/ПМК/лигнина на основе необлученного и облученного лигнина.<sup>[50]</sup> Анализ методом ИКФС показал, что гамма-облучение вызвало значительные изменения в химической структуре лигнина, такие как улучшение смешиваемости и совместимости, благодаря вторичному взаимодействию между карбонильной группой ПБАТ/ПМК и гидроксильной группой лигнина, что непосредственно повлияло на термические свойства лигнина и смесей, такие как снижение температуры термостойкости и уменьшение скорости кристаллизации. Кинетические изменения при неизотермической кристаллизации с использованием моделей конверсии, таких как модели псевдо-Аврами, Фридмана и Вязовкина, являются значительными и позволяют выполнить оценку энергии для всего процесса кристаллизации. Как видно из фотографий РЭМ, поверхность разрушения ПБАТ/ПМК/облученного лигнина демонстрирует хорошую дисперсность и совместимость, что значительно способствует улучшению качества смеси. Это исследование показывает, что облучение лигнина является эффективным способом функционализации лигнина и его использования в полимерных системах, что имеет большой потенциал применения в области термопластов, особенно в области биоразлагаемых пищевых упаковочных материалов и полимерных пленок.

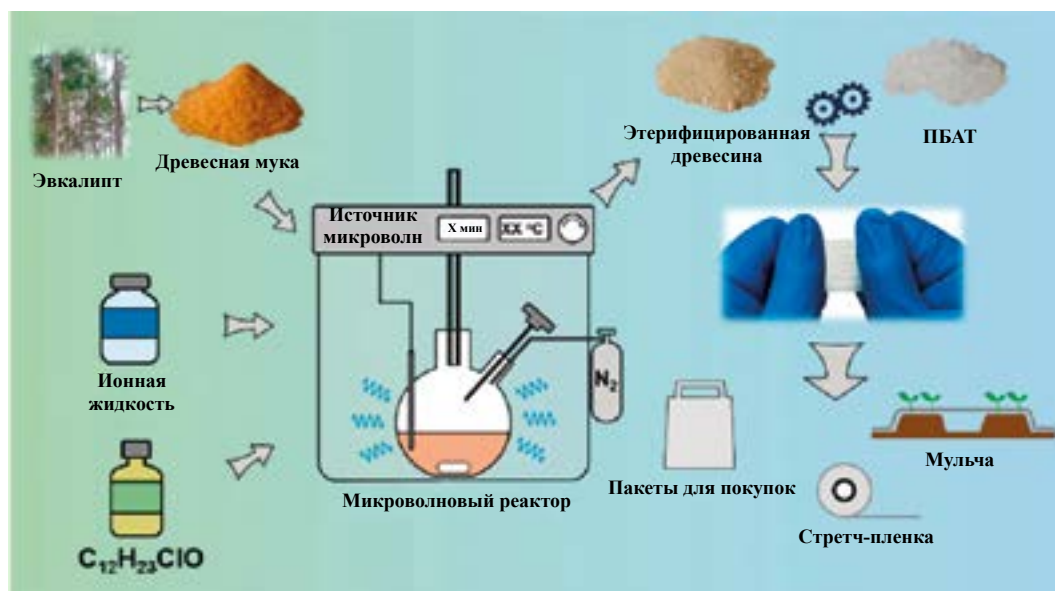


Рис. 5-15 Получение функциональных пленок путем микроволновой обработки ПБАТ в композите с этерифицированным лигнином.<sup>[49]</sup>

### 5.1.4 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и хитозана

Хитозан (ХЗ) является основным деацетилованным производным хитина, который химически определяется как сополимер 2-ацетиламино-2-дезоксид-D-глюкопиранозы, соединенной  $\beta$ -1,4-гликозидной связью, как показано на рис. 5-16. Хитин — это биополимер, содержащийся в экзоскелете ракообразных, насекомых, моллюсков и в клеточных стенках микроорганизмов. Хитин структурно похож на целлюлозу, за исключением позиции С-2 в молекулярном скелете, которая содержит ацетамидную группу вместо гидроксильной. Хитозан имеет широкий спектр применения в различных областях, таких как биомедицина, пищевая промышленность, текстильная промышленность, очистка сточных вод, включая удаление тяжелых металлов. Применение хитозана, который легко добывается из биомассы ракообразных, и его смешивание с другими разлагаемыми полимерами могут обеспечить хорошие преимущества при использовании устойчивых и экологически чистых «зеленых» материалов. Получение пластмасс на основе ПБАТ/хитозана главным образом сосредоточено на оптимизации процесса с целью улучшения совместимости хитозана и матрицы ПБАТ. С точки зрения применения, это позволяет в полной мере использовать свойства катионного полимера хитозана для разработки новых антибактериальных материалов.

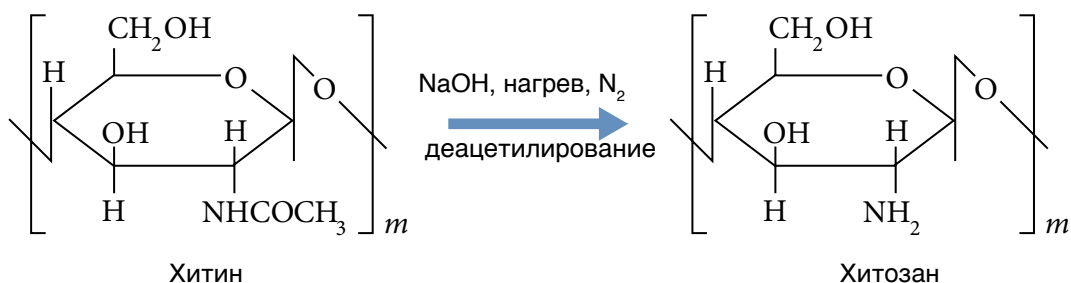


Рис. 5-16 Схема процесса превращения хитина в хитозан.<sup>[51]</sup>

Мэн и соавт. успешно приготовили серию композитов из ПБАТ/нанохитина, используя методы смешивания с плавлением и компрессионного формования.<sup>[52]</sup> Физические, термические и механические свойства композитов сильно зависят от концентрации нанохитина (предпочтительно 0,5 масс.%) и эффекта диспергирования. При концентрации 0,5 масс.% и без добавления агентов, улучшающих совместимость, добавка нанохитина была равномерно диспергирована в матрице ПБАТ и оказала гетерогенное нуклеирующее действие на кристаллизацию цепей ПБАТ при охлаждении расплава. В результате был получен композит с высокой кристалличностью (11,6 % по сравнению с 8,4 % у исходного ПБАТ), а также хорошими характеристиками прочности на растяжение и вязкости. По сравнению с исходным ПБАТ, прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве у композита с хитином (0,5 масс.%) увеличились на 82,5 % и 64,2 %, соответственно. Однако высокая концентрация нанохитина (1 масс.% и выше) негативно сказывается на механических свойствах композита. Результаты этого исследования позволяют усовершенствовать композиты ПБАТ и способствуют более широкому использованию хитина в качестве добавки, улучшающей характеристики при получении биоразлагаемых полимерных композитов. Похрел и соавт. использовали различные процессы для изучения хитозана, сплавленного с ПБАТ.<sup>[51]</sup> Результаты показали, что приготовленные образцы являются физическими смесями, и никаких признаков химического взаимодействия между двумя компонентами не наблюдалось. Кинетические исследования показали, что термостабильность смесей снижается с увеличением содержания хитозана. Теплоемкость ( $\Delta C_p$ ) области стеклования ПБАТ изменяется незначительно.

Это означает, что степень упорядоченности (или неупорядоченности) ПБАТ не зависит от хитозана, как и от степени деацетилирования и молекулярной массы. Анализ значений  $\Delta T_g$  ширины интервала температур стеклования образцов показал, что добавка хитозана не влияет на релаксационный спектр и разупорядочение ПБАТ. Очевидно, что добавление хитозана не влияет на кристаллизационное поведение ПБАТ, и эта ситуация оказалась полезной для биоразлагаемости смеси.

Катионные боковые группы в молекулярной структуре хитозана создают основу для разработки антибактериальных пленочных материалов. Диес-Паскуаль и соавт. получили экологически безопасный нанокомпозит с наполнителем в виде нановолокон ХЗ, полученных методом электроформования (ХЗ-НВ), используя ПБАТ в качестве матричного материала.<sup>[53]</sup> Исследователями были подробно изучены морфология, водопоглощение, контактный угол, кристаллическая структура, термические свойства, барьерные свойства, миграционные свойства, антибактериальные свойства, механические свойства и вязкоупругость пленок. Нановолокна, как гетерогенные нуклеирующие агенты, эффективно способствовали кристаллизации матрицы, однако в нанокомпозитах не было обнаружено изменений кристаллической структуры ПБАТ. С помощью нановолокон также можно повысить термостабильность или горючесть сополиэфира, увеличить его водопоглощение или гидропатию, а также уменьшить проницаемость для водяного пара и кислорода. Статические и динамические механические свойства нанокомпозитов, такие как динамический модуль упругости и модуль Юнга, температура стеклования и прочность на растяжение, были значительно улучшены, особенно для нанокомпозитов с высоким содержанием ХЗ-НВ, что объясняется сильной межфазной адгезией между ПБАТ и нановолокнами и улучшенной кристаллическостью матрицы. Максимальная миграция этанола и изookтана — значительно ниже предельных значений для материалов, контактирующих с пищевыми продуктами, согласно действующему законодательству ЕС. Было изучено антибактериальное действие нанокомпозитов на четыре важных пищевых патогенных бактерии (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus enteritidis* и *Escherichia coli*). Антибактериальный эффект проявлялся следующим образом: *Escherichia coli* = *Staphylococcus enteritidis* > *Bacillus subtilis* > *Staphylococcus aureus*. Согласно всем полученным экспериментальным данным, нанокомпозиты с содержанием ХЗ-НВ около 8,0 масс.% оказались наиболее подходящими для практического применения. При более высоких концентрациях улучшение является не очень значительное и поэтому не дает экономического эффекта. В целом, эти устойчивые био-нанокомпозиты демонстрируют очень хорошие барьерные свойства, гибкость, прочность и антимикробную активность; они являются недорогими, нетоксичными и простыми в обработке и поэтому имеют высокий потенциал для применения в пищевой и фармацевтической упаковке.

Феррейра и соавт. приготовили хитозановые нанокапсулы (ХЗ-ЭМ) с различными вариантами содержания эфирного масла (ЭМ) корицы (2 масс.%, 5 масс.%, 8 масс.%) и использовали их в качестве активного агента для пленок из ПБАТ, как показано на рис. 517.<sup>[54]</sup> Приготовленные образцы были охарактеризованы с точки зрения их химических, физико-химических, механических и биологических свойств. Материал ХЗ-ЭМ был монодисперсным с частицами сферической формы размером от 20 до 100 нм. Нанокапсулы обладают синергетическим антибактериальным действием хитозана и эфирного масла, которое оказывает ингибирующее действие на *Escherichia coli*. Наибольшее содержание ХЗ-ЭМ (8 масс.%) улучшало механические свойства пленок, что может быть связано с сильным взаимодействием между материалами и ПБАТ в результате повышенной кристаллическости ПБАТ. Изменение степени кристаллическости и содержания капсул в пленке повлияло на выделение масла и, следовательно, на антибактериальные свойства. Эта пленка имеет большой потенциал для применения в пищевой упаковке и может заменить традиционную упаковку, оказав помощь в решении экологических проблем.

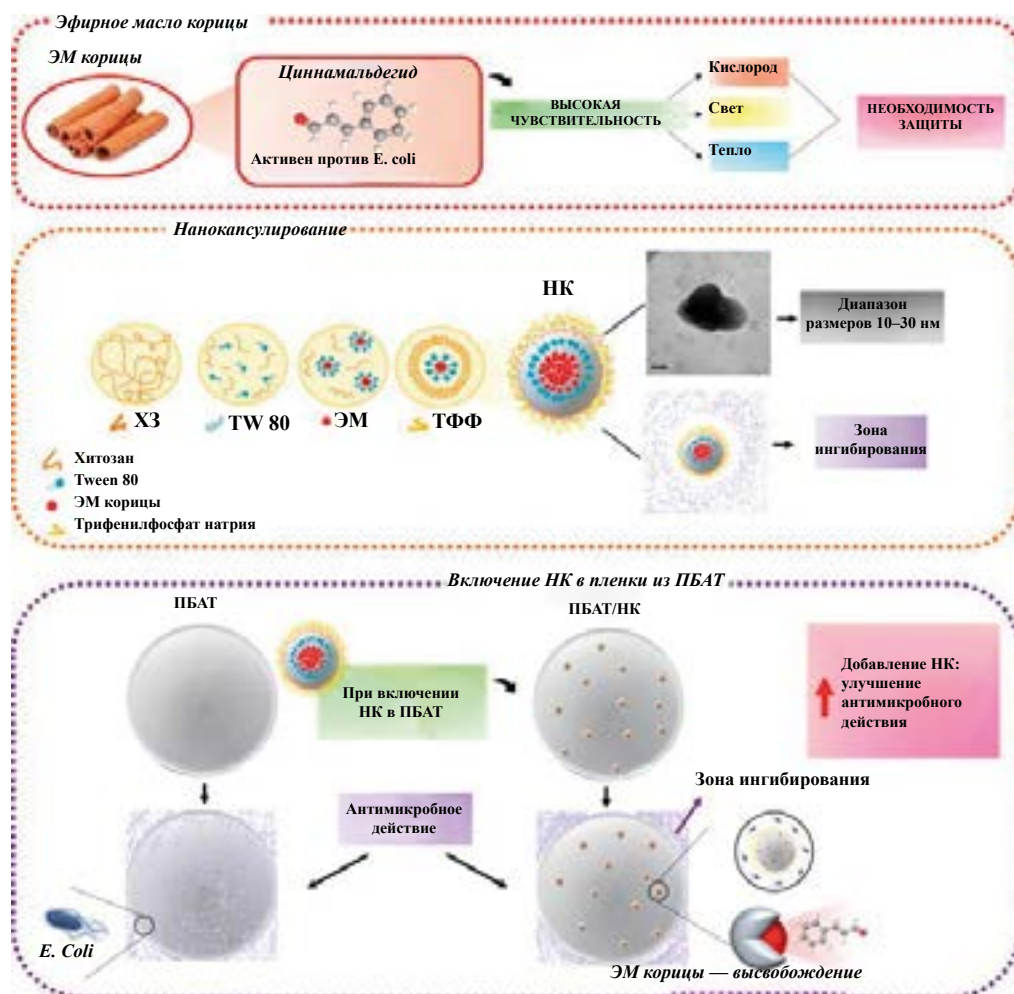


Рис. 5-17 Хитозановые нанокапсулы с наполнителем в виде эфирного масла корицы и с пленками из модифицированного ПБАТ и их антибактериальное действие.<sup>[54]</sup>

Ли и соавт. получили антибактериальную пленку на основе модифицированного серебром карбоксиметилхитозана (Ag-КМХЗ) и биоразлагаемого полимера, как показано на рис. 5-18.<sup>[55]</sup> Антибактериальный агент был получен методом ионного обмена *in situ*, а затем соединен с полимерной подложкой методом физического смешивания. Испытание на зону ингибирования показало, что Ag-КМХЗ обладает хорошими антибактериальными свойствами в мембране на основе ПМК/ПБАТ, а бактерицидное испытание выявило способность мембраны убивать распространенные пищевые бактерии (*E. coli* и *Staphylococcus aureus*). Результаты показывают, что полимерная пленка на основе Ag-КМХЗ потенциально может применяться в антибактериальной упаковке пищевых продуктов. Однако антибактериальная пленка в этом исследовании была приготовлена методом физического смешивания, и обеспечить равномерное распределение антибактериальных компонентов очень сложно из-за несовместимости антибактериальных компонентов и полимерной подложки. Кроме того, 80 % целевых антибактериальных частиц слишком крупные, что приводит к шероховатости поверхности антибактериальной пленки. В долгосрочной перспективе это также повлияет на стабильность частиц внутри пленки. Для решения этой проблемы антибактериальные частицы могут быть измельчены до более мелких частиц, что повысит стабильность частиц в мембране. Это исследование дает новые идеи для получения эффективных и экологически безопасных антибактериальных упаковочных пленок для пищевых продуктов.

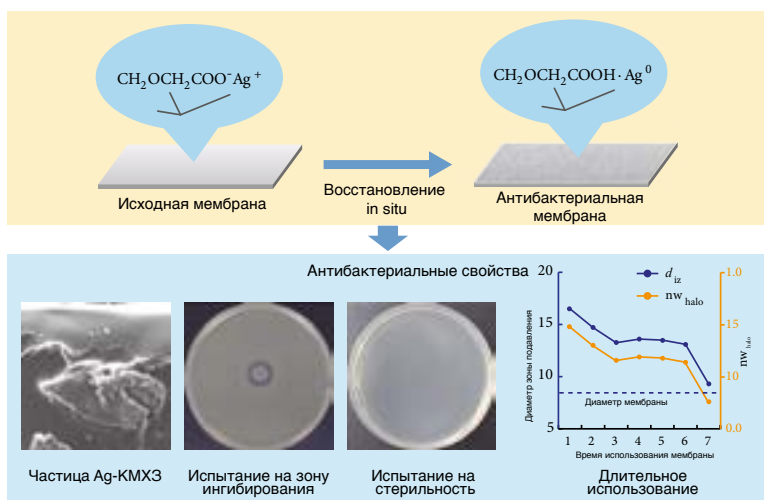


Рис. 5-18 Получение антибактериальной пленки на основе композита ПБАТ и карбоксиметилхитозана, модифицированного серебром

### 5.1.5 Смешивание пластмасс на основе ПБАТ с другими материалами на основе биомассы

Помимо вышеперечисленных распространенных природных полимерных материалов, также активно изучаются возможности смешивания и соединения ПБАТ с другими материалами из биомассы и их применения. Ли и соавт. использовали ПМК и свежловичный жом (SBP) или ПБАТ и SBP в качестве сырья для приготовления слоя подложки пленки с помощью механизма двухшнековой экструзии.<sup>[56]</sup> Активный слой, состоящий из антибактериального вещества полимолочной кислоты (ПМК) или хитозана, формировался на поверхности подложки путем нанесения раствора и выпаривания растворителя. Покрытие вызвало незначительные структурные изменения и снизило механические свойства синтезированной пленки. Тем не менее, пленки сохраняют прочность на растяжение, которая соответствует многим коммерческим пищевым контейнерам, изготовленным из термопластов, полученных из нефтепродуктов. Исследуются также новые стратегии получения активных материалов для упаковки пищевых продуктов с использованием побочных продуктов сельскохозяйственной переработки. Накаяма и соавт. использовали смешивание в расплаве для введения порошка натурального биополимера шелка в синтетическую смесь ПБАТ/ПМК для повышения биологического содержания конечного материала при сохранении способности к биоразложению.<sup>[57]</sup> Обычно для смесей ПМК и ПБАТ в качестве агента, улучшающего совместимость, используется материал Joncryl. Реакция между эпоксидными группами препарата Joncryl приводит к ослаблению водородных связей между цепями шелка. Реакция дает возможность улучшить технологичность этого природного полимера и повысить его распространенность в полимерных смесях. Меконнен и соавт. показали, что ферментационная обработка соевой муки может эффективно снизить содержание углеводов, присутствующих в процессе производства пластмасс, и гликирование и ферментация оказались эффективными в этом отношении.<sup>[58]</sup> Кроме того, результаты подчеркивают важность смешивания с ПБАТ для улучшения характеристик. Таким образом, недорогие пленки, разработанные в этом исследовании, могут широко применяться в продукции, требующей использования биоразлагаемых пленок, включая упаковочные пленки, пакеты для покупок, сельскохозяйственные мульчирующие пленки и пленки для силоса. Что еще более важно, результаты и методики этого исследования могут быть обобщены на другие богатые белком материалы, включая рапсовый и кукурузный шрот. Редди и соавт. пластифицировали и деконструировали кукурузную глютенную муку (КГМ) с помо-

щью глицерина и мочевины, соответственно, а затем смешивали с ПБАТ методом плавления для получения термопласта.<sup>[59]</sup> Высокопластичный и биоразлагаемый сложный полиэфир ПБАТ был использован для смешивания с КГМ и пластифицированной мукой из кукурузного глютена (пКГМ). После пластификации и деконструирования свойства при растяжении и удлинении у смесей улучшились, а свойства при растяжении были аналогичны свойствам ПБАТ. Немодифицированная КГМ показала худшие свойства при растяжении, поэтому она использовалась только в качестве наполнителя. Торрес и соавт. использовали остаточную биомассу микроводорослей (RMB) и ПБАТ, побочный продукт производства биодизеля, для получения новых биокомпозитов, как показано на рис. 5-19.<sup>[60]</sup> В этом исследовании биокомпозиты из RMB и ПБАТ с пластификаторами и без них были получены методом экструзионного и литьевого формования. Результаты показали, что RMB с наилучшим эффектом может быть использована для приготовления биокомпозитов ПБАТ, когда количество наполнителя составляет 20 %. По сравнению с вариантом ПБАТ/RMB (80/20) пластификация может только улучшить модуль растяжения и относительное удлинение композита. Оптимальный состав и наилучшая пластифицируемость были получены при содержании глицерина, равном 20 %, и содержании мочевины, равном 7,5 частям на 100 частей композита. Использование ПБАТ и RMB для изготовления биокомпозитов позволяет снизить общую стоимость биокомпозитов. Такие материалы могут использоваться для производства сельскохозяйственной пленки, которая со временем разрушается после контакта с почвой. Исследование также предоставляет новые данные для экологически безопасного производства биодизеля из микроводорослей и описывает получение новых сопутствующих побочных продуктов. Галло-Гарсиа и соавт. добавляли природное вещество на основе хлореллы (CP) в пленки из крахмала/ПБАТ, и эти пленки после добавления природного вещества CP, приобретали лучшие механические и барьерные свойства по сравнению с пленками, в которые добавляли предварительно размолотую биомассу CP.<sup>[61]</sup> Кроме того, CP обладает эффектом осаждения натуральных биологических пигментов, поэтому пленку из CP можно использовать для защиты продуктов питания от ультрафиолета.

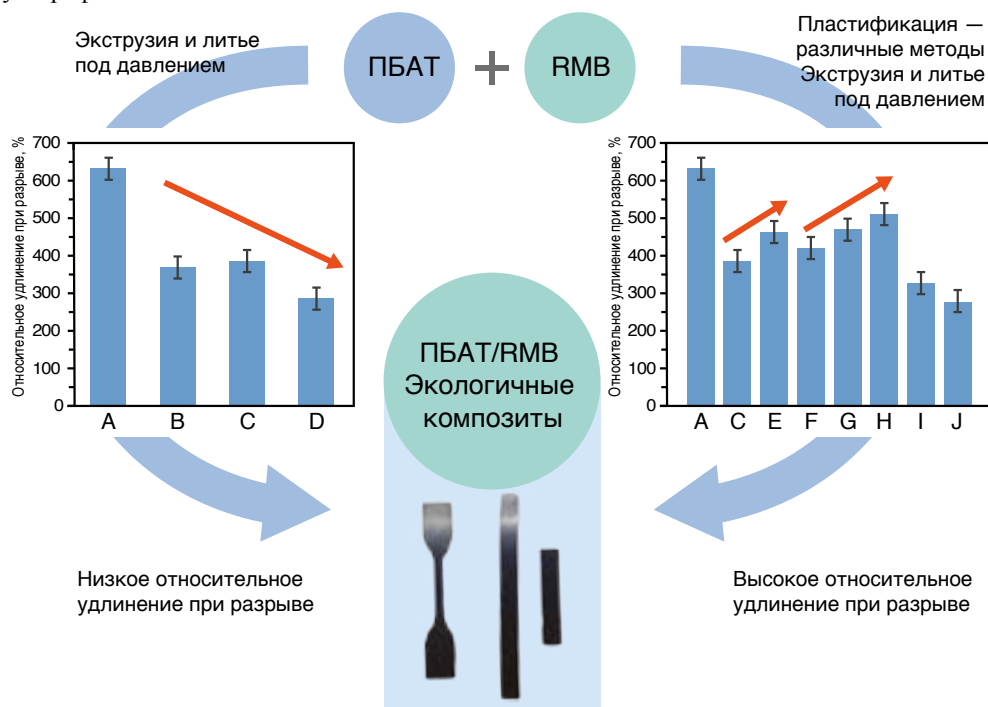


Рис. 5-19 Приготовление и свойства материалов в виде смеси биомассы микроводорослей и ПБАТ.<sup>[60]</sup>

Очень важно в полной мере использовать вторичные материалы биомассы для разделения возникающих материальных ресурсов. Мустафа и соавт. показали, что карбонизированная кофейная гуща (КГ), получаемая из сельскохозяйственных продуктов, может быть использована в качестве биоусилителя для ПБАТ без добавления синергизирующего агента.<sup>[62]</sup> Термодинамические свойства композитов из ПБАТ / карбонизированной КГ были значительно улучшены по сравнению с композитами из ПБАТ/КГ. Кроме того, гидрофобность композитов на основе ПБАТ, определяемая углом контакта с водой, улучшилась после добавления карбонизированной биомассы. В ходе исследования термостабильность образцов была изучена с помощью термогравиметрического анализа и были разработаны кинетические модели, описывающие термическое разложение исходной КГ, карбонизированной КГ, ПБАТ и композитов с соответствующими наполнителями, как показано на рис. 5-20. Термопластичный крахмал, который получили из кукурузного крахмала и глицерина Лопес и соавт., был смешан с ПБАТ, а для армирования использовались целлюлозные волокна, полученные из переработанных газет.<sup>[63]</sup> Были проанализированы и оценены механические, термические и водопоглощающие свойства синтетических композитов. Прочность на растяжение и модуль Юнга ТПК можно увеличить на 260 %, используя в качестве армирующего агента переработанное газетное волокно. Напротив, хотя смесь ТПС с 5–20 % ПБАТ помогла снизить водопоглощение композита и улучшить жесткость материала, его прочность на растяжение была такой же, как и у обычных композитов на основе ТПС. Лян Цзяньфэй и соавт. добавили кофейную гущу и золу рисовой шелухи в три биоразлагаемые пластмассы, ПМК, ПБС и ПБАТ, соответственно, для получения композитных материалов.<sup>[64]</sup> Превратив кофейную гущу и золу рисовой шелухи в «отходы», они также снизили стоимость использования ПМК, ПБС и ПБАТ. Кроме того, основными компонентами кофейной гущи являются гемицеллюлоза, целлюлоза и лигнин, а основным компонентом золы рисовой шелухи является диоксид кремния. Два вышеупомянутых наполнителя после обработки добавляются к трем пластмассам, что может в определенной степени улучшить характеристики матричного материала.

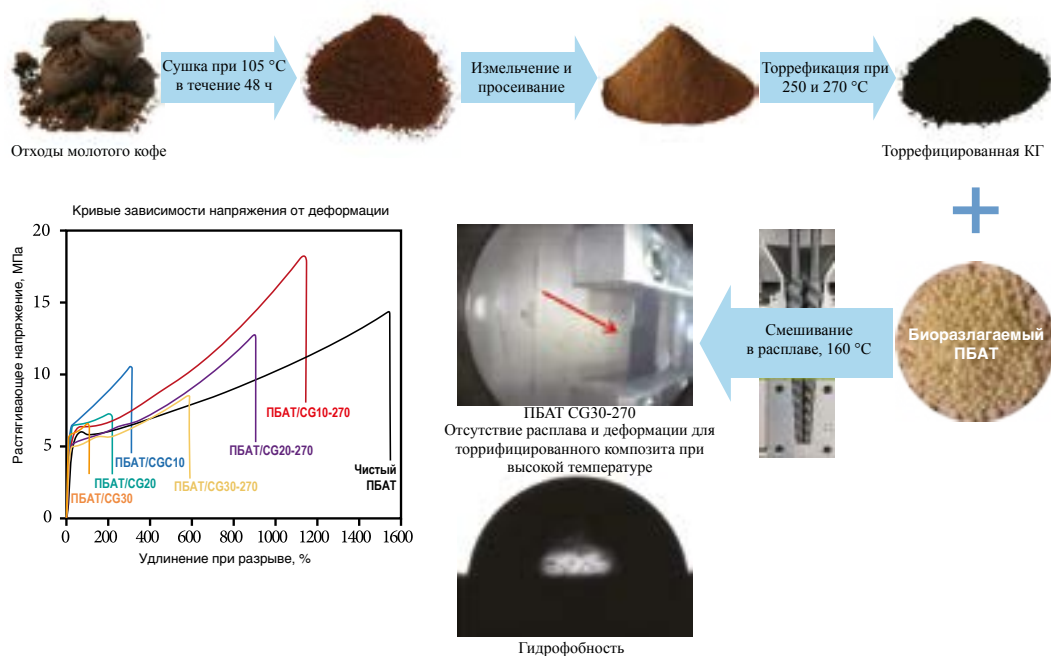


Рис. 5-20 Приготовление и свойства карбонизированной кофейной гущи и смесей на основе ПБАТ.<sup>[62]</sup>



## **5.2 Смешивание пластмасс на основе ПБАТ с неорганическими порошками**

Благодаря преимуществам в виде легкой доступности и низкой стоимости, неорганические порошки широко используются в композитных материалах на основе ПБАТ, и они имеют большое значение для развития и применения биоразложения. Кроме того, неорганические порошки могут эффективно улучшить стабильность формования, раскрываемость и жесткость. К основным видам неорганических порошков относятся карбонат кальция, тальк, монтмориллонит, гидротальцит, углеродные нанотрубки, графен, волластонит, нитевидные монокристаллы, стекловолокно, углеродное волокно, базальтовое волокно и т. д. Размер частиц неорганического порошка играет решающую роль для его диспергирования и эксплуатационных характеристик композитных материалов на основе ПБАТ / неорганического порошка. Как правило, эффект диспергирования неорганического порошка с малым размером частиц лучше, чем у неорганического порошка с большим размером частиц. В научных исследованиях и промышленности неорганические порошки с малым размером частиц все чаще используются вместе с ПБАТ, в то время как неорганические порошки с более крупным размером частиц, как правило, создают шероховатую поверхность на пленках и ухудшают их характеристики. В результате исследований порошков с более крупным размером частиц проводится меньше, и они реже применяются. Помимо влияния размера частиц, микроструктура неорганического порошка также оказывает большое влияние на свойства композитных материалов и мембранных изделий, особенно на механические характеристики в поперечном и продольном направлениях. Основное преимущество игольчатых неорганических порошков (волластонита, нитевидных монокристаллов, стекловолокна, углеродного и базальтового волокна и т. д.) заключается в том, что они дают значительный эффект жесткости при литье под давлением или экструзионном формовании. При использовании в пленочных пакетах крупные неорганические порошки могут создавать шероховатые поверхности или даже дефекты в пленке. Это также приводит к значительным различиям в поперечном и продольном сопротивлении разрыву и прочности на растяжение пленки. В результате пленка может выйти из строя, если ее нагружать в направлении ее самых слабых характеристик. Процесс выдувания или формования пленки может легко привести к разрыву пленки и другим проблемам.

В современных исследованиях, проводимых в Китае и за рубежом, неорганические порошки, применяемые в ПБАТ, главным образом состоят из карбоната кальция, талька, монтмориллонита, гидротальцита, углеродных нанотрубок и т. д. Эти неорганические порошки улучшают композиты ПБАТ, придавая им различные полезные свойства благодаря своим уникальным характеристикам.

### **5.2.1 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и карбоната кальция**

Карбонат кальция, который встречается в природных минералах, таких как известняк и кальцит, в макроскопическом состоянии представляет собой белый порошок, а в микроскопическом состоянии его частицы обычно имеют сферическую форму (рис. 5-21). В зависимости от различных методов производства карбонат кальция можно разделить на тяжелый карбонат кальция, легкий карбонат кальция, кристаллический карбонат кальция и коллоидный карбонат кальция. Среди них тяжелый карбонат кальция является в настоящее время основной промышленной категорией. Его получают измельчением руды механическими методами и измельчением карбоната кальция в порошок с использованием целого ряда способов.<sup>[65]</sup>

По размеру частиц различают крупный карбонат кальция (обычно менее 1250 меш), тонкий карбонат кальция (более 3000 меш), ультратонкий карбонат кальция (более 5000 меш) и нанокربонат кальция (по крайней мере, с одним измерением в нанометровом диапазоне). В зависимости от обработки поверхности его можно разделить на неактивный карбонат кальция и активный карбонат кальция. Карбонат кальция должен быть активирован на поверхности, чтобы хорошо диспергироваться в полимере. Традиционные способы активации заключаются в добавлении 1–5 % стеарата, смоляной кислоты, связующего агента или катионного поверхностно-активного вещества для активации поверхности карбоната кальция. Метод обработки подразделяется на сухую активацию и мокрую активацию. Сухая активация осуществляется с помощью высокоскоростного смесителя или центрифуги и других механических и физических средств. Активатор и карбонат кальция полностью смешиваются и диспергируются. Этот метод широко используется в промышленности и является недорогим, однако он имеет значительный разрыв в уровне активации по сравнению с мокрой активацией. Мокрая активация, как следует из названия, подразумевает нанесение жидкого активатора, который равномерно покрывает поверхность карбоната кальция. Этот метод обычно обеспечивает более высокий уровень активации при том же количестве активатора, но он также имеет более высокую стоимость. Обычно этот метод используется в отраслях с более высокими требованиями к уровням активации и диспергирования, например, в медицинской промышленности.

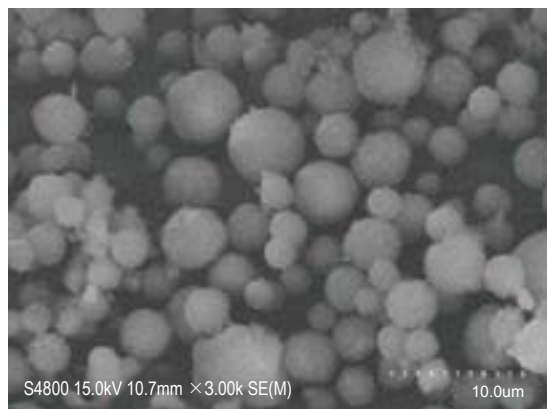


Рис. 5-21 Микроскопическая морфология карбоната кальция

Пластмасса на основе ПБАТ / карбоната кальция в настоящее время является наиболее распространенным неорганическим биоразлагаемым материалом с наполнителем, который может использоваться для изменения характеристик ПБАТ. Стоимость смеси может быть снижена после включения карбоната кальция, что упрощает использование ПБАТ и делает его более экономически целесообразным.<sup>[66]</sup> Исследования в Китае и за рубежом главным образом сосредоточены на следующих категориях: 1. Влияние содержания карбоната кальция на совместимость, температуру стеклования, температуру плавления и механические свойства пластмасс на основе ПБАТ / карбоната кальция; 2. Влияние различных размеров частиц карбоната кальция на совместимость и механические свойства пластмасс на основе ПБАТ / карбоната кальция; 3. Влияние различных типов агентов, улучшающих совместимость, и изменения их содержания на совместимость смолы и порошка в пластмассах на основе ПБАТ / карбоната кальция; 4. Изменение специальных свойств различных систем пластмасс на основе ПБАТ / карбоната кальция, таких как барьерные свойства; 5. Влияние различных карбонатов кальция на термические свойства и реологические характеристики системы пластмассы на основе ПБАТ / карбоната кальция; 6. Изучение влияния различных компонентов тройной системы, такой как ПБАТ / ПМК / карбонат кальция, на характеристики всей системы, в которой ПМК также может быть биоразлагаемым полиэфиром, таким как ПБС, ППК или ПКЛ.

Ван и соавт. изучали влияние различных пропорций карбоната кальция на ПБАТ.<sup>[67]</sup> При добавлении 25 % ПБАТ мембранная поверхность все еще оставалась относительно однородной, а при заполнении 35 % карбоната кальция образовывались явные агломерации (рис. 5-22). После добавления карбоната кальция значение  $T_g$  пленки снижается, температура плавления ( $T_m$ ) повышается, энергия активации реакции уменьшается, а температура термостойкости пленки снижается (при добавлении карбоната кальция наблюдается тенденция отрицательной корреляции). Механические свойства имеют тенденцию сначала к увеличению, а затем к уменьшению.

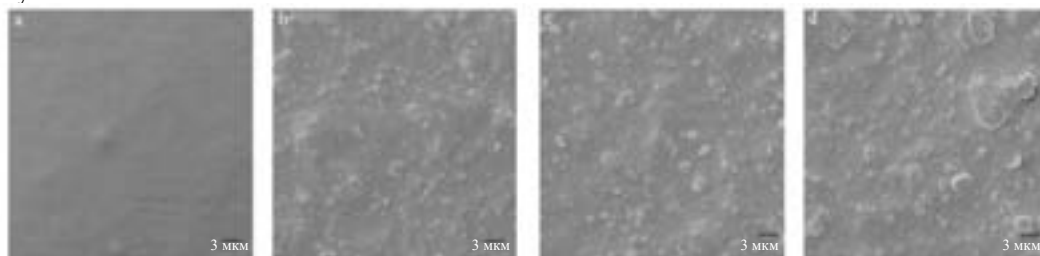


Рис. 5-22 Изображения РЭМ после выдувания пленки с различным содержанием карбоната кальция: а) 0 %; б) 25 %; в) 30 %; г) 35 %<sup>[67]</sup>

Сяо и соавт. исследовали смесь сверхтонкого карбоната кальция и ПБАТ, добавляя различные виды агентов, улучшающих совместимость: сополимер этилен-октена, привитый малеиновым ангидридом (СЭО-g-МА), ионный полимер и сополимер этилен-акрилата с малеиновым ангидридом.<sup>[68]</sup> Результаты показывают, что совместимость между ПБАТ и ультратонким карбонатом кальция может быть значительно улучшена путем добавления агентов, улучшающих совместимость, таких как ионные полимеры, и могут быть улучшены прочность на растяжение, относительное удлинение при разрыве и прочность на разрыв смеси. После добавления 20 % ультратонкого карбоната кальция на изображении РЭМ участка растяжения видны нерегулярные дефекты и отверстия. Добавление агента ЕМН4210, улучшающего совместимость, способствует обеспечению совместимости двух фаз, а отверстия значительно уменьшаются. Хотя карбонат кальция по-прежнему в определенной степени агломерирует, граница раздела двух фаз становится относительно нечеткой, что свидетельствует об улучшении совместимости (рис. 5-23).

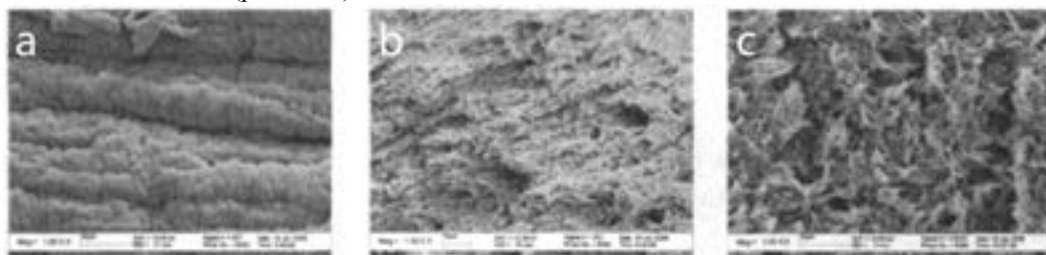


Рис. 5-23 Изображения РЭМ сечения при растяжении:

а): ПБАТ, б): ПБАТ/СаСО<sub>3</sub> (80/20), в): ПБАТ/СаСО<sub>3</sub>/ЕМН4210 (80/20/3)

Пан и соавт. активировали стеариновой кислотой три порошка с различными размерами частиц — обычный карбонат кальция, ультратонкий карбонат кальция и нанокربонат кальция — и использовали их для смешивания и создания композита с ПБАТ.<sup>[69]</sup> Результаты показывают, что температура кристаллизации, кристалличность и температура плавления ПБАТ улучшаются после добавления активного карбоната кальция. При добавлении активного карбоната кальция со средним размером частиц 7,6 мкм температура кристаллизации и кристалличность ПБАТ оптимизируются. Что касается механических свойств, то, чем меньше размер частиц активного карбоната кальция, тем в большей степени он улучшает механические свойства.

Композитная пленка из активного карбоната кальция со средним размером частиц 0,34 мкм имеет прочность на растяжение 19,9 МПа, деформацию разрушения 551,8 %, а прочность на разрыв под прямым углом увеличивается у ПБАТ с 72,5 кН/м до 139,3 кН/м.

Пароизоляционные характеристики композитной пленки также были улучшены благодаря добавлению активного карбоната кальция. Паропроницаемость композитной пленки достигла 232,3 г/(м<sup>2</sup>·24 ч), что на 28,06 % ниже, чем у пленки из чистого ПБАТ, и коэффициент проницаемости при испарении воды также снизился на 66,09 %.

Лю и соавт. использовали силановый связующий агент КН570 для активации ультратонкого карбоната кальция и применяли его в смеси с ПБАТ.<sup>[70]</sup> Результаты показывают, что при низком содержании активного ультратонкого карбоната кальция (10 %) роль карбоната кальция в смеси заключается в улучшении реологических свойств и пластификации. При дальнейшем увеличении содержания карбоната кальция его роль сменится с пластификации на смешивание с наполнителем. Добавление карбоната кальция делает более широким вязкоупругий интервал материала, уменьшает коэффициент потерь и снижает вязкость композита. Вязкоупругость композитов увеличивается. Результаты испытаний термических свойств показали, что добавление карбоната кальция повысило термостабильность ПБАТ. С увеличением содержания карбоната кальция температура кристаллизации смеси постепенно повышалась, кристалличность уменьшалась, а прочность и растяжимость смеси улучшались.

Ян и соавт. обнаружили, что при добавлении карбоната кальция в количестве более 50 % композит в виде смеси, изготовленный с использованием технологии двойного покрытия, обладает лучшими механическими свойствами.<sup>[71]</sup> Исследователи использовали метод двойного покрытия, добавив 0,5 % силанового связующего агента КН560 и 0,5 % титанатного связующего агента 102 для активации поверхности карбоната кальция. Прочность на растяжение приготовленной смеси увеличилась.

Наноразмерный карбонат кальция оказывает определенное влияние на межфазное поведение благодаря своему микроскопическому наноразмеру. По сравнению с обычным карбонатом кальция или ультратонким карбонатом кальция с размером частиц на микронном уровне, добавление небольшого количества (< 5 %) наноразмерного карбоната кальция и достижение наноразмерного диспергирования может значительно улучшать кристаллизацию и механические свойства полимеров.<sup>[72]</sup> Лян и соавт. добавили нанокарбонат кальция в биоразлагаемый сложный полиэфир.<sup>[73]</sup> Когда количество нанокарбоната кальция составляло всего 1 %, начальная температура кристаллизации, скорость кристаллизации и температура кристаллизации смеси улучшались. Когда содержание нанокарбоната кальция достигло 3 %, температурный диапазон кристаллизации биоразлагаемого сложного полиэфира сузился. Это указывает на роль нанокарбоната кальция в гетерогенной нуклеации. Процесс кристаллизации биоразлагаемого сложного полиэфира ускоряется. Однако, поскольку размер нанокарбоната кальция чрезвычайно мал, при слишком высоком содержании это легко может привести к плохому диспергированию.

Ма и соавт. показали, что в системе из ПМК/ПБАТ нанокарбонат кальция имеет тенденцию диспергироваться в фазе ПБАТ при увеличении содержания нанокарбоната кальция.<sup>[74]</sup> Исследование показало, что контактный угол ПБАТ (80,3°) меньше, чем у ПМК (82°), поэтому поверхностное натяжение ПБАТ можно считать высоким, а нанокарбонат кальция является гидрофильным веществом. Поэтому он более склонен к диспергированию в ПБАТ. С другой стороны, температура плавления ПБАТ составляет около 120 °С, а температура плавления ПМК — около 160 °С. В процессе смешивания сначала плавится ПБАТ, что также может способствовать диспергированию нанокарбоната кальция, как показано на рис. 5-24.

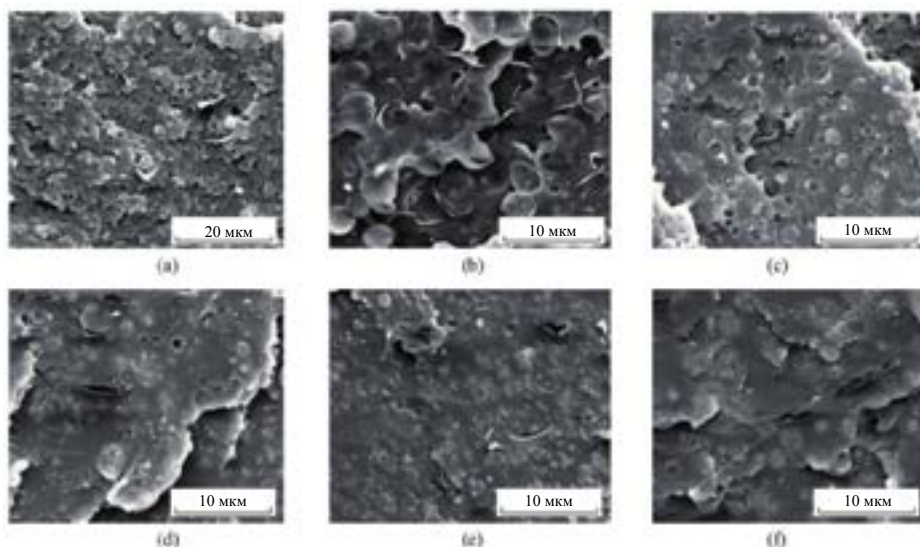


Рис. 5-24 Изображения РЭМ диспергирования нанокarbonата кальция: а): ПМК/ПБАТ/нано- $\text{CaCO}_3$  (80/20/0), б): ПМК/ПБАТ/ $\text{CaCO}_3$  (80/20/5), в): ПМК/ПБАТ/ $\text{CaCO}_3$  (80/20/10), д): ПМК/ПБАТ/ $\text{CaCO}_3$  (80/20/15), е): ПМК/ПБАТ/ $\text{CaCO}_3$  (80/20/15), ф): ПМК/ПБАТ/ $\text{CaCO}_3$  (80/20/20)

Кроме того, исследование показало, что добавление нанокarbonата кальция улучшило ударную вязкость смеси, которая была на 162 % выше, чем у смеси ПМК/ПБАТ, но прочность на растяжение значительно уменьшилась, когда добавление нанокarbonата кальция превысило 10 %. Афрамехр и соавт. улучшили барьерные характеристики биоразлагаемой пленки путем добавления 5 % нанокarbonата кальция, повысили термостабильность смеси, а также прочность и модуль упругости биоразлагаемой пленки.<sup>[75]</sup>

Однако при высоком содержании нанокarbonата кальция он легко агломерируется.

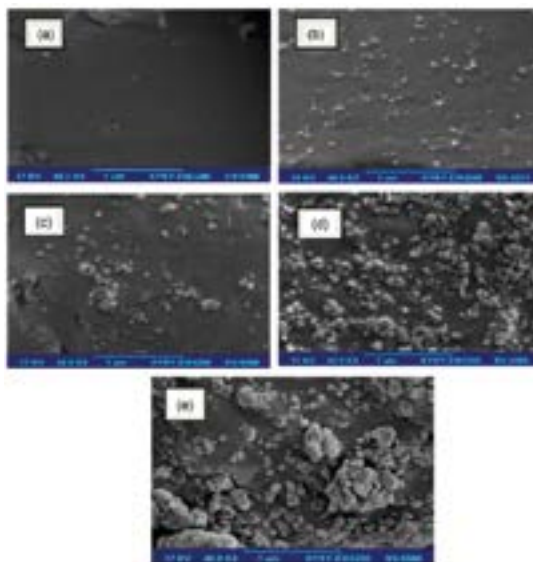


Рис. 5-25 Изображения РЭМ смеси ПМК/ $\text{CaCO}_3$ : (а) чистый ПМК, (б) ПМК / 3 масс.%  $\text{CaCO}_3$ , (с) ПМК / 5 масс.%  $\text{CaCO}_3$ , (д) ПМК / 10 масс.%  $\text{CaCO}_3$ , (е) ПМК / 15 масс.%  $\text{CaCO}_3$

НУНЬЕС и соавт. исследовали влияние удлинителя цепи ADR 4370 на систему ПБАТ/ $\text{CaCO}_3$ , и результаты показали, что ADR усилил совместимость на границе раздела фаз между ПБАТ и карбонатом кальция (рис. 5-26), улучшил модуль Юнга и удлинение при разрушении смеси, но с увеличением содержания ADR другие механические свойства ухудшались.<sup>[76]</sup>

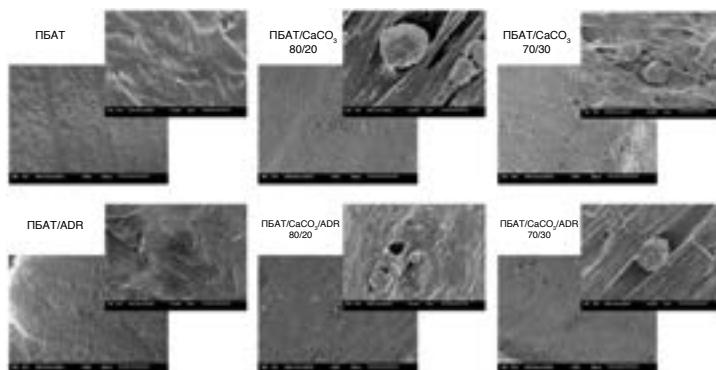


Рис. 5-26 Изображения РЭМ ПБАТ/ $\text{CaCO}_3$ /ADR

### 5.2.2 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и талька

Тальк главным образом получают из природного талька, а его основным компонентом является гидрат силиката магния с молекулярной формулой  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Тальк — это белый порошок при макронаблюдении и пластинчатый материал под микроскопом.<sup>[77]</sup> Порошок талька обладает хорошей армирующей функцией и в то же время позволяет снизить стоимость смеси, делая ее экономичной. Порошок талька широко используется в автомобильных композитах на основе полипропилена, которые позволяют эффективно повысить жесткость, температуру термической деформации и стабильность размеров материала.

Порошок талька также обладает определенным эффектом<sup>[78]</sup> гетерогенной нуклеации, который может помочь полипропилену, полимолочной кислоте и другим материалам повысить эффективность кристаллизации.<sup>[79–81]</sup> Кроме того, устойчивость к растворителям и термостойкость талька выше, чем у неорганических наполнителей, таких как карбонат кальция, поэтому он часто используется в изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами, и в термостойких изделиях.<sup>[82,83]</sup>

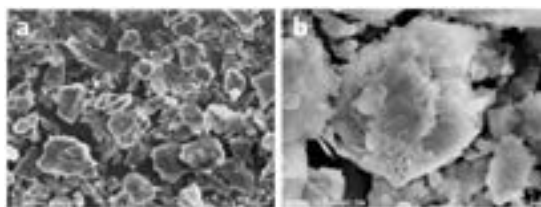


Рис. 5-27 Изображения РЭМ порошка талька: а):  $\times 500$ , б):  $\times 2000$

Чешуйчатая структура талька способствует повышению жесткости, но, будучи минералом, тальк плохо совместим со смолой, поэтому прочность на растяжение, относительное удлинение при разрыве и характеристики прочности при разрыве у композитных материалов значительно снижаются после добавления талька. Исходя из вышеперечисленных характеристик талька и его композитов, направления исследований пластмасс на основе ПБАТ/талька в Китае и за рубежом главным образом включают следующее: 1. Влияние различного содержания талька на механические свойства материалов; 2. Влияние различных размеров частиц талька на термические свойства, свойства диспергирования и механические свойства пластмасс на основе ПБАТ/талька; 3. Тальк является эффективным нуклеирующим агентом, поэтому также требуют изучения изменения кристаллизационных свойств ПБАТ/талька и

изменения морфологии кристаллов под микроскопом; 4. Влияние различных компонентов ПБАТ/ПМК/талька на кристаллизацию, реологические, механические и термические свойства в случае тройной структуры; 5. Отсутствие модификации поверхности у традиционного талька. Некоторые исследователи предварительно обрабатывают тальк с использованием специальных методов модификации поверхности, а затем изучают его применение в смоле ПБАТ или в многовариантном комплексе.

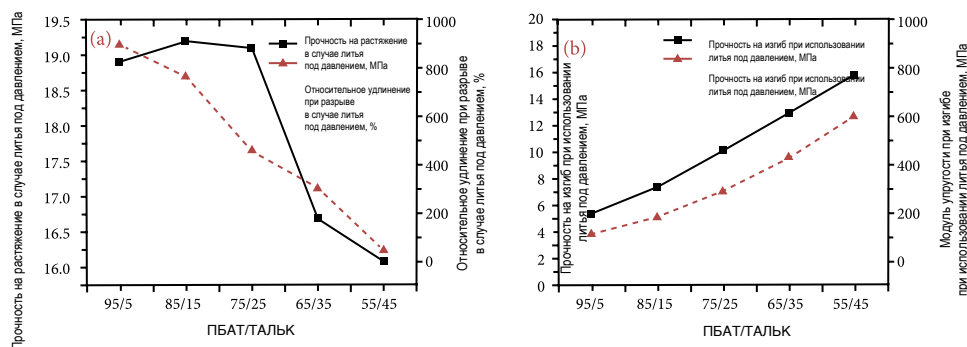
Исследователи использовали смолу ПБАТ, произведенную компанией Golden Hair Biological Company, для смешивания с тальком, чтобы оценить влияние изменения содержания талька на характеристики смеси. Конкретные данные приведены в табл. 5-1.

Соотношение «ПБАТ/тальк»	Плотность, г/см <sup>3</sup>	MFR, г / 10 мин
95/5	1,255	4,3
85/15	1,322	4,1
75/25	1,408	3,8
65/35	1,487	3,5
55/45	1,591	3,4

Прочность на растяжение, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность на изгиб, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа
18,9	897	5,3	111
19,2	765	7,4	178
19,1	462	10,2	289
16,7	306	13	430
16,1	48	15,9	602

Прочность на растяжение в продольном направлении, МПа	Прочность на растяжение в поперечном направлении, МПа	Деформация растяжения при разрушении в продольном направлении, %	Деформация растяжения при разрушении в поперечном направлении, %
26	22,2	438	672
21,1	16,8	445	558
16,9	15,4	446	529
13,5	12,1	354	352
9,2	9,1	136	216

Рис 5-28 Свойства на растяжение и изгиб образцов, отливаемых под давлением



Из рис. 5-28 видно, что с увеличением содержания талька прочность на растяжение образцов, отливаемых под давлением, немного увеличивалась, а затем уменьшалась, в то время как относительное удлинение при разрыве значительно уменьшалось с увеличением содержания талька. Прочность на изгиб и модуль упругости при изгибе постепенно увеличивались с увеличением содержания талька.

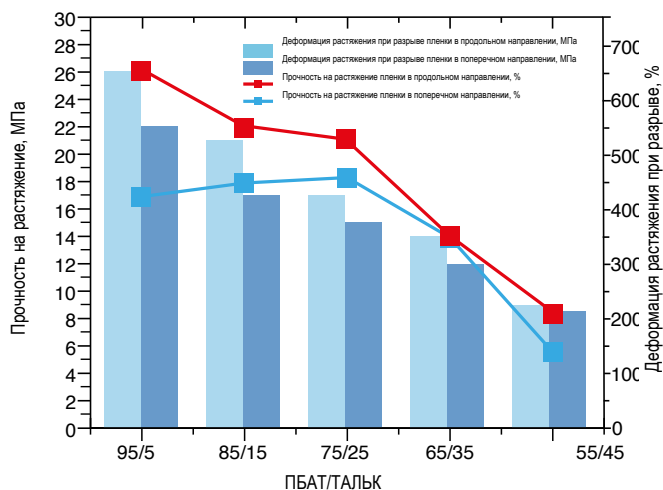


Рис. 5-29 Прочность пленки на растяжение и деформация растяжения при разрыве

Из рис. 5-29 видно, что с увеличением содержания талька прочность пленки на растяжение и деформация растяжения при разрыве постепенно уменьшаются. Главным образом это связано с тем, что тальк несовместим с ПБАТ и на нем образуются микроскопические дефекты. Если в процессе растяжения возникнет дефектная точка, это приведет к разрушению при растяжении.

Хуан и соавт. использовали метод ДСК для изучения влияния талька на характеристики кристаллизации смеси ПМК/ПБАТ.<sup>[84]</sup> Результаты показали, что с увеличением количества неупорядоченного талька время кристаллизационного окна сокращалось, температура кристаллизации повышалась, а кристалличность улучшалась. Кроме того, для изучения кинетики неизотермической кристаллизации смесей ПМК/ПБАТ был использован метод Джезиорни.

Было обнаружено, что с увеличением содержания талька константа скорости кристаллизации значительно возрастает, а соответствующее время полукристаллизации соответственно уменьшается при постоянной скорости охлаждения. Показатель Аврами у смесей, полученных при различных скоростях охлаждения, был близок к 3. Это указывает на то, что механизм нуклеации был главным образом гетерогенным, а режим роста — сферулитным трехмерным.

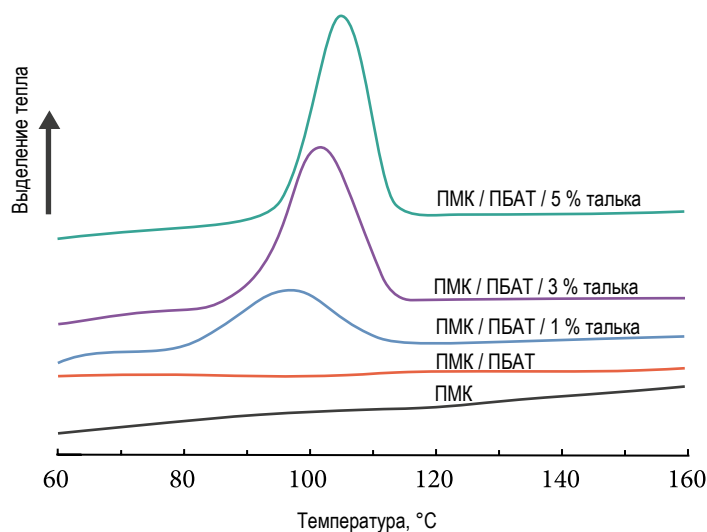


Рис. 5-30 Кривая ДСК при охлаждении ПМК/ПБАТ/талька



Ху и соавт. исследовали материал в виде смеси ПБАТ/ПМК/талька и обнаружили, что с увеличением содержания талька номинальная деформация смеси имеет тенденцию сначала к увеличению, а затем к уменьшению.<sup>[85]</sup> При содержании талька, равном 5 частям на 100 частей смеси, номинальная деформация смеси составляла 241,5 %, что было значительно выше, чем у ПБАТ/ПМК, и модуль упругости смеси при изгибе также увеличивался с увеличением содержания талька. При содержании талька в количестве 30 частей на 100 частей смеси модуль упругости при изгибе достиг 2,61 ГПа. Кроме того, вязкость смеси сначала уменьшалась, а затем увеличивалась по мере увеличения содержания талька, и значение вязкости было относительно небольшим, когда содержание талька составляло 5 частей на 100 частей смеси. На фотографиях РЭМ (рис. 5-31) видно, что небольшое количество талька помогло улучшить совместимость фаз между ПБАТ и ПМК. Как и в случае с карбонатом кальция, было показано, что неорганические вещества главным образом диспергируются в ПБАТ.<sup>[86]</sup>

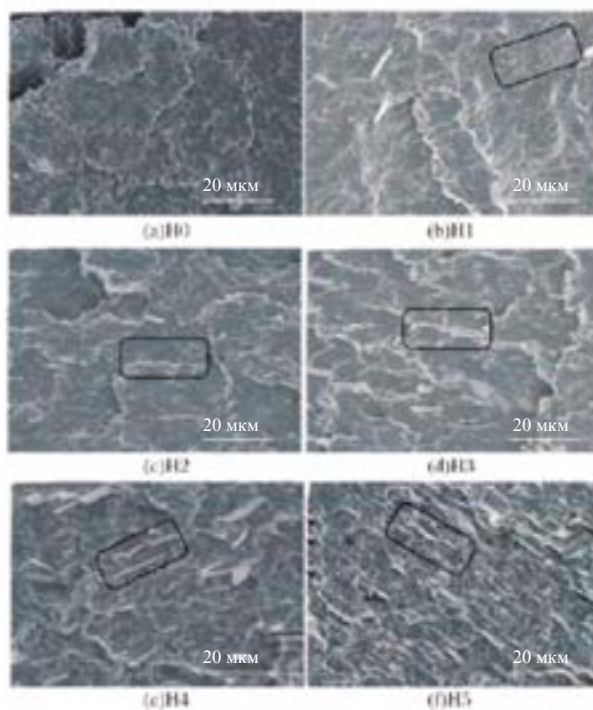


Рис. 5-31 Изображения РЭМ смеси ПМК / ПБАТ / порошка талька: а): ПБАТ / ПМК / тальк (0/50/50), б): ПБАТ / ПМК / порошок талька (50/50/1), с): ПБАТ / ПМК / тальк (5/50/50), д): ПБАТ / ПМК / порошок талька (10/50/50), е): ПБАТ / ПМК / порошок талька (50/50/20), ф): ПБАТ / ПМК / порошок талька (30/50/50)

Сун и соавт. исследовали применение композитной системы из ПБАТ/талька для специальных материалов, предназначенных для 3D-печати, а также изучали влияние добавок, таких как связующий агент F300, на механические и технологические характеристики системы.<sup>[87]</sup> Результаты показали, что с увеличением содержания талька прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве постепенно снижались, а прочность при раздирании и показатель расплава сначала увеличивалась, а затем уменьшалась, и достигли максимального значения при содержании талька 20 %. С увеличением содержания добавки F300 прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве постепенно увеличивались и оставались стабильными, в то время как показатель расплава и прочность при раздирании сначала увеличивались, а затем уменьшались. Оптимальное соотношение добавки F300 составило 0,4 %, а прочность смеси на растяжение — 19,8 МПа. Относительное удлинение при разрыве составило 1080 %, показатель расплава — 21,5 г / 10 мин, прочность при раздирании — 59,5 Н/мм.

### 5.2.3 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и монтмориллонита

В научных исследованиях структурная формула монтмориллонита (ММТ) обычно определяется следующим образом:  $\text{Na}(\text{HO}_2)\{4(\text{Al}_2\text{-XMg}_{0,33})[\text{SiO}_2]_{10}(\text{OH})\}_2$ . Теоретические основные компоненты ММТ:  $\text{H}_2\text{O}$ : 5 %,  $\text{SiO}_2$ : 66,7 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 25,3 %.<sup>[88,89]</sup> Схема структуры ММТ показана на рис. 5-32.

Монтмориллонит — это тип слоистого силиката, который также является наноматериалом. В области научных исследований ученые более углубленно изучают монтмориллонит, главным образом потому что он обладает следующими преимуществами:<sup>[90]</sup> (1) Способ получения монтмориллонита относительно прост и распространен, а цена ниже, чем у других наноматериалов. (2) В определенном растворителе расстояние между слоями монтмориллонита увеличивается, что обеспечивает эффект расширения. (3) Монтмориллонит обладает очень сильной ионообменной способностью, поскольку сила, возникающая между катионами металлов и пластинками монтмориллонита является лишь относительно слабой силой электрического поля, поэтому он легко замещается изоморфными при контакте с органическими катионными поверхностно-активными веществами или другими неорганическими ионами металлов. (4) Сама слоистая структура имеет определенные функции, такие как повышение жесткости. Расстояние между слоями также влияет на функции монтмориллонита.

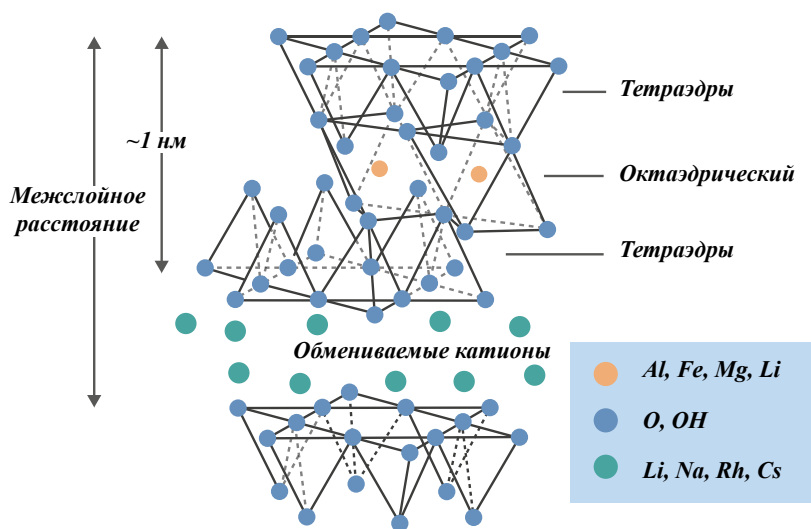


Рис. 5-32 Схематическое изображение структуры монтмориллонита<sup>[91]</sup>

Отличие композитов из сополимера и монтмориллонита от традиционных модификаций с использованием наполнителя заключается в том, что с помощью монтмориллонита можно достигать превосходных характеристик благодаря уникальному методу интеркаляции. Нанокompозиты из ПА6/монтмориллонита были разработаны компанией Toyota в 1987 г. Исследователи из компании Toyota творчески подошли к использованию активного агента в виде соли четвертичного алкиламмония для органической модификации монтмориллонита, а затем использовали мономер капролактама для инициирования реакции полимеризации с органически модифицированным монтмориллонитом.<sup>[92]</sup> Наконец, молекулярная цепь ПА6 была успешно интеркалирована в пластинчатую структуру монтмориллонита, и были достигнуты превосходные механические, термические и барьерные свойства. В настоящее время обычно используются следующие интеркалирующие активные агенты: соль алкиламмония, соль четвертичного аммония и производные пиридина, такие как хлорид октадециламмония, бромид цетиламмония, тригидроксиметиламин и этаноламин. Интеркалированный полимерами монтмориллонит показан на рис. 5-33.

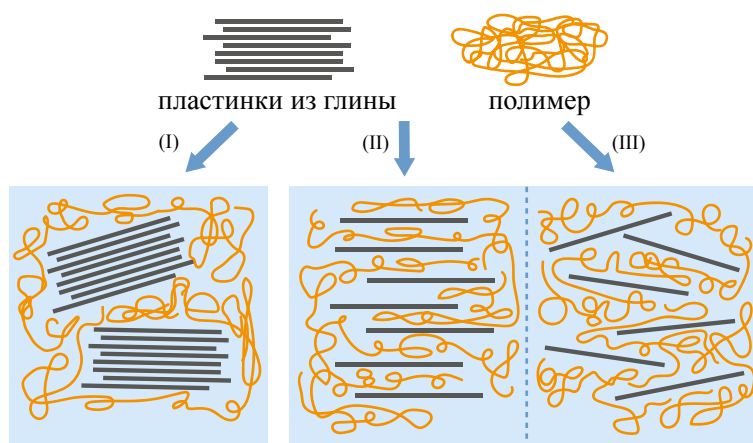


Рис. 5-33 Схема структуры интеркалированного композита из полимера и монтмориллонита<sup>[93]</sup>

Принцип интеркаляционной рекомбинации заключается в расширении слоев монтмориллонита с помощью активатора интеркаляции, а затем введение полимера в слои монтмориллонита путем плавления или растворения. Методы получения интеркалятов можно разделить на три категории: интеркаляционная полимеризация *in situ*, интеркаляция в растворе и интеркаляция в расплаве.<sup>[94]</sup>

### 5.2.3.1 Метод интеркаляционной полимеризации *in situ*

Интеркаляционная полимеризация *in situ* включает вставку мономеров желаемого полимера в пространства между слоями монтмориллонита. После вставки мономеров они полимеризуются внутри этих слоев, образуя композит из полимера и монтмориллонита. В процессе полимеризации объемный эффект роста молекулярной цепи приводит к тому, что прослойка монтмориллонита достигает состояния отслаивания, что позволяет решить проблему диспергирования частиц монтмориллонита.

### 5.2.3.2 Метод интеркаляции раствора

В методе интеркаляции раствора полимер и органически модифицированный монтмориллонит равномерно диспергируются в заданном растворителе. При определенных условиях процесса молекулярные цепи полимера диффундируют в середину пластинок монтмориллонита, и в итоге после осаждения получается соответствующий композитный материал.

### 5.2.3.3 Метод интеркаляции расплава

Метод интеркаляции расплава предусматривает смешивание органически модифицированного монтмориллонита с полимером путем физического смешивания, затем повышение температуры выше температуры плавления полимера и использование физического сдвига для того, чтобы заставить сегменты полимерной цепи двигаться и встраиваться в пластинчатую структуру монтмориллонита.

Исследований поведения монтмориллонита в биоразлагаемом материале на основе ПМК относительно больше, а исследований поведения монтмориллонита в системе ПБАТ относительно меньше. Это объясняется тем, что монтмориллонит легко вызывает изменения в микроскопической кристаллизации ПМК, в то время как ПБАТ является полукристаллическим сложным полиэфиром, и монтмориллонит обычно не оказывает большого влияния на характеристики его кристаллизации. В настоящее время исследования ПБАТ/монтмориллонита в Китае и за рубежом главным образом сосредоточены на следующих категориях: 1. на органической модификации монтмориллонита и на композитах из органически модифицированного монтмориллонита (ОММТ) и ПБАТ с целью изучения их термостабильности и

механических свойств; 2. на изучении барьерных свойств монтмориллонита по отношению к ПБАТ; 3. на изучении эффекта интеркаляции органически модифицированного монтмориллонита в ПБАТ; 4. на изучении изменений свойств, вызванных изменением компонентов в тройных системах, таких как ПБАТ/ПМК/монтмориллонит; ПМК также может быть заменен другим биоразлагаемым полиэфиром, таким как ПБС, ППК или ПКЛ; 5. на изучении влияния монтмориллонита или органически модифицированного монтмориллонита на эффективность разложения пластмасс на основе ПБАТ/монтмориллонита.

Чэнь и соавт. использовали октадециламин (ODA) для органической модификации монтмориллонита с получением соответствующего ODA-ММТ.<sup>[95]</sup> С помощью ПЭМ было обнаружено, что диспергирование смеси ODA-ММТ и ПБАТ было лучше, чем у ПБАТ/ММТ (как показано на рис. 5-34). Это свидетельствует о том, что органическая модификация ММТ с помощью ODA эффективно улучшила характеристики диспергирования монтмориллонита. Кроме того, добавление ММТ может улучшить температуру кристаллизации ПБАТ при охлаждении, и органическая модификация ODA также может улучшить термостабильность системы ПБАТ/монтмориллонит.

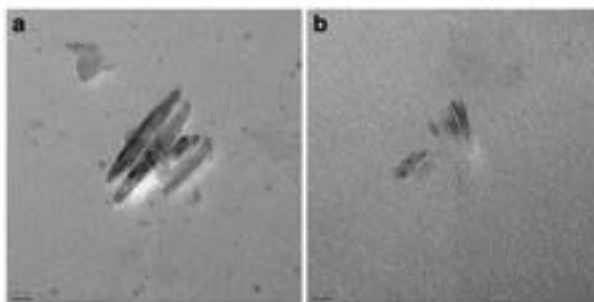


Рис. 5-34 Изображения ПЭМ смеси ПБАТ/ММТ: а): ПБАТ / 5 %-ММТ, б): ПБАТ / 5 %-ODA-ММТ

Ливи и соавт. использовали ионную жидкость для органической модификации монтмориллонита, а затем добавляли ее в ПБАТ для получения пленки композита из ПБАТ/ММТ.<sup>[96]</sup> Было обнаружено, что водопроницаемость пленки может быть снижена с помощью органически модифицированного монтмориллонита. Когда количество органически модифицированного монтмориллонита составляет 5 масс.%, пропускание водяного пара пленкой может быть значительно снижено, на 60–80 %.

Чиэн и соавт. сравнивали монтмориллонит на основе натрия с ODA и хлоридом октадецилдиметиламмония (DDOA).<sup>[97]</sup> С помощью рентгеновской дифрактометрии они установили, что теоретически расстояние между слоями исходного монтмориллонита на основе натрия составляет 1,24 нм, а расстояние между слоями монтмориллонита, модифицированного ODA, — 2,83 нм. Расстояние между слоями монтмориллонита, модифицированного DDOA, составляет 3,2 нм (как показано на рис. 5-35).

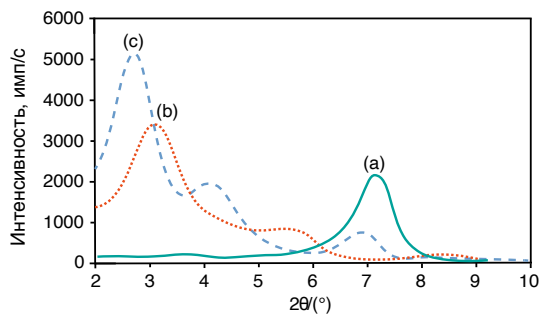


Рис. 5-35 Рентгеновские дифрактограммы модифицированного монтмориллонита:  
а): Na-ММТ, б): ODA-ММТ, в): DDOA-ММТ

Однако на изображениях ПЭМ смеси ПБС/ПБАТ/ММТ видно, что модифицированный ОДА ММТ обладает наилучшим эффектом интеркаляции в ПБС/ПБАТ, и можно заметить, что расстояние между интеркаляционными слоями составляет 3,53 нм и 3,41 нм. (Показано на рис. 5-36).

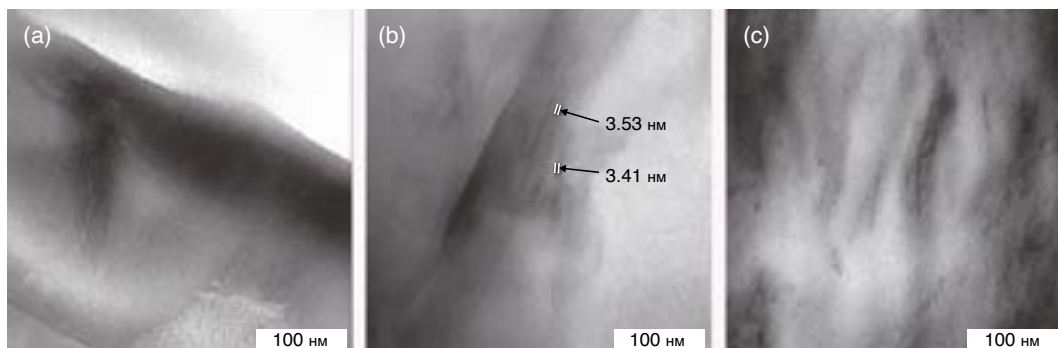


Рис. 5-36 Изображения ПЭМ ПБС/ПБАТ/1 масс. %-ММТ: а): ПБС/ПБАТ/Na-ММТ, б): ПБС/ПБАТ/ODA-ММТ, в): ПБС/ПБАТ/DDOA-ММТ

Сомяя и соавт. в 2005 г. сообщили, что три органических активных агента, N-додецилхлорид аммония (LEA), додецилхлорид аммония (DA) и хлорид октадециламмония (ODA), были использованы для органической модификации Na-ММТ, и эффект интеркаляции LEA был признан наилучшим по результатам рентгеновской дифрактометрии.<sup>[98]</sup> Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии было установлено, что интеркаляционный эффект для LEA является наилучшим. Межслойное расстояние в природном Na-ММТ увеличилось с 1,82 нм до 3,2 нм. Модифицированный монтмориллонит смешивали с ПБАТ для получения композитного материала. Модуль упругости при растяжении увеличивался с увеличением содержания органически модифицированного монтмориллонита, в то время как прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве уменьшались с увеличением содержания монтмориллонита. Кроме того, при добавлении органически модифицированного монтмориллонита кристалличность смеси снижалась.

В 2007 г. Сомяя и соавт. продолжили исследования ПБАТ/ММТ и ПБАТ/крахмала/ММТ.<sup>[99]</sup> В ходе 240-дневного эксперимента было установлено, что скорость разложения в почве при использовании ПБАТ/ММТ была выше, чем при использовании ПБАТ, в то время как скорость разложения в почве при использовании смеси ПБАТ/ODA-ММТ была медленнее, чем при использовании ПБАТ. То же правило наблюдалось и в системе ПБАТ / крахмал20 (рис. 5-37). В этой работе также исследовалось разложение композита в водной среде, содержащей активный ил, которое показало ту же тенденцию, что и разложение в почве.

Предполагается, что это связано с высокой гидрофильностью неорганически модифицированного ММТ, что ускоряет разложение композитного материала, в то время как ODA-ММТ характеризуется гидрофобностью. Кроме того, органическая модификация ODA эффективно способствует диспергированию и интеркаляции ММТ. Кроме того, органическая модификация ODA эффективно способствовала диспергированию и межслойному эффекту ММТ, что могло заставить фермент или воду мигрировать через образцы ПБАТ/ODA-ММТ и ПБАТ/крахмал/ODA-ММТ по более сложным маршрутам, тем самым задерживая разложение.

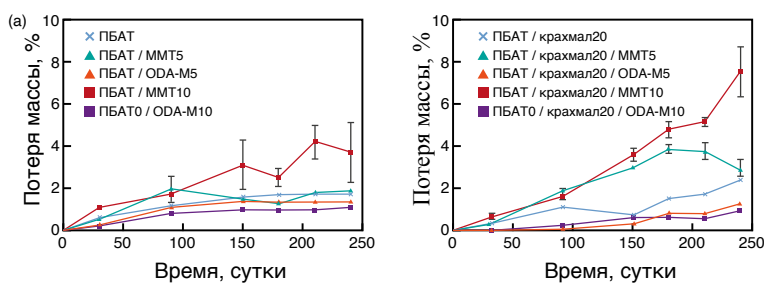


Рис. 5-37а Диаграмма разложения при захоронении в почве

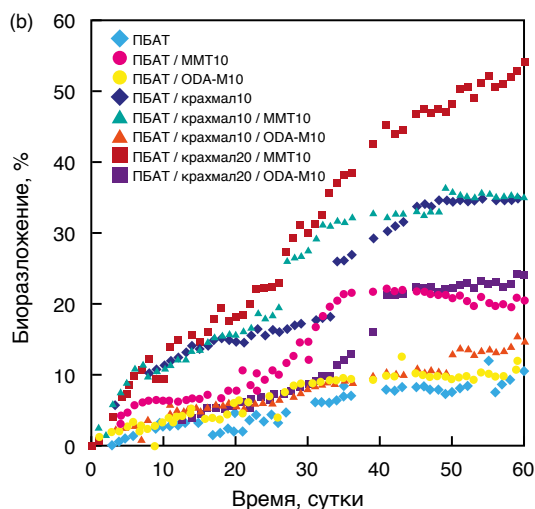


Рис. 5-37b Диаграмма разложения в водной среде, содержащей активный ил

Моханти и соавт. с целью получения С30В и С20А использовали для модификации монтмориллонита хлорид метилостерилдиметиламмония и хлорид диметиламмония с дегидрированным сложным эфиром.<sup>[100]</sup> Из двух видов модифицированного монтмориллонита с использованием природного Na-ММТ и бентонита В109 с помощью ПБАТ были получены нанопленки. Пленка композита из ПБАТ/В109 обладает наилучшими характеристиками. При содержании добавки В109 в количестве 3 масс.% модуль Юнга в продольном направлении достигает 44,33 МПа, а модуль Юнга в поперечном направлении — 36,38 МПа. Кроме того, исследование показало, что механические и термические свойства пленок композита из ПБАТ/В109, модифицированных малеиновым ангидридом, были улучшены.

Чжу и соавт. использовали органически модифицированный монтмориллонит DK2 и сплавляли его с ПБАТ для получения композитного материала на основе ПБАТ/ОММТ.<sup>[101]</sup> Рентгеновская дифрактометрия показала, что с использованием метода интеркаляции расплава ПБАТ был успешно интеркалирован в ОММТ. При постепенном увеличении добавки ОММТ до 1 %, 3 %, 5 % и 7 %, ПБАТ вводили в ОММТ. Расстояние между слоями увеличивалось с 1,923 нм до 3,592 нм, 3,306 нм, 3,271 нм и 3,215 нм, соответственно. Кроме того, кристалличность, температура стеклования, температура плавления и температура кристаллизации композитной пленки уменьшались с увеличением ОММТ.

## 5.2.4 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и гидротальцита

Гидротальцит, также известный как слоистый двойной гидроксид (английское название — layered double hydroxide, сокращаемое как LDH), представляет собой неорганическую глину слоистой структуры. Основными компонентами являются гидроксиды двух металлов — магния и алюминия. Структурная формула —  $(Mg_6Al_2(OH)CO_3)_2$ . Структурная схема показана на рис. 5-38, а микроструктура представляет собой листовую структуру (как показано на рис. 5-39).<sup>[102]</sup>

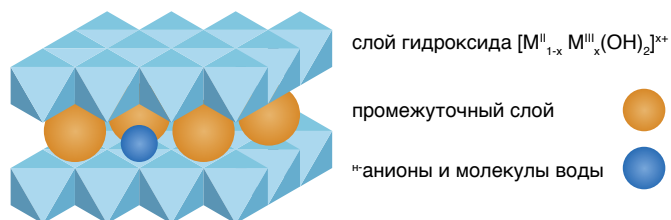


Рис. 5-38 Схематическое изображение структуры LDH<sup>[103]</sup>

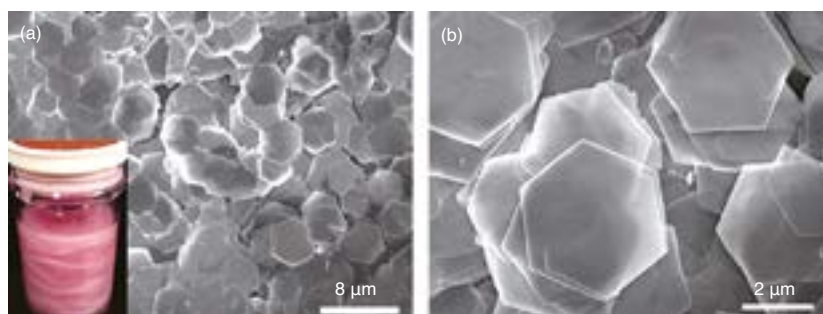


Рис. 5-39 Изображения РЭМ образца Co-Al-Co 3 LDH<sup>[103]</sup>

К настоящему времени синтез и получение наноразмерных листов LDH можно разделить на два способа, одна из которых — это способ «снизу вверх», а другой — способ «сверху вниз». Среди них наиболее широко используется метод «сверху вниз». Поскольку плотность заряда в LDH значительно выше, чем в других нанолитовых материалах, получить наноразмерные слоистые LDH сложнее.<sup>[104]</sup> Необходимо изменить межпластинчатую среду LDH, а затем выбрать подходящую систему растворителей. Например, ионообменная вставка анионного ПАВ додецилсульфата (ДДС) может удлинять хвост алифатического участка цепи ДДС, а затем представлять его в сильно ступенчатом состоянии, увеличивая межслойное расстояние ЛДГ и ослабляя межслойную силу.<sup>[104]</sup>

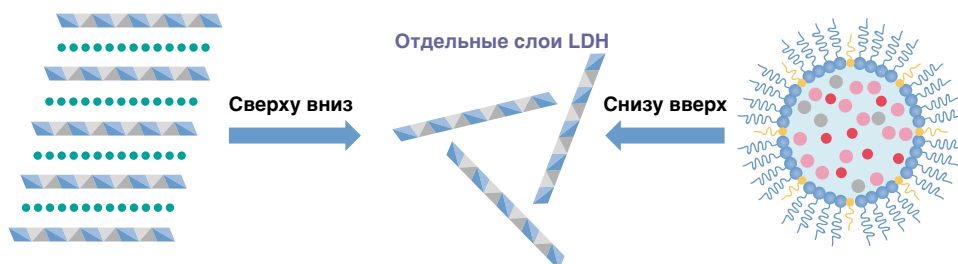


Рис. 5-40 Схема синтеза LDH «сверху вниз» и «снизу вверх»

Йобадь и соавт. исследовали эффект расслаивания Mg-Al-ДДС в толуоле и тетрахлорметане и показали, что в толуоле гидрофобное межслойное пространство расширяется, увеличивая межслойное расстояние с 2,63 нм до 3,76 нм, и, кроме того, в присутствии тетрахлорметана теряется пространственная корреляция между слоями на коротких расстояниях.<sup>[105]</sup>

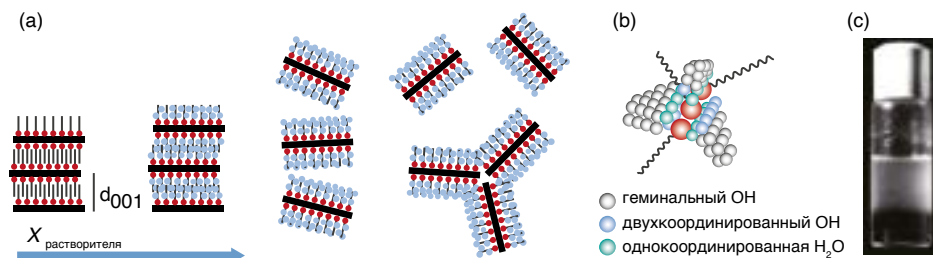


Рис. 5-41 Схематическое изображение структуры (А) НТ (DS) [гидротальцита (додецилсульфата)], набухшего НТ (DS) и расслоившегося НТ (DS). (В) Схема взаимодействия между краями отслаивающихся слоев; DS — анионы и молекулы растворителя, закрепляющиеся на базальной плоскости. (С) Фотография 0,04 г-мл-1 НТ (DS) в системе тетрагидрометана, показывающая разделение статической фазы

Исходя из характеристик гидротальцита и его композитных материалов, исследования пластмасс на основе ПБАТ/гидротальцита в Китае и за рубежом главным образом сосредоточены на следующих категориях: 1. Влияние содержания или типов гидротальцита на механические свойства, термические свойства и барьерные свойства; 2. Влияние наноразмерного гидротальцита на кристаллизацию, микродисперсность и механические свойства композитов ПБАТ; 3. Получение нанолистов гидротальцита различными методами, такими как высокоэнергетическое шаровое измельчение в растворителе и прямое соосаждение, а также изучение влияния различных методов на комплексные свойства пластмасс на основе ПБАТ.

Се и соавт. подготовили серию биоразлагаемых нанокompозитных пленок на основе ПБАТ и органотфильного слоистого двойного гидроксида (OLDH).<sup>[106]</sup> Нанолиты из OLDH с базовым шагом 4,07 нм были изготовлены в больших масштабах с использованием метода безсольватного высокоэнергетического шарового размолла. Все пленки нанокompозита из ПБАТ/OLDH (0,5–4 масс.% OLDH) показали, что нанолиты OLDH были равномерно диспергированы в матрице ПБАТ. Пленка ПБАТ/OLDH, содержащая 1 масс.% OLDH (OLDH-1), демонстрирует превосходные термические, оптические, механические и пароизоляционные свойства по сравнению с чистой пленкой ПБАТ (обозначаемой здесь как OLDH-0), где помутнение уменьшено на 37 %, а значение номинальной деформации при разрушении значительно увеличено, на 41,9 %. Кроме того, измерения для упаковки пищевых продуктов показали, что пленка OLDH-1 обладает лучшими упаковочными характеристиками, чем чистая пленка ПБАТ и коммерческие полиэтиленовые упаковочные материалы. Пленки нанокompозита из ПБАТ/OLDH демонстрируют хорошие механические свойства, оптическую прозрачность, барьерные свойства для водяного пара, а также свойства упаковки пищевых продуктов благодаря возможности масштабирования, отличной технологичности и масштабируемости производства.

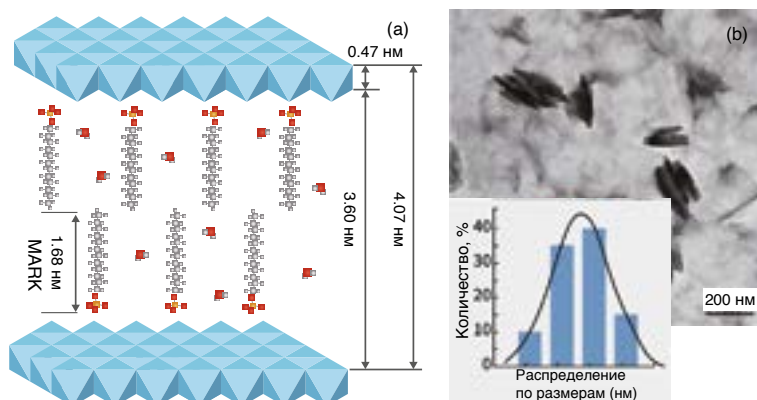


Рис. 5-42 (а) Схема расположения анионов MAPK (митоген-активируемой протеинкиназы) в межслойной области OLDH. (б) Изображение ПЭМ и распределение размеров OLDH



Бенеш и соавт. исследовали синтез LDH, введенных в анионы ионной жидкости (ИЖ), путем прямого соосаждения в присутствии ионной жидкости фосфина, с последующим получением *in situ* нанокомпозитов ПБАТ в качестве функциональных наноапполнителей.<sup>[107]</sup> Во время процесса конденсации *in-situ* анион ИЖ способствует расширению и расслаиванию LDH в мономере, в результате чего образуются нанокомпозиты из ПБАТ/LDH с интеркалированной и полосчатой формами, содержащие хорошо диспергированные наноллисты LDH. Приготовленная нанокомпозитная пленка обладает хорошей паропроницаемостью и механическими свойствами, и немного улучшается степень кристаллизации. Изображения ПЭМ показали, что тип модификации LDH оказал значительное влияние на конечную морфологию нанокомпозита ПБАТ с 5 % наполнением (как показано на рис. 5-43).

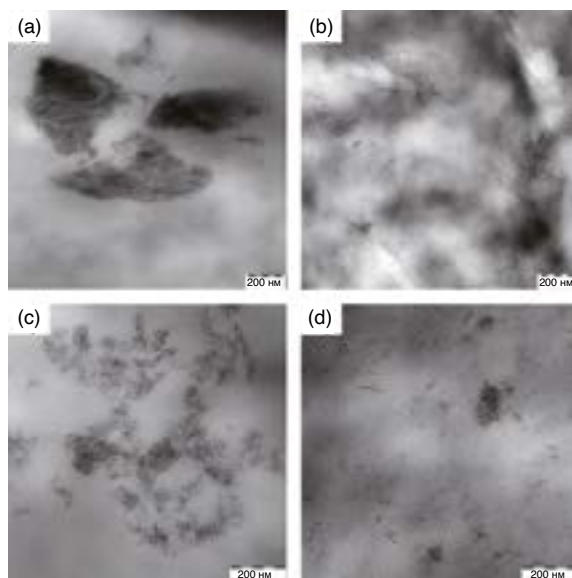


Рис. 5-43 Изображения просвечивающей электронной микроскопии нанокомпозитов ПБАТ, содержащих 5 масс.% (а) оригинального LDH, (b) LDH-фосфата, (c) LDH-деcanoата и (d) LDH-фосфата

### 5.2.5 Пластмассы на основе смесей ПБАТ и наночглеродов

Углеродные наноапполнители активно изучаются исследователями в связи с их уникальными механическими, термическими и электрическими свойствами. Основными типами углеродных наноапполнителей являются углеродные нанотрубки, графен, углеродные волокна и т. д. Среди них наиболее широко изучены наноматериалы из углеродных нанотрубок и графена. Конкретное содержание исследования главным образом сосредоточено на следующих категориях: 1.

Влияние углеродных нанотрубок на реологические свойства, термические свойства и микродисперсионные свойства ПБАТ или его многокомпонентной системы; 2. Изучение влияния предварительной обработки поверхности нанотрубок на механические свойства, кристаллизационные свойства и термические свойства композитов ПБАТ; 3. Исследование влияния наноллистов GO (оксида графена) на электрические, термические, кристаллические и механические свойства пластмасс на основе ПБАТ.

Впервые об углеродных нанотрубках (УНТ) сообщил Иидзима в 1991 г.<sup>[108]</sup> а о первом полимерном нанокомпозите с использованием УНТ в качестве наполнителя — Аджайн и соавт. в 1994 г.<sup>[109]</sup> В связи с углубленным изучением углеродных нанотрубок и расширением исследований в области биоразлагаемых материалов, модификация углеродных нанотрубок в ПБАТ также изучается и обсуждается учеными в Китае и за рубежом.

КО и соавт. получили биоразлагаемые нанокомпозиты из смеси полимеров ПМК / ПБАТ / многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).<sup>[110]</sup> Морфология поверхности разрушения полимерной смеси / нанокомпозита МВУНТ наблюдалась с помощью растровой электронной микроскопии. Кроме того, поперечные срезы образцов, полученные с помощью ультрамикроскопа, были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии, как показано на рис. 5-44. Кроме того, влияние МУНТ на термические и реологические свойства смесей ПМК/ПБАТ было исследовано с помощью ТГА и ротационного реометра. Несмешивающиеся смеси нанокомпозитов из ПМК/ПБАТ и МУНТ демонстрируют двухступенчатое термическое разложение. Температура начального термического разложения у ПМК значительно ниже, чем у ПБАТ. Однако, основываясь на данных ТГА, мы обнаружили, что МУНТ улучшили термические свойства нанокомпозитов. Реологические свойства показывают, что как при сдвиговой, так и при комплексной вязкости наблюдается уникальное поведение при сдвиговом разрезании, обусловленное селективной локализацией дисперсного состояния МУНТ.

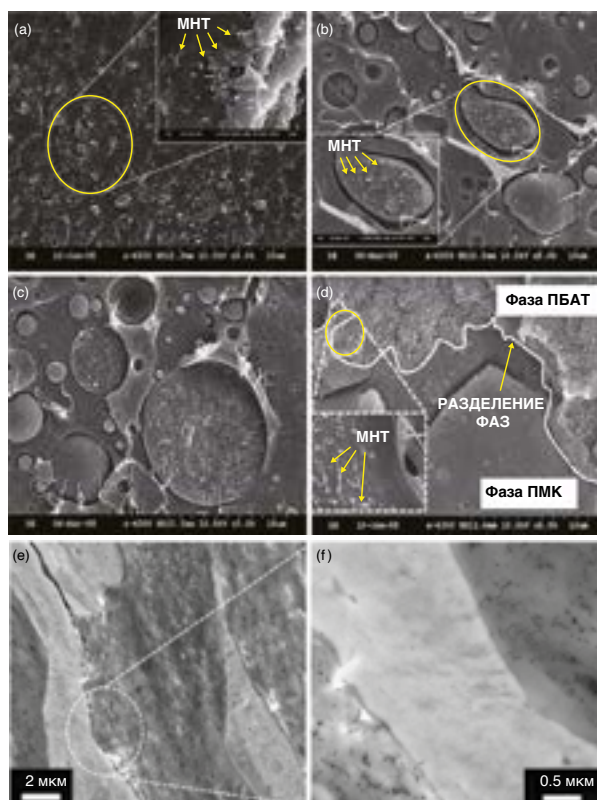


Рис. 5-44 Изображения РЭМ и ПЭМ различных компонентов ПМК/ПБАТ (PL/PB) с содержанием МУНТ 2 масс.%.: а) PL100PB0, б) PL80PB20, в) PL60PB40, г) PL50PB50, е) PL50PB50-2 мкм, ф) PL50PB50-0,5 мкм<sup>[110]</sup>

Хун и соавт. получили нанокомпозиты ПБАТ/МУНТ.<sup>[111]</sup> Морфология синтезированных нанокомпозитов из ПБАТ/МУНТ была исследована с помощью растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Для сравнения физических свойств полимерных нанокомпозитов с чистыми полимерами в этом исследовании были приготовлены образцы матрицы ПБАТ с различными пропорциями МУНТ. Реологические свойства нанокомпозитов из ПБАТ/МУНТ были исследованы с помощью ротационного реометра в режиме постоянного сдвига. Постоянная вязкость при сдвиге увеличивается с ростом содержания МУНТ, а данные по вязкости при сдвиге хорошо согласуются с моделью степенной зависимости. Кроме того, добавление МУНТ улучшило механические и термические свойства.

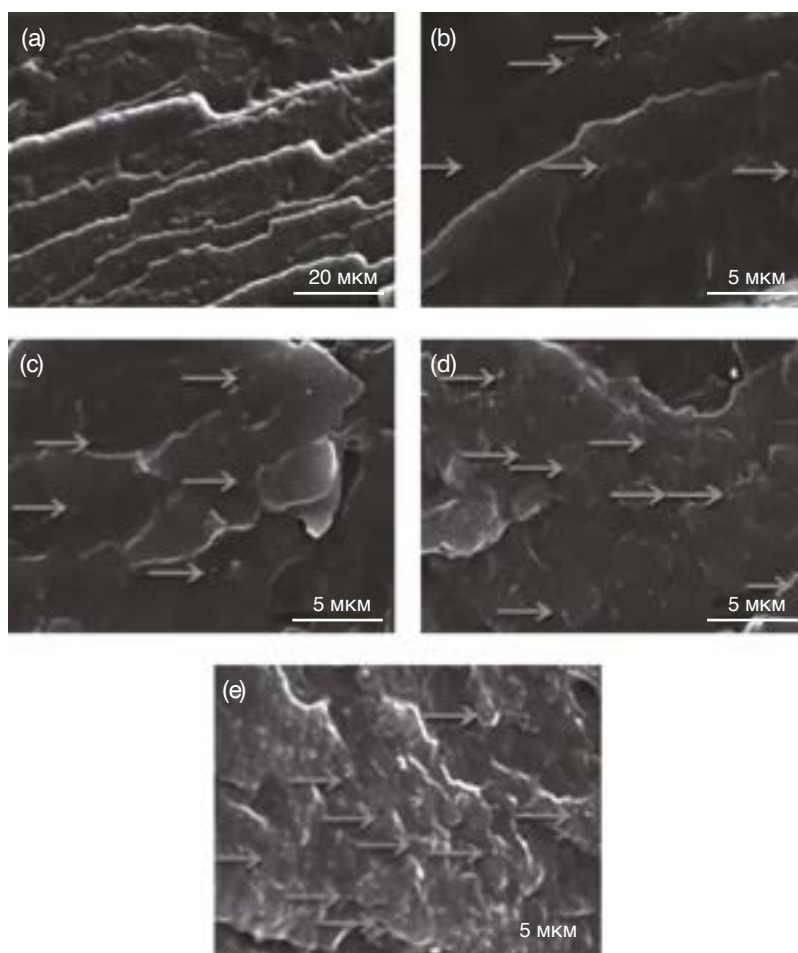


Рис. 5-45 Изображения РЭМ: (а) ПБАТ, (б) ПБАТ / 0,1 масс.% МУНТ, (с) ПБАТ / 0,5 масс.% МУНТ, (д) ПБАТ / 1,5 масс.% МУНТ, (е) ПБАТ / 2 масс.% МУНТ. (Стрелки указывают на МУНТ)

У и соавт. приготовили композиты из ПБАТ/МУНТ.<sup>[112]</sup> Для улучшения совместимости и диспергирования МУНТ в матрице ПБАТ использовали прививку акрила (*ПБАТ-g-АК*) и мультигидроксильные функционализированные МУНТ (МУНТ-ОН). Композиты изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в твердом состоянии (<sup>13</sup>С) и оптической спектроскопии. Также оценивали антибактериальные и антистатические свойства композитов.

Функционализированный композит из ПБАТ-g-АК/МУНТ-ОН обладает очевидными антибактериальными и антистатическими свойствами благодаря конденсации карбоксильной группы ПБАТ-g-АК и гидроксильной группы МУНТ-ОН с образованием сложноэфирных связей. Оптимальное соотношение МУНТ-ОН в композите составило 3 масс.%. В случае превышения этого значения нарушается совместимость между органической и неорганической фазами.

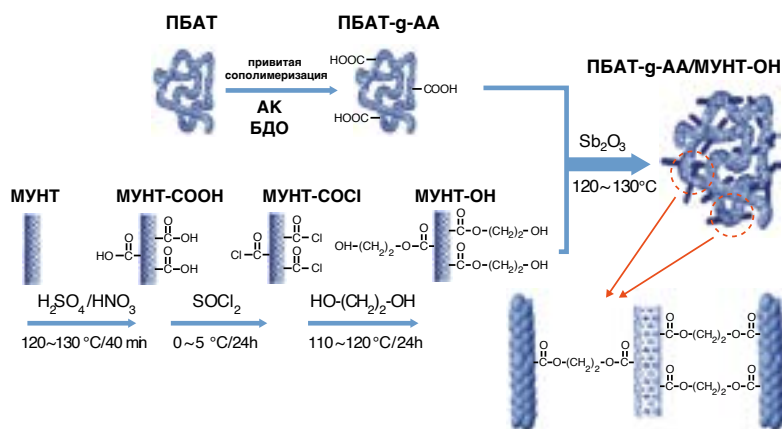


Рис. 5-46 Схема реакции модификации ПБАТ/МУНТ и получения композита

КО и соавт. получили смеси ПМК/ПБАТ и системы нанокомпозита из ПМК/ПБАТ/МУНТ и исследовали их термические и реологические свойства.<sup>[113]</sup> Для сравнения нанокомпозитов из смеси полимеров / МУНТ с нанокомпозитами из чистого полимера / МУНТ были приготовлены системы нанокомпозитов из ПМК/МУНТ, ПБАТ/МУНТ и ПМК/ПБАТ/МУНТ. Просвечивающая электронная микроскопия и растровая электронная микроскопия показали, что композит обладает хорошей совместимостью фаз. С увеличением добавки МУНТ улучшались термические свойства композитов из ПМК/ПБАТ, а также реологические свойства нанокомпозитов из ПМК/ПБАТ/МУНТ, демонстрируя очевидное утончение при сдвиге. Динамический модуль упругости ( $G'$ ) и модуль потерь ( $G''$ ) нанокомпозитов из ПМК/ПБАТ/МУНТ также увеличились.

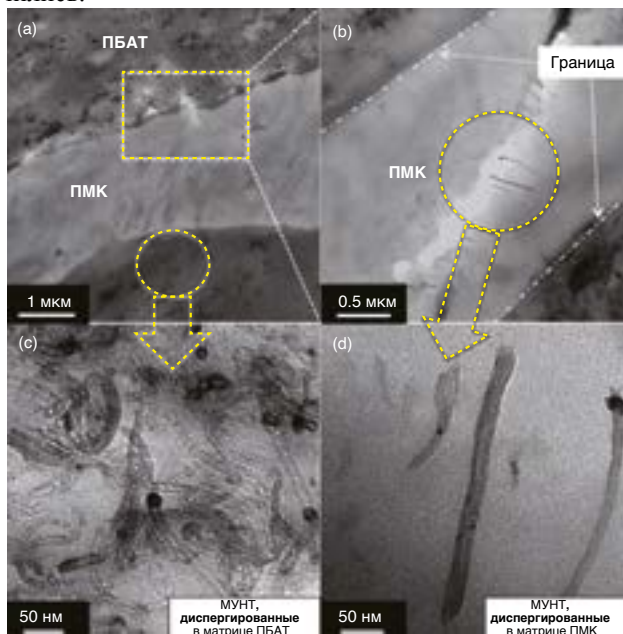


Рис. 5-47 Изображения ПЭМ смеси ПМК/ПБАТ, содержащей 5 масс.% нанокомпозитов МУНТ

Графеновые нанолиты (ГНЛ) представляют собой один слой атомов углерода, расположенных в виде сотовой сети. Благодаря уникальным характеристикам графитированной планарной структуре, таким как чрезвычайно высокая удельная поверхность и большое aspectное отношение, ГНЛ оказались эффективным усилителем барьерных свойств нанокомпозитов на основе углерода, которые являются тонкими и прочными двумерными материалами.<sup>[114]</sup>

ЖЭНЬ и соавт. улучшили барьерные свойства пленок на основе ПБАТ, введя в них очень небольшое количество нанолстов оксида графена (НЛОГ).<sup>[115]</sup> При введении 0,35 об% НЛОГ коэффициенты проницаемости для кислорода и водяного пара снижаются более чем на 70 % и 36 %, соответственно. Улучшение барьерных свойств было обусловлено эффективной непроницаемостью и хорошим диспергированием НЛОГ, а также прочной адгезией на границе раздела между НЛОГ и матрицей ПБАТ. Кроме того, прочность на растяжение и модуль Юнга нанокompозитов из НЛОГ/ПБАТ увеличились с 24,6 МПа и 58,5 МПа до 27,8 МПа и 72,2 МПа, соответственно, что свидетельствует о значительном улучшении механических свойств нанокompозитов из НЛОГ/ПБАТ по сравнению с чистым ПБАТ. Добавление НЛОГ также привело к хорошей термостабильности матрицы ПБАТ.

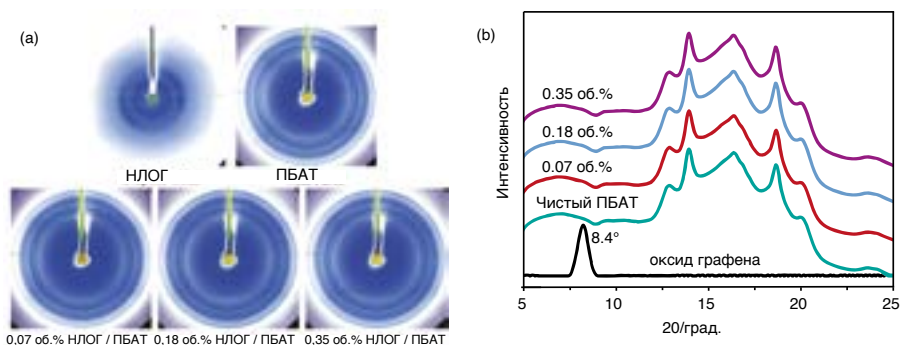


Рис. 5-48 (а) Варианты композитов и соответствующие кривые 1D-WAXD; (б) оксид графита, чистый ПБАТ и его нанокompозиты с различными значениями введения НЛОГ.<sup>[115]</sup>

### 5.3 Смеси полимеров с ПБАТ

Смеси полимеров — это класс материалов, которые, будучи внешне однородными, содержат два или несколько полимеров с различной структурой. Смешивание с другими полимерами — эффективный способ улучшить общие свойства полимера, такие как физико-механические свойства, технологичность, а также снизить стоимость и расширить сферу применения. Поэтому смешивание полимеров с другими полимерами является важным методом создания полимеров с несколькими желаемыми свойствами или функциями.

ПБАТ — это новый полностью биоразлагаемый сложный полиэфир с отличной гибкостью и хорошей стойкостью к ударным воздействиям. Этот полиэфир имеет мягкую текстуру, что подходит для производства пленок, таких как сельскохозяйственные и упаковочные пленки, схожие по свойствам с ПЭВД. Однако из-за низкой кристалличности ПБАТ и высокой доли аморфной зоны прочность материала на растяжение составляет около 25 МПа, что значительно ограничивает широкое применение ПБАТ.<sup>[116]</sup> Для устранения недостатков в качестве одного из аспектов необходимо улучшить характеристики материала с помощью процесса смешивания в расплаве.

При использовании полимера в качестве материала матрицы важно продумать, как компенсировать ограничения характеристик одного материала путем его комбинирования с другими материалами. Физическое или химическое смешивание с другими полимерами является наиболее распространенным методом обработки для улучшения эксплуатационных свойств ПБА. Будучи экологически чистыми и биоразлагаемыми материалами, смеси полимеров с ПБАТ привлекают все большее внимание ученых, а исследования в этой области имеют важное экономическое значение.

Благодаря дальнейшим исследованиям смесей полимеров с ПБАТ, комплексные свойства материалов на основе ПБАТ будут постоянно улучшаться, а область применения продуктов на основе ПБАТ будет постепенно расширяться, и в целях достижения устойчивого развития они постепенно заменят некоторые традиционные пластмассы.<sup>[117]</sup>

### 5.3.1 Смеси ПБАТ/ПМК

Идеальный биоразлагаемый материал, ПМК — это биоразлагаемый алифатический полиэфир, получаемый из возобновляемого крахмала путем химического синтеза. Кроме того, это один из наиболее широко изученных материалов на биологической основе и биоразлагаемых материалов.<sup>[118,119]</sup> При комнатной температуре ПМК представляет собой твердый полимерный материал с температурой стеклования ( $T_g$ ) 55–60 °С и температурой плавления ( $T_m$ ) около 170 °С. Чем ниже содержание D-молочной кислоты в ПМК, тем выше температура плавления. Преимущества ПМК — хорошая механическая прочность, высокая температура плавления, полная биоразлагаемость и экологическая безопасность.

Экологический цикл ПМК показан на рис. 5-49. ПМК позволяет полностью избавиться от сырьевой зависимости от нефтяных ресурсов и на сегодняшний день является самым экологически чистым полимерным материалом с самым высоким потенциалом развития,<sup>[120]</sup> который широко используется в упаковочных материалах и биомедицинских материалах.<sup>[121,125]</sup>



Рис. 5-49 Схема экологического цикла ПМК

Используя молочную кислоту и лактид с различными химическими структурами, можно получить три стереоизомера ПМК, структуры которых показаны на рис. 5-50: поли-L-молочную кислоту (ПЛМК), поли-D-молочную кислоту (ПДМК) и полирацемическую молочную кислоту (ПРМК).<sup>[126]</sup>

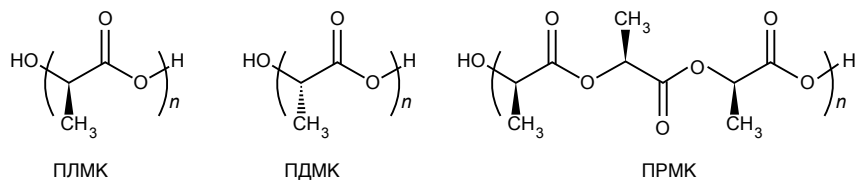


Рис. 5-50 Структура ПМК

Из-за различий в стереоизомерии физические свойства синтезированной ПМК также сильно отличаются, и их свойства перечислены в табл. 5-2.

Характеристики	ПЛМК	ПДМК	ПРМК
Твердая структура	Частично кристаллическая	Частично кристаллическая	Некристаллическая
Температура плавления, °С	170–190	180	-
Температура стеклования, °С	55–65	50–60	50–60
Температура термического разложения, °С	~200	~200	180–200
Удельная теплота плавления, Дж•г <sup>-1</sup>	93,1	-	142
Прочность на растяжение, МПа	50–70	50	53
Относительное удлинение при разрыве, %	3–5	3	2,6

Как уже упоминалось выше, ПБАТ обладает такими характеристиками, как отличная гибкость, высокое относительное удлинение при разрыве и низкая прочность на растяжение, в то время как ПМК имеет отличные значения прочности на растяжение и модуля Юнга, но его жесткость и плохая вязкость, низкая температура стеклования, а также термическая деформация значительно ограничивают область применения. Взаимодополняющие свойства ПБАТ и ПЛМК могут быть достигнуты путем смешивания ПБАТ и ПЛМК в расплаве. Существует множество отчетов об исследованиях в области смешивания ПБАТ/ПМК в расплаве.<sup>[127–130]</sup> Смеси ПБАТ/ПМК обычно получают путем смешивания в расплаве, а затем модифицируют.

Гу Шуин и соавт. приготовили различные пропорции смесей ПБАТ/ПМК с помощью двухшнекового экструдера.<sup>[131]</sup> Результаты показывают, что добавление ПБАТ может улучшить ударную вязкость и относительное удлинение смеси при разрыве, и чем выше содержание ПБАТ, тем лучше ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве. Когда количество ПБАТ составляет 30 %, относительное удлинение при разрыве значительно улучшается. Когда количество ПБАТ превышало 10 %, свойства смесей при растяжении и изгибе значительно ухудшались. Однако, когда количество ПБАТ составляло менее 10 %, свойства смесей при растяжении и изгибе снижались в меньшей степени.

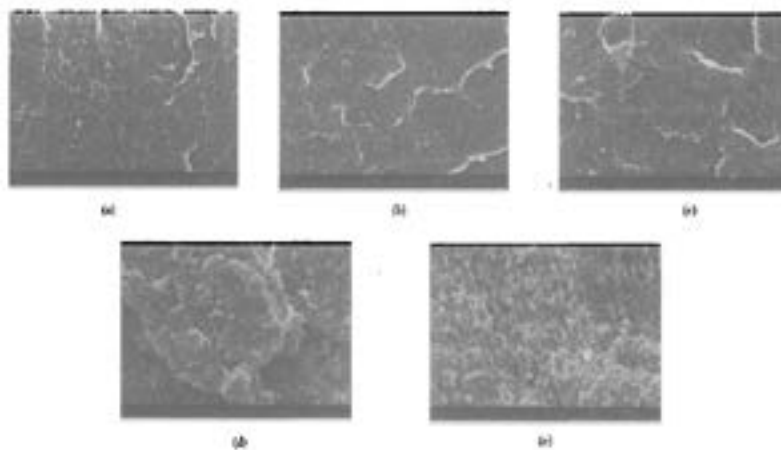


Рис. 5-51 Сканирующая электронная микроскопия участка ударного воздействия на смесь ПБАТ (1500×)<sup>[131]</sup>  
Содержание ПБАТ, %: (a) 5; (b) 10; (c) 15; (d) 30; (e) 50;

Бин Ян и соавт. исследовали влияние добавок различных вариантов ПМК на свойства пленок из ПБАТ/ПМК.<sup>[132]</sup> Результаты показывают, что ПМК может увеличить температуру кристаллизации смеси ПБАТ/ПМК на 40 °С, и добавление ПМК увеличивает модуль упругости смеси ПБАТ/ПМК. С увеличением содержания ПМК прочность на растяжение пленок из смеси ПБАТ/ПМК сначала уменьшалась, а затем увеличивалась, относительное удлинение при разрыве постепенно уменьшалось, и пленки постепенно переходили от прочности к хрупкости.

Будучи двумя разными материалами, ПБАТ и ПМК имеют плохую совместимость, что приводит к значительному снижению механических свойств смеси ПБАТ/ПМК. Чтобы расширить область применения этой смеси, в нее вводят агенты, улучшающие совместимость, или удлинители цепи, которые снижают межфазное натяжение двух фаз, увеличивают силу межфазного сцепления, улучшают стойкость к ударным воздействиям и совместимость смеси ПБАТ/ПМК.

Чжао Чжэнда и соавт. использовали удлинитель цепи Joncryl ADR 4368, производимый и реализуемый немецкой компанией BASF, для повышения совместимости смеси ПБАТ/ПМК методом смешивания при плавлении с использованием двухшнековой системы.<sup>[133]</sup> Инфракрасный анализ показал, что Joncryl ADR 4368 представляет собой сополимер, синтезированный на основе глицидилметакрилата и стирола или других акриловых смол, как показано на рис. 5-52. Когда количество ПБАТ составляет 40 %, сила межфазного сцепления двух фаз значительно улучшается после добавления 0,5 части удлинителя цепи Joncryl 4368. Макроскопические характеристики показывают, что прочность на растяжение и относительное удлинение смеси при разрыве значительно улучшаются, составляя 30 МПа и 700 %, соответственно.

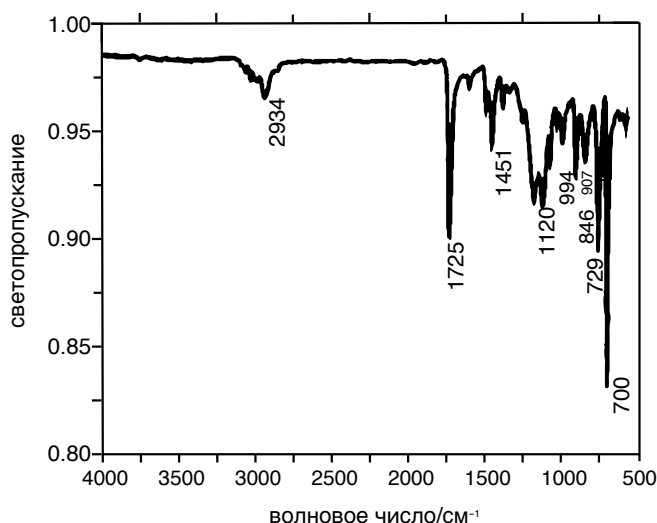


Рис. 5-52 Инфракрасный спектр продукта Joncryl ADR 4368<sup>[133]</sup>

Лю Тао и соавт. использовали препарат Lotader AX8900 производства компании Arkema (Франция) в качестве агента, улучшающего совместимость, для изучения его влияния на свойства смеси ПМК/ПБАТ.<sup>[134]</sup> Результаты показывают, что, когда соотношение дозировки ПБАТ/ПМК составляет 40/60, а дозировка AX8900 составляет 3 части, динамический модуль упругости и модуль потерь композитного материала увеличиваются, как показано на рис. 553 и 554.

Это указывает на то, что в этом случае система обеспечивает лучший эффект повышения характеристик, а AX8900 может значительно увеличить силу межфазного сцепления для двух фаз. Таким образом, комплексные механические свойства смесей ПБАТ/ПМК улучшаются.



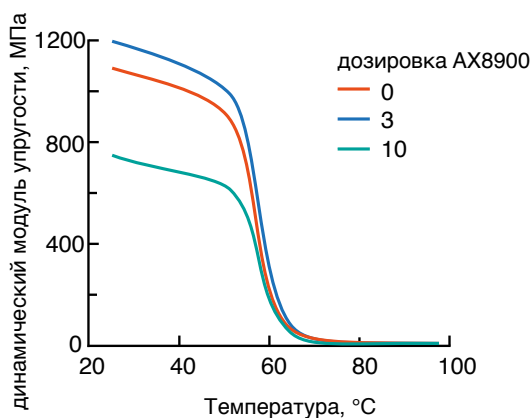


Рис. 5-53 Динамический модуль упругости смеси ПМК/ПБАТ АХ8900 с улучшенными характеристиками<sup>[134]</sup>

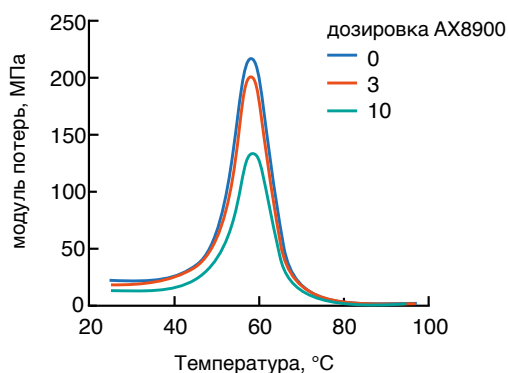


Рис. 5-54 Модуль потерь смеси ПМК/ПБАТ с добавлением АХ8900<sup>[134]</sup>

Чжу Синци и соавт. исследовали влияние полиэтиленгликоля (ПЭГ) на обеспечение совместимости смеси ПБАТ/ПМК.<sup>[135]</sup> Результаты показывают, что добавление небольшого количества ПЭГ может значительно улучшить у смеси прочность на растяжение, прочность на изгиб и модуль упругости при изгибе. Добавление ПЭГ улучшало совместимость ПБАТ/ПМК и усиливало взаимодействие между сегментами цепи ПМК и ПБАТ.

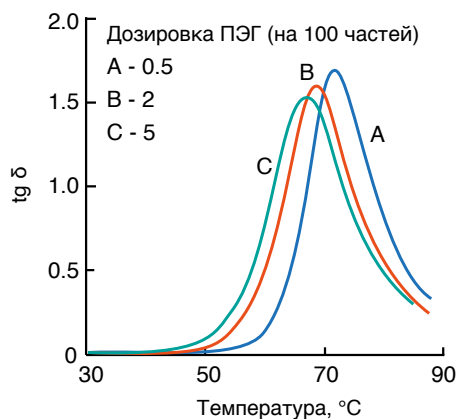


Рис. 5-55 Угол потерь смеси ПМК/ПБАТ, улучшенной с помощью ПЭГ<sup>[135]</sup>  
«/100» — это фракция, добавляемая в смолу на 100 частей (по массе)

Лу Вэй и соавт. использовали ДСК и поляризационную микроскопию для исследования влияния ацетилованного трибутилцитрата (АТБЦ) в качестве пластификатора на характеристики кристаллизации смеси ПБАТ/ПМК.<sup>[136]</sup> Результаты показали, что с увеличением количества АТБЦ  $T_g$  и  $T_m$  ПМК снижались, кристалличность материала увеличивалась, а скорость роста сферулита значительно возрастала (рис. 5-56).

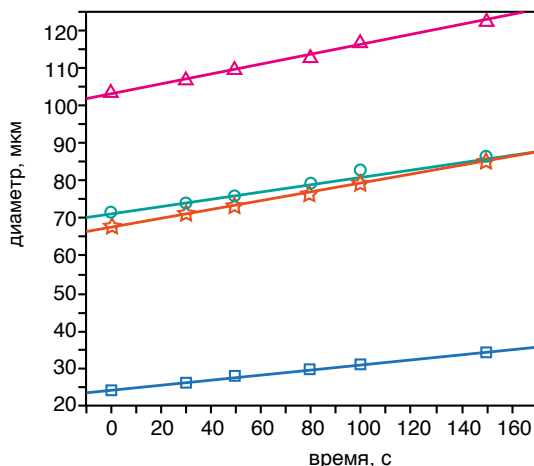


Рис. 5-56 Скорость роста сферулита из ПМК/ПБАТ и ПМК/ПБАТ/АТБЦ<sup>[136]</sup> Соотношение ПМК/ПБАТ составляло 80/20, а количество добавленного АТБЦ составляло 0/100, 10/100, 20/100 и 30/100, соответственно, что, в свою очередь, относится к вариантам 1, 2, 3 и 4.

Ван Лян и соавт. исследовали влияние ПКЛ на обеспечение совместимости смеси ПМК/ПБАТ и обнаружили, что прочность на растяжение, модуль упругости при растяжении и ударная вязкость смеси ПМК/ПБАТ увеличиваются при постепенном увеличении дозировки ПКЛ, а относительное удлинение при разрыве уменьшается при увеличении содержания ПБАТ.<sup>[137]</sup> Смесь ПМК/ПБАТ с хорошей совместимостью был получен, когда количество ПКЛ составляло 2 части.

Юань Хуа и соавт. получили мультиблок-сополимер ПБАТ/ПМК экструзией с плавлением, используя удлинение цепи с гексаметилендиизоцианатом (ГМДИ) в качестве удлинителя цепи в присутствии катализатора октаноата олова.<sup>[138]</sup> В случае использования двухшнекового экструдера при 180 °С соотношение количества вещества n (ПМК) : n (ПБАТ) было равно 2 : 1, с ГМДИ в качестве удлинителя цепи. Количество n (NCO) : n (ОН) составляло (2,5–3) : 1. Время реакции было равно приблизительно 30 мин, массовая доля катализатора составляла 0,3 %. Характеристическая вязкость ПБАТ/ПМК достигала 1,4 дл·г<sup>-1</sup>. Относительное удлинение при разрыве у ПМК/ПБАТ было почти в 100 раз больше, чем у ПМК. Это значительное увеличение говорит о том, что реакция удлинения цепи успешно сополимеризовала сегменты цепи ПБАТ с ПМК, что улучшило гибкость ПМК. Кумар и соавт. добавили 3–5 масс.% глицидилметакрилата (ГМА) в смесь ПМК/ПБАТ, что позволило увеличить ударную вязкость на 26,5 % и 51,7 %.<sup>[139]</sup> Анализ методом РЭМ (рис. 5-57) показал, что добавление ГМА может улучшить диспергирование ПБАТ в ПМК, а динамический термомеханический анализ (ДМА) показал, что добавление ГМА может приблизить температуры стеклования ПБАТ и ПМК друг к другу. Наилучшие комплексные свойства можно получить, регулируя количество ПМК/ПБАТ/глины.

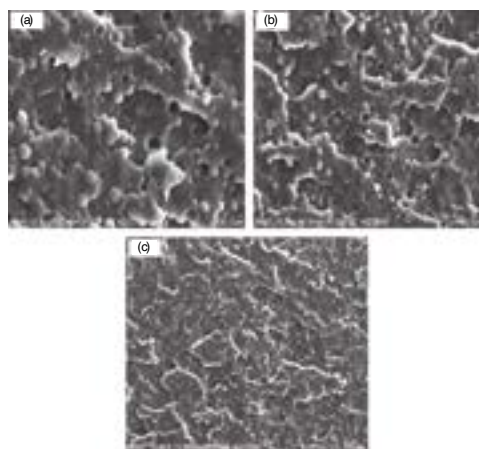


Рис. 5-57 Микрофотографии РЭМ ПМК/ПБАТ при различных увеличениях<sup>[139]</sup>  
(a) 1500 ×, (b) 1000 ×, (c) 500 ×

Гирдтеп и соавт. успешно подготовили биоразлагаемые выдувные пленки на основе полимолочной кислоты.<sup>[140]</sup> Каолин с поверхностью, обработанной ионами серебра (AgКТ), сыграл важную роль в улучшении свойств пластифицируемой смеси ПМК/ПБАТ, включая механические свойства, за счет эффективного взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя благодаря тонким включениям AgКТ. Присутствие AgКТ также повысило термостабильность компатибилизированной смеси. Благодаря эффективной индукции нуклеации, влагостойкость смесей значительно улучшилась. Прочность на растяжение смеси ПМК/ПБАТ составила более 30 МПа, относительное удлинение при разрыве — около 200 %, а модуль Юнга — более 1000 МПа.

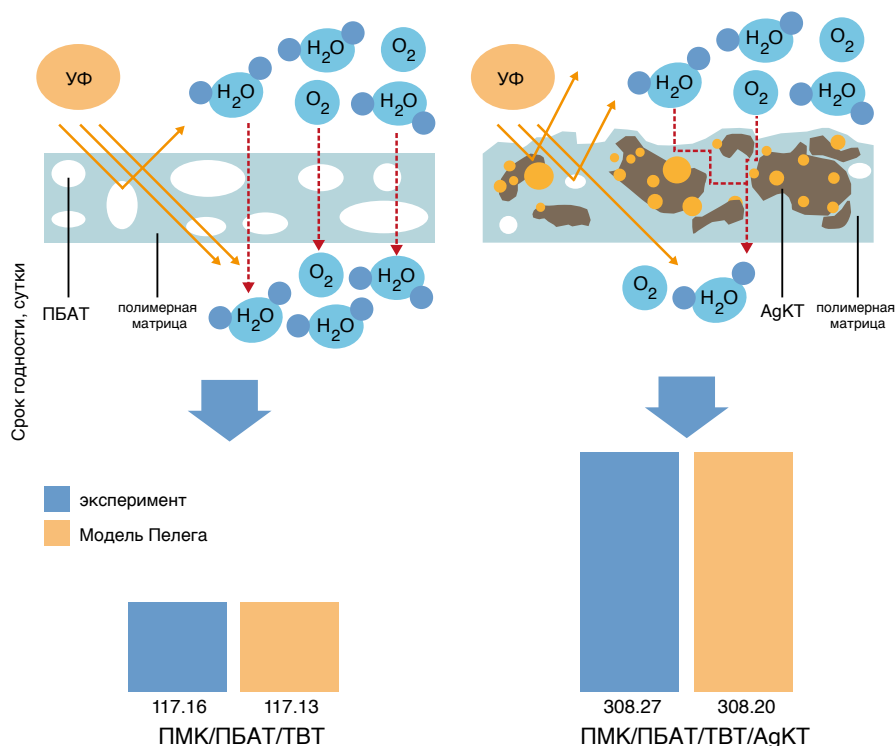


Рис. 5-58 Срок годности материала ПМК/ПБАТ/AgКТ<sup>[140]</sup>

Также сообщается, что совместимость смесей ПБАТ и ПМК улучшается за счет введения биологических белков. Ояма и соавт. исследовали тройные смеси ПМК/ПБАТ/PAL.<sup>[141]</sup> Сополимер аминокантарной кислоты и лактида (PAL) — это полностью разлагаемый сополимер олигомерного белка (рис. 5-59). Было обнаружено, что PAL ускоряет скорость разложения ПМК и ПБАТ в смеси в буферном солевом растворе, и чем выше содержание PAL, тем быстрее скорость разложения. Также было обнаружено, что фракция ПМК может ускорять разложение фракции ПБАТ, но фракция ПБАТ не может ускорять разложение фракции ПМК.

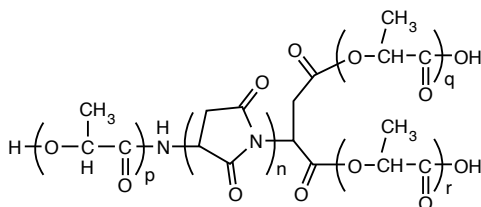


Рис. 5-59 Молекулярная структура PAL

Мустафа и соавт. исследовали смеси ПМК, ПБАТ и глины и использовали антибактериальную смолу в качестве агента, улучшающего совместимость, для получения биоразлагаемой пленки с нетоксичным антибактериальным действием.<sup>[142]</sup> Прочность на растяжение этой пленки достигала 19,4 МПа, что на 5 МПа выше, чем у чистого ПБАТ.

Цю и соавт. использовали диоксан, содержащий полиэпоксидные функциональные группы, для обеспечения совместимости пленки из ПМК/ПБАТ.<sup>[143]</sup> Когда доля ПМК в смеси составляла 15 %, прочность пленки на растяжение достигала 25 МПа, а относительное удлинение при разрыве — 700 %.

### 5.3.2 Смеси ПБАТ/ПБС

Поскольку ПБС является типичным представителем биоразлагаемых алифатических полиэфиров, мономерное сырье для ПБС может быть получено как на основе нефтепродуктов, так и на биологической основе.<sup>[144]</sup> Химическая структура ПБС показана на рис. 5-60. Существуют четыре метода получения ПБС, включающие биологическую ферментацию, прямую этерификацию, перэтерификацию и удлинение цепи.<sup>[145]</sup> Хотя биологическая ферментация проводится в мягких условиях, ее реакционный процесс сложен, а стоимость производства высока, в то время как процесс прямой этерификации прост, и в настоящее время он является наиболее распространенным методом промышленного производства ПБС.

ПБС — это термопласт молочно-белого цвета, имеющий определенную степень кристалличности. Кристалличность ПБС составляет 30 – 45 %,  $T_m$  — около 90 – 120 °С, а температура стеклования  $T_g$  — -45 – -10 °С, то есть имеет значения между  $T_g$  ПЭ и ПП. Физико-механические свойства ПБС схожи с ПЭ или ПП, а прочность на растяжение составляет около 330 кг/см<sup>2</sup>. Относительное удлинение при разрыве составляет около 330 %, а твердость находится между ПЭВД и полиэтиленом низкого давления (ПЭНД).<sup>[146,147]</sup> В табл. 5-51 представлено сравнение характеристик ПБС серии A200, производимых компанией ZHUNAI KINGFA BIOMATERIAL CO., LTD.

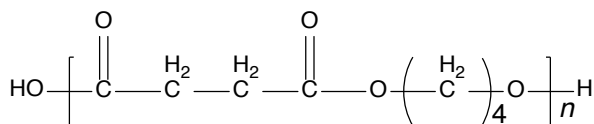


Рис. 5-60 Структурная формула ПБС

По сравнению с традиционными пластмассами, ПБС обладает такими преимуществами, как отличная биоразлагаемость, широкое температурное окно обработки и хорошая термостойкость. В настоящее время ПБС применяется во многих областях, таких как упаковка для пищевых продуктов, соломинки для питья, хирургические швы и носители лекарств.

В реальной обработке и применении ПБС также имеет ряд недостатков, таких как низкая прочность расплава, плохая стабильность в процессе использования, плохие механические свойства и высокая стоимость (табл. 5-3). Поэтому необходимо проводить смешивание полимеров для улучшения их характеристик и снижения стоимости. Например, характеристики смеси можно регулировать с помощью радиационного сшивания или сополимеризации.<sup>[148]</sup> Его также можно смешивать с другими полимерами (такими как ПБАТ, крахмал, целлюлоза, полимолочная кислота и т. д.) или неорганическими наполнителями (такими как тальк, карбонат кальция, стекловолокно, силикат и т. д.).<sup>[149–151]</sup>

Табл. 5-3 Сравнение основных свойств ПБС с ПЭ и ПП

Основные и механические свойства	ПБС (A200)	ПЭВД	ПЭНД	ПП
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,26	0,92	0,95	0,90
Кристалличность, %	30–45	40	70	45
T <sub>m</sub> , °C	114	110	129	163
T <sub>g</sub> , °C	-32	-120	-120	-5
T <sub>c</sub> , °C	75	95	115	-5
M <sub>w</sub> *10 <sup>4</sup>	5–30	-	-	-
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1,2–1,4	10	7	6
Теплота сгорания, Дж·г <sup>-1</sup>	23,57		> 45,98	
MFR, г / 10 мин*	1–3	0,8	11	3,0
Предел текучести, кг/см <sup>2</sup>	355	100	290	300
Прочность при разрыве, кг/см <sup>2</sup>	580	175	-	415
Относительное удлинение при разрыве, %	600	175	-	415
Прочность на изгиб, кг/см <sup>2</sup>	177	-	-	420

Из-за плохой технологичности ПБС не подходит для выдувного формования и обработки поточным методом. ПБАТ часто смешивают с ПБС для улучшения некоторых технологических свойств ПБС или ПБАТ. Де Матос Коста и соавт. приготовили пленки из смеси ПБС/ПБАТ методом формования и подробно изучили их свойства.<sup>[152]</sup> Реологические данные показали, что смесь ПБАТ/ПБС демонстрировала явное утончение при сдвиге, когда количество ПБС составляло 50 %, что главным образом было связано с формированием двухфазной соконтинуальной морфологии в матрице смеси. Исследование ДСК показало, что кристаллизация ПБС в смеси подавлялась, когда содержание ПБАТ достигало определенного уровня. Анализ методами ИКФС и РЭМ показал, что сила взаимодействия между фазами ПБАТ/ПБС была ограниченной. По мере увеличения соотношения ПБС твердость пленки смеси также постепенно увеличивалась. Кроме того, относительное удлинение при разрыве пленок смеси резко снижалось, когда количество используемого ПБС превышало 25 масс.%. Кроме того, барьерные свойства ПБАТ можно регулировать путем смешивания с ПБС, а воздухопроницаемость пленки уменьшается с увеличением содержания ПБС. Анализ механических свойств показал, что смесь ПБАТ/ПБС имела лучшие комплексные механические свойства, когда содержание ПБС составляло 25 %. При этом относительное удлинение при разрыве составляло 390 %, а модуль упругости — 135 МПа.

Мутурадж и соавт. приготовили смесь ПБС/ПБАТ, используя технологию двухшнекового смешивания при плавлении.<sup>[153]</sup> Эти исследования показали, что ПБАТ и ПБС обладают хорошей совместимостью, а на формирование смеси ПБАТ/ПБ большое влияние оказывает сополиэфир, образующийся при перэтерификации между ПБАТ и ПБС. ПБАТ не только упрочняет ПБС, но и улучшает текучесть ПБС.

Лу Хуайсин и соавт. обнаружили, что ПБАТ может улучшать вязкость расплава смеси ПБАТ/ПБС и уменьшать текучесть расплава смеси ПБАТ/ПБС, что очень полезно для реализации процессов выдувного формования и поточного литья под давлением.<sup>[154]</sup> Исследования показали, что когда количество ПБАТ составляло 20 %, по сравнению с чистым ПБС, прочность на растяжение снижалась только на 6 %, в то время как относительное удлинение при разрыве увеличивалось в 10 раз, а ударная вязкость возрастала на 82 %.

Лю Яли и соавт. использовали ПБАТ для упрочнения ПБС, сшитого с помощью низкодозового  $\gamma$ -облучения ( $C_0$ ).<sup>[155]</sup> Их исследование показало, что добавление ПБАТ может значительно снизить MFR смеси ПБС/ПБАТ и увеличить вязкость расплава. Сферулиты ПБАТ появлялись в смеси полимеров при содержании ПБАТ 20 %. Когда содержание ПБАТ составило 30 %, комплексные механические свойства смеси достигли максимума (рис. 5-61).

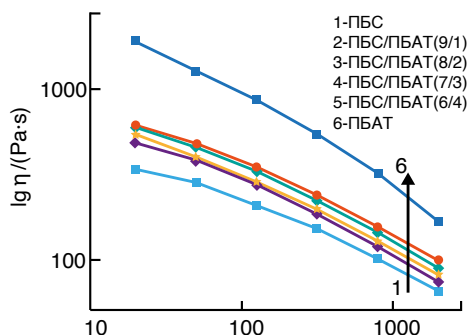


Рис. 5-61 Вязкость при сдвиге смесей ПБС/ПБАТ с различными соотношениями в зависимости от скорости сдвига<sup>[155]</sup>

Ян Минчэн и соавт. приготовили биоразлагаемую смесь из пшеничной соломы / ПБС / ПБАТ по технологии смешивания в расплаве и провели сшивание под действием облучения.<sup>[156]</sup> Исследование показало, что добавление ПБАТ может повлиять на термостабильность смеси, а температура полного термического разложения достигла 550 °С (увеличение на 50 °С). Когда содержание ПБАТ составляет 30 %, он оказывает хорошее упрочняющее действие на материал смеси, а содержание геля в композитном материале является самым высоким (рис. 5-62).

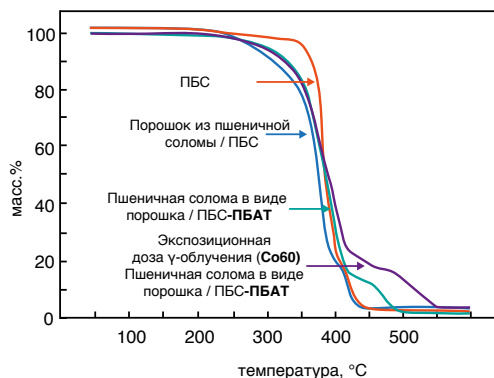


Рис. 5-62 Термические свойства композита после  $\gamma$ -облучения ( $Co^{60}$ )<sup>[41]</sup>

Лю Мэньюй и соавт. приготовили пленки из смеси ПБС/ПБАТ с различными соотношениями методом двухшнековой экструзии и литья и изучили их механические и термические свойства, а также газопроницаемость.<sup>[157]</sup> Было установлено, что добавление ПБАТ может эффективно улучшить показатели CDTR, OTR и WTR смеси. Кроме того, добавление ПБАТ может повысить прочность материала. Когда содержание ПБАТ составляет 50%, в системе появляются пластинчатые кристаллы (табл. 5-4).

Табл. 5-4 Свойства пропускания CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> для пленок из смеси ПБС/ПБАТ<sup>[157]</sup>

Образец	Толщина, мкм	CDTR, см <sup>3</sup> ·(м <sup>2</sup> ·сут) <sup>-1</sup>	CDP, 10 <sup>-7</sup> см <sup>3</sup> ·м·(м <sup>2</sup> ·сут·Па) <sup>-1</sup>	OTR, см <sup>3</sup> ·(м <sup>2</sup> ·сут) <sup>-1</sup>	OP, 10 <sup>-7</sup> см <sup>3</sup> ·м·(м <sup>2</sup> ·сут·Па) <sup>-1</sup>	CDTR/OTR
ПБС	21,4 ± 2,3	10 184 ± 87	10 184 ± 87	10 184 ± 87	10 184 ± 87	10 184 ± 87
ПБС / 10 % ПБАТ	22,4 ± 1,1	12 497 ± 75	12 497 ± 75	12 497 ± 75	12 497 ± 75	12 497 ± 75
ПБС / 20 % ПБАТ	21,7 ± 2,1	14 284 ± 93	14 284 ± 93	14 284 ± 93	14 284 ± 93	14 284 ± 93
ПБС / 30 % ПБАТ	21,8 ± 1,5	16 702 ± 69	16 702 ± 69	16 702 ± 69	16 702 ± 69	16 702 ± 69
ПБС / 40 % ПБАТ	21,4 ± 1,6	17 009 ± 81	17 009 ± 81	17 009 ± 81	17 009 ± 81	17 009 ± 81
ПБС / 50 % ПБАТ	22,8 ± 0,8	19 139 ± 94	19 139 ± 94	19 139 ± 94	19 139 ± 94	19 139 ± 94
ПБС / 60 % ПБАТ	23,8 ± 1,7	19 375 ± 67	19 375 ± 67	19 375 ± 67	19 375 ± 67	19 375 ± 67
ПБС / 70 % ПБАТ	23,2 ± 1,3	19 913 ± 91	19 913 ± 91	19 913 ± 91	19 913 ± 91	19 913 ± 91
ПБС / 80 % ПБАТ	22,0 ± 1,4	21 529 ± 83	21 529 ± 83	21 529 ± 83	21 529 ± 83	21 529 ± 83
ПБС / 90 % ПБАТ	20,8 ± 2,4	23 164 ± 89	23 164 ± 89	23 164 ± 89	23 164 ± 89	23 164 ± 89
ПБАТ	21,8 ± 1,9	25 864 ± 93	25 864 ± 93	25 864 ± 93	25 864 ± 93	25 864 ± 93

Примечание: температура испытания составляла 23 °С, а относительная влажность — 0.

С целью решения проблемы недостаточной прочности ПБС Цзян Инли и соавт. изучали повышение прочности ПБС путем прямого сочетания физического смешивания и химических методов без ущерба для исходной биоразлагаемости ПБС.<sup>[158]</sup> Исследование показало, что добавление ПБАТ значительно улучшило ударную вязкость ПБС и снизило температуру стеклования, а также температуру кристаллизации материала смеси (рис. 5-63).

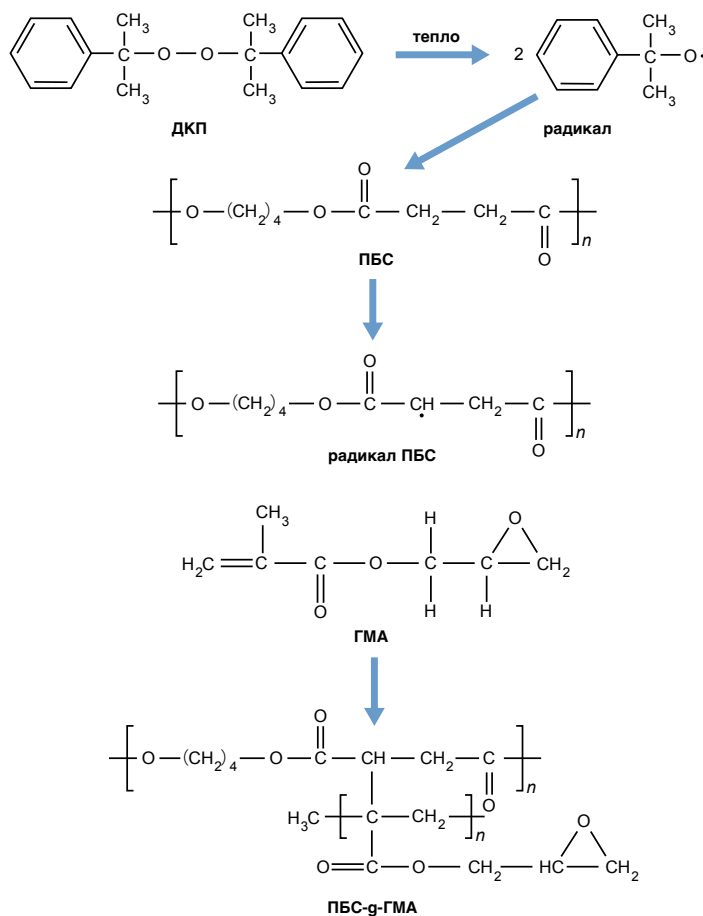


Рис. 5-63 Механизм реакции ПБС-г-ГМА<sup>[158]</sup>

Юй Чэнь и соавт. показали, что удлинитель цепи с длинноцепочечной гиперразветвленной структурой (ДЦМА) может эффективно улучшить прочность расплава для смеси ПБАТ/ПБС, а с увеличением прочности расплава для смеси ПБАТ/ПБС увеличивается количество точек зацепления между молекулами, предотвращая движение внутренних молекул, что приводит к уменьшению кристаллитов и увеличению прочности на растяжение.<sup>[159]</sup>

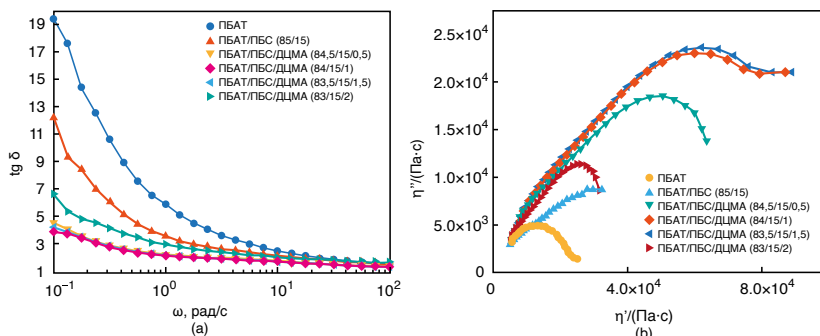


Рис. 5-64 Кривая реологических свойств материала смеси ПБАТ/ПБС/ДЦМА<sup>[159]</sup>  
кривые зависимости  $\lg \delta$  и  $\omega$  (a) кривые двойной вязкости (b)

Ли Хунцзюань и соавт. получали смесь ПБАТ/ПМК/ПБС и изучали влияние смешивания при плавлении ПБС на ПБАТ/ПМК.<sup>[160]</sup> Исследование показало, что ПБС может улучшать совместимость ПБАТ/ПМК, но когда количество ПБС было большим, ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве значительно снижались.

### 5.3.3 Смеси ПБАТ/ПГА

ПГА — это разновидность алифатического сополиэфира, синтезируемого микроорганизмами посредством биологической ферментации.<sup>[161]</sup> Этот вид алифатического сополиэфира, синтезируемый микроорганизмами, может разлагаться ферментами или химически разлагаться микроорганизмами в естественной среде и в конечном итоге превращаться в диоксид углерода, воду, метан и другие вещества в виде малых молекул.<sup>[162]</sup> Его структурная схема показана на рис. 5-65.

Полигидроксibuтират (PHB) — самая ранняя обнаруженная, наиболее простая по структуре и наиболее широко изученная разновидность ПГА. Впервые он был выделен французским микробиологом Морисом Лемуажем в 1926 г.<sup>[163]</sup> Хотя он имеет высокую кристалличность, его ударная вязкость очень низкая, и для улучшения его характеристик ее необходимо повысить за счет добавления других полимеров или пластификаторов или сополимеризации с другими мономерами. Наиболее типичным PHB является сложный сополиэфир 3-гидроксимасляной кислоты и 3-гидроксивалериановой кислоты (PHBV) и соответствующих производных под названием Biopol, разработанный компанией ICI в Великобритании.<sup>[164]</sup> Несмотря на высокую биоразлагаемость, эти полимеры дороги, имеют низкие термические характеристики и ограниченные механические свойства, что мешает их широкомасштабному применению.<sup>[165]</sup> В настоящее время эти полимеры используются только в отраслях с высокой капитализацией, таких как медицина и электроника, и ожидается, что их использование будет расширяться за счет создания смесей с полимерами.

На сегодняшний день на основе ПГА разработано более 90 продуктов, которые преимущественно подразделяются на четыре поколения. Так, PHB — это продукты первого поколения, PHBV — продукты второго поколения, PHBHHX — продукты третьего поколения и P34HB — продукты четвертого поколения. Биопластмассы четвертого поколения на основе ПГА, P34HB, являются полностью биоразлагаемыми и могут подвергаться разложению в естественном экологическом цикле.<sup>[166]</sup>



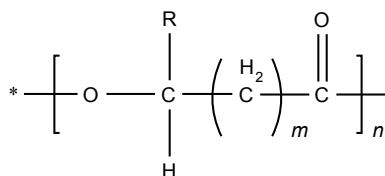


Рис. 5-65 Общая структура ПГА

В приведенной формуле  $n=1, 2, 3$  или  $4$ . В большинстве случаев, когда  $n=1$ , ПГА представляет собой сложный эфир поли-3-гидрокси-жирной кислоты.  $m$  — степень полимеризации макромолекул. Боковая цепь  $R$  — это переменная группа, которая может принимать множество различных форм. Конкретная группа  $R$  определяет тип полимера ПГА. Когда  $R$  является метиловой группой, гомополимер — это РНВ; когда  $R$  является этиловой группой, это РНВV; когда  $R$  является пропиловой группой, это РНВННх; когда  $R$  является бутиловой группой, это РНВННр; когда  $R$  является пентиловой группой, это РНВНО и т. д. Группа  $R$  может также включать замещающие группы, такие как бензольные кольца, галогены и цианогруппы. В табл. 5-5 показаны различные виды ПГА и их основные физические свойства.

Табл. 5-5 Виды и основные физические свойства сложных эфиров полигидроксиалкоксилловой кислоты

Полимер	$T_m, ^\circ\text{C}$	Прочность на растяжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость образца с надрезом, Дж/м
РНВ	179	40	3,5	5	50
РНВV					
3 % 3НV	170	38	2,9	--	60
10 % 3НV	150	25	1,2	20	100
20 % 3НV	135	20	0,8	100	300
РНВННх					
10 % 3ННх	127	21	--	400	--
17 % 3ННх	120	20	--	850	--
3 % 4НВ	166	28	--	45	--
10 % 4НВ	159	24	--	242	--
16 % 4НВ	130	26	--	444	--
64 % 4НВ	50	17	--	591	--
90 % 4НВ	50	65	--	1080	--
Р4НВ	53	104	--	100	--

Из-за низкой прочности, высокой цены, быстрого старения и других недостатков РНВV его применение существенно ограничено. Смешивание в расплаве РНВV и ПБАТ может не только улучшить ударную вязкость РНВV, но и обеспечить биоразлагаемость материала смеси. Оуян Чуньфа и соавт. изучили характеристики материалов смеси ПБАТ/РНВV и обнаружили, что, когда количество ПБАТ составляло 50 %, ударная вязкость образца смеси с надрезом и ударная вязкость образца смеси без надреза значительно улучшились.<sup>[167]</sup>

Пал и соавт. обнаружили, что глина образует лучшую интеркалированную структуру в пленках ПБАТ/РНВV.<sup>[168]</sup> При сравнении процессов каландрирования и формования было обнаружено, что распределение глины в каландрированных пленках было более равномерным, что обеспечивало лучшие механические свойства.

И и соавт. изучили влияние предварительно обработанного монтмориллонита на материалы ПБАТ/РНВV, получаемые путем смешивания в расплаве.<sup>[169]</sup> Их исследования показали, что синергетический эффект предварительно обработанных антипиренов на основе монтмориллонита и полифосфата аммония может эффективно улучшить огнестойкость ПБАТ/РНВV (рис. 5-66 и 5-67).

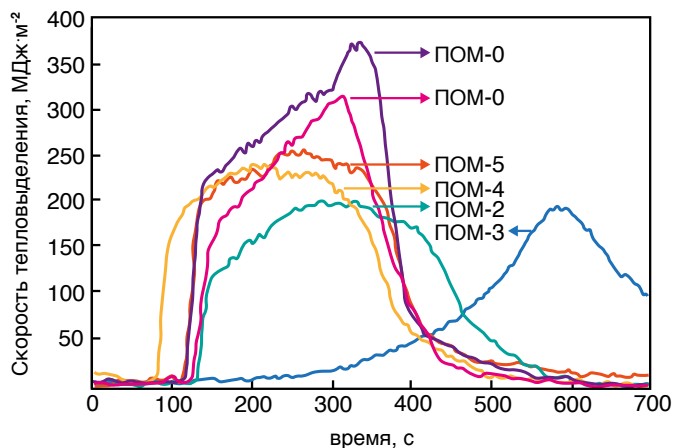


Рис. 5-66 Кривая скорости тепловыделения огнезащитного материала на основе смеси РНВВ/ПБАТ<sup>[169]</sup>

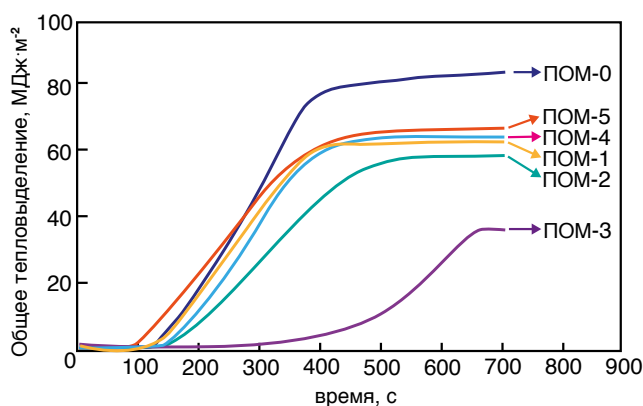


Рис. 5-67 Кривая общего тепловыделения композитного огнезащитного материала на основе РНВВ/ПБАТ<sup>[169]</sup>

Яо и соавт. исследовали возможности 3D-печати материалов из тройной смеси ПМК/ПБАТ/РНВВ с использованием технологии двухшнекового смешивания.<sup>[170]</sup> Композиционный материал, напечатанный на 3D-принтере, отличается высокой скоростью разложения, отличными механическими свойствами и низкой температурой плавления.

Кань также рассматривал применение смеси РНВВ/ПБАТ в нетканых материалах, получаемых экструзией из расплава.<sup>[171]</sup> Исследования показывают, что с увеличением количества ПБАТ пик кристаллизации смешанного материала меняется с одиночного пика чистого РНВВ на двойной пик, а затем на одиночный пик. ПБАТ играет роль нуклеирующего агента в материале смеси, заставляя количество кристаллических ядер РНВВ становиться больше, а размер — меньше, но кристалличность и скорость кристаллизации уменьшаются (рис. 5-68). Смесь РНВВ/ПБАТ обеспечивает снижение энергии активации вязкого течения материала матрицы, снижение температурной чувствительности РНВВ, улучшение индивидуальной термостабильности материалов, расширение диапазона параметров обработки и улучшение прядомости. Нетканый материал РНВВ/ПБАТ, получаемый экструзией из расплава, обладает определенными антибактериальными свойствами, но не соответствует применимым стандартам. Его механическая прочность низкая, и ее необходимо улучшать.

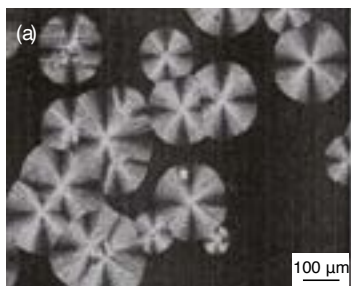


Рис. 5-68-1 ПОМ для РНВV/ПБАТ(100/0)

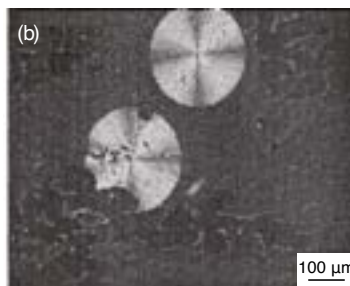


Рис. 5-68-2 ПОМ для РНВV/ПБАТ(90/10)

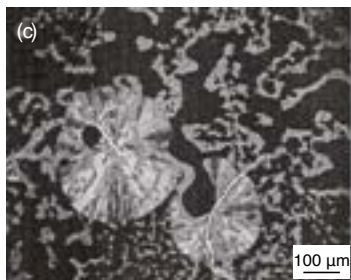


Рис. 5-68-3 ПОМ для РНВV/ПБАТ(80/20)

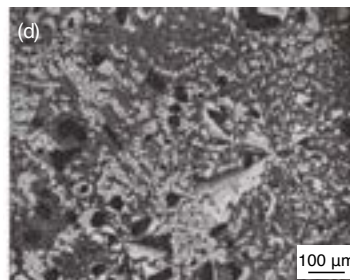


Рис. 5-68-4 ПОМ для РНВV/ПБАТ(70/30)

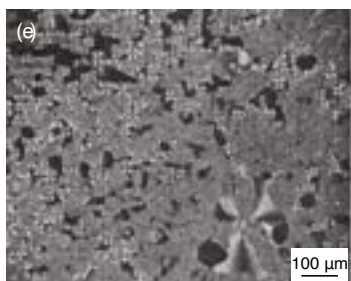


Рис. 5-68-5 ПОМ для РНВV/ПБАТ(60/40)

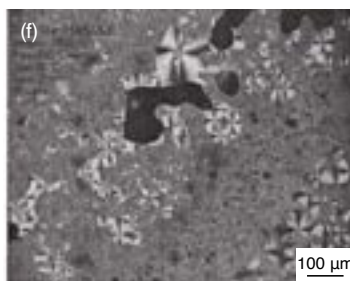


Рис. 5-68-6 ПОМ для РНВV/ПБАТ(50/50)

Рис. 5-68 Изображения ПОМ смесей РНВV/ПБАТ с различными соотношениями<sup>[171]</sup>

Юй Цзе проанализировал совместимость и прядомость материалов смеси ПМК/ПБАТ/РНВV, а также изучил кристаллизационные свойства, термостабильность, фазовую структуру, реологические свойства и механические свойства смеси.<sup>[172]</sup> Было обнаружено, что начальная температура разложения смеси ПМК/ПБАТ/РНВV была на 45 °С выше, чем у чистого РНВV, а максимальная температура термического разложения была на 32 °С выше, чем у чистого ПМК, и, таким образом, было достигнуто улучшение термостабильности. ГМА влияет на кристаллизацию компонентов ПМК в смеси ПМК/ПБАТ/РНВV, что снижает степень кристаллизации.

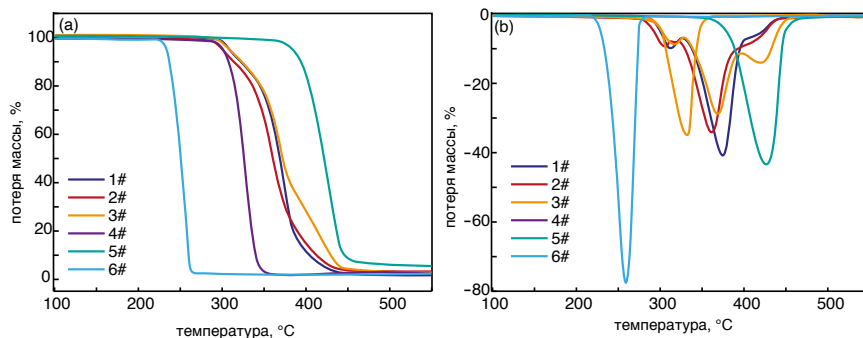


Рис. 5-69 Кривые ТГА (а) и ДТГ (б) смесей ПМК/ПБАТ/РНВV с различными массовыми соотношениями.<sup>[172]</sup>

### 5.3.4 Смеси ПБАТ/ПКЛ

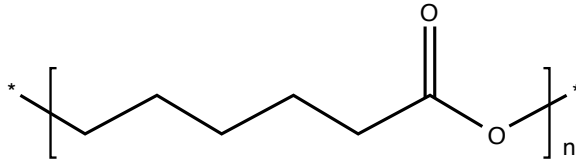


Рис. 5-70 Молекулярная структура ПКЛ

Поликапролактон (ПКЛ) был впервые синтезирован Карозерсом в начале 1930-х гг. ПКЛ обычно получают полимеризацией с раскрытием кольца циклического мономера  $\epsilon$ -капролактона в присутствии катализаторов в виде металлоорганических соединений. Его молекулярная формула:  $(C_6H_{10}O_2)_n$ . ПКЛ — это невозобновляемый полностью биоразлагаемый полимер на основе нефтепродуктов. Внешний вид и физико-механические свойства ПКЛ аналогичны полиэтилену среднего давления (ПЭСД).<sup>[173]</sup> Его молекулярная структура показана на рис. 5-70. Структура ПКЛ представляет собой регулярную линейную цепь. Главная цепь содержит полярную сложноэфирную группу и неполярную пятизвенную алифатическую цепь, поэтому его физические и механические свойства аналогичны полиолефину. Чем более регулярной является молекулярная цепь полимера, тем выше кристалличность. ПКЛ как полукристаллический биоразлагаемый полимер, в котором смешаны как кристаллические, так и аморфные области, характеризуется значительной взаимосвязью с его кристалличностью и молекулярной массой. Чем больше молекулярная масса, тем меньше кристалличность. Например, кристалличность ПКЛ с молекулярной массой более 100 000 резко падает, примерно до 40 %. Кроме того, температура плавления  $T_m$  и температура стеклования  $T_g$  ПКЛ низкие, около 55–60 °С и -54 °С, соответственно, поэтому ПКЛ в обычных условиях использования имеет превосходную ударную вязкость и хорошую проницаемость.

С точки зрения физико-механических и термических свойств, прочность ПКЛ на растяжение может достигать 30 МПа, относительное удлинение при разрыве колеблется от 300 до 600 %, но его модуль упругости низкий, около 0,4 ГПа, а максимальная температура термического разложения превышает 350 °С, поэтому ПКЛ похож на ПБАТ, который является мягким и прочным материалом и имеет широкий диапазон параметров обработки. Однако низкая температура плавления ( $T_m$ ) ПКЛ имеет как преимущества, так и недостатки. С положительной стороны, низкая температура плавления снижает потребление энергии во время обработки, что упрощает обработку ПКЛ и делает его пригодным для применения при нормальных температурах. Однако эта низкая температура плавления также делает ПКЛ восприимчивым к деформации при более высоких температурах, что приводит к неудовлетворительным термодинамическим характеристикам. Поэтому при использовании ПКЛ могут возникать трудности с выполнением требований к обеспечению характеристик в условиях немного повышенных температур.<sup>[174,175]</sup>

С точки зрения характеристик разложения, ПКЛ представляет собой биоразлагаемый материал, который может полностью разлагаться под действием микроорганизмов и плесени, а конечными продуктами разложения являются диоксид углерода и вода. Однако, поскольку в организме человека и животных отсутствуют ферменты, необходимые для разложения, разложение этого материала происходит главным образом путем гидролиза сополиэфирных связей. По сравнению с обычными биоразлагаемыми полиэфирами, такими как ПЛМК и ПГК, ПКЛ разлагается медленно из-за высокой степени кристалличности, и время разложения ПКЛ из-за его молекулярной массы может составлять от 2 до 4 лет.<sup>[176–178]</sup>

Благодаря своей хорошей биосовместимости, высокой проницаемости для лекарств, определенной термостабильности, простоте обработки и хорошей растворимости в растворителях, ПКЛ можно использовать для изготовления пленок, листов или волокон и других продуктов путем смешивания в расплаве, выдувания пленки, экструзии и литья под давлением. В настоящее время осуществляется разработка ПКЛ для широкого спектра применений. Например, ПКЛ можно использовать в качестве носителя для замедленного высвобождения некоторых лекарств, каркасов для инженерии костной ткани в хирургии, хирургических шовных материалов, материалов для 3D-печати, адгезивов и пластиковых упаковочных материалов.<sup>[179,180]</sup> Хотя ПКЛ широко применяется во многих областях, его недостаточно хорошие прочность и твердость, низкая температура плавления, плохие характеристики барьерной стабильности и стабильности размеров, а также относительно высокая стоимость в определенной степени ограничивают его использование в некоторых общих сферах применения. Поэтому в последние годы стали актуальными исследования смесей ПКЛ с полимерами, включая химические смеси с изменениями молекулярной структуры, такими как сшивка<sup>[181,182]</sup> и сополимеризация,<sup>[183,184]</sup> а также смеси без изменения молекулярной структуры.<sup>[185,186]</sup>

Смешивание ПКЛ и ПБАТ может улучшить функциональность смешанных пленок. Юнь и соавт. улучшили для ПБАТ характеристики самоадгезии, пленкообразования и пропускания газов CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> ПБАТ благодаря использованию ПКЛ (рис. 5-71).<sup>[187]</sup> Исследования показали, что пленка из ПБАТ/ПКЛ может эффективно регулировать газообмен внутри упаковки. Ее проницаемость для CO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> соответствует требованиям к упаковке свежих продуктов, таких как фрукты и овощи. Кроме того, эта пленка характеризуется значительным улучшением самоадгезии материала на основе ПБАТ.

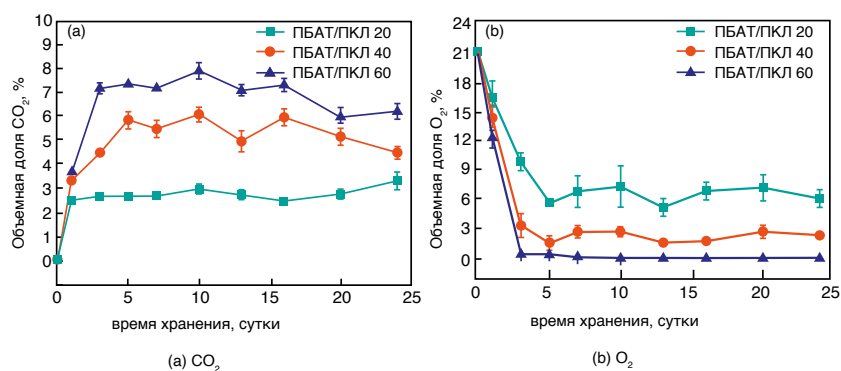


Рис. 5-71 Изменение объемной доли газа в упаковке клубники<sup>[187]</sup>

Ван и соавт. изучили влияние смеси ПБАТ/ПКЛ на сохранение свежести двуспоровым шампиньоном и обнаружили, что ПКЛ может повышать кристалличность пленки после плавления смеси, тем самым улучшая барьерные свойства пленки и значительно снижая коэффициент влагонепроницаемости чистой пленки из ПБАТ.<sup>[188]</sup>

Ван и соавт. изучили влияние смеси ПБАТ/ПКЛ на сохранение свежести томатами черри и обнаружили, что по сравнению с полиэтиленовой пленкой пленка ПБАТ/ПКЛ позволяет эффективно контролировать атмосферу в упаковке, продлевает срок хранения томатов черри в свежем виде и значительно снижает образование конденсата в оригинальной упаковке.<sup>[189]</sup>

Фернанда и соавт. изучили совместимость ПБАТ и ПКЛ, и результаты показали, что взаимодействие между двумя материалами было сильным, а термостабильность хорошей.<sup>[190]</sup>

### 5.3.5 Смеси ПБАТ/ПГК

Полигликолевая кислота (ПГК) представляет собой простейший линейный алифатический полиэфир. Ее химическая формула:  $(C_2H_2O_2)_n$ . Существуют несколько методов синтеза, включая конденсацию мономера гликолевой кислоты с плавлением или полимеризацию этиллактата с раскрытием цикла,<sup>[76]</sup> суспензионную полимеризацию, полимеризацию в растворителе и одностадийную реакцию с участием формальдегида и оксида углерода в присутствии катализатора.<sup>[191,192]</sup> В настоящее время полимеризация с раскрытием кольца является наиболее распространенным методом синтеза. ПГК имеет регулярную линейную молекулярную структуру, поэтому она отличается высокой способностью к кристаллизации, а кристалличность может достигать 55 %. Высокая кристалличность делает ПГК нерастворимой в большинстве распространенных органических растворителей, таких как хлороформ, ацетон и тетрагидрофуран, однако растворители с высоким содержанием фтора, такие как гексафторизопропанол, могут растворять ее.

Благодаря высокой кристалличности и механическим свойствам прочность ПГК на растяжение составляет около 115 МПа, относительное удлинение при разрыве — 16,4 %, модуль упругости — около 7 ГПа, прочность на изгиб и модуль упругости при изгибе — 222 МПа и 7,8 ГПа, соответственно.<sup>[193]</sup> Температура стеклования ( $T_g$ ) ПГК составляет 35–40 °С, а температура плавления ( $T_m$ ) — 220–228 °С, поэтому температура обработки должна быть выше 220 °С. Однако, поскольку сложноэфирная связь в молекулярной цепи ПГК очень чувствительна к температуре, когда температура обработки превышает 220 °С, ПГК подвергается очевидному термическому разложению, поэтому диапазон параметров обработки ПГК очень узкий. Подобно ПЛМК, ПГК также является твердым и хрупким биоразлагаемым материалом.

Как полностью биоразлагаемый полимерный материал, получаемый путем химического синтеза, ПГК главным образом используется в биомедицинской области из-за ее нетоксичности, отличных газобарьерных свойств, хорошей биосовместимости и высокой скорости биоразложения. Например, она может рассасываться в организме человека или животного, поэтому используется для выполнения хирургических швов. Продукты метаболизма ПГК могут выводиться без какого-либо вреда для организма. Кроме того, ПГК также может использоваться в качестве агента, закупоривающего воду при добыче сланцевого газа, для изготовления сельскохозяйственной пленки, лекарств замедленного действия, шивателей пищеварительного тракта, упаковочного материала для пищевых продуктов и каркасов для костей и органов.<sup>[192,194–196]</sup>

Однако присущие материалам на основе ПГК хрупкость и плохая термостабильность в значительной степени ограничивают их применение. В настоящее время многие ученые обращают внимание на процессы синтеза и методы смешивания ПГК с полимерами для улучшения его молекулярной массы, термостабильности и устранения других недостатков с целью получения продуктов с отличными комплексными свойствами и расширения диапазона их применения.<sup>[197–199]</sup>

Процесс разложения ПГК главным образом осуществляется путем гидролиза. Харрелл и соавт. предположили, что разложение ПГК обусловлено диффузией воды и скоростью гидролиза под действием воды.<sup>[200]</sup> Процесс разложения можно условно разделить на четыре стадии: на первой стадии молекулы воды в воздухе или небольшое количество молекул воды, оставшихся в матрице, быстро проникают внутрь материала ПГК и достигают максимального насыщения в полимере при самой быстрой скорости диффузии. На второй стадии скорость диффузии насыщенных молекул воды в полимере замедляется, а физико-механические свойства образца по мере гидролиза постепенно снижаются.

На третьей стадии гидролиз полимера достигает критической молекулярной массы, олигомеры растворяются и диффундируют в раствор. Изменение макроскопических характеристик заключается в том, что материал становится хрупким и легко растрескивается. В то же время полимер в виде малых молекул, получаемый гидролизом, способствует образованию олигомеров. С развитием этой стадии ускоряется водопоглощение полимером, увеличивается потеря массы, происходит некоторое набухание поверхности. На четвертой стадии низкомолекулярный полимер подвергается окончательному разложению и распадается на  $CO_2$  и воду.

Фэн Шэнь и соавт. приготовили смесь ПБАТ/ПГК путем смешивания в расплаве с использованием двухшнекового экструдера.<sup>[201]</sup> Результаты испытаний показали, что прочность на растяжение смеси ПБАТ/ПГК может достигать 25 МПа, а при содержании ПГК, равном 20 %, относительное удлинение при разрыве составляет более 600 %, поэтому смесь можно использовать для изготовления тонкопленочных изделий. При содержании ПГК, равном 80 %, добавление ПБАТ может эффективно повысить прочность смеси ПБАТ/ПГК, а температура его термической деформации может достигать 120 °С, поэтому смесь можно использовать в сфере общественного питания для изготовления одноразовой посуды. В то же время было обнаружено, что превосходные барьерные характеристики ПГК в пленке композита из ПБАТ/ПГК могут эффективно улучшать защиту от водяного пара.

Сан и соавт. использовали метод смешивания при плавлении для получения смеси ПБАТ/ПГК и использовали сверхкритический CO<sub>2</sub> в качестве пенообразователя для получения вспененных материалов методом вспенивания в дозировочном резервуаре. Было обнаружено, что совместимость ПГК и ПБАТ была плохой. Когда ПГК добавлялся в количестве 30 %, дефекты на границе раздела между ПБАТ и ПГК увеличивались, и происходило разрушение расплава при растяжении. При использовании в качестве пенообразователя сверхкритического CO<sub>2</sub> усадка вспененного материала значительно улучшалась с увеличением содержания ПГК, которое снижалось с 66,9% до 15,6%. Для вспененной системы из ПБАТ/ПГК с увеличением содержания ПГК размер пузырьков уменьшался с 78 мкм до 38 мкм, а плотность пузырьков сначала увеличивалась, а затем уменьшалась. При содержании ПГК, равном 20 %, плотность пузырьков системы была наибольшей, с увеличением от  $1,9 \times 10^{15}$  см<sup>3</sup> до  $1,1 \times 10^{16}$  см<sup>3</sup>, а эффект пенообразования был наилучшим.

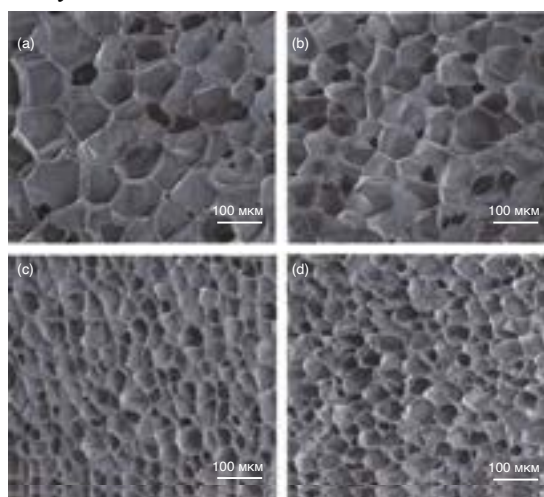


Рис. 5-72 Изображения РЭМ образцов вспененного ПБАТ/ПГК

С1: ПБАТ/ПГК (100/0) С2: ПБАТ/ПГК (90/10) С3: ПБАТ/ПГК (80/20) С1: ПБАТ/ПГК (70/30)

Цзян и соавт., используя карбондииминный антигидролизный агент (АНА), удлинитель цепи на основе эпоксидных (АДР) и изоцианатных (МДИ) групп для модификации смеси ПГК/ПБАТ (GB) методом реактивной экструзии, изучали влияние содержания антигидролизного агента и синергетический эффект антигидролизного агента / удлинителя цепи на стойкость смеси ПГК/ПБАТ (GB к гидролизу). Результаты показывают, что при совместном использовании АНА/МДИ межфазная совместимость и устойчивость к гидролизу композитов ПГК/ПБАТ улучшались. Начальная прочность на растяжение GB/АНА (образец 1,0)/МДИ (GBA1,0/МДИ) достигла 21,0 МПа, что на 35 % выше, чем у GB/АНА (0) (GBA0). Механические свойства GBA1,0/МД в условиях влажного теплового старения были более стабильными, чем у GBA0. 50 % механических свойств GBA1,0/МД сохранялись дольше 24 суток, что на 60 % выше, чем у GBA0.

### 5.3.6 Смеси ПБАТ/ППК

Полипропилкарбонат (ППК) впервые был синтезирован японским ученым Иноуэ в 1969 г. с использованием диоксида углерода и пропиленоксида в присутствии катализатора.<sup>[202]</sup> С момента своего появления ППК уделялось много внимания, поскольку разработка и использование ППК могут не только уменьшить количество парниковых газов, но и привести к смягчению энергетического кризиса, а также эффективно уменьшить «белое загрязнение».

По структуре ППК представляет собой аморфный полимер, получаемый методом попеременной сополимеризации диоксида углерода и пропиленоксида.

Его молекулярная структура показана на рис. 5-73, где содержание диоксида углерода составляет 31–50 %. Структурная формула показывает, что эфирная связь в молекуле снижает сопротивление вращению, позволяя молекулярной цепи легко вращаться вокруг эфирной связи. В результате молекулярная цепь проявляет хорошую гибкость. Он имеет низкую температуру стеклования  $T_g$ , 35–42 °С, но низкая  $T_g$  является основным недостатком ППК, поскольку  $T_g$  в этом диапазоне является слишком низкой для твердого пластикового материала и слишком высокой для мягкого материала.<sup>[203]</sup> Наличие сложноэфирной группы и концевой гидроксильной группы в его молекулярной цепи делает температуру термического разложения ППК низкой — температура разложения обычно составляет 150–180 °С. Что касается механических свойств, то прочность ППК на растяжение находится приблизительно в диапазоне от 12 до 40 МПа, а его относительное удлинение при разрыве может превышать 300 %.<sup>[204]</sup>

Как «зеленый» и экологически чистый полимерный материал, ППК имеет множество преимуществ, таких как легкое разложение, нетоксичность, хорошая биосовместимость, низкая проницаемость для кислорода, легкая растворимость в органических растворителях, высокое удлинение при разрыве и т. д. Его можно применять для производства упаковки пищевых продуктов, адгезивов, барьерных материалов, придающих жесткость агентам, биомедицинских материалов и т. д.<sup>[205,206]</sup> Однако его плохая стабильность размеров, низкая технологичность, плохая текучесть, неудовлетворительные механические свойства и плохая термостабильность существенно ограничивают его широкое применение. Сплавленные смеси ППК включают в себя химические смеси, например, для регулирования молекулярной массы, удлинения цепи и сшивания с другими полимерами, смеси неорганических частиц и композитные смеси, армированными волокнами.<sup>[207]</sup>

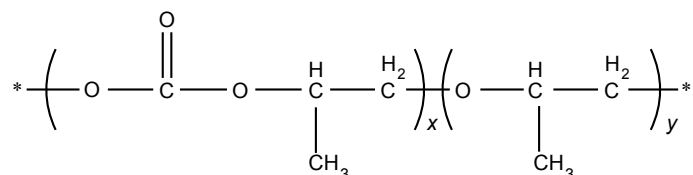


Рис. 5-73 Молекулярная структура ППК

ППК обладает хорошей биоразлагаемостью и может быть использован для изоляции от воды и кислорода. Это делает его весьма перспективным для использования в различных областях, включая упаковку пищевых продуктов, медицинские материалы, композитные материалы, адгезивы и конструкционные пластмассы. Однако из-за его аморфной структуры, гибкой молекулярной цепи и небольшой силы взаимодействия термические свойства материала плохие, что приводит к неудовлетворительной стабильности размеров при высокой температуре и к хрупкости при низкой температуре, поэтому прорыва в его крупномасштабном производстве до сих пор нет. Смешивание ПБАТ и ППК — один из эффективных методов устранения недостатков, связанных с характеристиками ППК.

Сюй и соавт. применили метод многоэтапной совместной экструзии и выдувного формования для получения трехслойной композитной пленки из ПБАТ-ППК-ПБАТ, прочность на растяжение которой увеличена на 200 % по сравнению с пленкой из ППК и которая сохраняет



высокую скорость биоразложения, обеспечивая при этом достаточную газопроницаемость.<sup>[208]</sup>

Чжао и соавт. обнаружили, что при содержании ППК, составляющем 30 %, пропускание водяного пара пленкой из ПБАТ/ППК уменьшилось на 50 %. Такое уменьшение указывает на значительное улучшение пароизоляционных свойств пленки.<sup>[209]</sup>

Ван и соавт. получили смесь ПБАТ и ППК, что значительно улучшило свойства ППК при растяжении.<sup>[210]</sup> Смесь представляла собой мягкий и прочный полимерный материал. При содержании ПБАТ, равном 40 %, прочность листа смеси на растяжение увеличилась на 236,4 %.

Ван и соавт. обнаружили, что температура плавления ( $T_m$ ) смеси ППК/ПМК постепенно снижается, что указывает на определенную совместимость между ППК и ПМК.<sup>[211]</sup> В почвенной среде скорость разложения ППК выше, чем у ПМК. Смешивание может улучшать не только механические свойства, но и биоразлагаемость материалов (рис. 5-74).

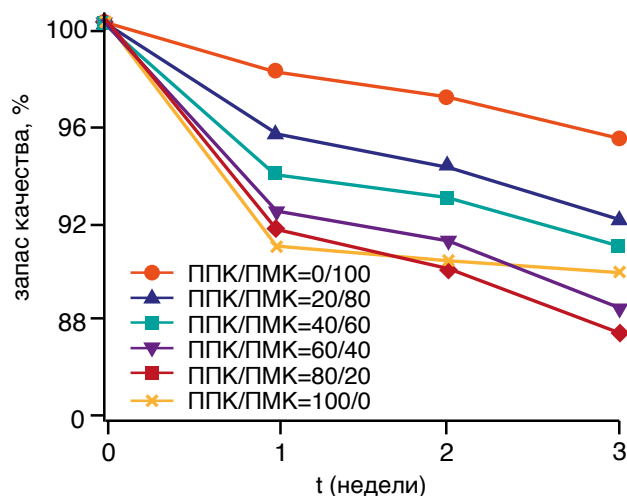


Рис. 5-74. Изменения потери массы для смесей ППК/ПМК по мере разложения<sup>[211]</sup>

### 5.3.7 Другие смеси полимеров с ПБАТ

Полностью биоразлагаемые пластмассы позволяют в значительной степени избежать «белого загрязнения», но механические свойства полностью биоразлагаемых смол невысоки по сравнению с традиционными пластмассами, что также значительно ограничивает применение полностью биоразлагаемых смол. В связи с этим некоторые исследователи надеются компенсировать недостатки, связанные с характеристиками, используя традиционные неразлагаемые смолы и полностью биоразлагаемые смолы путем их смешивания.<sup>[212]</sup>

Поэтому для улучшения некоторых характеристик исследователи использовали небiorазлагаемые полимеры для смешивания с ПБАТ.

У ПМК плохие характеристики термостойкости и хрупкости, а ПК имеет хорошие характеристики термостабильности и прочности. Однако ПК и ПМК несовместимы, и улучшение относительного удлинения при разрыве после смешивания неочевидно. ПБАТ обладает гибкостью длинной метиленовой цепи и стойкостью ароматического кольца к ударным воздействиям, что можно использовать для улучшения хрупкости и высокой кристалличности ПМК. Более того, ПБАТ и ПК имеют хорошую совместимость. Канзава и соавт. разработали тройную смесь из ПМК/ПК/ПБАТ, и их исследования показали, что совместимость ПБАТ и ПК была хорошей после смешивания в любом соотношении.<sup>[213]</sup> После выполнения реактивной экструзии с использованием ДКП размер частиц смеси уменьшился с 10 мкм до 0,05–1 мкм, а механические свойства материала значительно улучшились. Механические свойства материала, в особенности относительное удлинение при разрыве, можно улучшить с использованием двухступенчатого метода в сочетании с технологией боковой подачи.

Бан и соавт. приготовили пленку из смеси ПП и ПБАТ, смешанную с меланином, используя метод экструзии в потоке.<sup>[214]</sup> Результаты показали, что после добавления меланина прочность на растяжение и относительное удлинение при разрыве пленки увеличились на 30 % и 27 %, соответственно. Картофель, упакованный в полученную пленку, хранился под люминесцентной лампой в течение шести суток, и было обнаружено, что пленка эффективно предотвратила его позеленение из-за выработки хлорофилла. Чтобы продлить время разложения и время ухудшения характеристик мульчирующей пленки на основе ПБАТ и, таким образом, увеличить время использования мульчирующей пленки, Хань и соавт. получали смесь полимеров следующим образом: смесь ПБАТ и ПЭ (ПЭВД:ЛПЭВД = 15:85), карбонат кальция и иллит смешивали для получения мульчирующей пленки из смеси ПБАТ/ПЭ, а для улучшения совместимости добавляли бис-трет-бутилперокси-изопропилбензол (ВВР). ПБАТ и ПЭ.<sup>[215]</sup>

Тонгсонг и соавт. смешивали ПБАТ и ПЭТ в массовом соотношении 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 и 0:100 с помощью двухшнекового экструдера, а затем получали композитные пленки с помощью оборудования для экструзии пленки в потоке и изучали влияние TiO<sub>2</sub> и ZnO на характеристики пленок (рис. 5-75).<sup>[216]</sup> Результаты показали, что увеличение содержания ПБАТ приводит к увеличению относительного удлинения пленки ПЭТ при разрыве, но модуль упругости пленки из смеси снижается, и термостабильность пленки из ПБАТ/ПЭТ ниже, чем у пленки из чистого ПЭТ.

Кроме того, добавление 1–2 масс.% ZnO к пленкам ПЭТ/ПБАТ может улучшить модуль упругости и прочность пленок на растяжение, в то время как добавление TiO<sub>2</sub> мало влияет на свойства пленок ПЭТ/ПБАТ при растяжении.

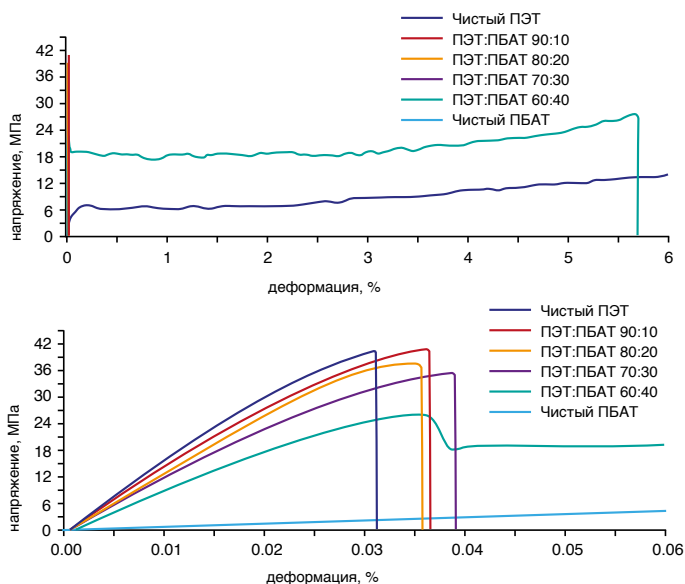


Рис. 5-75 Кривые зависимости напряжения от деформации для пленок из смеси ПЭТ/ПБАТ

Суарес Да Силва и соавт. получали смеси ПС/ПБАТ с различным содержанием УНТ методами смешивания в расплаве и компрессионного формования, а также изучали влияние нековалентной функционализации УНТ ионной жидкостью, тригексил(тетрадецил)фосфоний бис(трифторметилсульфонил)имидом, на электрические и реологические свойства композитов с сонепрерывной морфологией.<sup>[217]</sup> Результаты показали, что функционализация ионной жидкостью приводит к увеличению проводимости композита с небольшим количеством наполнителя, а функционализация УНТ ионной жидкостью приводит к снижению вязкости расплава и модуля упругости композита за счет пластифицирующего эффекта ионной жидкости.

Чан и соавт. использовали метод двухшнековой экструзии для приготовления смеси поликарбоната (ПК) и ПБАТ (рис. 5-76 и 5-77), которую затем подвергали отжигу при 260 °С в течение 5 часов, чтобы вызвать реакцию переэтерификации.<sup>[218]</sup> Результаты спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и рентгеновской дифрактометрии показали, что в отожженной смеси ПК/ПБАТ протекает реакция переэтерификации и формируется структура статистического сополимера. Поскольку сополимер можно использовать в качестве агента, улучшающего совместимость, совместимость смеси ПК/ПБАТ улучшается. Также было изучено влияние реакции переэтерификации на совместимость смеси ПК/ПБАТ.

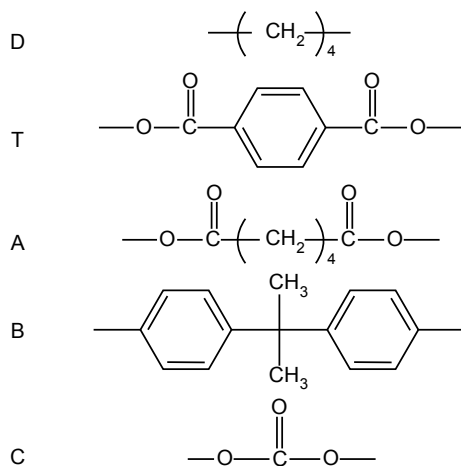


Рис. 5-76 Мономеры, взаимодействующие между ПК и ПБАТ<sup>[218]</sup>

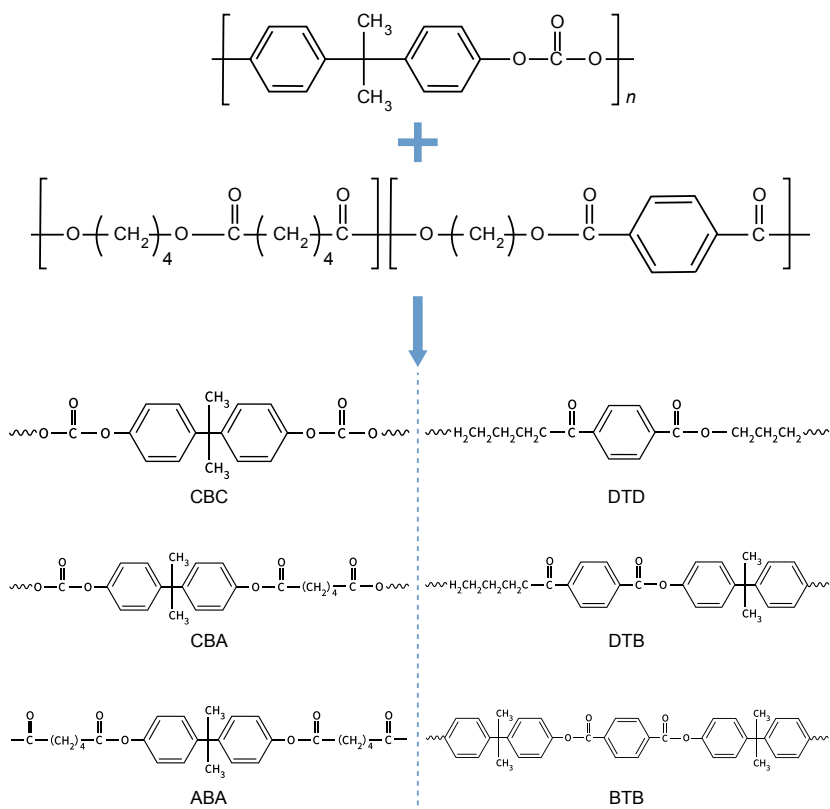


Рис. 5-77 Ожидаемая химическая структура продукта переэтерификации ПК и ПБАТ<sup>[218]</sup>

Ибрахим и соавт. приготовили смеси поливинилхлорида (ПВХ) и ПБАТ методом смешивания в расплаве и изучили механические и термические свойства смесей в различных соотношениях, а также фазовую морфологию смесей.<sup>[219]</sup> Спектры ИКФС показали небольшое увеличение частоты пика С=О с 1714 см<sup>-1</sup> до 1718 см<sup>-1</sup>, что указывает на химическое взаимодействие между С=О ПБАТ и α-водородом ПВХ (рис. 5-78). Свойства смеси ПВХ/ПБАТ при растяжении были самыми высокими при массовом соотношении 50/50.

Результаты динамического механического анализа показали, что ПВХ и ПБАТ образуют совместимую систему с одной температурой стеклования. Добавление ПБАТ приводит к снижению вязкости ПВХ (модуля потерь), но увеличению эластичности (динамического модуля упругости). Термические свойства смесей показали, что температура разложения ПВХ в смесях снижается при добавлении ПБАТ. Фотографии РЭМ поверхности излома при растяжении показали, что смеси имели хорошую межфазную вязкость, а улучшение межфазной вязкости сыграло важную роль в улучшении механических свойств (прочности и модуля упругости) смесей ПВХ/ПБАТ.

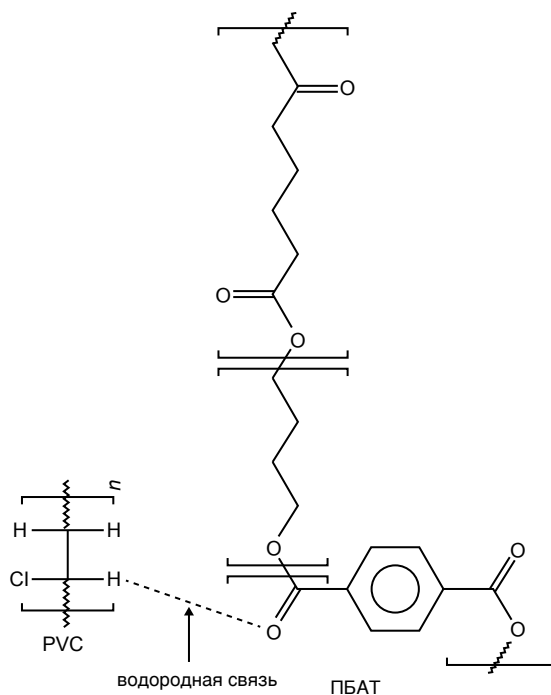


Рис. 5-78 Возможные взаимодействия в смесях ПВХ/ПБАТ

Де Оливейра и соавт. после испытаний биоразлагаемости ПП, смешанного с ПБАТ и хитином, обнаружили, что скорость разложения ПБАТ в матрице ПП была значительно медленнее, в то время как качество ПП оставалось практически неизменным при добавлении ПБАТ.<sup>[220]</sup>

## Список литературы

- [1] ГАНЬ Ч., КУВАБАРА К., ЯМАМОТО М. и соавт. / GAN Z, KUWABARA K, YAMAMOTO M, et al. Твердотельная структура и термические свойства алифатически-ароматических сложных сополиэфиров полибутиленадипат-собутилентерефталата / Solid-state structures and thermal properties of aliphatic–aromatic poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters [J]. «Разложение и стабильность полимеров» / Polymer Degradation and Stability, 2004, 83(2):289–300.
- [2] КРЭНСТОН Э., КАВАДА Д., РЭЙМОНД С. и соавт. / CRANSTON E, KAWADA J, RAYMOND S, et al. Модель сокристаллизации синтетического биоразлагаемого полибутиленадипат-собутилентерефталата / Cocrystallization model for synthetic biodegradable poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) [J]. «Биомакромолекулы» / Biomacromolecules, 2003, 4(4):995–999.
- [3] ПУНИА С. / PUNIA S. Ячменный крахмал: структура, свойства и усвояемость in vitro. Обзор / Structure, properties and in vitro digestibility-A review [J]. «Международный журнал биологических макромолекул» / International journal of biological macromolecules, 2020, 155:868–875.
- [4] БОЛДУИН П. М. / BALDWIN P M. Белки и полипептиды, связанные с крахмальными зёрнами. Обзор / Starch granule-associated proteins and polypeptides: A review [J]. «Крахмал» / Starch-Stärke, 2001, 53(10):475–503.
- [5] АБДУЛЛА З. В., ДУН Ю. / ABDULLAH Z W, DONG Y. Последние достижения и перспективы использования нанокмпозитов крахмала для упаковки / Recent advances and perspectives on starch nanocomposites for packaging applications [J]. «Журнал материаловедения» / Journal of Materials Science, 2018, 53(22):15319–15339.
- [6] БУЛЕОН А., КОЛОНА П., ПЛАНШО В. и соавт. / BULEON A, COLONA P, PLANCHOT V, et al. Крахмальные зёрна: структура и биосинтез / Starch granules: structure and biosynthesis [J]. «Международный журнал биологических макромолекул» / International journal of biological macromolecules, 1998, 23(2):85–112.
- [7] ТАКУР Р., ПРИСТИДЖОНО П., СКАРЛЕТТ К. Дж. и соавт. / THAKUR R, PRISTIJOONO P, SCARLETT C J, et al. Пленки на основе крахмала: основные факторы, влияющие на их свойства / Starch-based films: Major factors affecting their properties [J]. «Международный журнал биологических макромолекул» / International journal of biological macromolecules, 2019, 132:1079–1089.
- [8] РОСТАМАБАДИ Х., ФАЛСАФИ С. Р., ДЖАФАРИ С. М. / ROSTAMABADI H, FALSAFI S R, JAFARI S M. Наноносители на основе крахмала как новейшие природные средства для доставки нутрицевтиков / Starch-based nanocarriers as cutting-edge natural cargos for nutraceutical delivery [J]. «Тенденции науки и технологий пищевой промышленности» / Trends in Food Science & Technology, 2019, 88:397–415.
- [9] ДЖЕНКИНС П., ДОНАЛЬД А. / JENKINS P, DONALD A. Влияние амилозы на структуру крахмальных зёрен / The influence of amylose on starch granule structure [J]. «Международный журнал биологических макромолекул» / International journal of biological macromolecules, 1995, 17(6):315–321.
- [10] ТЕСТЕР Р. Ф., КАРКАЛАС Дж., ЦИ С. / TESTER R F, KARKALAS J, QI X. Крахмал — состав, тонкая структура и архитектура / Starch—composition, fine structure and architecture [J]. «Журнал науки о зерновых культурах» / Journal of cereal science, 2004, 39(2):151–165.
- [11] ЦОБЕЛЬ Х. / ZOBEL H. Преобразования кристаллов крахмала и их промышленное значение / Starch crystal transformations and their industrial importance [J]. «Крахмал» / Starch-Stärke, 1988, 40(1):1–7.

- [12] ЧЭН Х., ЧЭНЬ Л., МАККЛЕМЕНТС Д. Дж. и соавт. / CHENG H, CHEN L, MCCLEMENTS D J, et al. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе крахмала: обзор способов их получения, характеристик и разнообразного применения в пищевой промышленности / Starch-based biodegradable packaging materials: A review of their preparation, characterization and diverse applications in the food industry [J]. «Тенденции науки и технологий пищевой промышленности» / Trends in Food Science & Technology, 2021, 114:70–82.
- [13] ЮЙ С., ЧЭНЬ Л., ЦЗИНЬ Ч. и соавт. / YU X, CHEN L, JIN Z, et al. Прогресс в исследованиях биоразлагаемых материалов на основе крахмала. Обзор / Research progress of starch-based biodegradable materials: a review [J]. «Журнал материаловедения» / Journal of Materials Science, 2021, 56(19):11187–11208.
- [14] ДАММАК М., ФУРАТИ Я., ТАРЕС К. и соавт. / DAMMAK M, FOURATI Y, TARRES Q, et al. Смеси ПБАТ с пластифицированным крахмалом для упаковки: механические свойства, реологические характеристики и биоразлагаемость / Blends of PBAT with plasticized starch for packaging applications: Mechanical properties, rheological behaviour and biodegradability [J]. «Технические культуры и продукты» / Industrial crops and products, 2020, 144:112061.
- [15] ВАН Ц., ЧЖАО Л., ЦЗИНЬ Б. и соавт. / WANG Z, ZHAO L, JIN B, et al. Воздействие малеинового ангидрида и титанатного связующего агента в качестве добавок на свойства пленок из полибутиленадипат-сотефталата / термопластичного крахмала / Effect of maleic anhydride and titanate coupling agent as additives on the properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastics starch films [J]. «Бюллетень о полимерах» / Polymer Bulletin, 2022, 79(9):7193–7213.
- [16] ЛЮ В., ЛЮ Ш., ВАН Ч. и соавт. / LIU W, LIU S, WANG Z, et al. Приготовление и характеристики армированных композитов на основе крахмала с агентом, улучшающим совместимость, получаемых путем простой экструзии / Preparation and characterization of reinforced starch-based composites with compatibilizer by simple extrusion [J]. «Углеводные полимеры» / Carbohydrate Polymers, 2019, 223:115122.
- [17] ЛИ Ч., ЧЭНЬ Ф., ЛИНЬ Б. и соавт. / LI C, CHEN F, LIN B, et al. Композиты с высоким содержанием кукурузного крахмала и полибутиленадипат-сотефталата с высокими эксплуатационными характеристиками благодаря обеспечению двойной физико-химической совместимости / High content corn starch/Poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites with high-performance by physical–chemical dual compatibilization [J]. «Европейский журнал о полимерах» / European Polymer Journal, 2021, 159:110737.
- [18] ДАН К. М., ЙОКСАН Р., ПОЛЛЕ Э. и соавт. / DANG K M, YOKSAN R, POLLET E, et al. Морфология и свойства термопластичного крахмала, смешанного с биоразлагаемым полиэфиром, с наполнителем в виде наноглины галлуазита / Morphology and properties of thermoplastics starch blended with biodegradable polyester and filled with halloysite nanoclay [J]. «Углеводные полимеры» / Carbohydrate polymers, 2020, 242:116392.
- [19] ЙИМНАК К., ТИПМАНЕ Р., САНЕ А. / YIMNAK K, THIPMANEE R, SANE A. Пленки из полибутиленадипат-сотефталата / термопластичного крахмала / цеолита 5А: влияние последовательности компаундирования и содержания пластификатора / Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/thermoplastics starch/zeolite 5A films: Effects of compounding sequence and plasticizer content [J]. «Международный журнал биологических макромолекул» / International journal of biological macromolecules, 2020, 164:1037–1045.

- [20] ФОТИСАРАТТАНА Д., ХАРНКАРНСУДЖАРИТ Н. / PHOTHISARATTANA D, HARNKARNSUJARIT N. Характеристики пленки на основе крахмала из маниоки и полибутиленадипат-сотерефталата с нанокompозитами диоксида кремния, получаемой экструзией с выдуванием / Characterizations of Cassava Starch and Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blown Film with Silicon Dioxide Nanocomposites [J]. «Международный журнал теории и практики производства продуктов питания» / International Journal of Food Science & Technology, 2022.
- [21] ЛЮ В., ЛЮ Ш., ВАН Ч. и соавт. / LIU W, LIU S, WANG Z, et al. Приготовление и характеристики компатибилизированных композитов из полибутиленадипат-сотерефталата и термопластичного крахмала, получаемых путем двухэтапной экструзии / Preparation and characterization of compatibilized composites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and thermoplastics starch by two-stage extrusion [J]. «Европейский журнал о полимерах» / European Polymer Journal, 2020, 122:109369.
- [22] ЛОПЕС Э., ОЛИВЕЙРА Ж., ТАЛАБИ С. и соавт. / LOPES H, OLIVEIRA G, TALABI S, et al. Производство термопластичных пленок из крахмала и полибутиленадипат-сотерефталата методом твердофазного сдвигового измельчения / Production of thermoplastics starch and poly (butylene adipate-co-terephthalate) films assisted by solid-state shear pulverization [J]. «Углеводные полимеры» / Carbohydrate Polymers, 2021, 258:117732.
- [23] КЛЕММ Д., ХОЙБЛЯЙН Б., ФИНК Х.-П. и соавт. / KLEMM D, HEUBLEIN B, FINK H P, et al. Целлюлоза: удивительный биополимер и экологичное сырье / Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material [J]. Angewandte Chemie, международное издание / Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44(22):3358–3393.
- [24] ХЬЮБЕР Т., МЮССИХ Й., КЕНОУ О. и соавт. / HUBER T, MüSSIG J, CURNOW O, et al. Критический обзор полностью целлюлозных композитов / A critical review of all-cellulose composites [J]. «Журнал материаловедения» / Journal of Materials Science, 2012, 47(3):1171–1186.
- [25] ЦУГЕНМАЙЕР П. / ZUGENMAIER P. Конформация и упаковка различных волокон кристаллической целлюлозы / Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers [J]. «Прогресс в науке о полимерах» / Progress in polymer science, 2001, 26(9):1341–1417.
- [26] ХИРЛ Дж. У. С., МОРТОН У. Э. / HEARLE J W S, MORTON W E. Физические свойства текстильных волокон / Physical properties of textile fibres [M]. «Эльзевир» / Elsevier, 2008.
- [27] НЕЧИПОРЧУК О., БЕЛГАЦЕМ М. Н., БРА Ж. / NECHYPORCHUK O, BELGACEM M N, BRAS J. Производство целлюлозных нанопибрилл. Обзор последних достижений / Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances [J]. «Технические культуры и продукты» / Industrial crops and products, 2016, 93:2–25.
- [28] НУНЬЕС Ф. К., РИБЕЙРУ К. К., МАРТИНИ Ф. А. и соавт. / NUNES F C, RIBEIRO K C, MARTINI F A, et al. Биокompозиты из нанокристаллов ПБАТ/ПМК/целлюлозы, компатибилизированные с помощью малеинового ангидрида с привитым полиэтиленом (PE-g-MA) / PBAT/PLA/cellulose nanocrystals biocomposites compatibilized with polyethylene grafted maleic anhydride (PE-g-MA) [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2021, 138(45):51342.
- [29] ЧЖАН С., МА П., ЧЖАН Ю. / ZHANG X, MA P, ZHANG Y. Структура и свойства композитов из поверхностно-ацелированных нанокристаллов целлюлозы / полибутиленадипат-сотерефталата / Structure and properties of surface-acetylated cellulose nanocrystal/poly (butylene adipate-co-terephthalat) composites [J]. «Бюллетень о полимерах» / Polymer Bulletin, 2016, 73(7):2073–2085.

- [30] ЦУЙ Я., ЛО Ц., ДЭН Я. и соавт. / CUI Y, LUO J, DENG Y, et al. Влияние нанокристаллов ацетилированной целлюлозы на характеристики пенообразования твердофазного полибутиленадипат-сотерефталата с удлиненной цепью / Effect of acetylated cellulose nanocrystals on solid-state foaming behaviors of chain-extended poly (butylene adipate-co-terephthalate) [J]. «Журнал о виниле и аддитивных технологиях» / Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27(4):722–735.
- [31] ХОССЕЙННЕЖАД Р. / HOSSEINNEZHAD R. Индуцируемая сдвигом и нуклеизируемая с помощью нановолокон кристаллизация новых алифатически-ароматических сложных сополиэфиров, предназначенных для создания биоразлагаемых нанокompозитов in situ / Shear-Induced and Nanofiber-Nucleated Crystallization of Novel Aliphatic-Aromatic Copolyesters Delineated for In Situ Generation of Biodegradable Nanocomposites [J]. «Полимеры» / Polymers, 2021, (14).
- [32] СУНЬ М., ЧЖАН Л., ЛИ Ч. / SUN M, ZHANG L, LI C. Модифицированные нанокристаллы целлюлозы на основе SI-ATRP для улучшения межфазной совместимости и механических характеристик биоразлагаемой смеси ПМК/ПБАТ / Modified cellulose nanocrystals based on SI-ATRP for enhancing interfacial compatibility and mechanical performance of biodegradable PLA/PBAT blend [J]. «Полимерные композиты» / Polymer Composites, 2022.
- [33] ФИОРЕНТИНИ Ч., БАССАНИ А., ГАРРИДО Г. Д. и соавт. / FIORENTINI C, BASSANI A, GARRIDO G D, et al. Процесс автогидролиза пшеничной соломы под высоким давлением для извлечения целлюлозы и последующего использования при получении композитов на основе ПБАТ / High-pressure autohydrolysis process of wheat straw for cellulose recovery and subsequent use in PBAT composites preparation [J]. «Биокатализ и сельскохозяйственные биотехнологии» / Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2022, 39:102282.
- [34] РАМЛЕ С. Ф. М., АХМАД Н. А., ФАЗИТА М. Р. Н. и соавт. / RAMLE S F M, AHMAD N A, FAZITA M R N, et al. Физические свойства и разложение в почве пленки из смесей ПМК/ПБАТ, армированной бамбуковой целлюлозой / Physical properties and soil degradation of PLA/PBAT blends film reinforced with bamboo cellulose [C]. Серия конференций Института физики: Науки о Земле и окружающей среде / IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2020:012021.
- [35] ДЮВАЛЬ А., ЛАВОКО М. / DUVAL A, LAWOKO M. Обзор полимерных, микро- и наноструктурированных материалов на основе лигнина / A review on lignin-based polymeric, micro-and nano-structured materials [J]. «Реакционноспособные и функциональные полимеры» / Reactive and Functional Polymers, 2014, 85:78–96.
- [36] ТУОМЕЛА М., ВИКМАН М., ХАТАККА А. и соавт. / TUOMELA M, VIKMAN M, HATAKKA A, et al. Биоразложение лигнина в среде компостирования. Обзор / Biodegradation of lignin in a compost environment: a review [J]. «Биоресурсные технологии» / Bioresource technology, 2000, 72(2):169–183.
- [37] РАЛЬФ Дж., ЛАПЬЕР К., БУРЯН В. / RALPH J, LAPIERRE C, BOERJAN W. Структура лигнина и ее проектирование / Lignin structure and its engineering [J]. «Существующие мнения в области биотехнологии» / Current Opinion in Biotechnology, 2019, 56:240–249.
- [38] ЧЖОУ С.-Ц., ВАН Х.-М., СЮН Ш.-Ц. и соавт. / ZHOU S-J, WANG H-M, XIONG S-J, et al. Повышение ценности технического лигнина в биоразлагаемых пластмассах на основе полиэфиров (БПП) / Technical Lignin Valorization in Biodegradable Polyester-Based Plastics (BPPs) [J]. «Американское химическое общество. Химия и химические технологии, безопасные для окружающей среды» / ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(36):12017–12042.



- [39] ВАН Х. М. / WANG H M. Структурная интерпретация лигнина в быстрорастущем эвкалипте/тополе и его получение с помощью ПБАТ / Structural interpretation of lignin in fast-growing eucalyptus/poplar and its preparation with PBAT [D]. Пекинский университет лесного хозяйства / Beijing Forestry University, 2021.
- [40] СЮН Ш.-Ц., ЧЖОУ С.-Ц., ВАН Х.-Х. и соавт. / XIONG S-J, ZHOU S-J, WANG H-H, et al. Фракционирование технического лигнина и его применение в биокompозитах из лигнина/полибутиленадипат-сотефталата / Fractionation of technical lignin and its application on the lignin/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) bio-composites [J]. «Международный журнал биологических макромолекул» / International journal of biological macromolecules, 2022, 209:1065–1074.
- [41] ТАВАРЕС Л., ИТО Н., САЛЬВАДОРИ М. и соавт. / TAVARES L, ITO N, SALVADORI M, et al. Использование смеси ПБАТ/крафт-лигнина в гибкой ламинированной упаковке пищевых продуктов: устойчивость к отслаиванию и термическому разложению / PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability[J]. «Испытания полимеров» / Polymer Testing, 2018, 67:169–176.
- [42] КАРГАРЗАДЕ Х., ГАЛЕСКИ А., ПАВЛЯК А. / KARGARZADEN H, GALESKI A, RAWLAK A. Экологически безопасные композиты ПБАТ: влияние частиц крафт-лигнина на морфологические, термические, кристаллические, макро- и микромеханические свойства / PBAT green composites: Effects of kraft lignin particles on the morphological, thermal, crystalline, macro and micromechanical properties [J]. «Полимеры» / Polymer, 2020, 203:122748.
- [43] АЙ Ш., ГУ С., ХОУ Ц. / AI S, GU X, HOU J. Влияние модифицированного силаном нано-SiO<sub>2</sub> на механические свойства и совместимость пленок композита из ПБАТ/лигнина / Effect of silane modified nano-SiO<sub>2</sub> on the mechanical properties and compatibility of PBAT/lignin composite films [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2022, 139 (18): н/д–н/д.
- [44] БОТТА Л., ТИТОНЕ В., ТЕРЕСИ Р. и соавт. / BOTTA L, TITONE V, TERESI R, et al. Биокompозитные пленки из ПБАТ/лигнин с повышенной фотостабильностью, получаемые выдувным формованием / Biocomposite PBAT/lignin blown films with enhanced photo-stability [J]. «Международный журнал биологических макромолекул» / International journal of biological macromolecules, 2022, 217:161–170.
- [45] ЯН С., ЧЖУН Ш. / YANG X, ZHONG S. Свойства модифицированных малеиновым ангидридом композитов из наночастиц лигнина и полибутиленадипат-сотефталата / Properties of maleic anhydride-modified lignin nanoparticles/polybutylene adipate-co-terephthalate composites [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2020, 137(35):49025.
- [46] СЮН Ш.-Ц., ПАН Б., ЧЖОУ С.-Ц. и соавт. / XIONG S-J, PANG B, ZHOU S-J, et al. Экономически конкурентоспособные биоразлагаемые композиты из ПБАТ/лигнина: воздействие метилирования лигнина и агента, улучшающего совместимость / Economically competitive biodegradable PBAT/lignin composites: Effect of lignin methylation and compatibilizer [J]. «Американское химическое общество. Химия и химические технологии, безопасные для окружающей среды» / ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(13):5338–5346.
- [47] ЛИ В., ХУАН Ц., ЛЮ В. и соавт. / LI W, HUANG J, LIU W, et al. Модифицированные лигнином композиты ПБАТ с повышенной прочностью на основе межфазных динамических связей / Lignin modified PBAT composites with enhanced strength based on interfacial dynamic bonds [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2022: e52476.

- [48] ЛЮ Ю., ЛЮ Ш., ЛЮ Ч. и соавт. / LIU Y, LIU S, LIU Z, et al. Улучшение механических и биоразлагаемых свойств композитов из ПБАТ/лигнина с помощью прививки силаном и реактивной экструзии / Enhanced mechanical and biodegradable properties of PBAT/lignin composites via silane grafting and reactive extrusion [J]. Композиты. Часть В: Техника / Composites Part B: Engineering, 2021, 220:108980.
- [49] ЮЙ Ш., ВАН Х.-М., СЮН Ш.-Ц. и соавт. / YU S, WANG H-M, XIONG S-J, et al. Экологичные биоразлагаемые композитные пленки из полибутиленадипат-сотерефталата на основе древесины, армированные методом быстрой гомогенной этерификации / Sustainable Wood-Based Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Biodegradable Composite Films Reinforced by a Rapid Homogeneous Esterification Strategy [J]. «Американское химическое общество. Химия и химические технологии, безопасные для окружающей среды» / ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022.
- [50] БАРОС Дж. Дж. П., СУАРЕС К. П., ДЕ МОУРА Э. А. Б. и соавт. / BARROS J J P, SOARES C P, DE MOURA E A B, et al. Повышенная смешиваемость ПБАТ/ПМК/лигнина при гамма-облучении и влияние на неизотермическую кристаллизацию / Enhanced miscibility of PBAT/PLA/lignin upon  $\gamma$ -irradiation and effects on the non-isothermal crystallization [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science: e53124.
- [51] ПОХРЕЛ Ш., ЛАХ Р., ЛЭ Х. Х. и соавт. / POKHREL S, LACH R, LE H H, et al. Изготовление и характеристики полностью биоразлагаемых смесей сополиэфира и хитозана: I. Спектроскопические и термические характеристики / Fabrication and characterization of completely biodegradable copolyester–chitosan blends: I. Spectroscopic and thermal characterization[C]. «Макромолекулярные симпозиумы» / Macromolecular Symposia, 2016:23–34.
- [52] МЭН Д., СЕ Ц., УОТЕРХАУС Дж. А. и соавт. / MENG D, XIE J, WATERHOUSE G I, et al. Биоразлагаемые композиты полибутиленадипат-сотерефталата, армированные нанохитином на биологической основе: приготовление, улучшенные механические и термические характеристики / Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate) composites reinforced with bio-based nanochitin: preparation, enhanced mechanical and thermal properties [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2020, 137(12):48485.
- [53] ДИЕС-ПАСКУАЛЬ А. М., ДИЕС-ВИСЕНТЕ А.Л. / DIEZ-PASCUAL A M, DIEZ-VICENTE A L. Антимикробная и экологически чистая пищевая упаковка на основе полибутиленадипат-сотерефталата и нановолокон хитозана, полученных методом электроформования / Antimicrobial and sustainable food packaging based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) and electrospun chitosan nanofibers [J]. «Успехи Королевского химического общества» / RSC advances, 2015, 5(113):93095–93107.
- [54] ФЕРРЕЙРА Р. Р., ДЕ СОУЗА А. Г., РОЗА Д. С. / FERREIRA R R, SOUZA A G, ROSA D S. Нанокapsулы, наполненные эфирными маслами, и их применение к биоразлагаемым пленкам из ПБАТ / Essential oil-loaded nanocapsules and their application on PBAT biodegradable films [J]. «Журнал молекулярных жидкостей» / Journal of Molecular Liquids, 2021, 337:116488.
- [55] ЛИ Ц., ЦЗЯН Ш., ЦЗЯ В. и соавт. / LI Q, JIANG S, JIA W, et al. Новые модифицированные серебром карбоксиметилхитозановые антибактериальные мембраны, использующие экологически чистые полимеры / Novel silver-modified carboxymethyl chitosan antibacterial membranes using environment-friendly polymers [J]. «Хемосфера» / Chemosphere, 2022, 307:136059.

- [56] ЛИ В., КОФФИН Д. Р., ЦЗИНЬ Т. Ц. и соавт. / LI W, COFFIN D R, JIN T Z, et al. Биоразлагаемые композиты из сложного полиэфира и свекловичного жома с антимикробным покрытием для упаковки пищевых продуктов / Biodegradable composites from polyester and sugar beet pulp with antimicrobial coating for food packaging [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2012, 126(S1):E362–E373.
- [57] НАКАЯМА Д., У Ф., МОХАНТИ А.К. и соавт. / NAKAYAMA D, WU F, MOHANTY A K, et al. Биоразлагаемые композиты, разработанные на основе бинарных смесей ПБАТ/ПМК и шелкового порошка: оценка обеспечения совместимости и эффективности / Biodegradable Composites Developed from PBAT/PLA Binary Blends and Silk Powder: Compatibilization and Performance Evaluation [J]. ACS Omega, 2018, 3(10):12412–12421.
- [58] МЕКОННЕН Т., МИСРА М., МОХАНТИ А. К. / MEKONNEN T, MISRA M, MOHANTY A K. Ферментированная соевая мука и ее реакционноспособные смеси с полибутиленадипат-сотерефталатом в технологических биоразлагаемых литых пленках для экологически чистой упаковки / Fermented soymeals and their reactive blends with poly (butylene adipate-co-terephthalate) in engineering biodegradable cast films for sustainable packaging [J]. «Американское химическое общество. Химия и химические технологии, безопасные для окружающей среды» / ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3):782–793.
- [59] РЕДДИ М. М., МИСРА М., МОХАНТИ А. К. / REDDY M M, MISRA M, MOHANTY A K. Биоразлагаемые смеси из кукурузной клейковины и полибутиленадипат-сотерефталата (ПБАТ): исследования влияния пластификации и деструктуризации на реологию, свойства при растяжении и межфазные взаимодействия / Biodegradable Blends from Corn Gluten Meal and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): Studies on the Influence of Plasticsization and Destructurization on Rheology, Tensile Properties and Interfacial Interactions [J]. «Журнал полимеров и окружающей среды» / Journal of Polymers & the Environment, 2014, 22(2):167–175.
- [60] ТОРРЕС С., НАВИА Р., КЭМПБЕЛЛ МЕРДИ Р. и соавт. / TORRES S, NAVIA R, CAMPBELL MURDY R, et al. Экологически безопасные композиты из остаточной биомассы микроводорослей и полибутиленадипат-сотерефталата: обработка и пластификация / Green composites from residual microalgae biomass and poly (butylene adipate-co-terephthalate): processing and plasticsization [J]. «Американское химическое общество. Химия и химические технологии, безопасные для окружающей среды» / ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(4):614–624.
- [61] ГАЛЛО-ГАРСИА Л. А., ПЕРОН-ШЛОССЕР Б., КАРПИНЕ Д и соавт. / GALLO-GARCIA L A, PERON-SCHLOSSER B, CARPINE D, et al. Осуществимость производства биоразлагаемых материалов на основе крахмала/полибутиленадипат-сотерефталата с биомассой микроводорослей методом экструзии пленки с выдуванием / Feasibility of production starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate) biodegradable materials with microalgal biomass by blown film extrusion [J]. «Журнал технологии пищевой промышленности» / Journal of Food Process Engineering, 2022:e14181.
- [62] МУСТАФА Х., ГИЗАНИ Х., ДЮПОН К. и соавт. / MOUSTAFAN, GUIZANIC, DUPONT C, et al. Использование обожженной кофейной гущи в качестве армирующего агента с целью производства высококачественных биоразлагаемых композитов ПБАТ для упаковки пищевых продуктов / Utilization of torrefied coffee grounds as reinforcing agent to produce high-quality biodegradable PBAT composites for food packaging applications [J]. «Американское химическое общество. Химия и химические технологии, безопасные для окружающей среды» / ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5 (2): 1906–1916.

- [63] ЛОПЕСХ., МУТЬЮП., КАРВАЛЬО А. Х. Ф. Д. и соавт. / LOPEZ J, MUTJE P, CARVALHO A J F D, et al. Биокomпозиты на основе термопластичного крахмала, армированные газетным волокном, получаемые обработкой в расплаве: оценка механических, термических и водопоглощающих характеристик / Newspaper fiber-reinforced thermoplastics starch biocomposites obtained by melt processing: Evaluation of the mechanical, thermal and water sorption properties [J]. «Технические культуры и продукты» / Industrial crops and products, 2013, 44:300–305.
- [64] ЛЯН Ц. Ф. / LIANG J F. Исследования по применению кофейной гущи и биомассы на основе золы рисовой шелухи в биоразлагаемых пластмассах / Research on the application of coffee grounds and rice husk ash biomass in biodegradable plastics [D]. Южно-китайский технологический университет / South China University of Technology, 2019.
- [65] ЧЖАО Ю. Л., СЮЙ Л. Ю. / ZHAO Y L, XU L Y. Вопросы и ответы по технологии применения гипса / Gypsum application technology Q&A [M]. Вопросы и ответы по технологии применения гипса / Gypsum application technology Q&A, 1900.
- [66] Синтез и применение биоразлагаемых привитых сополимеров на основе сои. Обзор / Synthesis and Applications of Biodegradable Soy Based Graft Copolymers: A Review [J]. «Американское химическое общество. Химия и химические технологии, безопасные для окружающей среды» / ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(1):acsuschemeng.5b01327.
- [67] ВАН С. П., ЛИ Н. С., ПАНЬ С. Х. и соавт. / WANG X P, LI N X, PAN X H, et al. Влияние содержания карбоната кальция на свойства пленки из ПБАТ / Effect of calcium carbonate content on the properties of PBAT film [J]. «Технологии синтеза и их применение» / Synthetic technology and applications, 2022, (037–001).
- [68] СЯО Ю., НИН П., СЮЭ Ц. Р. и соавт. / XIAO Y H, NING P, XUE J R, et al. Разлагаемый сложный полиэфир с наполнителем в виде ультрадисперсного CaCO<sub>3</sub> / Degradable Polyester Filled with Ultrafine CaCO<sub>3</sub> [J]. «Пластмассы» / Plastics, 2009, (3):3.
- [69] ПАН Х. Ц., ЛИ Ц., ЧЖОУ В. В. и соавт. / PANG H X, LI J, ZHOU W W, et al. Влияние карбоната кальция с различными размерами частиц на свойства композитных пленок из ПБАТ / Effect of calcium carbonate with different particle sizes on the properties of PBAT composite films [J]. «Применение конструкционных пластмасс» / Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):148–153.
- [70] ЛЮ Ц. Н., САНЬ Ц. Ю., СУНЬ Ц. Ч. и соавт. / LIU X N, SAHNG X Y, SUN J Z, et al. Реологические и термические свойства композитов из ПБАТ/CaCO<sub>3</sub> / Rheological and thermal properties of PBAT/CaCO<sub>3</sub> composites [J]. «Китайский журнал коллоидов и полимеров» / Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2021, (039–004).
- [71] ЯН Б., СЮЙ Ю., ЦЗИ Ц. Х. и соавт. / YANG B, XU Y, JI J H, et al. Применение модифицированного карбоната кальция с двухслойным покрытием в полиэфире с высоким содержанием наполнителя / Application of double-layer coated modified calcium carbonate in highly filled polyester [J]. «Пластмассы» / Plastics, 2014, 43(1):5.
- [72] У С. Ц., ЮАНЬ Ц. З., ЮЙ Ю. Ф. / WU X J, YUAN J Z, YU Y F. Прогресс в создании нанокomпозитов на основе биоразлагаемой матрицы полилактида / Progress in Nanocomposites Based on Biodegradable Polylactide Matrix [J]. «Бюллетень Китайского общества керамики» / Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009, 28(1):5.
- [73] ЛЯН Ц.-Ч., ЧЖОУ Л., ТАН Ч.-И. и соавт. / LIANG J-Z, ZHOU L, TANG C-Y, et al. Кристаллические свойства композитов поли-L-молочной кислоты с наполнителем в виде нанометрового карбоната кальция / Crystalline properties of poly(L-lactic acid) composites filled with nanometer calcium carbonate [J]. Композиты. Часть В: Техника / Composites Part B: Engineering, 2013, 45(1):1646–1650.

- [74] МА С. Ю., ВАН С. Ю., ЛИ Л. и соавт. / MA X Y, WANG X Y, LI L, et al. Морфология и свойства тройного композита из ПМК/ПБАТ/нано-CaCO<sub>3</sub> / Morphologies and Properties of PLA/PBAT/nano-CaCO<sub>3</sub> Ternary Composite [J]. «Пластмассы» / *Plastics*, 2017, 46(5):5.
- [75] АФРАМЕХР В. М., МОЛКИ Б., ХЕЙДАРИАН П. и соавт. / AFRAMENHR W M, MOLKI B, HEIDARIAN P, et al. Влияние наночастиц карбоната кальция на барьерные свойства и биоразлагаемость полимолочной кислоты / Effect of calcium carbonate nanoparticles on barrier properties and biodegradability of polylactic acid [J]. «Волокна и полимеры» / *Fibers and Polymers*, 2017, 18(11):2041–2048.
- [76] НУНЬЕС Э. Д. К. Д., ДЕ СОУЗА А. Г., РОЗА Д. Д. С. / NUNES E D C D, DE SOUZA A G, ROSA D D S. Использование удлинителя цепи в качестве диспергирующего агента CaCO<sub>3</sub> в матрице ПБАТ / Use of a chain extender as a dispersing agent of the CaCO<sub>3</sub> into PBAT matrix [J]. «Журнал композитных материалов» / *Journal of Composite Materials*, 2019, 54(10):1373–1382.
- [77] ЧЖАН П., СЯО С. Ю., ШИ Ш. М. и соавт. / ZHANG P, XIAO X Y, SHI S M, et al. Анализ элементов и микроморфологии Talcі pulvis и асбеста методами РЭМ/ЭДРС / SEM/EDS analysis of the elements and micromorphology of Talcі pulvis and asbestos [J]. «Китайский журнал фармацевтического анализа» / *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2012, 32(3):6.
- [78] ДЕ САНТИС Ф., ПАНТАНИ Р. / DE SANTIS F, PANTANI R. Состав полимолочной кислоты и талька в расплаве: оценка поведения материала во время обработки и последующей кристаллизации / Melt compounding of poly (Lactic Acid) and talc: assessment of material behavior during processing and resulting crystallization [J]. «Журнал исследований полимеров» / *Journal of Polymer Research*, 2015, 22(12).
- [79] ХУ Ц., ЖЭНЬ Ц. / HU J, REN J. Прогресс в исследованиях по улучшению кристаллизации полимолочной кислоты с помощью нуклеирующих агентов / Research progress on the improvement of polylactic acid crystallization by nucleating agents [J]. «Пластмассы» / *Plastics*, 2016, 45(3):5.
- [80] ЮЙ Ф. М., ЛЮ Т., ЧЖАО С. Л. и соавт. / YU F M, LIU T, ZHAO X L, et al. Исследование полимолочной кислоты, модифицированной тальком, и улучшенного механизма ее упрочнения / Study on talc-modified polylactic acid and its enhanced toughening mechanism [C]. Ежегодное собрание Китайского химического общества / *Annual Meeting of the Chinese Chemical Society*, 2012.
- [81] ШЭНЬ Ц. Х. / SHEN Z H. Кристаллизационная модификация биоразлагаемой пластмассы на основе полимолочной кислоты / Crystallization modification of biodegradable plastic polylactic acid [D]. Чжэцзянский технологический университет / *Zhejiang University of Technology*, 2008.
- [82] ЧЖАН Х. Ц., ЧЖЭН Х. Ц., СУНЬ Ч. Ц. / ZHANG H J, ZHENG H J, SUN Z Q. Влияние агентов для обработки поверхности на полимолочную кислоту, модифицированную порошком талька / Influence of surface treating agent on polylactic acid modified by talc powder [J]. «Новые химические материалы» / *New Chemical Materials*, 2019, 47(2):4.
- [83] ИНАСИО А. Л. Н., НОНАТО Р. К., БОНЗЕ Б. К. / INACIO A L N, NONATO R C, BONSE B C. Механическое и термическое поведение состаренных композитов из переработанных ПП/ЭПДМ/талька, армированных бамбуковым волокном / Mechanical and thermal behavior of aged composites of recycled PP/EPDM/talc reinforced with bamboo fiber [J]. «Испытания полимеров» / *Polymer Testing*, 2018, 72:357–363.
- [84] ХУАН С. Л., ЧЖАН Х., ЦЗИ С. и соавт. / HUANG X L, ZHANG H, JI X, et al. Влияние талька на поведение смесей ПМК/ПБАТ при неизотермической кристаллизации / Influence of Talc on Nonisothermal Crystallization Behaviors of PLA/PBAT Blends [J]. «Наука и технология пластмасс» / *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(10):6.

- [85] ХУ Ч. С., ВАН Ю. Т., ЛУ М. Ф. и соавт. / HU C X, WANG Y T, LV M F, et al. Получение и свойства модифицированных тальком композитов из ПБАТ/ПМК / Preparation and Properties of Talcum Modified PBAT/PLA Composites [J]. «Наука и технология пластмасс» / *Plastics Science and Technology*, 2022, (007):050.
- [86] ЮЙ Ц., ХУ Ш. Ц., ГО Ц. Б. и соавт. / YU J, HU S J, GUO J B, et al. Исследование механизма избирательной локализации и миграции неорганических наночастиц в смесях полимеров / Study on Mechanism of Selective Localization and Migration of Inorganic Nanoparticle in Polymer Blends [J]. «Применение конструкционных пластмасс» / *Engineering Plastics Application*, 2010, 38(1):4.
- [87] СУН Ц. Ц., ЧЭНЬ М. С., ЧЭНЬ Х. Л. и соавт. / SONG J Q, CHEN M X, CHEN H L, et al. Разработка материала для 3D-печати на основе ПБАТ/талька / Development of 3D Printing Material Based on PBAT/Talcum Powder [J]. «Старение и применение синтетических материалов» / *Synthetic Materials Aging and Application*, 2020, 49(4):3.
- [88] ЧЭНЬ К., ЯН Ж. Ч., ФЭН Х. Ц. / CHEN K, YANG R C, FENG H X. Взаимосвязь структуры валентных электронов и множественного изоморфного замещения монтмориллонита / The relationship of valence electron structure and multiple isomorphous replacement of Montmorillonite [J]. Чэнь Ян Фэн «Материаловедение и технологии» / *Materials Science & Technology*, 2006, 14(3):4.
- [89] ЧЭНЬ Д. Ф., ВАН Ч., ЛИ И. К. / CHEN D F, WANG C, LI Y K. Связь между свойствами и структурой органобенитов / Relation between Properties and Structures for Organobentonites [J]. «Журнал Сианьского университета Цзяотун» / *Journal of XI'AN Jiaotong University*, 2000, 34(008):92–95.
- [90] ВАН Ю. / WANG Y. Модификация поверхности монтмориллонита, получение и описание нанокompозитов из полистирола и монтмориллонита / Surface modification of montmorillonite and preparation and characterization of polystyrene/montmorillonite nanocomposites [D]. Ланьчжоуский технологический университет / *Lanzhou University of Technology*, 2006.
- [91] ШИВРАК Ф., ПОЛЛЕ Э., АВЕРУ Л. / CHIVRAC F, POLLET E, AVEROUS L. Прогресс в области нанобиокompозитов на основе полисахаридов и наноглины / Progress in nanobiocomposites based on polysaccharides and nanoclays [J]. «Материаловедение и технологии: R: Доклады» / *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, 67(1):1–17.
- [92] OKADA A, KAWASUMI M, KURAUCHI T, et al. / ОКАДА А., КАВАСУМИ М., КУРАУЧИ Т. и соавт. Синтез и характеристики гибрида нейлона 6 и глины / Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid [J], 1987.
- [93] АЛЕКСАНДР М., ДЮБУА Ф. / ALEXANDRE M, DUBOIS P. Полимерно-слоистые нанокompозиты на основе силикатов: получение, свойства и использование нового класса материалов / Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials [J]. «Материаловедение и технологии: R: Доклады» / *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2000.
- [94] ЧЖАО В. А., ЛИ Д. Ц., ХОУ В. Г. / ZHAO W A, LI D X, HOU W G. Достижения в области нанокompозитов из полимеров и глины / Advances in Polymer/Clay Nanocomposites [J]. «Китайский журнал коллоидов и полимеров» / *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2002, 20(3):6.
- [95] ЧЭНЬ Ц.-Х., ЧЭНЬ Ч.-Ч., ЯН М. Ч. / CHEN J-H, CHEN C-C, YANG M-C. Характеристики нанокompозитов на основе полибутиленадипат-сотефталата, смешанных с органоглиной / Characterization of Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending with Organoclay [J]. «Журнал исследований полимеров» / *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(6):2151–2159.

- [96] ЛИВИ С., САР Г., БУГАТТИ В. и соавт. / LIVI S, SAR G, BUGATTI V, et al. Синтез и физические свойства новых слоистых силикатов на основе ионных жидкостей: улучшение термостабильности, механических характеристик и водопроницаемости нанокompозитов ПБАТ / Synthesis and physical properties of new layered silicates based on ionic liquids: improvement of thermal stability, mechanical behaviour and water permeability of PBAT nanocomposites [J]. «Успехи Королевского химического общества» / RSC Adv., 2014, 4(50):26452–26461.
- [97] ЧИЭН Б. В., ИБРАХИМ Н. А., ВАН ЮНУС В. М. З. / CHIENG B W, IBRAHIM N A, WAN YUNUS W M Z. Влияние органо-модифицированного монтмориллонита на нанокompозиты из полибутиленсукцината / полибутиленадипат-сотерефталата / Effect of organo-modified montmorillonite on poly(butylene succinate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites [J]. Express Polymer Letters, 2010, 4(7):404–414.
- [98] СОМЕЯ Й., СУГАХАРА Ю., СИБАТА М. / SOMEYA Y, SUGAHARA Y, SHIBATA M. Нанокompозиты на основе полибутиленадипат-сотерефталата и монтмориллонита / Nanocomposites based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) and montmorillonite [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2005, 95(2):386–392.
- [99] СОМЕЯ Й., КОНДО Н., СИБАТА М. / SOMEYA Y, SUGAHARA Y, SHIBATA M. Биоразложение нанокompозитов из полибутиленадипат-сотерефталата / слоистого силиката / Biodegradation of poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)/layered-silicate nanocomposites [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2007, 106(2):730–736.
- [100] МОХАНТИ С., НАЯК С. К. / MOHANTY S, NAYAK S K. Биоразлагаемые нанокompозиты из полибутиленадипат-сотерефталата (ПБАТ) и органически модифицированных слоистых силикатов / Biodegradable Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and Organically Modified Layered Silicates [J]. «Журнал полимеров и окружающей среды» / Journal of Polymers & the Environment, 2012, 20(1):195–207.
- [101] ЧЖУ С. Ц., ЛИ Г., ЯО Ю. Ю. / ZHU X Q, LI G, YAO Y Y. Исследование композитных материалов на основе полибутиленадипат-сотерефталата, модифицированного с использованием ОММТ / Research of ОММТ Modified Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Composites Materials [J]. «Химическая промышленность Гуанчжоу» / Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(9):4.
- [102] ЧЖАОПИН ЛЮ, ЖЭНЬЧЖИ МА, МИНОРУ ОСАДА, НОБУО ИЙИ / ZHAOPING LIU, RENZHI MA, MINORU OSADA, NOBUO IYI. Синтез, анионный обмен и расслоение слоистого двойного гидроксида Co–Al: формирование расслоенных пленок композита из нанолитов/полианионов и магнитооптические исследования / <Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide Assembly of the exfoliated nanosheet polyanion composite films and magneto-optical studies.pdf> [J]. ЖУРНАЛ АМЕРИКАНСКОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА / J. AM. CHEM. SOC, 2006.
- [103] ДИВЕЧЕ ЛУИЗА СРЕЙВЕРС, ФАБРИС ЛЕРУ, ВЕНСАН ВЕРНЕ, ПАТЕЛЬ М. К. / DIEUWERTJE LOUISE SCHRIJVERS, FABRICE LEROUX, VINCENT VERNEY, PATEL M K. Предварительная оценка жизненного цикла полимерных нанокompозитов с использованием органо-модифицированных слоистых двойных гидроксидов для потенциального применения в сельскохозяйственных пленках / Ex-ante life cycle assessment of polymer nanocomposites using organo-modified layered double hydroxides for potential application in agricultural films [J]. «Экологическая химия» / Green Chemistry, 2014, 16.

- [104] ВАН Ц., О'ХАРА Д. / WANG Q, O'HARE D. Последние достижения в синтезе и применении наноллистов слоистого двойного гидроксида (LDH) / Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(7):4124–55.
- [105] ЙОБАДЬ М., РЕГАЦЦИОНИ А. Э. / JOVBAGY M, REGAZZONI A E. Расслоение и повторная сборка гибридных слоистых двойных гидроксидов, оцениваемые с помощью рентгеновской дифрактометрии in situ. / Delamination and restacking of hybrid layered double hydroxides assessed by in situ XRD [J]. «Журнал науки о коллоидах и границах раздела» / *J Colloid Interface Sci*, 2004, 275(1):345–8.
- [106] ЦЗЯЧЖО СЕ, ЧЖОУ ВАН, ЦИНХУА ЧЖАО, ЮЭЧАО ЯН, ЦЗИН СЮЙ, ДЖЕФФРИ А. Н. УОТЕРХАУС, КУНЬ ЧЖАН, ШАНЬ ЛИ, ПЭН ЦЗИНЬ И ГЭЯН ЦЗИНЬ / JIAZHUO XIE, ZHOU WANG, QINGHUA ZHAO, YUECHAO YANG, JING XU, GEOFFREY I. N. WATERHOUSE, KUN ZHANG, SHAN LI, PENG JIN, AND GEYANG JIN. Масштабное производство биоразлагаемых нанокompозитных пленок из полибутиленадипат-сотерефталата / органофильной глины для потенциального применения в упаковке / Scale-Up Fabrication of Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ Organophilic–Clay Nanocomposite Films for Potential Packaging Applications [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(1):1187–1196.
- [107] БЕНЕШ Х., КРЕДАТУСОВА Я., ПЕТЕР Я. и соавт. / BENEŠ H, KREDATUSOVA J, PETER J, et al. Ионные жидкости в качестве расслаивающих агентов для слоистого двойного гидроксида при синтезе in-situ нанокompозитов полибутиленадипат-сотерефталата / Ionic liquids as delaminating agents of layered double hydroxide during in-situ synthesis of poly (butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites [J]. «Наноматериалы» / *Nanomaterials*, 2019, 9(4):618.
- [108] ИИДЗИМА С. / ИИМА S. Спиральные микротрубулы графитового углерода / Helical microtubules of graphitic carbon [J]. «Природа» / *Nature*, 1991, 354(6348):56–58.
- [109] АДЖАИН П., СТЕФАН О., КОЛЬЕ К. и соавт. / AJAYAN P, STEPHAN O, COLLIEX C, et al. Выровненные массивы углеродных нанотрубок, сформированные путем резки композита из полимерной смолы и нанотрубок / Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin—nanotube composite [J]. «Наука» / *Science*, 1994, 265(5176):1212–1214.
- [110] КО С., ХОНГ М., ПАК Б. и соавт. / KO S, HONG M, PARK B, et al. Морфологические и реологические характеристики нанокompозитов из смеси многостенных углеродных нанотрубок / ПМК / ПБАТ / Morphological and rheological characterization of multi-walled carbon nanotube/PLA/PBAT blend nanocomposites [J]. «Бюллетень о полимерах» / *Polymer Bulletin*, 2009, 63(1):125–134.
- [111] ХОНГ С., КО С., ЧОЙ Х. и соавт. / HONG S, KO S, CHOI H, et al. Нанокompозиты из многостенных углеродных нанотрубок / биоразлагаемого полибутиленадипат-сотерефталата и их физические характеристики / Multi-walled carbon nanotube/ biodegradable poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) nanocomposites and their physical characteristics [J]. «Журнал макромолекулярной науки, Часть В» / *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2012, 51(1):125–133.
- [112] У Ч.-С. / WU C-S. Антибактериальные и рассеивающие статическое электричество композиты из полибутиленадипат-сотерефталата и многостенных углеродных нанотрубок / Antibacterial and static dissipating composites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and multi-walled carbon nanotubes [J]. «Углерод» / *Carbon*, 2009, 47(13):3091–3098.



- [113] КО С. В., ГУПТА Р. К., БХАТТАЧАРЬЯ С. Н., et al. / KO S W, GUPTA R K, BHATTACHARYA S N, et al. Реология и физические характеристики смесей синтетических биоразлагаемых алифатических полимеров, диспергированных с МУНТ / Rheology and physical characteristics of synthetic biodegradable aliphatic polymer blends dispersed with MWNTs [J]. «Макромолекулярные материалы и технологии» / Macromolecular Materials and Engineering, 2010, 295(4):320–328.
- [114] НОВОСЕЛОВ К. С., ГЕЙМ А. К., МОРОЗОВ С. В. и соавт. / NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Эффект электрического поля в атомарно тонкой углеродной пленке / Electric field effect in atomically thin carbon film [J]. «Наука» / Science, 2004, 306(5696): 666–669.
- [115] ЖЭНЬ П.-Г., ЛЮ С.-Х., ЖЭНЬ Ф. и соавт. / REN P-G, LIU X-H, REN F, et al. Пленка нанокompозита на основе биоразлагаемых наноллистов оксида графена / полибутиленадипат-сотерефталата с улучшенными газо- и паронепроницаемыми свойствами / Biodegradable graphene oxide nanosheets/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite film with enhanced gas and water vapor barrier properties [J]. «Испытания полимеров» / Polymer Testing, 2017, 58:173–180.
- [116] ЛАЙ Л. / LAI L. Биоразлагаемые нанокompозиты на основе сополиэфира адипиновой кислоты и терефталевой кислоты с бутиленгликолем и их свойства / Biodegradable polyadipic acid butylene glycol terephthalate nanocomposites and their properties [D]. Чжэцзянский университет / Zhejiang University, 2021.
- [117] СЮН К., ЦЗЯО Ц., ЧЖУН Ю. К. и соавт. / XIONG K, JIAO J, ZHONG Y K, et al. Прогресс в исследованиях по модификации ПБАТ путем смешивания / Research Progress on Blending Modification of PBAT [J], «Старение и применение синтетических материалов» / Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(05):41–45.
- [118] ИАННАЧЕ С., МАФФЕЦЦОЛИ А., ЛЕО Г. и соавт. / IANNACE S, MAFFEZZOLI A, LEO G, et al. Влияние морфологии кристаллической и аморфной фаз на гидролитическое разложение ПЛМК при различных условиях обработки / Influence of crystal and amorphous phase morphology on hydrolytic degradation of PLLA subjected to different processing conditions [J]. «Полимер: международный журнал науки и технологии полимеров» / Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers, 2001, (8):42.
- [119] СЕДЕРГОД А., СТОЛТ М. / SODERGARD A, STOLT M. Свойства полимеров на основе молочной кислоты и их корреляция с составом / Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition [J], 2002, 27(6):1123–1163.
- [120] КАРТЬЕ Л., ОКИХАРА Т., ИКАДА Й. и соавт. / CARTIER L, OKIHARA T, IKADA Y, et al. Эпитаксиальная кристаллизация и кристаллический полиморфизм полилактидов / Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides [J]. «Полимеры» / Polymer, 2000, 41(25):8909–8919.
- [121] МАРЛЕР Дж. Дж., АПТОН Дж., ЛЭНГЕР Р. и соавт. MARLER J J, UPTON J, LANGER R, et al. Трансплантация клеток в матрицы для регенерации тканей / Transplantation of cells in matrices for tissue regeneration [J]. «Обзоры улучшенных методов доставки лекарств» / Advanced drug delivery reviews, 1998, 33(1–2):165–182.
- [122] ЮЙ Х. Ю., ВАН Ч., АБДАЛКАРИМ С. Я. Х. / YU H-Y, WANG C, ABDALKARIM S Y H. Нанокристаллы целлюлозы / полиэтиленгликоль как бифункциональные армирующие агенты / агенты, улучшающие совместимость в нановолокнах из полимолочной кислоты для контроля длительного высвобождения лекарственных средств in vitro / Cellulose nanocrystals/polyethylene glycol as bifunctional reinforcing/compatibilizing agents in poly (lactic acid) nanofibers for controlling long-term in vitro drug release [J]. «Целлюлоза» / Cellulose, 2017, 24(10):4461–4477.

- [123] ХАМАД К., КАСИМ М., ЯН Х. и соавт. / HAMAD K, KASEEM M, YANG H, et al. Свойства и медицинское применение полимолочной кислоты. Обзор / Properties and medical applications of polylactic acid: A review [J]. Express Polymer Letters, 2015, 9(5).
- [124] ПАНЬ П., ИНОУЭ Й. / PAN P, INOUE Y. Полиморфизм и изоморфизм биоразлагаемых сложных полиэфиров / Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters [J]. «Прогресс в науке о полимерах» / Progress in polymer science, 2009, 34(7):605–640.
- [125] ПАНЬ Г., СЮЙ Х., МУ Б. и соавт. / PAN G, XU H, MU B, et al. Полное стереокомплексобразование энантиомерных форм полилактидов для масштабируемого непрерывного производства / Complete stereo-complexation of enantiomeric polylactides for scalable continuous production [J]. «Журнал химической технологии» / Chemical Engineering Journal, 2017, 328:759–767.
- [126] ЧЖАО Ц. Л. / ZHAO J L. Получение и свойства биоразлагаемых пленок на основе полимолочной кислоты (ПМК) / Preparation and properties of polylactic acid (PLA) biodegradable films [D]. Цзилиньский университет / Jilin University.
- [127] ВЭН Ю.-С., ЦЗИНЬ Ю.-Ц., МЭН Ц.-Я. и соавт. / WENG Y-X, JIN Y-J, MENG Q-Y, et al. Характеристики биоразложения полибутиленадипат-сотерефталата (ПБАТ), полимолочной кислоты (ПМК) и их смесей в условиях почвы / Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil conditions [J]. «Испытания полимеров» / Polymer Testing, 2013, 32(5):918–926.
- [128] СУ Ш. / SU S. Прогноз смешиваемости смесей ПБАТ/ПМК / Prediction of the Miscibility of PBAT/PLA Blends [J]. «Полимеры» / Polymers, 2021, 14(13).
- [129] ХОНГДИЛОККУЛ П., КИРАТИПИНИТ К., ЧАВТАЙ С. и соавт. / HONGDILOKKUL P, KEERATIPINIT K, CHAWTHAI S, et al. Исследование свойств ПМК/ПБАТ, получаемых методом выдувания пленки / A study on properties of PLA/PBAT from blown film process [J]. Серия конференций Института физики: Материаловедение и технологии / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015, 000(87):012112–012112.
- [130] ЧЖАН Ю. / ZHANG Y. Получение и свойства биоразлагаемых смесей и пленок на основе полибутиленадипат-сотерефталата (ПБАТ) / Preparation and properties of biodegradable polybutylene adipate terephthalate (PBAT) blends and films [D]. Чанчуньский технологический университет / Changchun University of Technology, 2022.
- [131] ГУ С. И., ЧЖАНЬ Х., ЖЭНЬ Ц. / GU S Y, ZHAN H, REN J. Получение и свойства смеси полимолочной кислоты / ПБАТ / Preparation and Properties of Poly(lactic acid) / PBAT Blend [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2006, (10): 39–42.
- [132] ЯН Б., ЧЖАН Ч. Ц., ЧЖАН Ю. Х. и соавт. / YANG B, ZHANG Z Q, ZHANG Y H, et al. Получение и свойства пленки на основе ПБАТ/ПМК / Preparation and Properties of PBAT/PLA Film [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2015, 29(03):45–50.
- [133] ЧЖАО Ч. Д., ЛЮ Т., ГУ С. И. / ZHAO Z D, LIU T, GU S Y. Исследование структуры и свойств композитов из полимолочной кислоты / ПБАТ с агентом Joncryl, улучшающим совместимость / Research on the Structures and Properties of Poly(lactic acid)/PBAT Composites with Compatibilizer Joncryl [J]. «Отчеты о материалах» / Materials Reports, 2008, 22(S2):416–418+421.
- [134] ЛЮ Т., ЧЖАО Ч. Д., ГУ Ш. И. / LIU T, ZHAO Z D, GU S Y. Исследования совместимости препарата AX8900 со смесями ПМК/ПБАТ / Studies of the Compatibility of AX8900 on PLA/PBAT Blends [J]. «Промышленность по производству пластмасс в Китае» / China Plastics Industry, 2009, 37(03):75–77+81.
- [135] ЧЖУ С. Ц., ГУ Ш. И., ЖЭНЬ Ц. и соавт. / ZHU X J, GU S Y, REN J, et al. Влияние ПЭГ на свойства смеси полимолочной кислоты / препарата Ecoflex / Effect of PEG on Property of Poly(lactic acid)/Ecoflex Blend [J]. «Промышленность по производству пластмасс в Китае» / China Plastics Industry, 2007, (7):19–21.

- [136] ЛУ В., ЛИ Ю. М., ЯН Г. и соавт. / LU W, LI Y M, YANG G, et al. Характеристики кристаллизации смеси полимолочной кислоты (ПМК) / полибутиленадипат-сотефталата (ПБАТ) / ацетилизованного трибутилцитрата (АТБЦ) / Crystallization behavior of polylactic acid (PLA)/adipic acid-terephthalic acid-butylene ester copolymer (PBAT)/acetylated tributyl citrate (ATBC) blend [J]. «Китайский журнал коллоидов и полимеров» / Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2008, 26(2):3.
- [137] ВАН Л., ГУ Ш. И., ЧЖАНЬ Х. и соавт. / WANG L, GU S Y, ZHAN H, et al. Исследования совместимости препарата AX8900 со смесями ПМК/ПБАТ / Studies of the Compatibility of AX8900 on PLA/PBAT Blends [J]. «Применение конструкционных пластмасс» / Engineering Plastics Application, 2007, 35(8):4.
- [138] ЮАНЬ Х., ЯН Ц. В., ЛЮ В. Ц. и соавт. / YUAN H, YANG J W, LIU W Q, et al. Получение мультиблок-сополимера ПМК/ПБАТ с помощью реакций удлинения цепи с плавлением / Preparation of PLA/PBAT Multi-block Copolymer by Melting Chain Extension Reactions [J]. «Применение конструкционных пластмасс» / Engineering Plastics Application, 2008, 36(10):5.
- [139] КУМАР М., МОХАНТИ С., НАЯК С. К. и соавт. / KUMAR M, MOHANTY S, NAYAK S K, et al. Влияние глицидилметакрилата (ГМА) на термические, механические и морфологические свойства биоразлагаемой смеси ПМК/ПБАТ и ее нанокompозитов / Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites [J]. «Биоресурсные технологии: биомасса, биоэнергетика, биоотходы, конверсионные технологии, биотрансформация, технологии производства» / Bioresource Technology: Biomass, Bioenergy, Biowastes, Conversion Technologies, Biotransformations, Production Technologies, 2010, (21):101.
- [140] ГИРДТЕП С., ВОРАДЖИТТИФОН П., МОЛЛОЙ Р. и соавт. / GIRDTNER S, WORAJITTHIPHON P, MOLLOY R, et al. Биоразлагаемые нанокompозитные пленки, получаемые выдуванием, на основе полимолочной кислоты, содержащей каолинит с содержанием серебра. Путь к контролю влагобарьерных свойств и высвобождению ионов серебра с прогнозированием продления срока годности высушенного лонгана / Biodegradable nanocomposite blown films based on poly (lactic acid) containing silver-loaded kaolinite: A route to controlling moisture barrier property and silver ion release with a prediction of extended shelf life of dried longan [J]. «Полимеры» / Polymer, 2014, 55(26):6776–6788.
- [141] ОЯМА Х. Т., ТАНАКА Й., ХИРАЙ С. и соавт. / OYAMA H T, TANAKA Y, HIRAI S, et al. Водоразрушаемые и биоразлагаемые смеси, содержащие поли-L-молочную кислоту и полибутиленадипат-сотефталат / Water-disintegrative and biodegradable blends containing poly(L-lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) [J]. «Журнал науки о полимерах. Часть В: Физика полимеров» / Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2011, 49(5):342–354.
- [142] МУСТАФА Х., ЭЛЬ-КИССИ Н., АБУ-КАНДИЛЬ А. И. и соавт. / MOUSTAFA H, EL KISSI N, ABOU-KANDIL A I, et al. Бионанокompозиты из ПМК/ПБАТ с антимикробной натуральной смолой для экологичной упаковки / PLA/PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green packaging [J]. «Американское химическое общество. Применяемые материалы и межфазные границы» / ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(23):20132–20141.
- [143] ЦЮ С., ЧЖОУ Ю., УОТЕРХАУС Дж. А. и соавт. / QIU S, ZHOU Y, WATERHOUSE G I, et al. Оптимизация межфазной адгезии в нанокompозите ПБАТ/ПМК для биоразлагаемых упаковочных пленок / Optimizing interfacial adhesion in PBAT/PLA nanocomposite for biodegradable packaging films [J]. «Пищевая химия» / Food Chemistry, 2021, 334:127487.

- [144] ВАН Г., ЯН Ч. Н., ЦЗЭН Ц. и соавт. / WANG G, YANG Z N, ZENG J, et al. Исследования по модификации и состояние промышленного производства полибутиленисукцината / Modification Research and Industrialization Status of Poly(butylene Succinate) [J]. «Химическая промышленность Гуандуна» / Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(15):96–97+119.
- [145] ЖЭНЬ Л., ВАН Ю., ГЭ Ц. и соавт. / REN L, WANG Y, GE J, et al. Ферментативный синтез высокомолекулярного полибутиленисукцината и его сополимеров / Enzymatic Synthesis of High-Molecular-Weight Poly (butylene succinate) and its Copolymers [J]. «Макромолекулярная химия и физика» / Macromolecular Chemistry and Physics, 2015, 216(6):636–640.
- [146] СЮЙ Ц., ГО Б. Х. / XU J, GUO В Н. Полибутиленисукцинат и его сополимеры: исследование, разработки и промышленное производство / Poly (butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization [J]. «Журнал биотехнологии» / Biotechnology journal, 2010, 5(11):1149–1163.
- [147] ШИ Е. Ф., ЧИЭ Ю. Ч. / SHI H Y F, CHIEH Y C. Поведение при термическом разложении и кинетический анализ биоразлагаемых полимеров с использованием различных сравнительных моделей, 1: полибутиленисукцинат / Thermal degradation behavior and kinetic analysis of biodegradable polymers using various comparative models, 1: poly (butylene succinate) [J]. «Макромолекулярная теория и моделирование» / Macromolecular theory and simulations, 2007, 16(1):101–110.
- [148] ДИН С.Д., ЧЖЭН Г.К., ЗЕНГ Д.Б. и соавт. / DING S-D, ZHENG G-C, ZENG J-B, et al. Получение, характеристики и гидролитическое разложение мультиблоксополимера поли[*p*-диоксанон-(бутиленисукцината)] / Preparation, characterization and hydrolytic degradation of poly [*p*-dioxanone-(butylene succinate)] multiblockcopolymer [J]. «Европейский журнал о полимерах» / European Polymer Journal, 2009, 45(11):3043–3057.
- [149] ГАФФАРИАН В., МУСАВИ С. М., БАХРЕЙНИ М. и соавт. / GHAFFARIAN V, MOUSAVI S M, VANREINI M, et al. Получение и характеристики биоразлагаемых мембран на основе смеси ПБС/АЦ / Preparation and characterization of biodegradable blend membranes of PBS/CA [J]. «Журнал полимеров и окружающей среды» / Journal of Polymers & the Environment, 2013, 21(4):1150–1157.
- [150] ЛАЙ С. М., ХУАН Ч. К., ШЭНЬ Х. Ф. / LAI S M, HUANG C K, SHEN H F. Получение и свойства биоразлагаемых смесей полибутиленисукцината и крахмала / Preparation and properties of biodegradable poly (butylene succinate)/starch blends [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2005, 97(1):257–264.
- [151] ПАК Ю. В., ИМ С. С. / PARK J W, IM S S. Фазовое поведение и морфология в смесях поли-L-молочной кислоты и полибутиленисукцината / Phase behavior and morphology in blends of poly (L-lactic acid) and poly (butylene succinate) [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2002, 86(3):647–655.
- [152] ДЕ МАТОС КОСТА А. Р., КРОЧИТТИ А., ХЕККЕР ДЕ КАРВАЛЬО Л. и соавт. / DE MATOS COSTA A R, CROCITTI A, HECKER DE CARVALHO L, et al. Свойства биоразлагаемых пленок на основе смесей полибутиленисукцината (ПБС) и полибутиленадипат-сотерефталата (ПБАТ) / Properties of biodegradable films based on poly (butylene succinate)(PBS) and poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) blends [J]. «Полимеры» / Polymers, 2020, 12(10):2317.
- [153] МУТУРАДЖ Р., МИСРА М., МОХАНТИ А. К. / MUTHURAJ R, MISRA M, MOHANTY A K. Биоразлагаемые смеси полибутиленисукцината и полибутиленадипат-сотерефталата: реактивная экструзия и оценка характеристик / Biodegradable Poly (butylene succinate) and Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation [J]. «Журнал полимеров и окружающей среды» / Journal of Polymers & the Environment, 2014, 22(3):336–349.

- [154] ЛУ Х. Ц., ЯН Б., СЮЙ Г. Ч. / LIU H X, YANG B, XU G Z. Получение и свойства полностью биоразлагаемых смесей полибутиленсукцината / полибутиленадипат-соте-рефталага / Preparation and Properties of Fully Biodegradable Poly (butylene succinate) / Poly(butylene adipate terephthalate)Blends [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2009, 23(08):18–21.
- [155] ЛЮ Ю. Л., ЧУАЙ Ч. Ц. / LIU Y L, CHUAI C Z. Исследование свойств ПБАТ, способствующих повышению прочности и модификации сшитого ПБС / Research on Properties of PBAT Toughening and Modifying Crosslinked PBS [J]. «Промышленность по производству пластмасс в Китае» / China Plastics Industry, 2014, 42(11):30–33.
- [156] ЯН М. Ч., ЧЖАН Ч. Я., ЧЖАН Х. Н. и соавт. / YANG M C, ZHANG Z Y, ZHANG H N, et al. Улучшение свойств композитов из порошка пшеничной соломы и полибутиленсукцината, упрочненных полибутиленадипат-соте-рефталагом с использованием гамма-облучения / Improving properties of wheat straw powder/poly (butylene succinate) composites toughened with poly (butylene adipate-co-terephthalate) by  $\gamma$ -ray irradiation [J]. «Журнал радиационных исследований и радиационной обработки» / Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2017, 35(6):6.
- [157] ЛЮ М. Ю., ВАН Л. М., СУН Ч. С. и соавт. / LIU M Y, WANG L M, SONG Z X, et al. Исследование термических, механических и барьерных свойств пленок из смеси ПБС/ПБАТ / Study on Thermal, Mechanical and Barrier Properties of PBS/PBAT Blend Films [J]. «Наука и технология пластмасс» / Plastics Science and Technology, 2019, 47(4):7.
- [158] ЦЗЯН И. Ю., ЖЭНЬ Л., ЖЭНЬ Ч. и соавт. / LIANG Y Y, REN L, REN Z, et al. Получение и контроль характеристик биоразлагаемой смеси полиэфигов на основе ПБС / Preparation and Performance Control of Biodegradable PBS Polyester Alloy [J]. «Отчеты о материалах» / Materials Reports, 2021, 035(022):22151–22159,22171.
- [159] ЧЭНЬ Ю., ЯН В. Д., ДАЙ В. Л. / CHEN Y, YANG W D, DAI W L. Получение пленок из ПБАТ/ПБС методом выдувного формования / Preparation of PBAT/PBS blown films [J]. «Пластмассы» / Plastics, 2022, (002):051.
- [160] ЛИ Х. Ц., ДУАНЬ Ж. Х., ВЭНЬ Г. Х. и соавт. / LI H J, DUAN R H, WEN G H, et al. Приготовление смесей ПМК/ПБАТ/ПБС и их модификация / Preparation of PLA/PBAT/PBS blending and modification [J]. «Пластмассы» / Plastics, 2022, (002):051.
- [161] МИРЕБУР К. В., МИСРА М., МОХАНТИ А. К. / MEEREBOER K W, MISRA M, MOHANTY A K. Обзор последних достижений в области биоразлагаемости биопластмасс на основе полигидроксиалканоатов (ПГА) и их композитов / Review of recent advances in the biodegradability of polyhydroxyalkanoate (PHA) bioplastics and their composites [J]. «Экологичная химия» / Green Chemistry, 2020, 22(17):5519–5558.
- [162] ОУЭН А., ХАЙНЦЕЛЬ Й., ШКРБИЧ Ж. и соавт. / OWEN A, HEINZEL J, ŠKRBIČ Ž, et al. Кристаллизация и поведение при плавлении РНВ и сополимера РНВ/НВ / Crystallization and melting behaviour of PHB and PHB/HV copolymer [J]. «Полимеры» / Polymer, 1992, 33(7):1563–1567.
- [163] УРТУВИЯ В., ВИЛЛЕГАС П., ГОНСАЛЕС М. и соавт. / URTUVIA V, VILLEGAS P, GONZALEZ M, et al. Бактериальное производство биоразлагаемых пластмасс на основе полигидроксиалканоатов / Bacterial production of the biodegradable plastics polyhydroxyalkanoates [J]. «Международный журнал биологических макромолекул» / International journal of biological macromolecules, 2014, 70:208–213.
- [164] ХОЛМС П. / HOLMES P. Применение РНВ в биоразлагаемых термопластах, получаемых микробным синтезом / Applications of PHB-a microbially produced biodegradable thermoplastics [J]. «Физика в технике» / Physics in technology, 1985, 16(1):32.

- [165] ЭЛЬ-ХАДИ А., ШНАБЕЛЬ Р., ШТРАУБЕ Э. и соавт. / EL-HADI A, SCHNABEL R, STRAUBE E, et al. Корреляция между степенью кристалличности, морфологией, температурой стеклования, механическими свойствами и биоразложением поли-3-гидроксиалканоев (ПГА) и их смесей / Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends [J]. «Испытания полимеров» / Polymer Testing, 2002, 21(6):665–674.
- [166] ЧЖАН Ц. Н. / ZHANG X N. Исследование свойств поли-3-гидроксибутират-4-гидроксибутирата / Study on Properties of Poly3-hydroxybutyrate 4-hydroxybutyrate [J]. «Наука и технология пластмасс» / Plastics Science and Technology, 2011, 39(5):6.
- [167] ОУЯН Ч. Ф., ЦЗЯ Ж. П., ВАН С. и соавт. / OUYANG C F, JIA R P, WANG X, et al. Морфология и свойства смесей PHBV/ПБАТ / Morphology and Properties of PHBV/PBAT Blends [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2008, 022(006):44–48.
- [168] ПАЛ А. К., У Ф., МИСРА М. и соавт. / PAL A K, WU F, MISRA M, et al. Реактивная экструзия экологически безопасных пленок нанокompозита на основе PHBV/ПБАТ с органически модифицированной наноглиной для применения в упаковке: сравнение формование под давлением и экструзии литой пленки / Reactive extrusion of sustainable PHBV/PBAT-based nanocomposite films with organically modified nanoclay for packaging applications: Compression moulding vs. cast film extrusion [J]. Композиты. Часть В: Техника / Composites Part B: Engineering, 2020:108141.
- [169] И А., ЛЮ Ю. Ц. / YI A, LIU Y J. Исследование характеристик горения, механических и реологических свойств огнестойких композитов из PHBV/ПБАТ / Research on the Combustion Performance, Mechanical and Rheological Properties of PHBV/PBAT Flame Retardant Composites [J]. «Журнал Хунаньского технологического университета» / Journal of Hunan University of Technology, 2016, 30(06):61–68.
- [170] ЯО Ю. Г., СЮЙ М. Н., ЧЖОУ Г. М. / YAO Y G, XU M N, ZHOU G M. О разработке биоразлагаемых композитных материалов для 3D-печати на основе ПМК/ПБАТ/PHBV / On the Development of Biodegradable PLA/PBAT/PHBV blending 3D Printing Composite Materials [J]. «Журнал Чжэцзянского колледжа текстиля и моды» / Journal of Zhejiang Textile & Fashion College, 2017, 16(3):4.
- [171] КАНЬ Ж. Ц. / KAN R J. Модификация полигидроксибутирата-согидроксивалерата (PHBV) и формирование из него нетканого материала, получаемого методом выдувания из расплава / Modification of polyhydroxybutyrate valeric acid copolyester (PHBV) and its preparation of meltblown non-woven fabric [D]. Университет Дунхуа / Donghua University, 2010.
- [172] ЮЙ Ц. / YU J. Получение и исследование прядильных свойств биоразлагаемых смесей ПМК/ПБАТ/PHBV / Preparation and spinnability study of biodegradable PLA/PBAT/PHBV blends [D]. Чжэцзянский научно-технический университет / Zhejiang Sci-Tech University, 2016.
- [173] МОНТЕС А., ВАЛОП Д., ДЕЛЬГАДО Л. и соавт. / MONTES A, VALOR D, DELGADO L, et al. Попытка оптимизировать процессы вспенивания полианилин-поликапролактона в сверхкритическом CO<sub>2</sub> для производства каркасов для тканевой инженерии / An Attempt to Optimize Supercritical CO<sub>2</sub> Polyaniline-Polycaprolactone Foaming Processes to Produce Tissue Engineering Scaffolds [J]. «Полимеры» / Polymers, 2022, 14(3):488.
- [174] ВАН Ч., ИН Е., ЛИ Л. и соавт. / WANG Z, YING Y, LI L, et al. Растянутый графен, укрепленный поликапролактоном и полипирроловой сеткой-кронштейном для обнаружения нейромедиаторов / Stretched graphene tented by polycaprolactone and poly pyrrole network for neurotransmitter detection [J]. «Прикладная наука о поверхностях» / Applied Surface Science, 2017, 396:832–840.

- [175] СУН Ц., ГАО Х., ЧЖУ Г. и соавт. / SONG J, GAO H, ZHU G, et al. Получение и характеристики биокомпозитных каркасов из нановолокон поликапролактона / оксида графена и их применение для управления поведением клеток / The preparation and characterization of polycaprolactone/graphene oxide biocomposite nanofiber scaffolds and their application for directing cell behaviors [J]. «Углерод» / Carbon, 2015, 95:1039–1050.
- [176] МАЛИКМАММАДОВ Э., ТАНИР Т. Э., КЫЗЫЛТАЙ А. и соавт. / MALIKMAMMADOV E, TANIR T E, KIZILTAI A, et al. Применение ПКЛ и материалов на его основе в биомедицине / PCL and PCL-based materials in biomedical applications [J]. «Журнал биоматериаловедения», издание «Полимеры» / Journal of Biomaterials science, Polymer edition, 2018, 29(7–9):863–893.
- [177] ГУНАТИЛЛАКЕ П. А., АДХИКАРИ Р., ГИГАРД Н. / GUNATILLAKE P A, ADHIKARI R, GADEGAARD N. Биоразлагаемые синтетические полимеры для тканевой инженерии / Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering [J]. «Европейские клеточные и другие материалы» / Eur Cell Mater, 2003, 5(1):1–16.
- [178] МИДДЛТОН Дж. К., ТИПТОН А. Дж. / MIDDLETON J C, TIPTON A J. Синтетические биоразлагаемые полимеры в ортопедических устройствах / Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices [J]. «Биоматериалы» / Biomaterials, 2000, 21(23):2335–2346.
- [179] ЧЭНЬ Б., ВАН И., ТО С. и соавт. / CHEN B, WANG Y, TUO X, et al. Свойства при растяжении и коррозионная стойкость композитов на основе ПКЛ, напечатанных на 3D-принтере / Tensile properties and corrosion resistance of PCL-based 3D printed composites [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2021, 138(16):50253.
- [180] ХУАН М., ЧЖОУ Ч., ЛИН И и соавт. / HUANG M, ZHOU C, LING Y, et al. Получение и характеристики пленок ПКЛ с памятью формы, изготавливаемых с помощью фотосшивки / Preparation and characterisation of PCL shape-memory films via photocrosslinking [J]. «Пластмассы, каучуки и композиты» / Plastics, Rubber and Composites, 2022, 51(1):47–54.
- [181] ХАНЬ Ч. Ю., ЖАНЬ Ц. Г., ЛЮ Х. и соавт. / HAN C Y, RAN X G, LIU H, et al. Сшитый поли(эпсилон-капролактон), инициированный пероксидом бензоила / Crosslinked poly(epsilon-caprolactone) initiated by benzoyl peroxide [J]. ACTA POLYMERICA SINICA, 2007, (1):47–52.
- [182] ХАНЬ Ч., ЖАНЬ С., ЧЖАН К. и соавт. / HAN C, RAN X, ZHANG K, et al. Термические и механические свойства поли(эпсилон-капролактона), сшитого с помощью гамма-излучения в присутствии триаллилизотиоцианурата / Thermal and mechanical properties of poly(epsilon-caprolactone) crosslinked with gamma radiation in the presence of triallyl isocyanurate [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2007, 103(4):2676–2681.
- [183] ШНАЙДЕРМАН Д. К., ХИЛЛ Э. М., МАРТЕЛЛО М. Т. и соавт. / SCHNEIDERMAN D K, HILL E M, MARTELLO M T, et al. Эластомеры сополимеров поли(лактид)-блок-поли(эпсилон-капролактон-со-эпсилон-декалактон)-блок-поли(лактида) / Poly(lactide)-block-poly(epsilon-caprolactone-co-epsilon-decalactone)-block-poly(lactide) copolymer elastomers [J]. «Химия полимеров» / Polymer Chemistry, 2015, 6(19):3641–3651.
- [184] ЧЖОУ Ш., ЯН Х., ДЭН С. / ZHOU S, YANG H, DENG X. Блок-сополимеризация ε-капролактона и адипинового ангидрида, иницируемая алюминиевым комплексным катализатором / Block Copolymerization of ε-Caprolactone and Adipic Anhydride Initiated with Aluminum Complex Catalyst [J]. «Журнал макромолекулярной науки, Часть А» / Journal of Macromolecular Science, Part A, 2004, 41(1):77–84.

- [185] ДИ ЛОРЕНЦО М. Л., ЛА ПЬЕТРА П., ЭРРИКО М. Э. и соавт. / DI LORENZO M L, LA PIETRA P, ERRICO M E, et al. Смеси поли(бутилентерефталата)/поли(эпсилон-капролактона): смешиваемость, а также термические и механические свойства / Poly (butylene terephthalate)/poly (ε-caprolactone) blends: Miscibility and thermal and mechanical properties [J]. «Полимерная техника и наука» / Polymer Engineering & Science, 2007, 47(3):323–329.
- [186] ФОРТЕЛЬНИ И., УЙЧИЧ А., ФАМБРИ Л. и соавт. / FORTELNY I, UJCIC A, FAMBRI L, et al. Фазовая структура, совместимость и прочность смесей ПМК/ПКЛ. Обзор / Phase structure, compatibility, and toughness of PLA/PCL blends: A review [J]. «Перспективы развития материалов» / Frontiers in Materials, 2019, 6:206.
- [187] ЮНЬ С. Я., ДАО Ж. Н., ЛИ С. Ф. и соавт. / YUN X Y, DAO R N, LI X F, et al. Применение пленки из смеси модифицированного полибутиленадипат-сотерефталата / поликапролактона для сохранения свежести клубники при хранении в упаковке / Application of Modified Poly(butylene Adipate-co-butylene Terephthalate)/ Poly(Caprolactone) Blending Film in Fresh-Keeping Packaging of Strawberry [J]. «Упаковочная техника» / Packaging Engineering, 2017, 38(19):92–97.
- [188] ВАН Ч. Ч., ДАО Р. Н., СЮЙ К. и соавт. / WANG Z Z, DAO R N, XU C, et al. Эффект консервации с помощью упаковочной пленки на основе ПБАТ/ПКЛ для Agaricus bisporus / Preservation Effect of PBAT/PCL Gas Clingfilm for Agaricus bisporus [J]. «Пищевая промышленность» / The Food Industry, 2018, 39(04):118–124.
- [189] ВАН Я. Я., ЦЯНЬ Ю. Ц., ЛЮ М. Ю. и соавт. / WANG Y Y, QIAN Y J, LIU M Y, et al. Применение экологически безопасных упаковочных пакетов из модифицированного полибутиленадипат-сотерефталата / поликапролактона (ПБАТ/ПКЛ) для сохранения свежести томатов черри / PBAT/PCL: Application of modified poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate)/poly(caprolactone) environmental protection packaging bags in fresh-keeping of cherry tomato [J]. «Оборудование для упаковки и пищевой промышленности» / Packaging and Food Machinery, 2021, 39(04):24–30.
- [190] СОУЗА Ф. М., ДЕ МАТОС КОСТА А. Р., РОЙЛ Л. Т. А. ЛТ и соавт. / SOUSA F M, DE MATOS COSTA A R, REUL L T A, et al. Реологические и термические характеристики смесей ПКЛ/ПБАТ / Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends [J]. «Бюллетень о полимерах» / Polymer Bulletin, 2019, 76(3):1573–1593.
- [191] СУН Ф. / SONG F. Процесс синтеза полигликолевой кислоты и перспективы его развития / Synthesizing Process of Polyglycolide Acid and its Development Prospect [J]. «Технология и экономика в нефтехимии» / Technology & Economics in Petrochemicals, 2008, 24(05):23–28.
- [192] ЯМАНЕ К., САТО Х., ИЧИКАВА Й. и соавт. / YAMANE K, SATO H, ICHIKAWA Y, et al. Разработка технологии промышленного производства полигликолевой кислоты с высокой молекулярной массой / Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid [J]. «Журнал о полимерах» / Polymer Journal, 2014, 46(11):769–775.
- [193] ТАНЬ Б. В., СУНЬ Ч. Я., ЦЗИ Я. / TAN B W, SUN C Y, JI Y. Обзор синтеза и модификации полигликолевой кислоты / A Review in Synthesis and Modification of Poly (glycolic acid) [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2021, 35(10):137–146.
- [194] ЧЖАН Ц., ЯН Ш., ЯН С. и соавт. / ZHANG J, YANG S, YANG X, et al. Новый процесс изготовления пористых каркасов из полигликолевой кислоты путем вспенивания расплава с использованием сверхкритического диоксида углерода / Novel Fabricating Process for Porous Polyglycolic Acid Scaffolds by Melt-Foaming Using Supercritical Carbon Dioxide [J]. «Американское химическое общество. Биоматериаловедение и технологии» / ACS Biomaterials Science & Engineering, 2017: acsbimaterials.7b00692.



- [195] МУНИ Д. Дж., МАЦЦОНИ К. Л., БРОЙЕР К. и соавт. / MOONEY D J, MAZZONI C L, BREUER C, et al. Трубки на основе волокон стабилизированной полигликолевой кислоты для тканевой инженерии / Stabilized polyglycolic acid fibre-based tubes for tissue engineering [J]. «Биоматериалы» / Biomaterials, 1996, 17(2):115–124.
- [196] ВЕР, МИШЕЛЬ / VERT, MICHEL. Полимеризация лактидов сталкивается с требованиями терапевтического применения / Lactide polymerization faced with therapeutic application requirements [J]. «Макромолекулярные симпозиумы» / Macromolecular Symposia, 2000, 153(1):333–342.
- [197] ЧЖАН Ю. / ZHANG Y. Исследование повышения прочности полигликолевой кислоты и ее свойств / Study on the toughening of polyglycolic acid and its properties [D]. Университет науки и технологии Цзянсу / Jiangsu University of Science and Technology.
- [198] ВАН Ч. Я., ЧЖАО Я. М., ЯНЬ Ю. Ж. и соавт. / WANG Z Y, ZHAO Y M, YAN Y R, et al. Синтез и определение характеристик полигликолевой кислоты с помощью прямой полимеризации в расплаве / Synthesis and characterization of polyglycolic acid via direct melt polymerization [J]. «Промышленность Китая по производству синтетических волокон» / China Synthetic Fiber Industry, 2004, 27(3):3.
- [199] ДУАНЬ С. Л., ЧЭНЬ Л. Л., СУНЬ Ц. Д. и соавт. / DUAN X L, CHEN L L, SUN J D, et al. Термостабильность и кинетика модифицированного ПГК / Thermal stability and kinetics of modified PGA [J]. «Новые химические материалы» / New Chemical Materials, 2021.
- [200] ХЕРРЕЛ С., МИЛРОЙ Дж. И., КЭМЕРОН Р. И. / HURRELL S, MILROY G E, CAMERON R E. Разложение полигликолида в воде и оксиде дейтерия / The degradation of polyglycolide in water and deuterium oxide. Часть I. Влияние скорости реакции / Part I: the effect of reaction rate [J]. «Полимеры» / Polymer, 2003, 44(5):1421–1424.
- [201] ФЭН Ш., ВЭНЬ Л., СУНЬ Ч. Я. и соавт. / FENG S, WEN L, SUN Z Y, et al. Свойства и применение композитов из ПГК/ПБАТ / Properties and Applications of PGA/PBAT Composites [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2020, 34(11):36–40.
- [202] ИНОУЭ С., КОИНУМА Х., ЦУРУТА Т. / INOUE S, KOINUMA H, TSURUTA T. Сополимеризация диоксида углерода и эпоксида / Copolymerization of carbon dioxide and epoxide [J]. «Журнал науки о полимерах. Часть В: Записки о полимерах» / Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1969, 7(4).
- [203] ВАРГЕСЕ Х. К., СИРЬЯК А., ЛИ Ф. Й. / VARGHESE J K, SYRIAC A, LEE B Y. Включение эфирной связи в сополимеризацию CO<sub>2</sub>/пропиленоксида с помощью двойного катализа / Incorporation of ether linkage in CO<sub>2</sub>/propylene oxide copolymerization by dual catalysis [J]. Polyhedron, 2012, 32(1):90–95.
- [204] ХУАН М. Ю. / HUANG M Y. Получение и свойства сшитого полипропиленкарбоната / Preparation and properties of cross-linked polypropylene carbonate [D]. Южно-китайский технологический университет / South China University of Technology.
- [205] СПЕНСЕР Т. Дж., КОЛЬ П. А. / SPENCER T J, KOHL P A. Разложение полипропиленкарбоната чувствительными к УФ излучению йодониевыми солями / Decomposition of poly(propylene carbonate) with UV sensitive iodonium salts [J]. «Разложение и стабильность полимеров» / Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(4):686–702.
- [206] ЛУ С., ЧЖУ Ц., МЭН Ю. / LU X, ZHU Q, MENG Y. Кинетический анализ термического разложения полипропиленкарбоната / Kinetic analysis of thermal decomposition of poly(propylene carbonate) [J]. «Разложение и стабильность полимеров» / Polymer Degradation & Stability, 2005, 89(2):282–288.
- [207] ЛУИНСТРА, ГЕРРИТ. Поли(пропиленкарбонат), старые сополимеры пропиленоксида и диоксида углерода с новыми интересами: катализ и свойства материалов / Poly(Propylene Carbonate), Old Copolymers of Propylene Oxide and Carbon Dioxide with New Interests: Catalysis and Material Properties [J]. «Обзоры полимеров» / Polymer Reviews, 2008, 48(1):192–219.

- [208] СЮЙ С. Л., СЮЙ Г. Ч., СУНЬ Х. / XU S L, XU G Z, SUN H. Получение и барьерное поведение многослойных биоразлагаемых пленок ПБАТ/ППК / Preparation and Barrier Behavior of Multi-layer Biodegradable PBAT/PPC Films [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2016, 30(3):5.
- [209] ЧЖАО Я., ЛИ Ю., СЕ Д. и соавт. / ZHAO Y, LI Y, XIE D, et al. Влияние удлинителя цепи на совместимость, механические и газобарьерные свойства биокомпозитов из полибутиленадипат-сотерефталата / полипропиленкарбоната / Effect of chain extender on the compatibility, mechanical and gas barrier properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/poly (propylene carbonate) bio-composites [J]. «Журнал прикладной науки о полимерах» / Journal of applied polymer science, 2021, 138(21):50487.
- [210] ВАН Ц. Ю., СЮЙ Г. Ц., ВЭН Ю. Ц. / WANG Q Y, XU G Z, WENG Y X. Исследование термических и механических свойств биоразлагаемого материала на основе ППК/ПБАТ / Research of Thermal and Mechanical Properties of PPC / PBAT Biodegradable Material [J]. «Наука и технология пластмасс» / Plastics Science and Technology, 2011, 39(06):51–54.
- [211] ВАН С. Ф., ТАО Ц., ГО Т. Ю. и соавт. / WANG S F, TAO J, GUO T Y, et al. Термические характеристики, механические свойства и биоразлагаемость смесей поликарбонатов / полимолочной кислоты (ППК/ПМК) / Thermal Characteristics, Mechanical Properties and Biodegradability of Polycarbonates / Poly(Lactic acid)(PPC/PLA) Blends [J]. «Ионообмен и адсорбция» / Ion Exchange and Adsorption, 2007, (01):1–9.
- [212] ЧЭНЬ Ю. Исследование материалов для биоразлагаемых пленок на основе ПБАТ и их соответствующих свойств / Research on materials for biodegradable PBAT films and their related properties [D]. Сянтаньский университет / Xiangtan University, 2021.
- [213] КАНЗАВА Т., ТОКУМИЦУ К. / KANZAWA T, TOKUMITSU K. Механические свойства и морфологические изменения смеси полимолочной кислоты / поликарбоната / полибутиленадипат-сотерефталата в результате реактивной обработки — влияние производственных процессов / Mechanical Properties and Morphological Changes of Poly(lactic acid)/Polycarbonate/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend Through Reactive Processing—Effects of Fabrication Processes [J]. Seikei-Kakou, 2011.
- [214] БАН Й. Дж., ШАНКАР Ш., РИМ Дж. В. / BANG Y J, SHANKAR S, RHIM J W. Получение композитных пленок из полипропилена / полибутиленадипат-сотерефталата, содержащих меланин для предотвращения позеленения картофеля / Preparation of polypropylene/poly (butylene adipate-co-terephthalate) composite films incorporated with melanin for prevention of greening of potatoes [J]. «Упаковочные технологии и наука» / Packaging Technology and Science, 2020, 33(10):433–441.
- [215] ХАН Ю. Г., ПАК С. Дж. / HAN J G, PARK S J. Изготовление мульчирующей пленки из смеси ПБАТ/полиэтилена с помощью процесса экструзии пленки с выдуванием / Fabrication of PBAT/polyethylene blends mulching film via blown film extrusion process [J]. «Корейско-австралийский реологический журнал» / Korea-Australia Rheology Journal, 2020, 32(1):79–86.
- [216] ТОНГСОНГ В., КУЛСЕТТАНЧАЛИ Ч., ТРИПОПНАТКУЛ П. / THONGSONG W, KULSETTHANCHALEE C, THREEPOPANATKUL P. Влияние полибутиленадипат-сотерефталата на свойства тонких пленок полиэтилентерефталата / Effect of polybutylene adipate-co-terephthalate on properties of polyethylene terephthalate thin films[J]. «Современные материалы. Сборник докладов» / Materials Today: Proceedings, 2017, 4(5):6597–6604.

- [217] СУАРЕС ДА СИЛВА Дж. П., СУАРЕС Б. Г., ДА СИЛВА А. Р. и соавт. / SOARES DA SILVA J P, SOARES B G, DA SILVA A R, et al. Двойная перколяция смешанных в расплаве смесей ПС/ПБАТ с наполнителем в виде углеродных нанотрубок: влияние температуры формования и нековалентной функционализации наполнителя ионной жидкостью / Double percolation of melt-mixed PS/PBAT blends loaded with carbon nanotube: Effect of molding temperature and the non-covalent functionalization of the filler by ionic liquid [J]. «Перспективы развития материалов» / *Frontiers in Materials*, 2019, 6:191.
- [218] ЧАН М.-О., КИМ С.-Б., НАМ Б.-У. / JANG M-O, KIM S-B, NAM B-U. Влияние переэтерификации на смешиваемость смесей поликарбоната и полибутиленадипат-сотефталата / Transesterification effects on miscibility polycarbonate/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends [J]. «Бюллетень о полимерах» / *Polymer Bulletin*, 2012, 68(1):287–298.
- [219] ИБРАХИМ Н. А., РАХИМ Н. М., ВАН ЮНУС В. З. и соавт. / IBRAHIM N A, RAHIM N M, WAN YUNUS W Z, et al. Исследование смесей поливинилхлорида и полибутиленадипат-сотефталата / A study of poly vinyl chloride/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends [J]. «Журнал исследований полимеров» / *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(5):891–896.
- [220] ДЕ ОЛИВЕЙРА Т. А., БАРБОСА Р., МЕСКИТА А. Б. и соавт. / DE OLIVEIRA T A, BARBOSA R, MESQUITA A B, et al. Грибковое разложение перерабатываемых смесей ПП / ПБАТ / термопластичного крахмала / Fungal degradation of reprocessed PP/PBAT/thermoplastics starch blends [J]. «Журнал исследований материалов и технологии» / *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2):2338–2349.

## Глава 6

# Экологическое производство пластмасс на основе ПБАТ

Производство пластмасс включает в себя методы и процессы, используемые для преобразования различных видов сырья и полуфабрикатов в готовые изделия. Это достигается за счет использования специальных производственных инструментов методами смешивания и экструзии. То же самое относится и к экологичному производству пластмасс на основе ПБАТ: после точного определения различных составов материалов используется смесительное оборудование для достижения равномерного и непрерывного смешивания на макроуровне, выше температуры плавления полимера. Наконец, готовые пластмассовые материалы на основе ПБАТ получают путем охлаждения и грануляции материала с использованием методов водяного или воздушного охлаждения.<sup>[1]</sup>

Свойства полимерных материалов определяются их составом и морфологической структурой, а морфологическая структура во многом определяется технологией производства. Таким образом, процесс производства пластмасс оказывает огромное влияние на обеспечение качества и характеристики конечного продукта. Для некоторых систем специального состава этот процесс может иметь решающее значение для успеха разработки продукта или массового производства. Кроме того, этот процесс играет ключевую роль в экономической эффективности и конкурентоспособности продукта.

Технология производства и обработки пластмасс охватывает различное оборудование и методы. Ее основные системы включают системы смешивания, дозирования и экструзии. Типичные технологии обработки биоразлагаемых материалов можно разделить на два типа в зависимости от метода смешивания: со смесями «полимер/полимер» и со смесями «полимер/наполнитель». В этом разделе основное внимание уделяется проектированию экструдерного оборудования, комбинациям шнеков экструдера и масштабированию массового производства в процессе изготовления пластмасс на основе ПБАТ. Как показано на рис. 6-1, выбор комбинации экструдерного оборудования и шнеков является одним из наиболее важных этапов в процессе производства пластмасс.

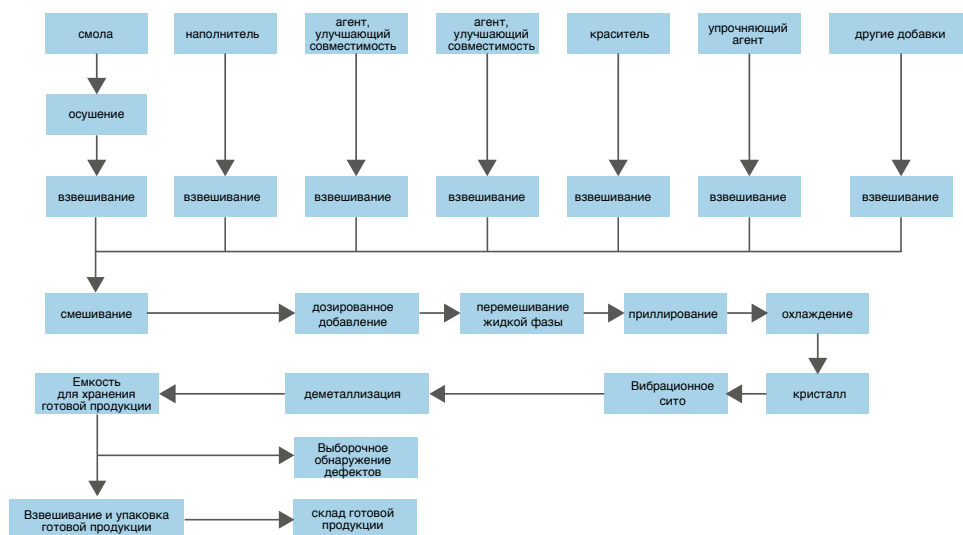


Рис. 6-1 Блок-схема типичного технологического процесса при производстве пластмасс

В последние годы популярной темой для обсуждения также стало интеллектуальное производство пластмасс на основе ПБАТ. Традиционные методы обработки и производства основаны на контроле со стороны человека и своевременном вмешательстве. Это может привести к таким проблемам, как низкая эффективность, неполное решение проблем и непоследовательные стандарты производства. Представьте, что вы инженер. Ваши навыки и способности впечатляют, но на заводе слишком много производственных линий, в результате чего проблемы возникают очень быстро. Вам приходится постоянно перемещаться по заводу для решения различных вопросов. А теперь представьте, что вы можете сесть за компьютер и быстро определить, какие производственные линии требуют вашего личного присутствия. Или представьте себе сценарий, в котором вы можете просто нажать кнопку, и большинство проблем будут решены автоматически. В этом и заключается привлекательность интеллектуального производства — оно значительно повышает эффективность работы.

Интеллектуальное производство — это интегрированная система, объединяющая интеллектуальные машины и людей-экспертов. Благодаря сотрудничеству между людьми и интеллектуальными машинами интеллектуальное производство может дополнять и частично заменять когнитивные усилия людей-экспертов в процессе производства. Это позволяет машинам выполнять интеллектуальные операции в рамках производственного процесса, такие как анализ, рассуждения, вынесение суждений, концептуализация и принятие решений. Интеллектуальное производство должно отдавать приоритет комплексному планированию и оптимизации завода на разных уровнях, включая отдельные объекты, цеха, компоненты оборудования и производственные линии. Оно также должно быть сосредоточено на интеллектуальной модернизации и сокращении рабочей силы. Кроме того, при этом важно визуализировать производственный процесс, позволяя соответствующим сотрудникам без проблем наблюдать за операциями и контролировать их, чтобы предотвращать любые отклонения. Путем сбора, хранения и анализа данных, таких как параметры процесса и состояние работы оборудования, можно осуществлять удаленный мониторинг. Это обеспечит отслеживаемость контроля качества, позволит делать прогнозы, выполнять оптимизацию и управлять производственным процессом. Объединив различные системы, можно добиться интеграции производственного процесса и кардинального изменения методов производства модифицированных пластмасс, что позволит максимально повысить эффективность такого производства.

## 6.1 Экструдер

Экструдер является одним из важнейших элементов оборудования в отрасли по производству пластмасс.<sup>[2]</sup> Тип, параметры и производительность экструдера влияют на все аспекты выпускаемой продукции. В отрасли по производству пластмасс экструзионное оборудование классифицируется по количеству рабочих шнеков: одношнековые экструдеры, двухшнековые экструдеры и многошнековые экструдеры. Одношнековый экструдер главным образом используется для формования изделий и обычно не является основным оборудованием в производстве пластмасс и других материалов. Однако в некоторых областях производства пластмасс в качестве основного технологического оборудования может использоваться поршневой одношнековый экструдер. Однако из-за плохой технологичности и высокой стоимости оборудования материалы на основе ПБАТ не подходят для обработки одношнековыми экструдерами. Многошнековые экструдеры (с тремя или несколькими шнеками) не подходят для обработки разлагаемых материалов из-за сложности оборудования и чрезмерно высокой прочности на сдвиг.

Напротив, двухшнековый экструдер предпочтителен для производства и обработки разлагаемых материалов на основе ПБАТ из-за его превосходной способности к самоочистке, простоты сборки шнеков и эффективного смешивания.

## 6.1.1 Классификация двухшнековых экструдеров

В широком смысле двухшнековые экструдеры означают экструдеры с двумя параллельными рабочими шнеками. Кроме того, двухшнековые экструдеры можно классифицировать в зависимости от того, зацеплены ли два шнека, вращаются ли они в одном направлении и являются ли их оси параллельными или пересекающимися.

### 6.1.1.1 Двухшнековые экструдеры с зацеплением и без зацепления

В зависимости от взаимодействия между кромками и канавками двух параллельных шнеков двухшнековые экструдеры обычно подразделяются на двухшнековые экструдеры без зацепления и двухшнековые экструдеры с зацеплением. Двухшнековые экструдеры без зацепления иногда называют двухшнековыми экструдерами с контактом по внешнему диаметру или двухшнековыми экструдерами с касанием по внешнему диаметру. Это связано с тем, что межосевое расстояние двух шнеков равно или больше суммы их внешних радиусов, т. е.  $a \geq R_1 + R_2$ , как показано на рис. 6-2 (a) и (b) ниже. Двухшнековый экструдер без зацепления содержит два отдельных шнека, установленных параллельно друг другу. В английском языке для его обозначения используют термин *double screw extruder*, тогда как для обозначения двухшнекового экструдера с зацеплением — термин *twin screw extruder*. Двухшнековый экструдер без зацепления не получил широкого распространения в промышленности, где главным образом используются двухшнековые экструдеры с зацеплением.

В двухшнековом экструдере с зацеплением межосевое расстояние шнеков меньше суммы радиусов их кромок, т. е.  $a < R_1 + R_2$ . В двухшнековом экструдере с зацеплением кромки и канавки двух шнеков сцепляются друг с другом, поэтому его и называют экструдером с зацеплением. В зависимости от степени зацепления двухшнековые экструдеры с зацеплением делятся на экструдеры с полным зацеплением и экструдеры с неполным зацеплением. Двухшнековый экструдер с полным зацеплением характеризуется идеальной бесшовной посадкой между кромками шнека и канавками двух параллельных шнеков, когда  $a = R_0 + R_2$  (где  $R_0$  — радиус канавки шнека). При такой конфигурации межосевое расстояние двух шнеков является минимальным. Неполное зацепление также используется при обработке пластмасс на основе ПБАТ. Это означает, что при выравнивании шнеков между верхней частью кромки одного шнека и основанием канавки другого шнека будет зазор от 0,5 до 2 мм. Шнеки с зацеплением показаны на рис. 6-2 (c), (d), (e) и (f). Отличные свойства самоочистки, обеспечиваемые двухшнековыми экструдерами с зацеплением, являются основной причиной, по которой они стали основным технологическим оборудованием для производства смесей пластмасс.

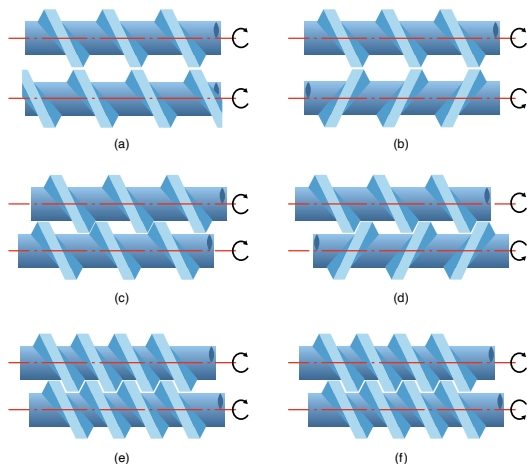


Рис. 6-2 Шнеки с зацеплением и без зацепления

### 6.1.1.2 Двухшнековые экструдеры с вращением шнеков в одном направлении и в противоположных направлениях

В зависимости от направлений вращения двух шнеков двухшнековые экструдеры можно разделить на два типа: двухшнековые экструдеры с вращением шнеков в одном направлении и двухшнековые экструдеры с вращением шнеков в противоположных направлениях. Эта классификация зависит от того, являются ли направления вращения шнеков согласованными, как показано на рис. 6-3. Существуют два типа вращения в одном направлении: по часовой стрелке и против часовой стрелки. В настоящее время большинство двухшнековых экструдеров со шнеками, вращающимися в одном направлении, используют направление вращения по часовой стрелке (если смотреть в сторону головки экструдера), когда шнек использует вращающиеся в правом направлении резьбовые элементы для подачи вперед. Направление вращения против часовой стрелки применяется только немногими производителями, такими как BERSTORFF. Резьбовые элементы шнека в этом случае подают материал влево. Вращение по часовой стрелке и против часовой стрелки в двухшнековом экструдере с вращением шнеков в одном направлении не влияет на качество обработки смеси.

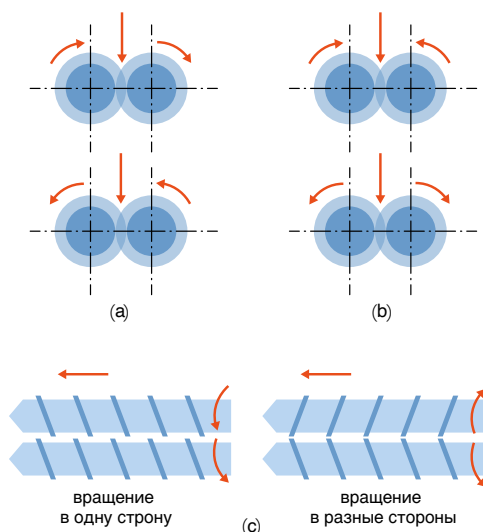


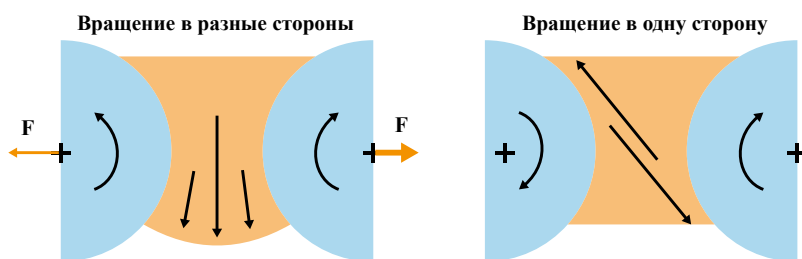
Рис. 6-3 Двухшнековые экструдеры с вращением шнеков в одном направлении и в противоположных направлениях

В случае вращения в противоположных направлениях возможны два варианта: вращение внутрь и вращение наружу. С точки зрения внешней конструкции два шнека, вращающиеся в одном направлении, идентичны в своих обычных транспортирующих элементах, используемых для перемещения материала, и могут быть взаимозаменяемыми. Напротив, резьбовые элементы шнеков, вращающихся в противоположных направлениях, спроектированы так, чтобы быть противоположными. Если один шнек вращается по часовой стрелке, другой вращается против часовой стрелки. Оба типа имеют симметричные конструкции. Двухшнековые экструдеры с противоположным вращением шнеков широко используются в различных универсальных процессах смешивания пластмасс. Например, в оборудовании для обработки пластмасс на основе ПВХ для конструкции экструдера с внутренним вращением основным преимуществом является то, что материал легче поступает в двухшнековый экструдер за счет внутреннего вращения.

Двухшнековые экструдеры с противоположным вращением шнеков, как и двухшнековые экструдеры с однонаправленным вращением шнеков, также подразделяются на экструдеры с зацеплением и без зацепления.

Двухшнековый экструдер с различными направлениями вращения шнеков с зацеплением имеет особую геометрическую конструкцию, что приводит к гораздо более низкой скорости шнеков по сравнению с обычными двухшнековыми экструдерами с однонаправленным вращением. Основная причина этого заключается в том, что двухшнековый экструдер с различными направлениями вращения шнеков с зацеплением отличается особым эффектом каландрирования в зоне зацепления. Этот эффект может привести к различным тенденциям перемещения материала между двумя шнеками, что делает более вероятным повреждение шнекового оборудования при работе на высоких скоростях. Однако в двухшнековом экструдере с одним направлением вращения эта проблема гораздо менее выражена. Как показано на рис. 6-3 выше, в процессе экструзии в двухшнековом экструдере, где шнеки вращаются в противоположных направлениях, нет разницы в скорости между двумя шнеками в зоне зацепления. В результате материал эффективно втягивается и выдавливается через зазор между шнеками. Если зазор между двумя шнеками небольшой, поток через зону зацепления будет небольшим, поэтому материал будет собираться на входе в зону зацепления. Когда материал втягивается в зазор, он оказывает значительное усилие в направлении шнека, заставляя его раскачиваться и сталкиваться с внутренней поверхностью шнека. Это явление известно как «эффект качания» и проиллюстрировано на рис. 6-4. Это неизбежно приведет к повреждению приводного механизма шнека и самого шнека, особенно по мере увеличения скорости вращения шнека. Чем быстрее работает машина, тем больше ущерб, вызываемый эффектом каландрирования, что в результате может привести к колебаниям качества продукции. Двухшнековый экструдер с противоположным вращением без зацепления не имеет очевидной площади зацепления из-за большого зазора между шнеками, и эффект каландрирования практически отсутствует, что позволяет достичь более высокой скорости шнека.

#### Двухшнековый экструдер



Фигура. 6-4 Схема эффекта каландрирования

#### 6.1.1.3 Параллельные и конические двухшнековые экструдеры

В зависимости от параллельности или пересечения осей двух шнеков двухшнековые экструдеры можно разделить на параллельные и конические двухшнековые экструдеры. В коническом двухшнековом экструдере конструкция имеет больший диаметр в загрузочной секции и меньший диаметр в разгрузочной секции. Такая конструкция приводит к тому, что оси двух шнеков не параллельны. Таким образом, оси двух шнеков не параллельны. В типичных условиях больший диаметр загрузочной секции способствует сохранению прочности шнека и обеспечивает большую площадь нагрева материала, что облегчает процесс пластификации. В дозирующей секции меньший диаметр шнека и уменьшенный нагрев способствуют достижению низкотемпературной экструзии. Поскольку конический двухшнековый экструдер оснащается шнеками с переменным диаметром, уменьшающимся от загрузочной секции к выпускному концу, его нельзя выразить так же, как в случае двухшнековых экструдеров с однонаправленным вращением шнеков. При указании диаметра конического двухшнекового экструдера по умолчанию обычно используется диаметр меньшего конца (в мм).



### 6.1.1.4 Открытые и закрытые двухшнековые экструдеры

В двухшнековом экструдере материал должен быть тщательно перемешан. Обмен материалом между соседними канавками шнека можно описать как открытый или закрытый, в зависимости от конкретной конструкции. Термины «открытый» и «закрытый» относятся к тому, как конкретная структура, образованная кромками и канавками шнека, влияет на перемещение материала. В частности, эти термины описывают, может ли материал перемещаться из канавки одного шнека в канавку другого шнека и может ли он передаваться только вперед по одному шнеку. Этот процесс перемещения не включает материал, который вытекает из зазора между верхней частью внешнего диаметра шнека и цилиндром или из узкого пространства между двумя кромками шнека. В зависимости от типа перемещения материала по шнеку можно выделить следующие доступные конфигурации: продольно открытая, продольно закрытая, поперечно открытая, поперечно закрытая и т. д. Если кромка шнека не полностью заполняет канавку, материал при движении вперед может перемещаться из канавки одного шнека в канавку другого шнека. Такое состояние называется «продольно открытым», как показано на рис. 6-5. Если кромка шнека полностью заполняет канавку, то такое состояние называется «продольно закрытым». Конфигурация шнеков с продольным заполнением показана на рис. 6-5(2). Кромка одного шнека заполняет канавку другого шнека, и материал не может передаваться вперед за счет обмена между канавками шнека. В зоне зацепления двух шнеков, если кромка одного шнека частично заполняет канавку другого шнека, оставляя зазоры с обеих сторон, это позволяет материалу перетекать из одной канавки того же шнека в непрерывную канавку другого шнека. Такое состояние называется «поперечно открытым». Если указанного перетекания не происходит, то такое состояние называется «поперечно закрытым». Кроме того, поперечно открытое и продольно открытое состояния не существуют отдельно: при наличии поперечно открытого состояния также будет существовать и продольно открытое состояние, как показано в таблице рис. 6-6.

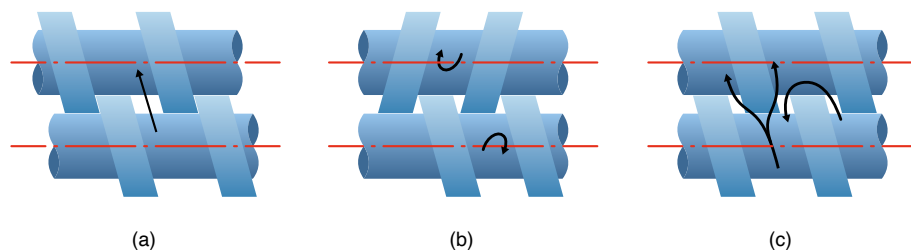


Рис. 6-5 Открытие и закрытие резьбовых канавок в зоне зацепления

Для смешивания наиболее часто используемым на практике двухшнековым экструдером является двухшнековый экструдер с параллельным зацеплением и сонаправленной самоочисткой. В зависимости от геометрической конструкции обеспечивается наличие двух характеристик: с самоочисткой и с блочным типом. Самоочистка проектируется в соответствии с геометрией шнека, чтобы гарантировать, что два шнека всегда будут иметь одно и только одно место для контакта во время процесса экструзии. Блочный тип означает, что цилиндр шнека и резьбовой элемент имеют блочную структуру, которую можно свободно комбинировать. Конфигурацию цилиндров шнеков и комбинацию шнеков можно с большой гибкостью регулировать в соответствии с фактическими требованиями смешивания. Далее основное внимание будет уделено наиболее часто используемому в области производства смесей пластмасс на основе ПБАТ двухшнековому экструдеру с параллельным и сонаправленным зацеплением (далее именуемому просто двухшнековым экструдером).


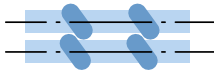
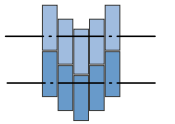
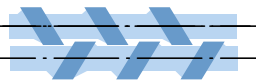
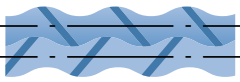
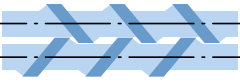

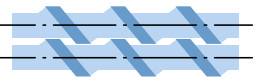
зацепление шнека		состояние открытия	вращение в разные стороны (W)	вращение в одну сторону
зацепление	полное зацепление	продольное и поперечное закрытие		теоретически невозможно
		вертикальное открытие и горизонтальное закрытие	теоретически невозможно	
		открыты как вертикальная дуга, так и горизонтальная дуга	возможно в теории, но невозможно на практике	
	частичное зацепление	вертикальное открытие и горизонтальное закрытие		теоретически невозможно
		открыты как вертикальная дуга, так и горизонтальная дуга	 	 

Рис. 6-6 Классификация двухшнековых экструдеров

## 6.1.2 Конструкция двухшнекового экструдера

Основная конструкция двухшнекового экструдера показана на рис. 6-7. Конструкция состоит из основания, системы силовой передачи, экструзионной системы, системы контроля температуры, системы управления с ЧМИ и других компонентов. Система силовой передачи и экструзионная система являются основными системами двухшнекового экструдера.



Рис. 6-7 Двухшнековый экструдер

### 6.1.2.1 Основание

Основание двухшнекового экструдера отлито и отформовано из чугуна. Электрические компоненты двухшнекового экструдера приводят в движение двигатель, а механические компоненты, такие как редуктор и экструзионная система, поддерживаются основанием. Один конец цилиндра двухшнекового экструдера напрямую соединен с выходным валом редуктора и муфтой.

Другой конец поддерживается рамой, установленной на основании, которая должна иметь возможность скользить для обеспечения соответствия различным температурным требованиям при использовании экструдера. Опорная рама должна быть спроектирована таким образом, чтобы геометрическая середина опоры цилиндра и центр выходного вала редуктора были идеально совмещены в горизонтальной плоскости. Основание должно быть абсолютно ровным, чтобы обеспечивать устойчивость и надежность при установке и эксплуатации. Основание до некоторой степени определяет общую высоту двухшнекового экструдера. Для стандартных двухшнековых экструдеров высота основного загрузочного отверстия обычно составляет 1,1 метра от пола, а для некоторых двухшнековых экструдеров меньшего размера такая высота составляет 0,8 метра.

### **6.1.2.2 Система силовой передачи**

Система силовой передачи двухшнекового экструдера включает в себя приводной двигатель, предохранительную муфту и коробку передач. Приводной двигатель обеспечивает двухшнековый экструдер механической энергией. В качестве приводных двигателей в настоящее время одновременно используются двигатель переменного тока и двигатель постоянного тока. Двигатели переменного тока испытывают трудности при запуске с материалом и демонстрируют плохую стабильность работы как на высоких, так и на низких скоростях. Однако они хорошо работают на средних скоростях. Кроме того, пыль и колебания температуры оказывают минимальное влияние на их работу. Раньше двигатели переменного тока в основном применялись в небольших двухшнековых экструдерах, однако зарубежные производители экструдеров начали применять их и в более крупных экструдерах. Двигатели постоянного тока отличаются широким диапазоном скоростей, относительно стабильным запуском и стабильным выходным крутящим моментом. Однако на высоких скоростях внутреннее трение между угольной щеткой и якорем приводит к износу угольной щетки и делает якорь особенно подверженным загрязнению пылью, а также генерирует значительное количество тепла. Поэтому для охлаждения требуется отдельная подача чистого воздуха, а требования к техническому обслуживанию двигателей являются относительно высокими. Благодаря преимуществам с точки зрения технического обслуживания и усовершенствованиям, связанным с использованием ЧРП, в последние годы двигатели переменного тока все чаще заменяют двигатели постоянного тока для средних и крупных экструдеров. Используются два метода охлаждения двигателя переменного тока: водяное охлаждение и воздушное охлаждение. Двигатель переменного тока с водяным охлаждением создает низкий уровень шума. Принцип его охлаждения заключается в проектировании охлаждающих каналов для теплообмена внутри двигателя, чтобы обеспечить эффективное охлаждение и низкий уровень шума. Чтобы предотвратить образование накипи, для охлаждающей воды необходимо использовать мягкую воду. Двигатели переменного тока с воздушным охлаждением охлаждаются вентиляторами, что создает высокий уровень шума.

Приводной двигатель и редуктор соединены предохранительной муфтой. Предохранительная муфта представляет собой механическое устройство для защиты от перегрузки. Предохранительная муфта передает механическую энергию от приводного двигателя к редуктору. Что еще более важно, когда двухшнековый экструдер испытывает перегрузку, муфта отсоединяет редуктор от приводного двигателя, защищая как редуктор, так и выходной вал от повреждения, а также предотвращая перегорание приводного двигателя из-за перегрузки. Когда двухшнековый экструдер достигает критического состояния перегрузки, происходит отключение предохранительной муфты или активация предохранительного штифта для защиты шнека, системы силовой передачи и приводного двигателя. Перед началом эксплуатации машины необходимо выполнить соответствующую настройку для активации критического состояния перегрузки.

Как правило для активации предохранительной муфты двухшнекового экструдера используется нейлоновый штифт или стальной шарик. Принцип работы нейлоновых штифтов заключается в передаче крутящего момента через набор нейлоновых штифтов. Когда крутящий момент становится слишком высоким, нейлоновый штифт ломается, обеспечивая защиту редуктора. В механизме со стальным шариком он прижимается в коническом отверстии путем предварительного приложения давления к пружине. Когда крутящий момент становится слишком высоким, стальной шарик выходит из фиксированного положения, и происходит расцепление муфты. Когда стальной шарик возвращается обратно в коническое отверстие, расцепление муфты прекращается, и она также возвращается в исходное положение. В последнее время шариковая муфта стала основным вариантом выбора для двухшнековых экструдеров из-за возможности повторного использования, а также возможности точной установки крутящего момента. В последние годы на моделях высокого класса широко используются предохранительные муфты производства компаний Maug (Германия), Bibby (Великобритания) и Flender (Германия). Рис. 6-8 представляет собой схематическое изображение подключенного и отключенного состояния предохранительной муфты производства британской компании Bibby.

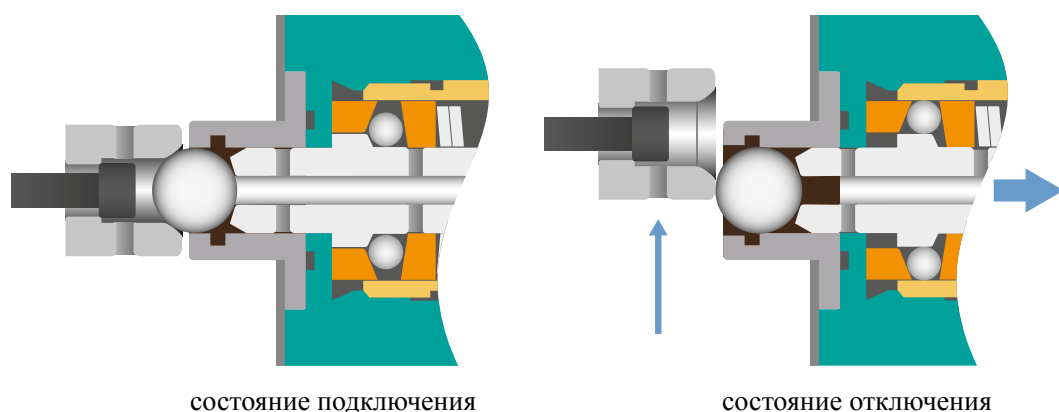
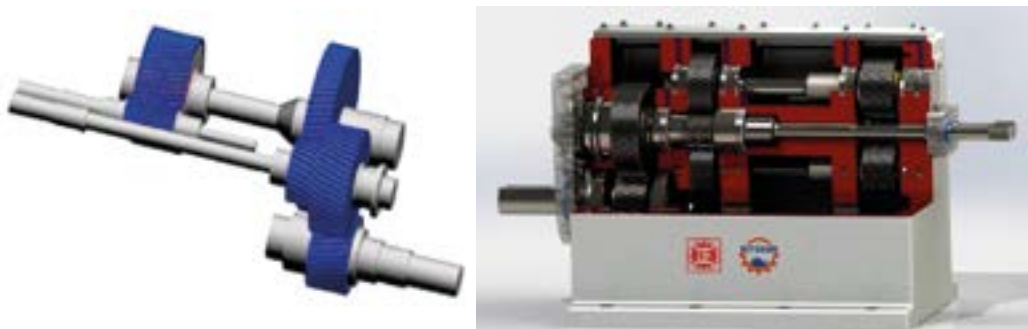


Рис. 6-8 Предохранительная муфта производства британской компании Bibby

В последние годы разработка двухшнековых экструдеров была сосредоточена на достижении более высокой производительности, повышенного крутящего момента, более высоких скоростей, более длительного срока службы и более низкого потребления энергии. Ключевой задачей в этом процессе является разработка высокоскоростного редуктора с высоким крутящим моментом, что является наиболее сложным техническим аспектом. Редуктор передает механическую энергию от приводного двигателя через ряд зубчатых передач, в конечном итоге передавая ее двум шнекам через два параллельных выходных вала, соответствующих главным валам шнеков. Два выходных вала редуктора надежно соединяются с двумя шнеками с помощью внутренних шлицев. Такая установка требует, чтобы выходная мощность обоих валов была одинаковой, а валы должны быть идеально параллельны друг другу. В производстве двухшнековых экструдеров коэффициент крутящего момента является ключевым параметром, отражающим качество конструкции и изготовления редукторов. Высокий уровень проектирования и производства редуктора позволяет обеспечить высокий крутящий момент и минимальные потери выходной мощности. Это требует использования высококачественных материалов и точных методов производства шестерен, подшипников и выходных валов редуктора. Все эти аспекты имеют важное значение для проектирования и производства высокоскоростных двухшнековых экструдеров с высоким крутящим моментом. Разрабатываемые в настоящее время в Китае редукторы главным образом имеют параллельную трехвальную конструкцию, которая показана на рис. 6-9(1).

Удельный крутящий момент редукторов с параллельной трехвальной конструкцией часто бывает низким, около  $6-9 \text{ Н}\cdot\text{м}/\text{см}^3$ . Такой уровень крутящего момента достаточен только для использования средних и низких крутящих моментов, а также для средне- и низкоскоростных экструдеров. Однако в высокопроизводительных экструдерах, таких как прецизионные машины производства компаний Coperion, Lez, Berstorf и Zhengmao, главным образом используются редукторы с удельным крутящим моментом  $9-13 \text{ Н}\cdot\text{м}/\text{см}^3$ . В настоящее время большинство экструдеров приходится импортировать в Китай, и их основными поставщиками являются Flander, Henschel, Zhangbelo и другие компании. По сравнению с внутренней конструкцией редукторов с низким крутящим моментом они обычно имеют симметричную конструкцию, как показано на рис. 6-9(2).



(1) Параллельная трехшнековая конструкция (2) Симметричная конструкция привода

Рис. 6-9 Внутренняя конструкция редуктора

### 6.1.2.3 Экструзионная система

Экструзионная система является основной системой двухшнекового экструдера. Это критически важный компонент, где выполняются смешивание, плавление, перемешивание и плавная экструзия, что делает проектирование этой системы основным аспектом всего процесса проектирования экструдера. Основными компонентами экструзионной системы являются два параллельных шнека и внешний цилиндр. Они выполняют следующие функции: расплавляют и пластифицируют добавляемый материал, диспергируют и смешивают компоненты, химически модифицируют материал по мере необходимости, обеспечивают стабильное давление расплава при постоянной температуре и скорости потока для головки на выходе из экструдера, отводят любые низкомолекулярные газы, образующиеся в процессе обработки или переносимые сырьем. Наконец, с помощью процессов прессования, выдавливания через экструзионную головку и режущей грануляции изготавливается готовый продукт, соответствующий требованиям качества. В двухшнековых экструдерах с совмещенным зацеплением резьбовые элементы в первую очередь соединяются с помощью внутренней шлицевой структуры. Это означает, что несколько резьбовых элементов объединяются на оправке шнека для эффективного плавления, пластификации и смешивания различных видов продукции.

### 6.1.2.4 Система контроля температуры

Двухшнековая экструзия представляет собой процесс плавления и смешивания, осуществляемый при определенных температурных условиях. В этом процессе пластмассу необходимо нагреть до определенной температуры, чтобы добиться перехода полимерного материала в вязкотекучее состояние. В процессе двухшнековой экструзии имеются два основных источника тепла для пластификации: один — это тепло, обеспечиваемое внешним нагревом шнека, а другой — тепло трения, генерируемое вращением шнека и трением материала. Доля этих двух компонентов тепловой энергии в общей тепловой энергии варьируется в зависимости от различных продуктов.

Некоторые продукты более чувствительны к теплоте сдвига, и их нагрев может обеспечиваться главным образом за счет сдвига. Другие продукты нечувствительны к сдвигу, но чувствительны к температуре, и их нагрев может обеспечиваться главным образом с помощью внешних нагревателей.

Оптимальным процессом экструзии должен быть такой, при котором указанных двух компонентов тепловой энергии будет достаточно для перехода пластмассы из твердого состояния в вязкотекучее. В секции плавления необходимы как внешний нагрев, так и теплота сдвига. Для чувствительных к сдвигу пластмасс во многих случаях в процессе плавления материалов решающую роль играет теплота сдвига, а внешний нагрев играет вспомогательную роль. Для термочувствительных или нечувствительных к сдвигу пластмасс внешний нагрев играет основную роль, а теплота сдвига играет вспомогательную роль. В секции смешивания материал хорошо пластифицируется, и наблюдается сильный сдвиг, необходимый для смешивания материала, что приводит к выделению большого количества теплоты сдвига. При этом не только не требуется внешний нагрев, но и необходимо вовремя отводить избыточную теплоту сдвига через систему охлаждения. В противном случае это приведет к перегреву и разложению нестабильных компонентов в смеси, что неблагоприятно с точки зрения производственного процесса и обеспечения качества. При проектировании и выборе экструдера важно понимать, что разные секции оборудования имеют разные потребности в теплоте. Чтобы решить эту проблему, нагревательные блоки для каждой секции можно настраивать, выбирая мощность нагрева, соответствующую конкретным потребностям этой секции экструдера. Системы нагрева, обычно используемые двухшнековыми экструдерами, как правило, подразделяются на системы с электрическим нагревом и с нагревом с помощью теплоносителя. Электрический нагрев, в свою очередь, подразделяется на резистивный нагрев и на индукционный нагрев. Средой, используемой для нагрева с помощью теплоносителя, является текучая жидкость с высокой температурой.

Наиболее часто используемым способом электрического нагрева является резистивный нагрев. В зависимости от материалов нагревателя можно выделить керамические нагреватели, нагреватели из литого алюминия и нагреватели из литой меди. Основные различия между ними заключаются в разных носителях резистивной проволоки, используемой нагревателями. Конструкция резистивного нагревателя довольно проста. Он состоит из резистивной проволоки, расположенной внутри нагревателя, и плотность расположения этой проволоки напрямую связана с выходной мощностью нагревателя. Благодаря простоте конструкции и удобству использования он наиболее широко применяется в двухшнековых экструдерах. Некоторые материалы, обрабатываемые в двухшнековых экструдерах, имеют высокую температуру плавления. Поскольку температура плавления алюминия, используемого в нагревателе из литого алюминия, является относительно низкой, такой нагреватель подходит для случаев низкой температуры обработки. Теплопроводность литой меди высока, а нагреватель из литой меди и керамический нагреватель обеспечивают длительный срок службы и высокую температуру, поэтому в современных двухшнековых экструдерах главным образом используются нагреватели из литой меди и керамические нагреватели. Резистивный нагреватель главным образом передает тепло за счет теплопроводности, поэтому резистивный нагреватель и поверхность цилиндра должны находиться в тесном прямом контакте, а обе контактные поверхности должны быть плоскими. В противном случае эффективность нагрева будет очень низкой, и нагреватель может быть подвержен повреждению. Способ резистивного нагрева часто имеет эффект задержки, то есть после достижения заданной температуры нагреватель продолжает нагреваться еще некоторое время, в результате чего температура превышает заданное значение на определенную величину.

При использовании резистивного нагрева в нагревателе происходит нагрев проволоки, поэтому температура поверхности нагревателя очень высока. Для защиты необходимо использовать тепловой экран и соблюдать во время работы правила техники безопасности.

Помимо резистивного нагревателя, относительно недавно был разработан новый тип нагревателя — индукционный. Принцип его работы заключается в генерации тепла посредством электромагнитной индукции. При этом на поверхности шнека создаются вихревые токи, которые затем нагревают материал посредством теплопередачи. Индукционные нагреватели нагревают напрямую цилиндр, что приводит к сокращению времени предварительного и основного нагрева по сравнению с резистивными нагревателями. Такой прямой нагрев также делает индукционные нагреватели более энергоэффективными, чем резистивные нагреватели. Нагреватели этого типа подходят для обработки большого количества порошка и термостойких пластмасс. Электромагнитный индукционный нагрев обеспечивает точный контроль температуры без эффекта задержки. Поверхность нагревателя остается близкой к нормальной температуре, что обеспечивает безопасную эксплуатацию. Индукционный нагрев также является энергоэффективным; полученные данные показывают потенциальную экономию электроэнергии в размере 30–70 % по сравнению с другими способами нагрева. Однако некоторые эксперты высказывают опасения, что электромагнитные поля могут оказывать вредное воздействие на здоровье операторов. Продолжающиеся дискуссии ученых о безопасности индукционного нагрева пока не завершены, и это не способствует широкому внедрению и использованию этого способа нагрева в промышленности.

В системах нагрева двухшнековых экструдеров серий Coperion ZSK и Berstorff ZE иностранного производства используются нагревательные стержни. Использование нагревательного стержня — еще один способ электрического нагрева. Его преимущество заключается в том, что он размещается непосредственно в цилиндре, что обеспечивает высокую эффективность нагрева и более низкое потребление энергии по сравнению с L-образным нагревателем из литой меди. Поскольку нагревательный стержень размещается в цилиндре, одновременно в цилиндре должен быть предусмотрен канал для охлаждения, и этот канал должен быть оптимизирован для эффективной работы.

Так называемый нагрев с помощью теплоносителя заключается в использовании нагретой текучей среды для нагрева цилиндра. Обычно используемыми теплоносителями являются минеральное масло и перегретый водяной пар. Если для нагрева используется теплоноситель, необходима закрытая система для циркуляции и регулирования теплоносителя. Преимущество этого способа нагрева заключается в том, что нагрев равномерный, мягкий и стабильный. В нагреваемом объекте не будет локальных горячих точек, так как используется циркуляция горячей жидкой среды и имеется система управления. Кроме того, теплоноситель, такой как минеральное масло и перегретый водяной пар, обуславливает не слишком высокую предельную температуру нагрева.

Способы охлаждения двухшнековых экструдеров главным образом подразделяются на воздушное, масляное и водяное охлаждение. Воздушное охлаждение обычно используется в одношнековых экструдерах. Из-за низкой эффективности охлаждения этот способ используется только в некоторых экспериментальных двухшнековых экструдерах малого и среднего размера.

Цилиндр экструдера с воздушным охлаждением обычно имеет цилиндрическую форму. Система воздушного охлаждения состоит из вентиляторов и воздуховодов. Хотя эта система обеспечивает мягкий эффект охлаждения с помощью чистой среды, ее эффективность относительно низкая, и она создает шум.

Для повышения эффективности охлаждения с помощью системы воздушного охлаждения некоторые двухшнековые экструдеры оснащаются близко расположенными медными деталями с высокой теплопроводностью на внешней стенке цилиндра. Это дополнение значительно улучшает охлаждающую способность системы воздушного охлаждения.

Водяное охлаждение является наиболее часто используемым методом охлаждения в двухшнековых экструдерах. Система водяного охлаждения содержит открытый в цилиндре канал охлаждения, станцию оборотного водоснабжения, теплообменник, трубопроводы и другие компоненты. Вся система — закрытого типа, и в ней используется умягченная вода. Этот способ охлаждения имеет высокую эффективность, однако он оказывает существенное влияние и вызывает значительные колебания температуры. Кроме того, особое значение имеет качество различных клапанов водовода. Если качество клапанов недостаточно хорошее, цилиндр не будет получать нормального охлаждения. Водяное охлаждение главным образом используется для плоских цилиндров. В этом случае охлаждающий канал в цилиндре легко регулируется и обеспечивает равномерную эффективность охлаждения.

Масляное и водяное охлаждение схожи — разница между ними заключается только в различии между охлаждающими средами. По сравнению с водяным охлаждением масляное охлаждение более мягкое и подходит для обработки материалов, чувствительных к температуре. Система охлаждения маслом может быть установлена независимо от системы нагрева, или же обе функции, нагрев и охлаждение, могут быть интегрированы в одну систему. В установках такого типа температура цилиндра регулируется путем изменения температуры охлаждающей среды.

Когда редуктор двухшнековой экструзионной машины работает, трение между шестернями также выделяет много тепла. Если температура редуктора станет слишком высокой, редуктор выйдет из строя и будет серьезно поврежден, поэтому необходимо также охлаждать и редуктор. Способ охлаждения обычно заключается в подаче смазочного масла в редуктор, где охлаждение осуществляется во внешнем теплообменнике.

Система контроля температуры двухшнекового экструдера организуется путем объединения прибора контроля температуры, системы нагрева и системы охлаждения для создания контура контроля температуры. Поскольку цилиндр двухшнекового экструдера является комбинированным, двухшнековый экструдер имеет несколько контуров регулирования температуры. Кроме того, чтобы сохранить исходное состояние добавляемого материала, исходный смешанный материал можно плавно подавать в двухшнековый экструдер. В цилиндре первого шнека материал обычно только охлаждается без нагрева. В то же время головная часть двухшнекового экструдера, как правило, имеет естественное охлаждение из-за отсутствия каналов охлаждения.

### **6.1.2.5 Система управления на основе ЧМИ**

Основными компонентами системы управления двухшнекового экструдера главным образом являются ПЛК и микрокомпьютер. Система управления состоит из человеко-машинного интерфейса (ЧМИ), электрических устройств управления и промышленного компьютера. Система управления с помощью ЧМИ объединяет настройки параметров каждого компонента двухшнекового экструдера, измерительных весов и вспомогательного оборудования и реализует блокировку экструдера, измерительных весов и вспомогательного оборудования. ЧМИ, обычно называемый панелью управления, позволяет оператору задавать параметры процесса экструдера, включая температуру, скорость вращения шнека, объем подачи и многое другое. В настоящее время панели управления двухшнековых экструдеров главным образом оснащаются сенсорными экранами, что удобно для работы сотрудников. На рис. 6-10 показана панель управления типичного двухшнекового экструдера.





Рис. 6-10. Панель управления типичного двухшнекового экструдера.

### 6.1.3 Параметры двухшнекового экструдера

К основным техническим параметрам двухшнекового экструдера относятся: диаметр шнека ( $D_0$ ), соотношение длины и диаметра шнека ( $L/D$ ), скорость вращения шнека, мощность двигателя, мощность нагрева цилиндра, производительность двухшнекового экструдера, удельный крутящий момент, межшеевое расстояние и т. д. Технические параметры двухшнековой экструзии оказывают большое влияние на обработку материалов, особенно на обработку биоразлагаемых материалов на основе ПБАТ. От этих параметров во многом зависят производительность, стабильность качества материалов и даже успех массового производства материалов.

#### 6.1.3.1 Диаметр шнека ( $D_0$ )

Диаметр шнека представляет собой диаметр вершины кромки шнека, который обозначается как  $D_0$  и измеряется в мм. Диаметр шнека двухшнекового экструдера является наиболее важным параметром. Диаметр шнека соответствует размеру экструдера, и больший диаметр означает более высокую производственную мощность. Кроме того, диаметр шнека влияет и на другие параметры экструдера. Например, когда скорость шнека постоянна, больший диаметр шнека увеличивает окружную скорость шнека. Это, в свою очередь, влияет на скорость сдвига, применяемую к материалу, и изменяет зазор между внешним диаметром шнека и внутренней стенкой цилиндра. Изменение этого зазора также влияет на скорость сдвига, испытываемую материалом в центральной области экструдера.

Выбор диаметра двухшнекового экструдера обычно основывается на таких факторах, как желаемая производительность, состав обрабатываемого материала, характеристики конечного продукта и предполагаемое назначение экструдера. Диаметр двухшнекового экструдера, используемого с небольшим количеством премикса, для экспериментального применения или мелкомасштабного производства продуктов, относительно невелик, тогда как диаметр двухшнекового экструдера, используемого для объемной экструзионной грануляции и крупномасштабного производства продуктов, крупнее.

Двухшнековые экструдеры диаметром 40 мм или меньше обычно используются в средних и малых цехах для экспериментальных исследований по смешиванию и производству пластика. Двухшнековые экструдеры большого диаметра (150 мм) с сонаправленными шнеками обычно используются для экструзии и грануляции химических продуктов в крупном масштабе. Двухшнековые экструдеры с сонаправленными шнеками диаметром от 40 до 95 мм являются наиболее широко используемым экструзионным оборудованием для обработки пластмасс на основе ПБАТ и других пластиковых материалов.

### 6.1.3.2 Межосевое расстояние (а)

Межосевое расстояние, обозначенное буквой  $a$  на рис. 6-11, относится к расстоянию между центрами двух параллельных главных валов двухшнекового экструдера. Межосевое расстояние двухшнекового экструдера является важным параметром, отражающим качество конструкции и изготовления экструдера, а также его коэффициент крутящего момента. Это связано с тем, что при проектировании двухшнекового экструдера межосевое расстояние определяет следующие соотношения и, таким образом, определяет соответствующие параметры конструкции:

а Межосевое расстояние определяет размер выходного вала редуктора (соединенного со шнеком) и соответствующей шестерни, а также фактический удельный крутящий момент на шнеке;

б Межосевое расстояние определяет размер наружного диаметра упорного подшипника редуктора. Срок службы упорного подшипника является важнейшим параметром для оценки производительности редуктора. Кроме того, характеристики упорного подшипника также определяют максимальное расчетное давление для экструзионной головки двухшнекового экструдера;

с Межосевое расстояние напрямую влияет на соотношение зон шнека, то есть на внешний диаметр и соотношение диаметров оснований. При одинаковом межосевом расстоянии это соотношение влияет на степень зацепления двух шнеков.

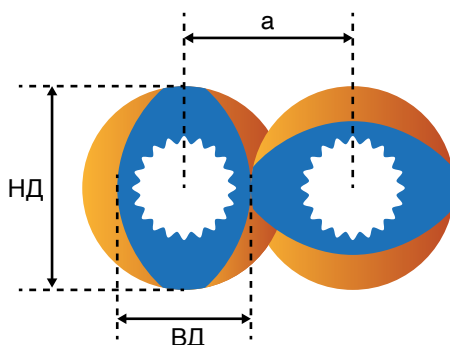
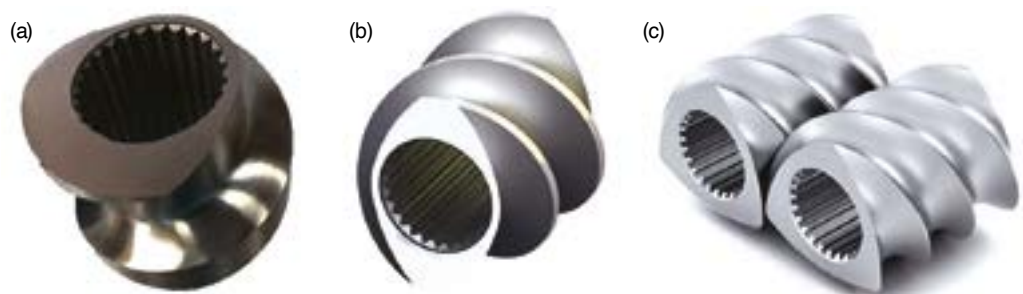


Рис. 6-11 Межосевое расстояние

### 6.1.3.3 Количество резьбовых головок (Z)

Количество резьбовых головок: одна, две и три. На практике в большинстве двухшнековых экструдеров используются резьбовые элементы с двумя головками, тогда как резьбовые элементы с одной и с тремя головками используются только в особых случаях. По мере увеличения числа резьбовых элементов теоретический максимальный коэффициент использования площади уменьшается. Этот коэффициент использования площади влияет на среднюю прочность материала на сдвиг во время обработки, как показано на рис. 6-12. В двухшнековом экструдере резьбовой элемент с двумя головками обеспечивает большой коэффициент использования площади и соответствующую прочность на сдвиг, поэтому он наиболее широко используется.



(а) резьбовой элемент с одной головкой (б) резьбовой элемент с двумя головками (с) резьбовой элемент с тремя головками  
Рис. 6-12 Количество резьбовых головок

### 6.1.3.4 Ход (S) и шаг (P)

Ход представляет собой осевое расстояние, на которое продвигается шнек, когда та же спираль поворачивается вперед на полные  $360^\circ$ . Обычно он обозначается буквой «S». Шаг, с другой стороны, представляет собой расстояние между двумя соседними кромками шнека и обычно обозначается буквой «P». Наиболее часто используемые резьбовые элементы в двухшнековых экструдерах классифицируются по количеству отдельных спиралей, которые можно классифицировать как спирали с одной, двумя и тремя головками. Для резьбового элемента с одной головкой  $S=P$ ; для резьбового элемента с двумя головками  $S=2P$ ; резьбового элемента с тремя головками  $S=3P$ . В резьбовых компонентах в качестве важного параметра резьбовых компонентов обычно выбирается ход, а не шаг.

### 6.1.3.5 Отношение наружного диаметра резьбовых элементов к их внутреннему диаметру ( $D_0/D_i$ )

Отношение внешнего диаметра к внутреннему диаметру резьбового элемента, обозначаемое как  $D_0/D_i$ , также известно как отношение объемов шнека или просто соотношение объемов. Оно представляет собой отношение диаметра резьбового элемента к диаметру канавки шнека. Диаметр основания соотносится с нижним диаметром канавки шнека, который является минимальным диаметром всего шнека.  $D_0/D_i$  является важным параметром, характеризующим свободный объем шнека. Чем больше  $D_0/D_i$ , тем больше свободный объем и тем больше максимальный объем экструзии (как показано в табл. 6-1). Если внешний диаметр шнека  $D_0$  не изменился, то большее отношение  $D_0/D_i$  означает меньшее значение  $D_i$ , чем меньше диаметр основания  $D_i$ , тем тоньше конструкция оправки шнека. При одинаковом крутящем моменте шнека требования к материалам и конструкции оправки выше. При этом чем больше  $D_0/D_i$ , тем глубже канавки шнеков, тем ниже средняя прочность материала на сдвиг.

### 6.1.3.6 Коэффициент крутящего момента ( $M_d/a_3$ )

Коэффициент крутящего момента  $M_d/a_3$ , также известный как удельный крутящий момент, является одним из наиболее важных параметров, характеризующих двухшнековый экструдер с сонаправленным зацеплением. Он влияет на степень заполнения материалом на шнеке, а затем влияет на производительность экструдера. Большой коэффициент крутящего момента  $M_d/a_3$  выгоден для обработки термостойких материалов. Материалы, производимые экструдерами с различными уровнями  $M_d/a_3$ , существенно влияют на средний сдвиг, испытываемый материалом, что приводит к заметным различиям в производительности. При большом значении  $M_d/a_3$  материал плотно уплотняется внутри шнека, что повышает эффективность производства и снижает среднюю прочность на сдвиг и температуру плавления материала.

Это особенно полезно для обработки термочувствительных материалов. При том же межосевом расстоянии, если необходимо увеличить максимальный удельный крутящий момент шнека, необходимо увеличить диаметр его основания, поскольку максимальный крутящий момент, воспринимаемый шнеком, пропорционален третьей степени диаметра основания шнека. По мере увеличения диаметра основания внешний диаметр необходимо уменьшать, чтобы гарантировать, что два шнека все еще могут зацепляться в геометрии, и меньший внешний диаметр шнека приведет к соответствующему уменьшению соотношения объемов шнека, что, в свою очередь, приведет к уменьшению свободного объема и максимального объема, который можно использовать.

Как показано на рис. 6-13, когда межосевое расстояние шнека зафиксировано во время выбора шнека, достижение как большого свободного объема, так и передачи высокого крутящего момента в двухшнековом экструдере требует нахождения критической точки между ними. Эта критическая точка находится там, где кривая, представляющая свободный объем, пересекается с кривой, представляющей крутящий момент; обе кривые построены в зависимости от глубины канавки шнека.

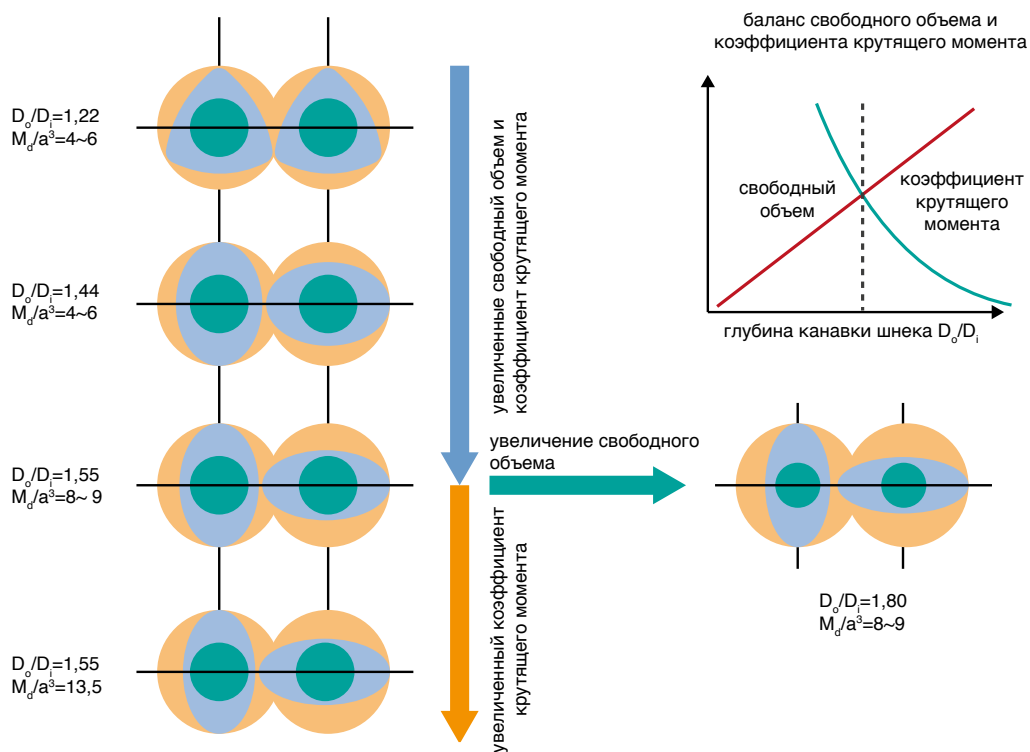


Рис. 6-13 Зависимости между межосевым расстоянием, коэффициентом крутящего момента и свободным объемом

В последние годы коэффициент крутящего момента  $M_d/a^3$  стал стандартом классификации при оценке разрабатываемых двухшнековых экструдеров с сонаправленным зацеплением, как показано в табл. 6-1. Китайские компании могут производить редукторы с коэффициентом крутящего момента  $M_d/a^3 \leq 6$  и соответствующие им шнеки. Однако для редукторов с коэффициентом крутящего момента  $M_d/a^3 > 6$  требования к материалам значительно выше, что делает производство в Китае практически невозможным. В таких случаях производители обычно импортируют редукторы и другие основные компоненты из-за рубежа, а остальные компоненты для сборки производят внутри страны.

Для производства экструдеров со средним и высоким коэффициентом крутящего момента необходимо импортировать ключевые компоненты, такие как редукторы и предохранительные муфты. Удельный крутящий момент китайского высокомоментного редуктора у экструдера Zhengmao Precision достигает более чем 13.

Табл. 6-1 Разработка двухшнекового экструдера с сонаправленным зацеплением

ZSK	Z (Количество головок шнеков)	$D_0/D_1$	$M_0/a^3$
Первое поколение (стандарт)	3	1,22	3,7–3,9
Второе поколение	3	1,22	4,7–5,5
Третье поколение	2	1,44	4,7–5,5
Четвертое поколение	2–3	1,22–1,44	7,2–8
Пятое поколение (супер)	2	1,55	8,7
Шестое поколение (сверхвысокий крутящий момент)	2	1,55	11,3–15

### 6.1.3.7 Отношение длины шнека к диаметру (L/D)

Отношение длины шнека к диаметру представляет собой отношение фактической длины шнека к диаметру шнека, выражаемое как  $L/D$ , где  $L$  — эффективная длина шнека,  $D$  — диаметр шнека. Соотношение длины и диаметра шнека является очень важным техническим параметром при выборе технологического оборудования. Соотношение длины и диаметра шнека отражает расстояние и время нахождения материала в экструдере во время обработки и в определенной степени отражает производственную мощность двухшнекового экструдера. Выбор соотношения длины к диаметру в первую очередь зависит от нескольких факторов, включая тип загрузочного отверстия (например, загрузочное отверстие или боковое загрузочное отверстие), количество выпускных отверстий, желаемое время выдерживания и требования к пластификации, смешиванию и реакции. Соотношение длины/диаметра двухшнекового экструдера, используемого для производства пластмасс на основе ПБАТ, обычно составляет от 40 до 52, а максимальное соотношение длины/диаметра в настоящее время составляет 68. При определенных условиях, если отношение длины к диаметру шнека увеличивается, производительность обработки материала в цилиндре уменьшается, а время выдерживания увеличивается. Для обработки и изготовления термочувствительных материалов, таких как ПБАТ, отношение длины к диаметру не должно превышать 52. Для некоторых технологий с обработкой реакционной экструзией, требующих более длительного времени выдерживания, отношение длины к диаметру должно быть больше 56. Чем больше соотношение длины и диаметра шнека, тем выше требования к его сопротивлению изгибу, поэтому для обеспечения работы двухшнекового экструдера контролируется окружное биение конца шнека в разумном диапазоне.

### 6.1.3.8 Диапазон скоростей шнека

В двухшнековом экструдере скорость шнека можно точно регулировать с помощью панели управления экструдера. Как правило, шнек имеет самую низкую и самую высокую скорости, то есть существует диапазон скоростей. Различные типы двухшнековых экструдеров имеют разные диапазоны скоростей шнека. Максимальная скорость китайских экструдеров обычно составляет около 600 об/мин. Скорость шнека напрямую влияет на скорость сдвига и время выдерживания материала в процессе экструзии. Это, в свою очередь, прямо или косвенно отражает производительность экструзии и эффективность смешивания двухшнекового экструдера. Сообщается, что максимальная скорость, достигнутая прецизионным двухшнековым экструдером Zhengmao китайского производства, достигла 1800 об/мин. С увеличением скорости шнека увеличивается и скорость сдвига, что может отрицательно сказаться на обработке пластмасс из ПБАТ.

Однако эта более высокая скорость также увеличивает производительность шнека и снижает потребление энергии на единицу продукции. С другой стороны, повышенная скорость может привести к большему износу цилиндра и шнека.

## 6.2 Проектирование комбинации шнеков экструдера

Выбор и комбинация шнеков играют решающую роль не только в обработке пластмасс на основе ПБАТ, но и в любом процессе обработки смеси пластмасс. Это самые важные аспекты всего процесса обработки пластмассы и самые важные параметры, влияющие на качество продукции и развитие крупномасштабного производства. Эффективная комбинация шнеков может значительно улучшить процесс, выступая в качестве ключевого фактора успеха. Комбинации шнеков для производства пластмасс на основе ПБАТ постоянно развиваются. Однако при необходимости принятия комплексного решения следует учитывать имеющееся технологическое оборудование, конкретные материалы, используемые в составе, и реальные условия производства. При проектировании комбинации шнеков необходимо учитывать различные функции цилиндров шнеков и резьбовых компонентов, а также методы перемещения и плавления, используемые в экструдере. Понимание этих факторов имеет решающее значение для создания эффективной комбинации шнеков.

### 6.2.1 Цилиндры шнеков и резьбовые элементы

#### 6.2.1.1 Цилиндр шнека

Цилиндр двухшнекового экструдера блочного типа. В настоящее время длина цилиндра двухшнекового экструдера в Китае и за рубежом обычно составляет 3–8D (D — номинальный диаметр шнека), наиболее распространенный вариант — 4D. Конструкция цилиндра показана на рис. 6-14.

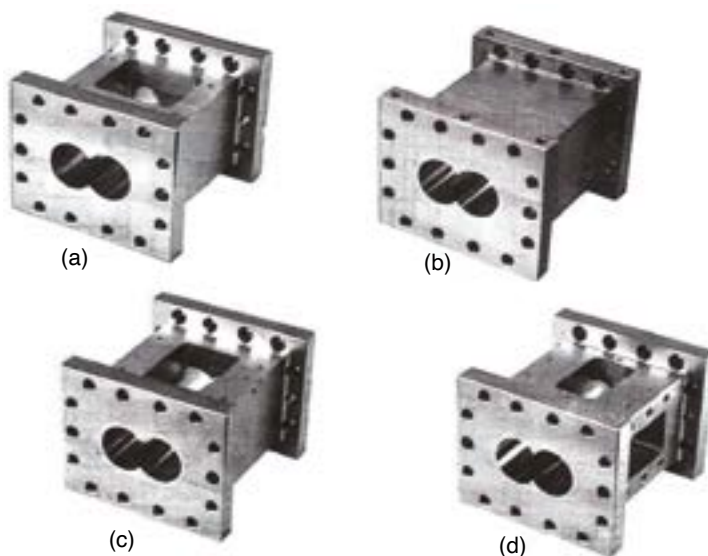


Рис. 6-14 Схема конструкции цилиндра

Оба конца цилиндра должны быть идеально плоскими; в противном случае может возникнуть ненадлежащая герметизация при их соединении, что приведет к утечкам. Кроме того, если два цилиндра не концентричны, это может затруднить или даже сделать невозможной установку шнека. Даже если шнек установлен, он может тереться о цилиндр, что приведет к повреждению как цилиндра, так и шнека. Снаружи цилиндра имеются нагревательные и охлаждающие устройства. Обычно используется электрический нагрев, и применяется водяное или масляное охлаждение. Цилиндр обычно изготавливается из чугуна, который сначала отливается в заготовку. Затем открываются восемь внутренних каналов шнека, а канавка охлаждающего канала фрезеруется за пределами формы заготовки цилиндра. В наружной части цилиндра машины приваривается стальная пластина с каналом, поддерживающим охлаждающий канал цилиндра машины. Для внутренней стенки цилиндра в зависимости от коррозионных характеристик и износостойкости обрабатываемых материалов можно

выбрать коррозионностойкие металлические материалы или износостойкие металлические материалы. Коррозионностойкие металлические материалы китайского производства обычно включают материал 38CrMoAl, который подвергается азотированию, в то время как износостойкие материалы обычно состоят из быстрорежущей инструментальной стали 6542. Как быстрорежущая инструментальная сталь 38CrMoAl, так и 6542 обладают умеренной коррозионной и износостойкостью, что делает их пригодными для большинства материалов и условий обработки в течение длительных периодов времени. Быстрорежущая инструментальная сталь 6542 обычно изготавливается в виде металлической втулки, которая запрессовывается непосредственно в цилиндр машины. Когда износ достигает определенного уровня, втулку можно заменить другой металлической втулкой, что снижает необходимость в дорогостоящих заменах и экономит расходы.

Система шнековой экструзии разделена на различные функциональные секции, и соответствующий цилиндр также имеет ряд различных конструктивных исполнений для размещения этих секций. На основе характеристик материала формулы и требований процесса несколько цилиндров с различными функциями и конструкциями объединяются в один полный цилиндр. Затем устанавливается соответствующий шнек для создания экструзионной системы. Цилиндры можно разделить на открытые и закрытые. Открытый цилиндр может быть спроектирован и выбран соответствующим образом на основе различных функциональных требований, как показано на рис. 6-15.



(a) цилиндр машины в состоянии подачи (b) закрытый цилиндр машины (c) цилиндр машины в состоянии для выпуска отходящих газов (d) цилиндр с боковой подачей в состоянии для выпуска отходящих газов  
Рис. 6-15 Различные типы цилиндров

Некоторые процессы экструзии требуют добавления жидких добавок в формулу через верхнюю или боковую часть цилиндра, что требует наличия отверстия для впрыска жидкости в определенном месте цилиндра. Отверстие для впрыска жидкости обычно оснащено односторонним клапаном, который обеспечивает стабильную подачу жидкости, предотвращая перелив жидкости или расплава. Некоторые цилиндры имеют загрузочное отверстие для введения жидкости, при этом отверстие для введения жидкости оснащено сальником, установленным на цилиндре.

### 6.2.1.2 Резьбовые элементы

Секция двух шнеков является основным компонентом экструдера, обеспечивающим процесс смешивания. Экструдер и другие компоненты спроектированы и разработаны специально для процесса смешивания, при этом основой является двухшнековый экструдер. Материал подается в экструдер для многоэтапного процесса смешивания, в состав которого входят следующие этапы: перемещение материала экструдером, сдвиговое плавление, смешивание (включая как распределенное, так и дисперсионное смешивание, как показано на рис. 6-16), гомогенизация, удаление отходящих газов и экструзия. Типичный процесс экструзии с двумя сонаправленными шнеками с зацеплением подразделяется на несколько этапов, включающих использование секции подачи, секции перемещения твердого вещества, секции пластификации расплава, секции перемещения и смешивания расплава, секции выпуска и секции вывода расплава. Эти процессы и функции реализуются различными резьбовыми элементами и их комбинациями.

смешивание в двухшнековых экструдерах

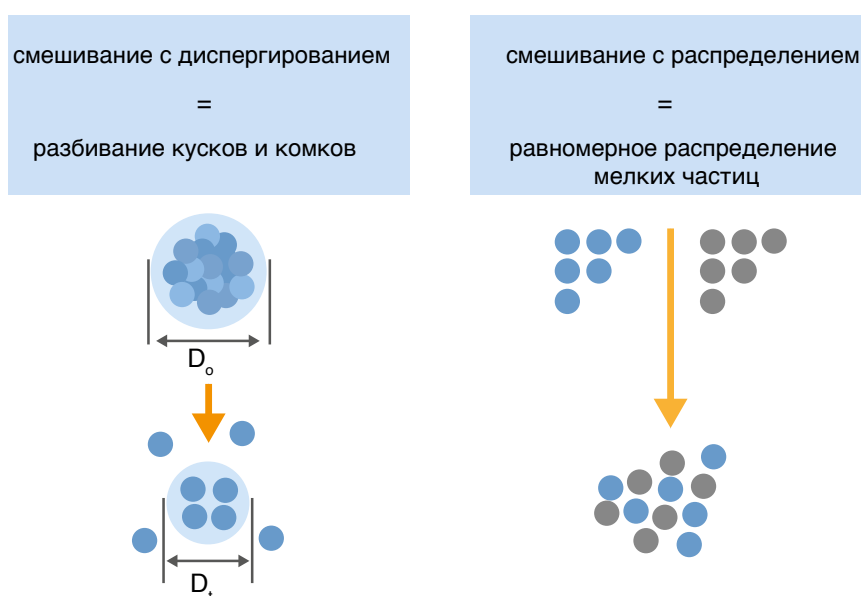


Рис. 6-16 Дисперсионное и распределенное смешивание

#### А. Транспортирующий элемент

Транспортирующий элемент имеет форму резьбы. Он также известен как транспортирующий резьбовой элемент. Его технологические параметры включают количество головок и ходов резьбы. Его функция в комбинации шнеков — перемещение материалов и создание давления. Сюда входит перемещение твердых гранулированных материалов, вязкотекучих материалов, полурасплавленных материалов и даже жидких материалов. Существуют различные геометрические формы резьбы, но основными транспортирующими элементами, разрабатываемыми в настоящее время, являются специализированные формы, спроектированные на основе принципа относительного движения.

Ниже перечислены правила наименования блоков передачи. Ход/длина (направление вращения): ход относится к вертикальному расстоянию (в мм), покрываемому плоскостью сдвига за один полный оборот. Длина указывает общую продольную длину резьбового элемента (в мм). Прямое направление экструзии материала соответствует правому вращению резьбы, как показано на рис. 6-17 (при вращении экструдера Berstorv влево).



Направление подачи компонента совпадает с направлением потока материала и сокращенно обозначается как R (часто опускается). И наоборот, обратное направление экструзии материала указывает на левое вращение резьбы (правое вращение для экструдера Verstorv), а направление подачи компонента, противоположное потоку материала, сокращенно обозначается как L (не опускается).

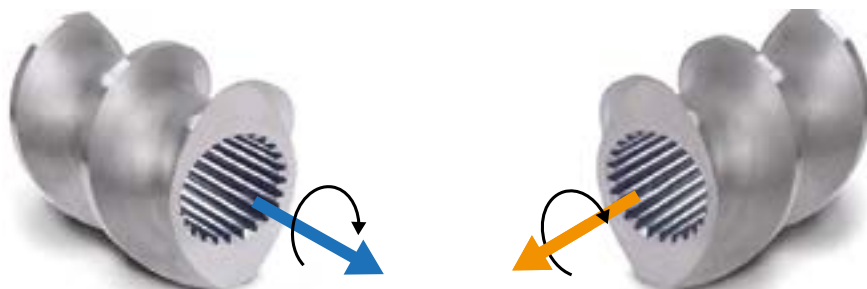


Рис. 6-17 Транспортирующие элементы для прямого и обратного перемещения

Направление перемещения элемента с передней резьбой соответствует направлению потока материала. Этот элемент классифицируется как самоочищающийся (или самопромываемый), отличающийся продольной открытой и поперечной закрытой резьбовой конструкцией. Его основной характеристикой является эффективное перемещение материала, что приводит к короткому времени удерживания материала и эффективной самоочистке. Кроме того, он может создавать высокое давление на коротком осевом расстоянии, но обычно не используется для достижения эффекта диспергирования. Форма элемента с обратной резьбой такая же, как и у элемента с прямой резьбой, но направление спирали противоположно. Направление подачи материала элементом с обратной резьбой противоположно направлению экструзии, поэтому материал может пройти через зазор между элементом с обратной резьбой и цилиндром только за счет давления передней секции шнека в элементе с обратной резьбой. Транспортирующий элемент для обратного перемещения блокирует поток материалов, увеличивает давление исходных материалов, улучшает сдвиг и смешивание, способствует эффекту плавления и увеличивает время выдерживания.

Резьбовые элементы часто имеют разную длину хода. Размер хода напрямую влияет на степень заполнения материалом канавки, время выдерживания и способность создавать давление. В двухшнековом экструдере, даже если скорость вращения шнека остается постоянной, изменение хода транспортирующего элемента все равно позволяет контролировать уровень заполнения материала в каждой секции шнека. Например, в зоне дегазации и основной зоне подачи и выгрузки обычно используется транспортирующий элемент с большим ходом для улучшения перемещения материала и достижения более низкого уровня заполнения. Такая конструкция облегчает выпуск, дегазацию и добавление материалов. Небольшие элементы с прямой или обратной резьбой используются для сжатия материала и создания более высокого уровня заполнения, что приводит к повышению давления расплава. Например, небольшие элементы передачи с прямой резьбой используются в передней части перемешивающего блока для создания давления, в то время как небольшие элементы с прямой или обратной резьбой работают вместе для достижения эффективного уплотнения расплава.

### **В. Сдвиговый элемент (перемешивающий элемент)**

Сдвиговый элемент состоит из нескольких перемешивающих элементов (дисков), расположенных в непрерывной конфигурации под определенными углами вращения, в общей сложности составляющих  $360^\circ$  или  $180^\circ$  для компонентов шнека. Его основная функция заключается в создании сильных сдвиговых усилий для облегчения как дисперсионного, так и распределительного смешивания.

Сдвиговые элементы также включают двухголовочные и трехголовочные сдвиговые блоки. Двухголовочный сдвиговой элемент предназначен для соединения с резьбой двойной головки. Его серповидное пространство, образованное внутренней стенкой цилиндра, обеспечивает высокую производительность подачи и относительно равномерный сдвиг, что делает его пригодным для большинства процессов при обработке пластмассы. Как и в случае с двухголовочными резьбовыми элементами, сдвиговые элементы используются во многих двухшнековых экструдерах. Сдвиговой элемент с тремя головками необходимо соединить с переходным блоком с тремя головками. Благодаря своей уникальной геометрической структуре, внешний диаметр сдвигового блока и зазор между цилиндром шнека довольно малы, что приводит к более интенсивному сдвигу материала. Однако такая конструкция снижает пропускную способность, что делает ее в целом подходящей для комбинаций шнеков, используемых со сложными пластифицируемыми материалами. Подобно транспортирующему элементу, когда шнек имеет как двухголовочный блок сдвига, так и трехголовочный блок сдвига, между ними должен быть размещен переходной элемент. Этот переходной элемент соединяет двухголовочный блок сдвига с трехголовочным блоком сдвига, гарантируя отсутствие геометрических мертвых зон в шнеке и способствуя эффективной самоочистке.

Угол смещения сдвигового блока является важнейшим параметром процесса для сдвигового элемента. Он относится к углу между двумя соседними перемешивающими дисками и существенно влияет на производительность сдвигового блока. При наличии угла смещения происходит обмен материала между соседними перемешивающими дисками. Если угол ряда неправильный, ряд перемешивающих дисков может образовать спиральный угол, и материал может перемещаться вдоль направления оси. Некоторые производители выпускают сдвиговые элементы, в которых каждая перемешивающая пластина соединена вместе с фиксированным углом смещения, который нельзя отрегулировать. Однако эти углы могут варьироваться, с общими значениями, включая 30°, 45°, 60° и 90°. На рис. 6-18 показаны сдвиговые блоки с различными углами смещения, включая прямой сдвиговой блок, нейтральный сдвиговой блок и обратный сдвиговой блок.



а) прямой сдвиговой блок б) нейтральный сдвиговой блок с) обратный сдвиговой блок

Рис. 6-18 Сдвиговые элементы с разными углами смещения

Различные углы смещения по-разному влияют на передачу (утечку) сдвигового блока шнека. Как правило, чем больше угол смещения, тем больше отверстие между двумя соседними перемешивающими дисками и тем легче происходит утечка в этих отверстиях. В сдвиговых блоках с углом смещения менее 90° увеличение угла смещения снижает транспортирующую способность сдвигового блока. Кроме того, это приводит к более высокой степени заполнения канавки шнека и увеличению времени удерживания материала в ней. В сдвиговых блоках, где угол смещения вызывает перемещение материала в обратном направлении, больший угол смещения приводит к меньшему барьеру передачи.

Толщина сдвигового блока главным образом относится к толщине отдельных перемешивающих дисков, составляющих сдвиговой блок. Сдвиговой блок может обеспечивать как дисперсионное, так и распределительное смешивание, относительная сила которого зависит от толщины каждого перемешивающего диска, а также от угла смещения между перемешивающими дисками.

Если пренебречь возможным влиянием повышения температуры и сдвига на вязкость, то увеличение толщины диска приведет к увеличению соотношения смешивания дисперсий на единицу длины смешивания и уменьшению соотношения распределения смешивания. На рис. 6-19 показано, как сдвиговые блоки с различной толщиной дисков влияют на дисперсионное и распределительное смешивание при одном и том же угле смещения.

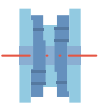



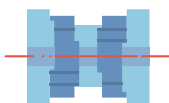


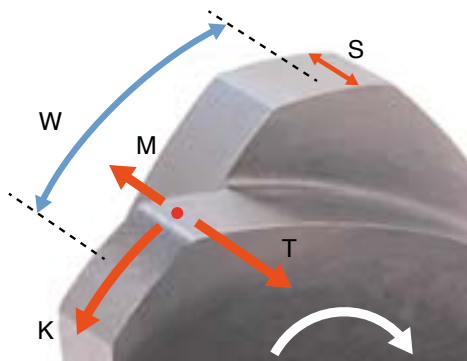
тип элемента	эффект смешивания (распределительного смешивания)	эффект диспергирования	возможность перемещения
			
			

Рис. 6-19 Влияние сдвиговых блоков разной толщины на смешивание

Правило наименования сдвигового блока: (три головки) К (или KB) угол / количество штук / направление длины (D). Например, режущий блок K45°/5/56K состоит из 45 пальцевидных деталей, расположенных под углом. Он включает в себя в общей сложности 5 секций, каждая из которых имеет 5 пальцев. Длина каждого пальца составляет 56 мм. Это означает, что ширина кромки шнека рассчитывается как 56 мм, деленные на 5, в результате чего получается 11,2 мм. За счет различной комбинации толщины, угла и направления сдвигового элемента можно получить эффект шнека с разной прочностью на сдвиг и эффект смешивания с дисперсионным распределением, как показано на рис. 6-20.



- W: угол шага (угол подъема), 30°, 30°, 45°, 60°, 90°
- S: толщина диска
- T: производительность подачи краски
- M: возможность распределения материала
- K: производительность распределения материала

Рис. 6-20 Влияние параметров сдвигового элемента на условия процесса

### с. Гибридный элемент

Смесительные элементы обычно имеют зубья, и их конструкция может играть роль в нарушении потока материалов и ускорении гомогенизации материалов. Эффект смешивания усиливается с увеличением количества зубьев. Существуют три основных типа: TME (зубчатый смесительный элемент), ZME (смесительный элемент Zester) и SME (шнековой смесительный элемент), как показано на рис. 6-21.

TME (b) ZME (c) SME

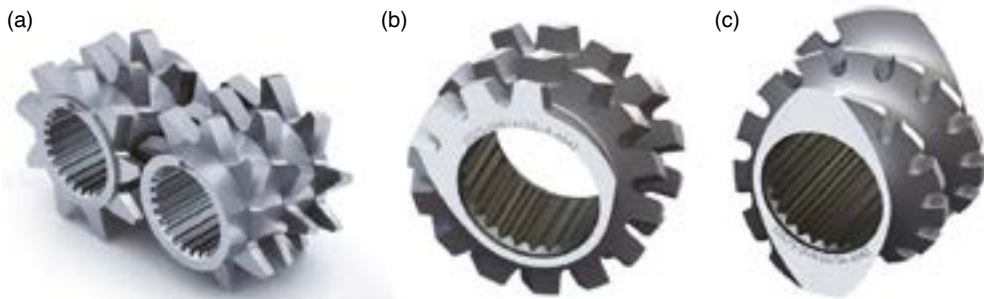


Рис. 6-21 Смесительные элементы

Смесительные элементы ТМЕ в форме зубьев используются для плавления и перемешивания части материала. Обычно они бывают двух типов: с передними зубьями и с задними зубьями, а также могут оснащаться зубьями для перемещения вперед и в обратном направлении. Их также можно использовать последовательно с двумя или тремя дисками для перемещения вперед. Ступенчатая форма зубьев может привести к раскалыванию материала в пластическом состоянии, но пропускная способность будет слабой. Смесительные элементы в форме зубьев способствуют дисперсионному и распределительному смешиванию, нормальному энергопотреблению. Выбор компонентов может производиться в различных комбинациях, которые могут быть оптимизированы при выполнении калибровки и повторном выполнении процесса калибровки.

Гибридные компоненты типа скребка ZME имеют ограниченную возможность подачи в обратном направлении и сильное рассеивание. Их функциональность аналогична компонентам ТМЕ, но они также обладают функцией самоочистки. Однако их может быть сложнее устанавливать. Это детали, создаваемые путем прорезания положительной канавки вдоль кромки резьбы одноголовочной втулки с обратной резьбой. Между канавками образуется ступенчатый угол, ход небольшой, материал непрерывно разрезается и растягивается в спиральной канавке, вызывая перемешивание. Этот резьбовой элемент имеет самое высокое энергопотребление, поэтому его следует использовать с осторожностью.

Шнековый смесительный элемент SME представляет собой обычный узел прямой подачи с несколькими обратными неглубокими обратными канавками. При перемещении материалов множество неглубоких канавок на краю спирали образуют несколько полос обратного потока, увеличивая способность к диспергированию и распределению. Тепло сдвига, выделяемое этим элементом, очень низкое, а энергопотребление элемента SME является самым низким среди нескольких шнековых гибридных элементов. Принцип выбора: обычно эти элементы размещаются в секции плавления и секции экструзии двухшнекового экструдера, а также между перемешивающими блоками под углом  $45^\circ$  или  $60^\circ$  в общей схеме всего шнека с низким сдвигом, что соответствующим образом увеличивает распределение и дисперсию расплава.

Зубчатый элемент представляет собой эффективный смесительный элемент, обеспечивающий распределенное перемешивание. В зоне шнека, где нет зацепления, он может перенаправлять материал, улучшать переориентацию границы раздела и минимизировать потребление энергии, что способствует лучшему распределению материала при смешивании снижению температуры расплава. В зоне с зацеплением он создает сдвигающие силы, перпендикулярные направлению потока материала, что еще больше улучшает распределение материала при смешивании. Если зазор между элементами зубчатого диска на двух шнеках очень мал, то высокая относительная скорость между ними будет создавать высокую скорость сдвига, что благоприятно для дисперсионного смешивания.

#### d. Специальные элементы шнеков

В последние годы двухшнековые экструдеры развиваются в направлении высокой скорости, высокого крутящего момента, более высокой эффективности пластификации расплава, лучшего качества смешивания и более низкого энергопотребления. С учетом этих требований, существующие в традиционных двухшнековых экструдерах резьбовые компоненты не вполне удовлетворительны, и резьбовые компоненты необходимо модифицировать. В ответ на это известные международные производители двухшнековых экструдеров и научно-исследовательские институты сосредоточили свои усилия на двух ключевых направлениях: улучшении и модернизации системы силовой передачи, а также на разработке новых элементов шнека, которые обеспечивают высокую эффективность пластификации расплава, превосходную производительность смешивания, низкое потребление энергии и пригодность для высокоскоростной экструзии нетрадиционных материалов. Эти усилия принесли определенный прогресс в этой области.

Элементы в виде шестиугольной призмы (FTX Polygon). Элементы в виде шестиугольной призмы, которые показаны на рис. 6-22, создаются путем скручивания квадратных шестиугольных призм под определенным углом. Они должны использоваться парами, а также имеют определенные требования к фазе. Зона зацепления элемента имеет постоянную скорость в процессе движения и может непрерывно разделять поток материала, чтобы обеспечить плавление и смешивание материала. По сравнению со стандартным перемешивающим блоком, элемент в виде шестиугольной призмы обеспечивает равномерное распределение сдвига, давления и температуры, эффективно предотвращая такие проблемы, как локальный перегрев. Из-за ограничений, связанных с такой уникальной конструкцией, внешний диаметр элемента небольшой (стандарт машины 75 составляет 71 мм, FTX — 59,6 мм). Это создает большой зазор между элементом и шнеком, что приводит к низкой скорости сдвига, применяемой к материалу. Следовательно, эта система не подходит для применения, где требуется высокая эффективность диспергирования и смешивания. Кроме того, она имеет ограниченные возможности самоочистки, что увеличивает риск удерживания расплава и разложения с течением времени.

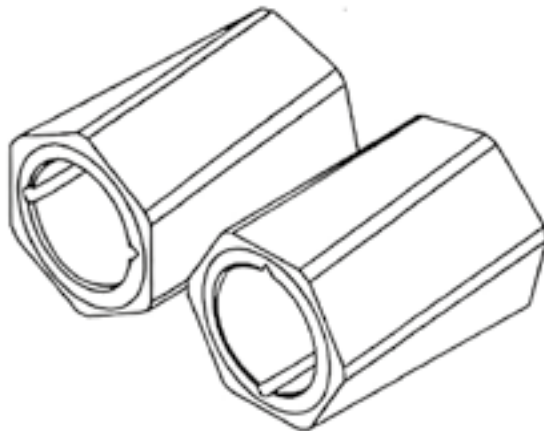


Рис. 6-22 Элементы в виде шестиугольной призмы

Многофункциональный гибридный элемент с прорезями, без зацепления (NI-MPE). Специальные многофункциональные структурные компоненты без зацепления, показанные на рис. 6-23, требуют взаимодействия с обычными прямыми транспортирующими элементами с зацеплением на входе для обеспечения возможности перемещения материала и наращивания давления. Далее они работают с обратными транспортирующими элементами с зацеплением для создания сопротивления и повышения степени заполнения материалом внутри элементов. Такая комбинация направлена на достижение лучшего эффекта смешивания. Компоненты NI-MPE для двухшнековых экструдеров имеют разные конфигурации.

Один шнек имеет правую резьбу и левую кольцевую канавку на кромке шнека, а другой шнек имеет левую резьбу и правую круговую дуговую канавку на кромке шнека (дуга касается нижнего диаметра элемента). Во время движения элемент создает сильный эффект циркуляционного потока, что приводит к многочисленным случаям разделения-слияния материалов и увеличению времени выдерживания. Это приводит к сильному распределению способности к смешиванию.



Рис. 6-23 Многофункциональный смесительный элемент с прорезями, без зацепления

Перемешивающий диск со скручиванием. Перемешивающие диски со скручиванием (TKD), которые показаны на рис. 6-24, представляют собой новые смесительные элементы, сочетающие в себе характеристики обычного перемешивающего дискового элемента со смесительным ротором. Вершины передней поверхности множества перемешивающих дисков элемента соединены с вершинами задней поверхности. Кромки перемешивающих дисков способны сжимать и сдвигать материалы, улучшая их диспергирование. В то же время материалы могут также проходить через зазор между кромками дисков для достижения эффекта распределения и смешивания. Благодаря конструктивным характеристикам элемента его диаметр значительно меньше диаметра стандартного элемента (стандарт машины 75 составляет 71 мм, TKD — 66 мм). Этот малый диаметр в сочетании с его уникальной конструкцией обеспечивает низкую температуру и низкое потребление энергии в процессе экструзии. С увеличением толщины диска и угла смещения улучшаются диспергируемость и способность элемента к распределению и смешиванию.



Рис. 6-24 Перемешивающие элементы со скручиванием

Бугорчатый элемент. Осевые профили бугорчатых элементов, которые показаны на рис. 6-25, похожи на выступы. Кромка шнека одного бугорчатого элемента проходит по шнековой канавке другого бугорчатого элемента, что обеспечивает самоочистку. Сравнение ширины бугорчатого элемента на основе принципа относительного перемещения показывает, что его ширина находится между шириной двухголовочного резьбового элемента и одноголовочного резьбового элемента.

Это указывает на то, что бугорчатый элемент имеет меньшую зону с высоким сдвигом на своей поверхности по сравнению с двухголовочным резбовым элементом, что приводит к лучшей способности нагнетания давления, чем у двухголовочного транспортирующего элемента. Кроме того, уникальные характеристики осевого возврата бугорчатого элемента повышают его способность эффективно смешивать материалы. Этот элемент часто используется в качестве транспортирующего элемента в секции дозирования.



Рис. 6-25 Бугорчатые элементы

Смесительное устройство асимметричного типа (FAMME). Асимметричный смесительный элемент (FAMME) является самым ранним вариантом применения смесительного элемента, который показан на рис. 6-26. Впоследствии китайские исследователи разработали новый тип элемента «S» на основе этой конструкции. Этот новый элемент отличается большим зазором кромки шнека и меньшим углом кромки шнека, что усиливает растягивающий поток в области двойного клина (в пространстве между упорной поверхностью шнека и внутренней стенкой цилиндра, а также зоной зацепления) и улучшает эффект релаксации в зоне релаксации. Когда материал пересекает зону клина, он подвергается сдвигу между краем шнека и цилиндром шнека. Эта сдвигающая сила заставляет материал плавиться и смешиваться, облегчая процесс экструзии. Одновременно на стыке двух шнеков происходит распределение давления в форме буквы «V». В этой ситуации передний элемент создает обратный поток, а обратный элемент создает прямой поток. Это взаимодействие приводит к сильному осевому распределению смешивания. Большой зазор между краем шнека и цилиндром шнека предотвращает локальный перегрев и обеспечивает более равномерный сдвиг. Такая конструкция обеспечивает превосходное смешивание для высоковязких систем.



Рис. 6-26 Асимметричные смесительные элементы

## 6.2.2 Принципы работы экструдера

### 6.2.2.1 Принципы перемещения твердой фазы

Описание принципов перемещения материала в одношнековом экструдере, предложенное Дарнеллом и Модем, является самым ранним теоретическим объяснением перемещения твердой фазы, полученным при исследованиях.<sup>[3]</sup>

Основная идея, предложенная в этой работе, заключается в том, что способность перемещения твердой фазы по канавке одного шнека зависит от трения, возникающего в процессе перемещения твердой фазы. Анализ перемещения и сил для материала, движущегося вперед в экструдере, показан на рис. 6-27.

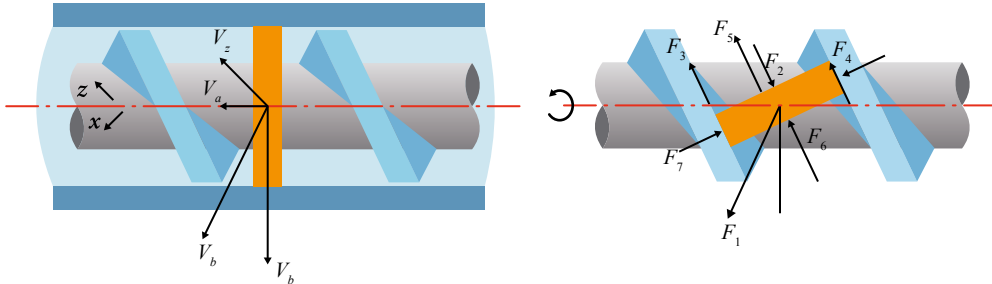


Рис. 6-27 Анализ движения и сил при прямом перемещении материалов

Обсуждение теории перемещения, которую предложили Дарнелл и Моля: А. Поступательное движение твердой пробки обусловлено в первую очередь разницей сил трения — трением между твердой фазой и поверхностью цилиндра по сравнению с трением между твердой фазой и поверхностью шнека. В. Когда  $P_1$  равно  $P_2$ , а  $F$  для шнека равна нулю, угол резьбы достигает максимума в  $45^\circ$ . Однако на практике этот угол меньше  $45^\circ$  из-за таких факторов, как коэффициент трения и параметры геометрии шнека. Данные показывают, что угол резьбы  $20^\circ$  обеспечивает самую высокую производительность для твердой фазы. С. Теория объясняет механизм формирования одношнековых систем и характеристики движения в системе перемещения твердой фазы. Однако из-за ограничений в экспериментальных и расчетных условиях существуют расхождения между теоретическими прогнозами и фактическими результатами. Теория Дарнелла–Моля предполагает, что канавка шнека полностью заполнена, между шнеком и цилиндром нет зазоров и нет внутреннего проскальзывания твердой пробки.

Х. Перенте утверждает, что в поперечном сечении канавки шнека степень уплотнения материала отличается в разных областях. В некоторых областях материалы рыхлые, а в других они образуют уплотненную твердую пробку. Механизм перемещения твердой пробки соответствует теории перемещения Дарнелла–Моля, поскольку он анализируется с точки зрения состояния движения и сил, действующих на твердую пробку.<sup>[4]</sup>

$$G = \pi^2 n H D_b (D_b - H) \rho_s \frac{\tan \phi \cdot \tan \theta_b}{\tan \phi + \tan \theta_b} \left[ 1 - \frac{e}{\pi (D_b - H) \sin \theta} \right]$$

В этой формуле:  $G$  — объем подачи

$n$  — скорость

$H$  — глубина шнековой канавки

$D_b$  — диаметр шнека

$\rho_s$  — плотность твердой фазы

$\phi$  — угол передачи

$\theta_b$  — внутренняя резьба цилиндра

$\theta$  — средний угол резьбы



Формула показывает, что производительность, скорость и объемный расход положительно коррелируют с диаметром шнека.

Хотя самая ранняя и наиболее полная теория переноса твердого тела была выдвинута Дарнеллом и Модем на основе трибостатики твердого тела, существуют несколько основных предположений: 1. Пластмассы существуют в виде твердой пробки в шнеке экструдера, при этом скорость потока не меняется, а давление на твердую пробку меняется только в направлении канавки шнека; 2. Твердая пробка контактирует со всеми сторонами шнековой канавки, а ее коэффициент трения не зависит от давления и изменяется только с изменением температуры; 3. Изменения плотности твердой пробки, сила тяжести и влияние зазора с цилиндром шнека игнорируются; 4. Шнек неподвижен относительно цилиндра шнека, который рассматривается как цилиндр шнека в движении. Из-за того, что гипотеза теории перемещения в одношнековом экструдере, которую предложили Дарнелл и Моль, не соответствует действительности, результаты, рассчитанные по этой теории, часто сильно отклоняются от фактического производства. С тех пор многие исследователи пересматривали эту теорию, среди которых наиболее признанными являются теория вязкой тяги Чуна и теория энергетического баланса Теддера. Согласно теории Дарнелла–Моля и теории Теддера, эффективность перемещения твердой фазы одношнековым экструдером определяется характеристиками трения между материалом, цилиндром и шнеком. Чун, однако, считает, что эффективность перемещения твердой фазы определяется силой тяги в вязкой среде, создаваемой расплавом вокруг слоя твердой фазы. Общим для всех трех вышеупомянутых теорий является то, что все они принимают предположение о твердой пробке, то есть материал в секции перемещения твердого вещества считается плотным, и относительно скользящей между частицами твердой пробки не существует.<sup>[5-6]</sup>

Чжу и соавт. заметили, что перед входом в зону задержки в экструдере с полной визуализацией наблюдались очевидные относительные смещения и промежутки между частицами пластмассы, и даже явление, когда канавка шнека не заполнялась.<sup>[7]</sup> Это явление не исчезало постепенно, пока не вошло в зону задержки. Кроме того, очевидно, что между твердыми частицами почти всегда присутствует чистый расплав. Границы между частицами очень четкие, а количество расплава между частицами увеличивается по мере плавления. Это подтверждает несплошность твердых пробок и возможность деформации твердых пробок с другой стороны. На основе этого экспериментального наблюдения исследователи предложили теорию переноса твердых частиц без поршневого течения. К сожалению, после того, как теория переноса твердых тел без поршневого течения предлагалась в течение длительного времени, ее нельзя было использовать для решения практических задач как в Китае, так и за рубежом из-за сложности этой теории. Хотя точность расчета в случае теории перемещения твердой фазы без потока для пробки значительно улучшилась, до сих пор нет явной формулы для расчета производительности и давления. Эта проблема связана с нелинейной контактной задачей, характеризующейся множеством сложных формул, требующих использования метода конечных элементов для расчетов. Эта сложность создает значительные проблемы для практического применения.

К. Кэррот и соавт. изучили геометрию сонаправленного двухшнекового экструдера с зацеплением и на ее основе создали модель перемещения твердой фазы в сонаправленном двухшнековом экструдере с зацеплением.<sup>[8]</sup> Исследователи предположили, что существуют два механизма перемещения твердой фазы в сонаправленном двухшнековом экструдере с зацеплением, а именно: перемещение с положительным смещением в верхней области зацепления вдоль оси шнека и перемещение за счет трения в области канавки шнека. Лю Тинхуа и соавт. провели большое количество экспериментов с использованием экструдера с полной трехходовой визуализацией и разделили секцию перемещения твердых материалов на перемещение с положительным смещением в зоне зацепления и перемещение за счет объемного трения в области боковой канавки шнека.<sup>[12]</sup>

Выражение для положительного перемещения в зоне зацепления выглядит следующим образом:

$$Q_s = \frac{1}{4} nTD^2 \rho_c \varepsilon \left[ (2 - \rho_c) \frac{\alpha}{2} - \alpha \rho_c + 2 \sin \alpha \right]$$

В этой формуле:  $Q_s$  — скорость перемещения твердой фазы

$n$  — количество оборотов шнека

$T$  — ход

$D$  — диаметр шнека

$\rho_c$  — отношение межосевого расстояния к внешнему радиусу шнека

$\varepsilon$  — степень заполнения шнека

$\alpha$  — угол вершины шнека

Формула показывает, что объем перемещения твердой фазы в зоне зацепления зависит исключительно от геометрических параметров шнека, скорости и степени заполнения.

Ни классическая теория перемещения для одного шнека, ни теория перемещения для двух шнеков не позволяют рассчитать точные параметры процесса шнекового экструдера. Однако обе теории выделяют фундаментальные факторы, которые воздействуют на эффективность перемещения и представляют собой совокупное влияние таких параметров, как объемное отношение шнека, шаг (ход), насыпная плотность материала, динамический коэффициент трения, скорость вращения шнека и степень заполнения материалом, как показано на рис. 6-28.

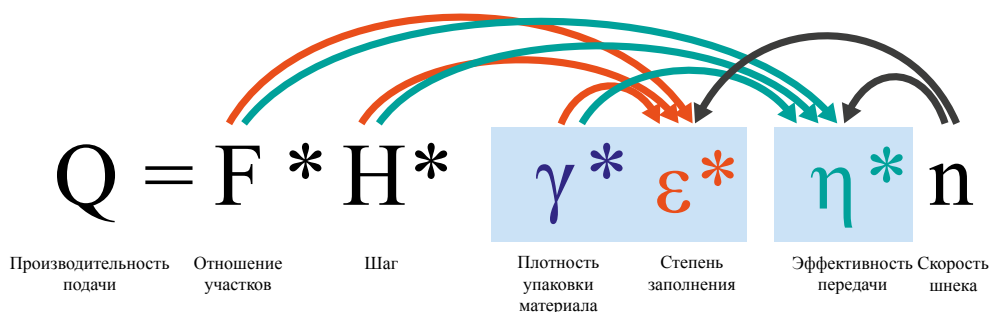


Рис. 6-28 Эффективность перемещения

Максимальное увеличение экономической выгоды от использования экструдера тесно связано с оптимизацией производительности его подачи. Чем ниже объемная плотность, тем выше содержание воздуха в материале. В процессе перемещения материала шнеком материал, по сути, проталкивается вперед, сохраняя при этом постоянный объем. Уменьшение насыпной плотности означает уменьшение пропускной способности. Когда большое количество частиц и порошков сжимается и превращается в расплав, оставшийся воздух высвобождается. Единственный способ выхода воздуха из экструдера — это противоток к концу экструдера, но этот противоток воздуха препятствует продолжению подачи порошка. Когда давление или скорость противотока превышает определенный критический порог, это приводит к возникновению обратного потока порошка. Когда площадь поперечного сечения шнека становится все меньше и меньше или степень заполнения материалом близка к 100 %, скорость/давление противотока воздуха увеличивается, и увеличение скорости может оказывать негативное влияние на объем подачи. Это связано с тем, что уровень точки переполнения снижается с увеличением скорости, то есть чем выше скорость, тем больше псевдооживленной подачи. Ранее уже упоминалось, что трение является ключевым фактором, влияющим на перемещение материалов, а эффективность перемещения пропорциональна «динамическому» коэффициенту трения. Чем выше коэффициент трения шнека, тем выше эффективность перемещения. Изменение силы трения материала и шнека в процессе плавления и смешивания в экструдере также влияет на эффективность перемещения материала в нем.<sup>[9–11]</sup>

### 6.2.2.2 Теория плавления

Плавление твердых частиц сжатого полимера, в том числе твердых частиц, порошков, шариков или листов, является важнейшей основной стадией обработки полимеров. На этом этапе сжатый твердый материал нагревается от комнатной температуры или температуры подачи до температуры, существующей на выходе оборудования. Источником энергии главным образом является внешний нагрев шнека и теплота трения сдвига внутри шнека. При обработке пластмасс на основе ПБАТ теплота, создаваемая внешним нагревом шнека, составляет только 30 % энергии плавления материала. При этом 70 % или более энергии плавления приходится на теплоту трения сдвига при вращении шнека.<sup>[12,13]</sup>

Процесс плавления пластмассы начинается, когда материал из секции подачи перемещается вперед и вступает в контакт с нагретой поверхностью цилиндра. По мере того, как он плавится в точке контакта, на поверхности цилиндра образуется слой расплавленной пленки. Если толщина этой расплавленной пленки превышает зазор между кромкой шнека и цилиндром, она будет соскребаться вращающейся кромкой шнека и накапливаться на передней стороне, создавая воронкообразную ванну расплава. Между тем, задняя сторона кромки шнека содержит твердый слой, также известный как твердая пробка, как показано в модели плавления на рис. 6-29. По мере вращения шнека расплавленная пленка начинает стекать по поверхности шнека. В то же время расплавленная пленка также начинает появляться на внутренней стенке цилиндра в зоне резьбовой канавки и между двумя шнеками в зоне зацепления. Расплавленная пленка на внутренней стенке цилиндра образуется за счет постоянного теплового потока, нагревающего стенку цилиндра. Напротив, расплавленная пленка в области зацепления в первую очередь является результатом выделения тепла при вязкой диссипации в узком зазоре между двумя шнеками. Расплавленный полимер продолжает течь по мере вращения шнека, сначала двигаясь вдоль поверхности кромки шнека, а затем меняя направление вдоль внутренней стенки цилиндра машины. Это создает схему циркуляции внутри канавки шнека.

По мере того, как канавка шнека постепенно становится мельче, твердый слой сжимается по направлению к внутренней стенке. Под совместным воздействием нагревателя и сдвигового тепла материал продвигается вперед вдоль канавки шнека. По мере продвижения ширина твердого слоя постепенно уменьшается, в то время как расплавленная ванна расширяется, пока твердый слой полностью не исчезнет, что указывает на полное расплавление материала. Плавление происходит на границе раздела расплавленной пленки и слоя твердой фазы. Расстояние от точки начала плавления до полного исчезновения слоя твердой фазы называется длиной зоны плавления или участком плавления.

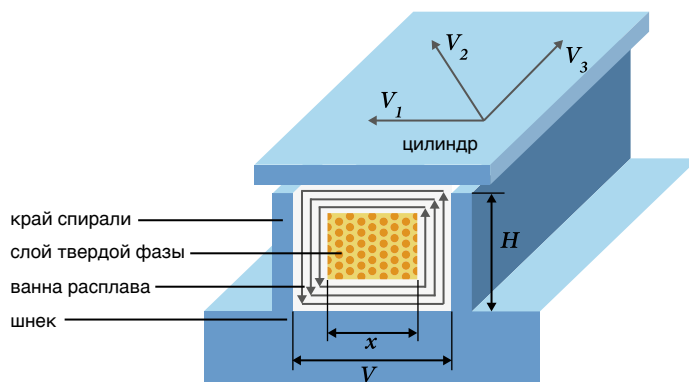


Рис. 6-29 Процесс плавления

Представленная выше модель плавления иллюстрирует, что в процессе экструзии: секция подачи полностью заполнена твердым материалом; в секции плавления сосуществуют как твердый, так и расплавленный материал с четкой границей раздела между твердой и жидкой фазами; весь процесс плавления завершается в зоне плавления шнека, где ширина твердого слоя в конечном итоге исчезает. Также очевидно, что ширина слоя твердой фазы изменяется вдоль направления шнека во время этого процесса. Это наблюдение дает важную основу для разработки математических аналитических формул с целью моделирования процесса плавления. Очевидно, что если скорость уменьшения толщины слоя твердой фазы меньше скорости уменьшения глубины канавки шнека, то слой твердой фазы будет препятствовать прохождению шнека. Это препятствие может привести к периодическим колебаниям потока экструдата. Поэтому выбор соответствующих параметров шнека имеет решающее значение.

В то же время Лян Чан и соавт. также изучали влияние скорости шнека на выделение тепла при вязкой диссипации.<sup>[14]</sup> На рис. 6-30 показано влияние увеличения скорости шнека на выделение тепла при вязкой диссипации. Видно, что с увеличением скорости вращения шнека выделение тепла при вязкой диссипации также значительно увеличивается. Когда скорость шнека увеличивается от 100 об/мин до 200 об/мин, выделение тепла при вязкой диссипации увеличивается почти в 3 раза. При этом процент теплоотдачи во время выделения тепла при вязкой диссипации в процессе плавления также демонстрирует линейный рост. При этом процент выделения тепла при вязкой диссипации в системе увеличивается с 10 % до 30 % при увеличении скорости шнека в два раза. На рис. 6-30 ясно видно, что процент выделения тепла при вязкой диссипации в энергии, необходимой для плавления, линейно и резко увеличивается с увеличением скорости шнека.

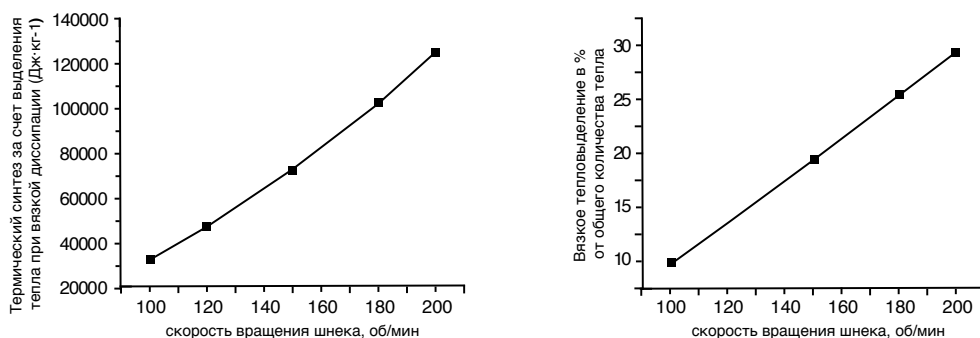


Рис. 6-30 Зависимость между выделением тепла при вязкой диссипации и скоростью шнека

Помимо теории перемещения твердой фазы и теории плавления, существуют и другие теории, такие как теория перемещения расплава и теория дисперсионного распределения в двухшнековом экструдере. Теория перемещения расплава аналогична теории перемещения твердой фазы, и обе они опираются на принципы трения и положительного смещения в зоне зацепления двух шнеков для перемещения материалов. Напротив, теория дисперсионного распределения более сложна. Основная часть литературы по этой теме сочетает теоретический анализ с эмпирическими исследованиями фактических конфигураций шнеков для обсуждения и сравнения их эффективности. В реальном процессе обработки пластмасс комбинация шнеков постоянно меняется, и требования к материалам различаются. При выборе и проектировании подходящей комбинации шнеков для достижения желаемых характеристик дисперсионного распределения материала крайне важно объединить теоретические знания с практическим опытом.

## 6.2.3 Конструкция комбинации шнеков

В конструкцию шнека двухшнекового экструдера обычно входят следующие секции: секция подачи, секция перемещения твердой фазы (секция сжатия), секция пластификации расплава, секция смешивания, вытяжная секция, секция перекачки расплава (секция дозирования). Эта конфигурация проиллюстрирована на рис. 6-31. Каждая функциональная секция для выполнения своей функции должна быть спроектирована с учетом соответствующего шнека.

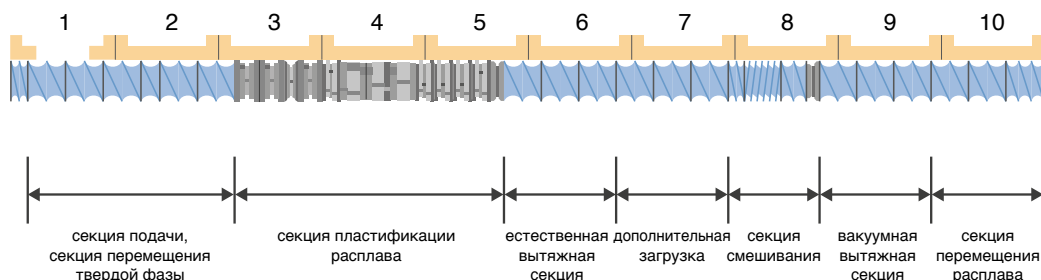


Рис. 6-31 Схема каждой функциональной секции комбинации шнеков

### 6.2.3.1 Комбинация шнеков секции подачи

Упомянутая здесь секция подачи относится к соответствующей секции шнека под первым (или основным) загрузочным отверстием. Общая длина секции подачи и фиксированной секции перемещения обычно контролируется в пределах  $4D$ , где  $D$  представляет собой номинальный диаметр шнека. Основная функция этой секции — обеспечивать плавное и гибкое добавление материалов, включая добавление гранул различной формы, порошка с низкой насыпной плотностью и материалов, содержащих компоненты с добавлением волокон. Для первого или первых двух резьбовых элементов секции подачи могут устанавливаться небольшие компоненты правостороннего перемещения с небольшим ходом, чтобы обеспечивать уплотнение и предотвращать попадание материала в хвостовую часть шнека или даже утечку из хвостовой части. Для максимального увеличения производительности подачи в секции подачи можно использовать транспортирующие элементы с большим ходом, транспортирующие элементы с одной головкой и специальные резьбовые элементы, такие как SFV.

### 6.2.3.2 Комбинация шнеков секции перемещения твердой фазы

Секция перемещения твердой фазы предназначена для перемещения добавляемого твердого материала вдоль шнека в направлении экструзии. Ее транспортный механизм работает по принципам положительного вытеснения и фрикционного сопротивления. В фиксированной секции перемещения твердый материал по мере вращения шнека перемещается к отверстию матрицы. Одновременно сыпучий порошок с низкой насыпной плотностью уплотняется, или гранулированный материал заполняет канавку шнека. Этот процесс предварительно нагревает материал, что облегчает его плавление и пластификацию на последующих этапах. Одним из эффективных способов улучшения заполнения материалом в этой секции является регулировка хода, то есть переход от большого хода к меньшему. Этот способ обычно используется в комбинированных двухшнековых экструдерах. Важно отметить, что при комбинировании различных резьбовых элементов хода обычно не возникает существенных проблем с материалами с низкой насыпной плотностью. Однако добавление гранулированных материалов может привести к перегрузке экструдера во время изменения хода. Степень изменения хода резьбового элемента должна определяться в соответствии с реальной ситуацией.

На рис. 6-32 показано влияние изменения хода на степень заполнения.



Рис. 6-32 Влияние изменения хода на заполнение

### 6.2.3.3 Комбинация шнеков секции пластификации плавлением

После того, как материал прошел секцию подачи и фиксированную секцию перемещения, степень заполнения шнека материалом достигла высокого уровня. Под воздействием внешнего и внутреннего тепла сдвига пластмасса постепенно начинает плавиться. В конце этапа пластификации расплава материал главным образом завершает процесс пластификации расплава, закладывая основу для следующего этапа дисперсионного или распределительного смешивания. Длину секции пластификации расплава контролируют на уровне около  $8D$ . В секции пластификации расплава обычно рекомендуется избегать непрерывного использования более чем четырех сдвиговых блоков или двух компонентов с обратной резьбой. Это помогает предотвратить образование чрезмерной теплоты сдвига, которое может привести к разложению некоторых материалов с низкой термостойкостью. Для предотвращения высокого градиента температуры в зоне пластификации расплава сдвиговые блоки и элементы прямого потока перемещения и могут быть объединены в фазы. Такой подход позволяет систематически распределять общую подачу энергии по фиксированной осевой длине, как показано на рис. 6-33.

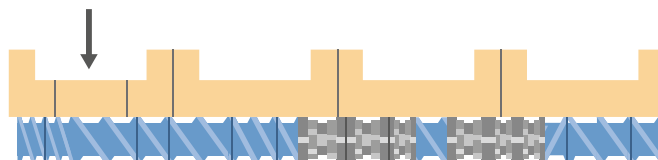


Рис. 6-33 Типичная конфигурация шнека для секции расплава

При проектировании конфигурации шнека для секции плавления и пластификации необходимо учитывать температуру плавления, вязкость расплава и форму пластмассы в твердом состоянии. Если в составе содержится значительное количество компонентов с низкой температурой плавления, эти компоненты расплавятся первыми из-за их низкой температуры плавления и вязкости. В результате компоненты с высокой температурой плавления оказываются окруженными расплавленными материалами с низкой температурой плавления, что затрудняет передачу напряжения сдвига к компонентам с высокой температурой плавления. Это может привести к аномальной пластификации материалов с высокой температурой плавления. Учитывая описанную выше ситуацию, важно повысить сдвиговую способность конфигурации шнека в секции плавления и пластификации. Кроме того, следует отрегулировать температурные настройки нагревателей, чтобы обеспечить эффективное плавление компонентов с высокой температурой плавления. Если смола в составе находится в порошкообразной форме, ее большая удельная поверхность позволяет ей легко поглощать тепло, что облегчает пластификацию. Поэтому прочность на сдвиг в секции пластификации расплава может быть соответственно снижена.

Исследование показало, что для некоторых пластмасс трехголовочный сдвиговой блок имеет меньшее объемное отношение и меньшую глубину канавки шнека по сравнению с двухголовочным сдвиговым блоком. При тех же условиях использование трехголовочного сдвигового блока более эффективно для достижения плавления. При использовании стандартных двухголовочных блоков прямого и нейтрального сдвига утечка внутри сдвигового блока сдвига нарушает циркуляцию материала в зоне высокого сдвига, что приводит к неполному плавлению.

Помимо упомянутых выше недостатков, градиент давления, создаваемый обратным шнековым элементом, более чувствителен к вязкости материала по сравнению с трехголовочным сдвиговым блоком. Таким образом, трехголовочный сдвиговый блок способен пластифицировать пластмассы с широким диапазоном вязкости.

#### **6.2.3.4 Конфигурация шнека секции смешивания**

Смешивание — одна из важнейших функций двухшнекового экструдера. Ожидается, что в системе многофазной смеси, содержащей множество компонентов, микроскопический размер частиц каждого компонента можно уменьшить до соответствующей степени и равномерно распределить путем смешивания. Поэтому конфигурация шнеков секции смешивания имеет большое значение. В процессе смешивания существуют два вида смешивания: дисперсионное смешивание и распределенное смешивание. Дисперсионное смешивание означает уменьшение размера частиц материала под действием внешней силы и гомогенизацию распределения сырья с различным составом, что приводит как к уменьшению размера частиц, так и к изменению их расположения. Распределенное смешивание подразумевает гомогенизацию распределения различного состава сырья за счет внешних сил, но не изменяет размер частиц сырья, а лишь увеличивает степень случайного пространственного расположения и не уменьшает размеры его структурных элементов.

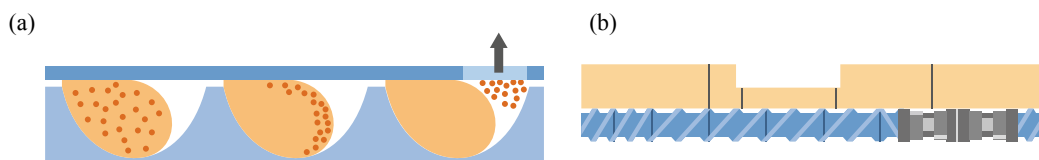
При проектировании конфигурации шнеков секции смешивания должно быть понятно, какой режим смешивания является основным для секции смешивания. Существует большая разница между конфигурациями шнеков, которые предназначены для дисперсного смешивания, и теми, которые предназначены для распределенного смешивания. Для смесей с наполнителями обычно желательно диспергировать частицы наполнителя до наименьшего возможного размера. Конфигурация шнека в секции смешивания для этого типа продукта должна отдавать приоритет дисперсионному смешиванию. Продукция из смесей, армированных стекловолокном, обычно требует сохранения длины стекловолокна внутри частиц. Поэтому процесс смешивания должен быть сосредоточен на распределенном смешивании. Если смеси и составы сплавов содержат более высокий процент жидких компонентов, конфигурация шнека в секции смешивания также должна отдавать приоритет распределенному смешиванию. Наиболее часто используемыми резьбовыми элементами для дисперсионного смешивания являются различные типы сдвиговых блоков, которые проектируются в зависимости от необходимого для материала уровня дисперсионного смешивания. Для распределенного смешивания наиболее часто используемыми резьбовыми компонентами являются зубчатые элементы и тонкие сдвиговые блоки. Поскольку вязкость материала в секции смешивания относительно низкая, в конструкции могут использоваться эффективные элементы смешивания, такие как TME, ZME и SME, чтобы обеспечивать эффективное смешивание, исходя из характеристик материала. Некоторые материалы, такие как стекловолокно, жидкости (при добавлении в больших количествах), наполнители и антипирены, могут вводиться в среднюю или заднюю часть экструдера. На этом этапе секция смешивания также выполняет дополнительные функции дисперсионного смешивания, поэтому прочность на сдвиг следует регулировать в зависимости от конечных требований к материалу. В то же время, смесительные элементы с низким сдвигом и высокой производительностью смешивания позволяют добиться равномерного распределения эффекта смешивания.

В некоторых случаях нет очевидной границы между секцией пластификации расплава и секцией смешивания. В секции пластификации расплава первичный размер частиц каждого компонента в материале резко уменьшается. Первоначальные макроскопические частицы или порошки на уровне миллиметров к концу процесса плавления быстро уменьшаются до десятков микрометров.

После начальной стадии смешивания более крупные частицы материала дополнительно измельчаются до конечного размера первичных частиц за счет сдвигового воздействия. По сравнению с секцией плавления, которая существенно влияет на морфологию и структуру смеси, участок перемещения расплава оказывает меньшее влияние на процесс смешивания. Таким образом, стадия плавления в процессе сонаправленной двухшнековой экструзии с зацеплением также является начальной стадией смешивания. Поэтому конфигурацию шнеков секции плавления и секции смешивания следует рассматривать совместно. Не все материалы могут быть полностью расплавлены после секции плавления, поэтому нет четкой границы между секцией плавления и секцией смешивания.

### 6.2.3.5 Конфигурация шнеков вытяжной секции

Поскольку пластмасса находится на стадии синтетической грануляции, олигомеры в виде малых молекул не полностью удаляются. При этом в смеси будет использовано большое количество наполнителей. В процессе производства наполнители могут захватывать значительное количество газа, а материалы могут частично разлагаться из-за термического окисления во время смешивания, что приводит к выделению некоторых летучих соединений. Следовательно, в рамках всей конфигурации шнеков экструдера необходимо предусмотреть вытяжную секцию или секцию удаления летучих веществ. Принцип удаления летучих веществ и типичная комбинация шнеков вытяжной секции показаны на рис. 6-34. Как показано на рис. 6-34(a), в процессе смешивания газ отделяется от расплава пластмассы путем диффузии. Выделяемый газ должен находиться на внешней поверхности расплава, прежде чем его можно будет удалить. Таким образом, факторы, влияющие на эффект удаления летучих веществ, включают время выдерживания материала, вязкость расплава, толщину слоя расплава, частоту обновления границы раздела расплава и перепад давления. Время выдерживания можно регулировать с помощью нескольких выпускных отверстий и длинных зон для удаления летучих продуктов. Вязкость расплава можно регулировать с помощью силы сдвига, обеспечиваемой конфигурацией шнеков. Толщину слоя расплава можно регулировать степенью заполнения расплавом резьбовой канавки. Обычно коэффициент заполнения канавки шнека в вытяжной секции составляет менее 40 %. Частоту обновления границы раздела расплава можно регулировать с помощью сильного распределенного перемешивания и высоких скоростей шнека. Кроме того, перепад давления можно регулировать с помощью вакуумной системы двухшнекового экструдера, при этом требуемый вакуум для вытяжной секции во время смешивания составляет менее  $-0,08$  МПа.



(a) Принцип удаления летучих веществ (b) Конфигурация шнеков типичной вытяжной секции

Рис. 6-34 Вытяжная секция комбинации шнеков

На рис. 6-34(b) изображена конфигурация шнеков типичной вытяжной секции. Обычно уплотнительные элементы следует устанавливать на шнеке перед выпускным отверстием. Обычно применяемые транспортирующие элементы для обратного перемещения или блоки обратного перемешивания используются для герметизации расплава и создания высокого давления. Эффект уплотнения у транспортирующего элемента для обратного перемещения лучше, чем у элемента обратного перемешивания, а эффект уплотнения у транспортирующего элемента для обратного перемещения с большим ходом сильнее, чем эффект транспортирующего элемента для обратного перемещения с малым ходом.



В зоне удаления летучих веществ, то есть в секции шнека напротив выпускного отверстия, материал в канавке шнека должен быть заполнен на низком уровне. Эта секция должна сообщаться с атмосферой или вакуумной системой. Кроме того, следует приложить усилия для увеличения как площади воздействия, так и времени воздействия на материал со стороны атмосферы или вакуумной системы. В зоне удаления летучих веществ следует использовать резьбовые элементы с большим ходом для создания низкого уровня заполнения и тонкого слоя расплава. Такая конструкция обеспечивает большую свободную поверхность для воздействия и увеличивает время выдерживания материала, тем самым улучшая процесс удаления летучих веществ. В зоне удаления летучих веществ также рекомендуется использовать многоголовочные элементы, имеющие резьбовые элементы с малым ходом. Такая конструкция способствует непрерывному обновлению открытой свободной поверхности и продлевает время выдерживания материала, что благоприятно для улучшения процесса удаления летучих веществ. Важно убедиться, что все компоненты, включая смолу, стекловолокно, наполнители и другие, равномерно расплавлены и полностью диспергированы перед попаданием в выпускное отверстие. Если этого не добиться, это может привести к проблемам с выгрузкой материала. Вытяжная секция обычно подключается к вакуумной системе, которая включает в себя вакуумный насос, вакуумный сальник, вакуумную камеру и соответствующие трубопроводы. Существуют три типа обычно используемых вакуумных сальников. Выбор вакуумного сальника должен основываться на характеристиках вязкости материала для обеспечения эффективного удаления летучих веществ. В процессе синтеза и грануляции пластмасс продукты, выходящие из реакционной емкости, часто имеют высокое содержание летучих компонентов. В результате шнек экструдера обычно проектируется для целей удаления летучих компонентов. Такой экструдер можно назвать экструдером с функцией удаления летучих продуктов. В процессе смешивания, если одна вытяжная секция не обеспечивает адекватного удаления летучих веществ, можно установить несколько вытяжных секций и вакуумных систем для повышения эффективности удаления летучих веществ.

## **6.3 Проектирование производства**

### **6.3.1 Принципы проектирования технологического процесса**

Для эффективного проектирования процесса массового производства важно понимать следующие аспекты: конфигурацию оборудования и планировку производственного цеха, соотношение сторон, а также характеристики смесительного оборудования, измерительных весов, грануляторов, систем смешивания цветов в реальном времени и т. д. Обеспечивая эффективность и стабильность, необходимо стремиться снизить интенсивность труда работников и свести к минимуму возможные ошибки, вызываемые человеческим фактором. Необходимо ознакомиться с физическими свойствами и характеристиками сырья, включая его форму (частицы или порошки), насыпную плотность, температуру плавления, температуру воспламенения и текучесть. После обсуждения типов, функций и конструкций резьбовых элементов, обычно используемых в двухшнековых экструдерах, а также конкретных конфигураций шнеков, подходящих для различных функций, необходимо рассмотреть общую конструкцию всей конфигурации шнеков. Перед проектированием шнека необходимо прояснить следующие вопросы:

(1) Целью операции смешивания является составление конечного продукта с учетом морфологии, производительности обработки и пропорций компонентов по мере их добавления в двухшнековый экструдер для смешивания.

Различные типы пластмасс, а также различные добавляемые компоненты и соотношения предъявляют различные требования к процессу двухшнековой экструзии. Поэтому выбранные компоненты шнека и комбинации цилиндров будут соответственно различаться;

(2) Важно иметь полное представление о структуре, принципах работы и производительности различных компонентов шнека и цилиндра, а также о конкретных вариантах их применения. Без этих знаний будет сложно сделать правильный выбор;

(3) Существуют ли особые требования к способу и порядку подачи. Во многих случаях для достижения желаемой цели смешивания пластмассы и добавки, участвующие в смешивании, не всегда добавляются в экструдер вместе из первого загрузочного отверстия. В зависимости от характеристик подачи материала, а также его свойств перемещения, плавления и смешивания, конечное состояние смешивания компонентов может различаться на разных этапах процесса экструзии и в разных положениях вдоль оси шнека. Для этого в экструзионную систему следует добавлять пластмассы или добавки в определенных пропорциях, что может потребовать нескольких загрузочных отверстий. Важно определить, необходимы ли боковые загрузочные отверстия и основной вход для жидких добавок, поскольку эти решения существенно влияют на выбор цилиндра и общую конструкцию конфигурации шнека;

(4) Если основной целью процесса экструзии является достижение эффективного распределения при смешивании, как указано в теории смешивания, ключевой переменной для рассмотрения является деформация. Помимо обеспечения достаточной деформации, вся конфигурация шнека должна также способствовать непрерывной переориентации потока материала внутри шнека. Это гарантирует, что направление потока будет последовательно регулироваться для выравнивания под углом  $45^\circ$  к направлению сдвига. На основе исследований и практического опыта можно сделать вывод, что при проектировании конфигураций шнеков с целью достижения высокой деформации наличие большего количества сдвиговых элементов не обязательно будет эффективнее. Вместо этого полезно вводить элементы смешивания между сдвиговыми элементами. Такое расположение предотвращает однородность участков материала, поступающего от сдвиговых элементов, что делает возможным значительное увеличение границы раздела с минимальным или нулевым увеличением сдвига. Этот подход эффективно способствует хорошему распределению материала при смешивании;

(5) Если в процессе экструзии приоритет отдается дисперсионному смешиванию и ставится цель уменьшить размер частиц определенных компонентов до определенного значения, то конструкция конфигурации шнека будет отличаться от предыдущих конструкций. Ключевой переменной дисперсионного смешивания является напряжение. Для разрушения агломератов и капель можно приложить только большие сдвиговые усилия. Для этого необходимо создать внутри шнека зоны высокого сдвига, чтобы материал проходил через эти зоны несколько раз. Зона высокого сдвига в идеале должна регулироваться во время стадии плавления материала. Это связано с тем, что каждый раз, когда материал проходит через зону высокого сдвига, граница раздела и направление сдвига изменяются, что приводит к изменению эффекта сдвига. Это аналогично тому, как увеличение количества проходов через открытый смеситель приводит к лучшему дисперсионному смешиванию. Поэтому достижение высокого сдвига на этой стадии обеспечит наилучший эффект диспергирования.

Таким образом, комбинация шнеков является ключевым звеном процесса двухшнековой экструзии. При проектировании процесса, как показано на рис. 6-35, важно всесторонне рассмотреть различные факторы, включая состав, характеристики материала, требования к смешиванию, особенности оборудования, условия эксплуатации и эксплуатационные характеристики материала. Все эти элементы имеют решающее значение для успешного проектирования.

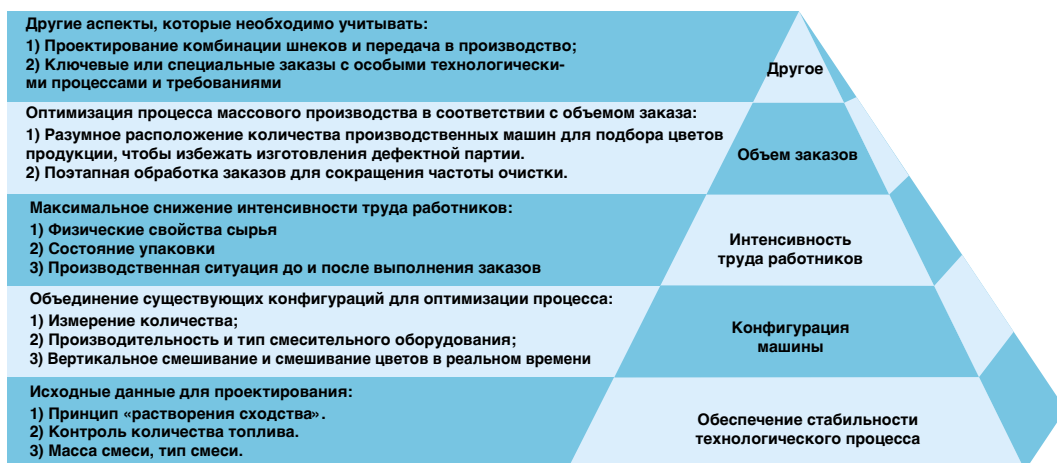


Рис. 6-35 Принцип процесса массового производства

При обработке пластмасс на основе ПБАТ целью является достижение равномерной смеси материалов формулы, включая смолу и наполнитель. Качество конечной продукции из пластмассы тесно связано с эффективностью этого процесса смешивания. Преимущества и недостатки технологии обработки для смешивания пластмасс на основе ПБАТ можно всесторонне оценить по трем ключевым аспектам. К этим аспектам относятся эффект дисперсионного смешивания (D), эффект распределительного смешивания (D) и стабильность процесса обработки (S), как показано на рис. 6-36. Дисперсионное смешивание позволяет оценить, насколько хорошо технология обработки диспергирует крупные частицы и агломераты в различных составах материалов, тогда как распределительное смешивание позволяет оценить, насколько эффективно технология обеспечивает равномерное распределение мелких частиц в матрице смолы. Стабильность процесса обработки реализуется с помощью оценки способности технологии последовательно обеспечивать качественные и стабильные диспергирование и распределение материалов в течение длительного периода и в ходе нескольких производственных циклов.

По сравнению с традиционными методами оценки система DDS (дисперсия, распределение, стабильность) оценивает целесообразность технологий обработки, уделяя особое внимание стабильности эффекта смешивания с течением времени. Благодаря нашему обширному опыту в производстве и обработке материалов мы пришли к выводу, что, хотя мы и можем производить качественную продукцию из пластмасс, по-прежнему сложно наладить постоянное массовое производство продукции, которая полностью соответствует требованиям клиентов. На эту проблему влияют различные факторы, включая колебания состава сырья, сбои в работе технологического оборудования, различия в методах работы людей и т. д. Поскольку тенденция к обеспечению высокого качества сохраняется, все большее число клиентов отдадут приоритет стабильности качества продукта. Фактически, спрос на стабильное качество продукта часто считается более важным, чем такие факторы, как цена и производительность. Поскольку смешивание пластмасс является важнейшей технологией обработки, влияющей на качество продукции, нам необходимо пересмотреть ее применимость. Достижение стабильного производства является ключевым критерием оценки применимости процесса и служит руководящим принципом для постоянного совершенствования технологий обработки.

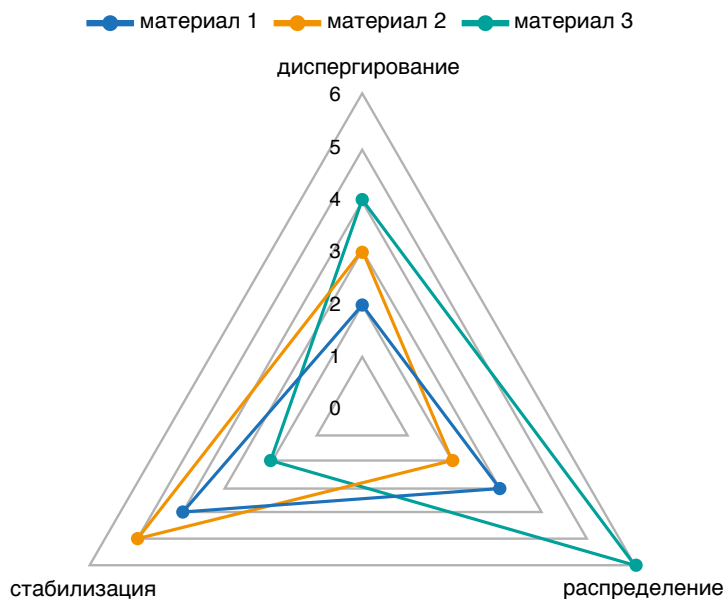


Рис. 6-36 Схема системы DDS

### 6.3.2 Проектирование линии по производству пластмасс на основе ПБАТ

Успешное производство продукции из пластмасс на основе ПБАТ во многом зависит от используемых процесса и оборудования. Хотя формула представляет собой оптимальный состав сырья, именно с помощью процесса и оборудования производится конечная продукция, соответствующая требованиям заказчика. Процесс разрабатывается на основе характеристик формулы, что позволяет эффективно преобразовывать продукцию с помощью тщательного проектирования и выбора. Оборудование, направляемое этим процессом, совершенствуется и модернизируется для обеспечения эффективного и стабильного массового производства продукции. Технологический процесс смешивания в массовом производстве проиллюстрирован на рис. 6-37. К его основным этапам относятся следующие этапы: смешивание, подача, экструзия, охлаждение и грануляция, просеивание, гомогенизация и упаковка. Ключевыми процессами в производстве пластмасс на основе ПБАТ являются смешивание, подача и экструзия.

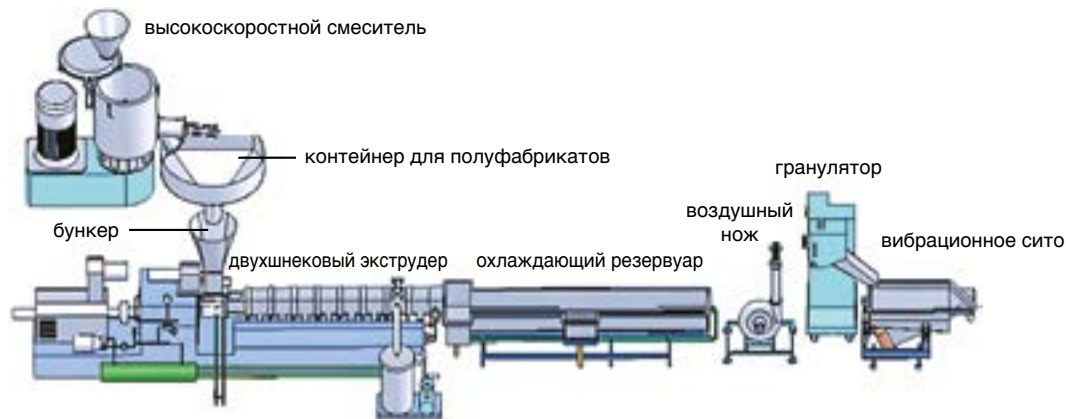


Рис. 6-37 Схема процесса массового производства

### 6.3.2.1 Смешивающее оборудование

Формула пластмассы на основе ПБАТ часто бывает сложной, и пластмасса может состоять из различных материалов, масса каждого из которых может существенно отличаться, иногда до 100%. Для упрощения проектирования производственной линии, облегчения эксплуатации и обеспечения гибкости часть материалов предварительно смешивается перед измерением и подачей. Эта предварительная смесь обычно включает материалы в соотношении менее 5 % по массе, объединяемые с базовой смолой. После смешивания мы можем разбавить смесь и добавить меньшую долю материалов. Такой подход обеспечивает более равномерную дисперсию в конечном продукте и помогает определенным специализированным материалам смешиваться в экструдере более эффективно. Кроме того, предварительное смешивание может значительно снизить интенсивность труда работников за счет увеличения количества машин, используемых в процессе.

Поэтому выбор подходящего смесительного оборудования имеет решающее значение, поскольку от него напрямую зависит эффективность смешивания и, в конечном итоге, качество конечной продукции. Высокоскоростная смесительная машина, показанная на рис. 6-38, является наиболее часто используемым смесительным оборудованием при производстве пластмасс на основе ПБАТ.

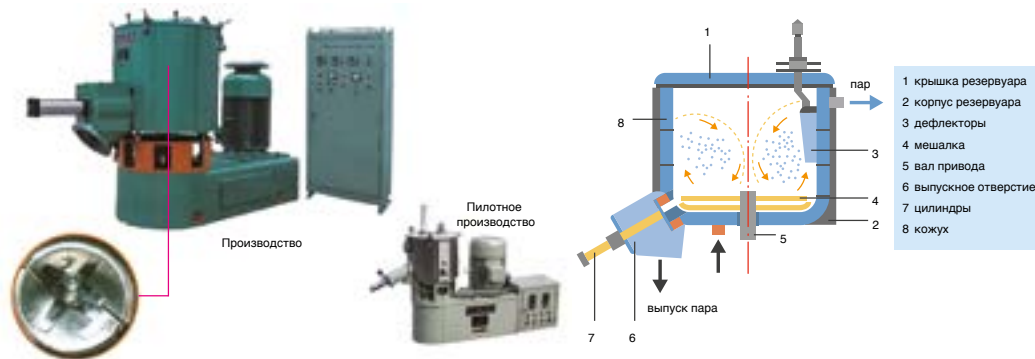


Рис. 6-38 Высокоскоростной смеситель

Высокоскоростной смеситель состоит из нескольких компонентов, включающих корпус резервуара, направляющую пластину потока, перемешивающую лопасть, крышку резервуара, выпускное устройство, передающее устройство, основание и систему управления. Корпус резервуара состоит из внутреннего слоя, оболочки, изоляционного слоя и внешнего покрытия. Пространство между слоями может нагреваться или охлаждаться с помощью определенной среды. В некоторых формулах пластмасс на основе ПБАТ присутствует небольшое количество порошкообразного материала с низкой температурой плавления. Во время работы высокоскоростного смесителя выделяется значительное количество теплоты трения, в результате чего смешиваемый материал достигает температуры 30–50 °С, а в некоторых случаях и 60 °С. Это выделение теплоты может вызвать расплавление материала с низкой температурой плавления в формуле и его смешивание с другими материалами, что приводит к комкованию. Это влияет на точность подачи смеси. Чтобы предотвратить это, температуру смешивания материалов можно контролировать путем нагревания или охлаждения пространства между слоями корпуса резервуара. Обтекаемая перегородка может изменять направление потока и улучшать процесс смешивания. Лопасть мешалки высокоскоростного смесителя приводится в движение двигателем с помощью ремня и вращается по часовой стрелке. Под действием вращения лопасти материал быстро перемещается в корпусе лотка в нескольких направлениях. Лопасть высокоскоростного миксера заставляет материал двигаться по касательной вдоль лопасти, материал движется вверх вдоль стенки и падает обратно в центр лопасти. Разгрузочное устройство состоит из цилиндра и разгрузочной дверцы.

В технологических параметрах высокоскоростного смесителя наиболее важным является частота перемешивания высокоскоростного смесителя, то есть скорость смесителя и время перемешивания. Они определяют эффективность смешивания продукта. Часто чем дольше время смешивания, чем выше частота смешивания, тем выше эффективность смешивания. Выбор лопастей высокоскоростного смесителя также имеет решающее значение. Различные типы лопастей подходят для разных состояний материалов. На рис. 639 показаны типы лопастей, разработанные и выбираемые для различных типов материалов.



Рис. 6-39 Лопасты высокоскоростных смесителей

Низкоскоростной смеситель, как показано на рис. 6-40, подходит для специальных производственных линий и типов рецептур и реже используется при обработке пластмассовой продукции на основе ПБАТ. Он также состоит из корпуса резервуара, крышки резервуара, лопасти и передающего устройства. Высокоскоростной смеситель работает по принципу использования выбранной лопасти для перемещения материала по касательной вдоль лопасти. Затем материал перемещается вверх вдоль стенки резервуара и в конечном итоге попадает обратно в центр лопасти и циркулирует для достижения эффекта смешивания. Он характеризуется низкой скоростью и длительным временем смешивания и подходит для смешивания сырья с низкой температурой плавления. По сравнению с высокоскоростными смесителями, низкоскоростные смесители обеспечивают меньшую непрерывность и удобство производства, поэтому они реже используются при производстве продукции из пластмасс на основе ПБАТ. Они подходят для смешивания различных базовых смол на производственной линии с небольшим объемом подачи, чтобы компенсировать отсутствие измерительного оборудования в конструкции производственной линии.

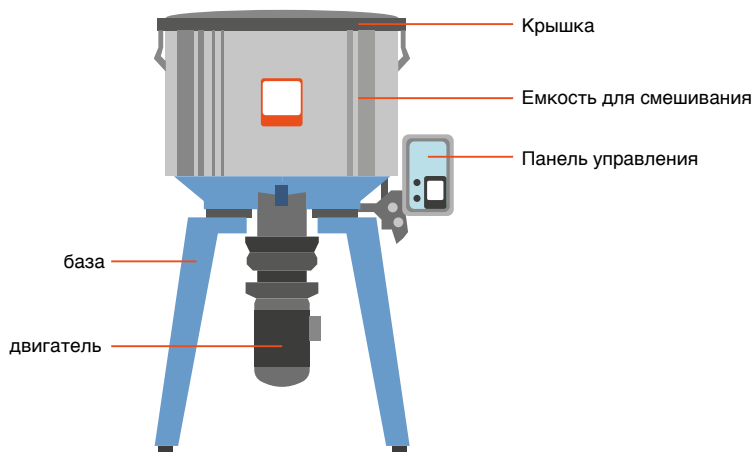


Рис. 6-40 Низкоскоростной смеситель

Машина для предварительного смешивания подходит для предварительного смешивания различных тонких порошков в автономном режиме. При использовании высокоскоростного смесителя необходимо измерять и взвешивать все ингредиенты перед добавлением их в смеситель. Путем точного измерения и предварительного смешивания небольшого количества порошка можно значительно повысить эффективность производственного смешивания и повысить точность пропорций ингредиентов в формуле. Принцип работы машины для предварительного смешивания, как показано на рис. 6-41, заключается в эффективном сочетании гравитационного и центробежного смешивания. Резервуар для премикса вращается с низкой скоростью, а смесительная лопасть вращается с высокой скоростью, противоположной направлению вращения резервуара. Резервуар для премикса можно наклонять в диапазоне от 0 до 120°.



Рис. 6-41 Машина для приготовления премикса

Смеситель с большими сдвиговыми усилиями, показанный на рис. 6-42, используется для смешивания порошковой смеси, предназначенной для разбавления тонера. Он практически не используется при обработке пластмасс на основе ПБАТ.



Рис. 6-42 Смеситель с большими сдвиговыми усилиями

### 6.3.2.2 Измерительное оборудование

Оборудование для дозирования и подачи можно разделить на оборудование для измерения объема и подачи и оборудование для измерения массы и подачи. Измерение и подача относятся к процессу определения того, сколько материала устройство подачи добавляет в систему экструзии. Количество материала, производимого системой, не зависит ни от объема экструзии, ни от скорости шнека. Количество подачи в процессе экструзии является независимой величиной. Выделяют два типа оборудования для измерения массы и подачи: оборудование для дозирования и подачи с измерением увеличения массы и оборудование для дозирования и подачи с измерением потери массы. На практике подходящее подающее оборудование можно выбрать в зависимости от типа материала и потребностей процесса.

Оборудование для объемного дозирования и подачи показано на рис. 6-43. Конструкция состоит из трех частей: двигателя регулирования скорости, подающего шнека и бункера. Бункер используется для загрузки смеси; двигатель с контролем скорости регулирует скорость подающего шнека, а подающий шнек непрерывно и стабильно подает смесь в экструдер. Оборудование для объемной подачи использует для измерения двигатель с шаговым регулированием скорости. В зависимости от скорости подающего шнека и размера подающего шнека можно регулировать объем подачи, а в качестве двигателя подачи можно выбрать двигатель переменного или постоянного тока. Существуют несколько типов подающих устройств, включающих одношнековые и двухшнековые, а также со сплошными и полыми шнеками. Выбор типа шнека зависит от формы добавляемого материала. Более подробную информацию можно найти в разделе о взвешивании. Для материалов, склонных к образованию пробок или расслоению в процессе подачи, в бункере применяется горизонтальное или вертикальное смешивание. Это обеспечивает непрерывный процесс подачи и способствует однородности смеси.

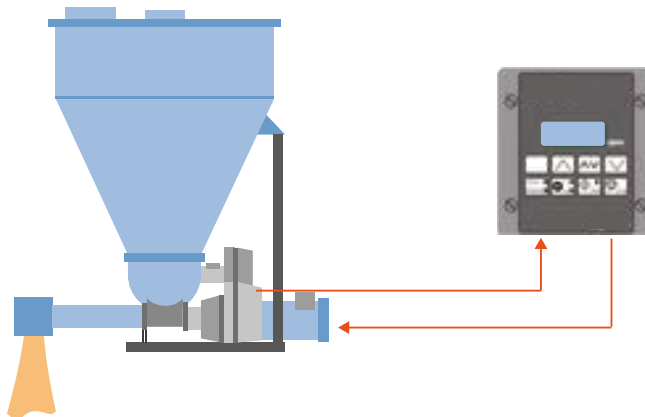


Рис. 6-43 Оборудование для объемного дозирования и подачи

Оборудование для измерения потери массы и подачи, обычно называемое дозирующим оборудованием, представляет собой новый тип подающего оборудования, которое предназначено для устранения ограничений систем объемной подачи и повышения точности подачи. Оно широко используется в современных крупномасштабных производственных линиях по производству пластмасс. На рис. 6-44 показаны принцип и схема работы оборудования, измеряющего потерю массы. Датчик массы измеряет потерю материала за единицу времени в весовом бункере и сравнивает его с заданным количеством подачи. Если фактическая потеря массы меньше установленного значения, контроллер увеличит скорость подающего шнека, чтобы увеличить объем подачи. В противном случае скорость подающего шнека будет уменьшена, чтобы приблизить фактическое количество добавляемого материала к заданному значению. Таким образом, принцип дозирования и подачи основан на контроле количества



подаваемого материала путем измерения потери массы материала, поэтому его называют дозированием с измерением потери массы. Принцип управления дозированием с измерением потери массы показывает, что точность и скорость снятия показаний датчика массы тесно связаны с точностью процесса подачи. На рис. 6-44 показана схема работы датчика массы. Как показано на рисунке ниже, датчик массы представляет собой элемент нагрузки, который измеряет массу всей взвешиваемой системы, включая сырье в бочке. Когда система работает, масса взвешиваемой системы уменьшается. Это уменьшение массы соответствует количеству выгружаемого материала. За короткий промежуток времени ( $\Delta t$ ) уменьшение массы составляет ( $\Delta G$ ). Средний объем подачи за этот период времени можно рассчитать как  $\Delta G / \Delta t$ . При достаточно малой величине  $\Delta t$  его можно рассматривать как объем подачи в реальном времени.

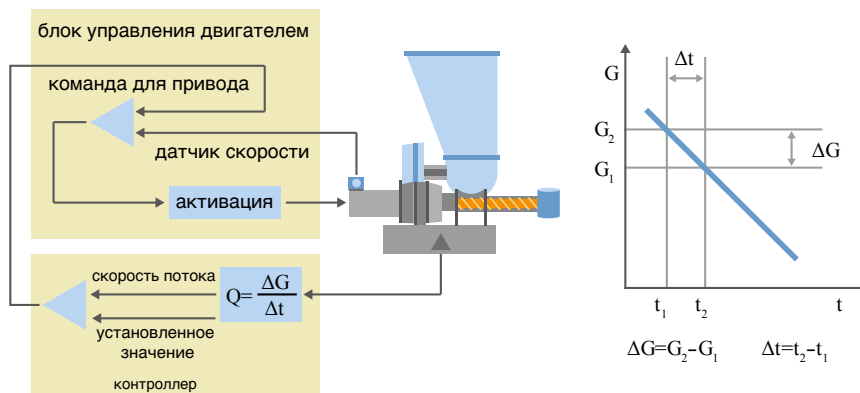


Рис. 6-44 Схема работы весов, измеряющих потерю массы

Датчик массы, основанный на принципе работы весов, является ключевым компонентом весов, измеряющих потерю массы. Согласно схеме управления весами, наиболее важными показателями работы датчика являются точность и скорость измерения. Поскольку масса непрерывно меняется в процессе измерения и взвешивания, для точного определения фактического значения массы датчик массы должен иметь чрезвычайно высокую скорость измерения. Это позволяет системе оперативно измерять любые незначительные изменения массы. Обычно статические компоненты используются для взвешивания, когда предметы помещаются на весы и остаются неподвижными в течение определенного периода времени, пока они не стабилизируются, что позволяет проводить точные измерения. Именно поэтому при измерении и взвешивании нельзя использовать обычные приборы для измерения, даже если их точность высока. В весах, измеряющих потерю массы, обычно используются два типа датчиков массы — аналоговые датчики и цифровые датчики, причем цифровые датчики обеспечивают более высокую точность.

В производстве пластмасс к материалам относятся порошки, гранулы и смеси гранул и порошков. Каждый материал имеет свои отличительные характеристики, демонстрируя либо хорошую, либо плохую текучесть. Некоторые материалы легко агломерируются, а другие — нет. Для этих сложных материалов один тип весов не может удовлетворять всем требованиям. Поэтому важно выбрать подходящий тип весов в зависимости от конкретного добавляемого материала. Помимо различных типов датчиков массы, на подачу материала существенное влияние оказывают различные типы подающих шнеков и форма бункера. Подающие устройства, используемые в весах дозатора, можно разделить на два основных типа: одношнековые и двухшнековые. Другой тип классификации — со сплошными и полыми шнеками. Различные типы шнековых питателей демонстрируют разные уровни производительности, что делает их подходящими для разных видов материалов. Одиночные шнеки могут работать с широким спектром материалов, включая порошки, гранулы, волокна, листы и некоторые высокотекучие вещества. Их также можно использовать для вязких материа-

лов. Помимо подачи материалов, подходящих для одного шнека, двойные шнеки могут также обрабатывать материалы с высокой текучестью и вязкостью, а также с высоким влагопоглощением. Они также могут смешивать материалы в процессе подачи. На рис. 6-45 показаны несколько наиболее часто используемых систем двухшнековой подачи. Подающий шнек, показанный на рис. (b), состоит из спиральной пружины и промежуточного вала. Зазор между пружиной и промежуточным валом регулируется, что позволяет изменять его при засорении материалом. Такая конструкция помогает предотвратить засорение материалом. Кроме того, благодаря эффекту утечки этот тип двойного шнека обеспечивает улучшенную производительность при подаче. Подающие шнеки, показанные на рис. (c) и (d), аналогичны тем, которые используются в двухшнековых экструдерах. Благодаря этому их производительность перемещения и дозирования материала является превосходной, что делает их прекрасными для подачи порошков.

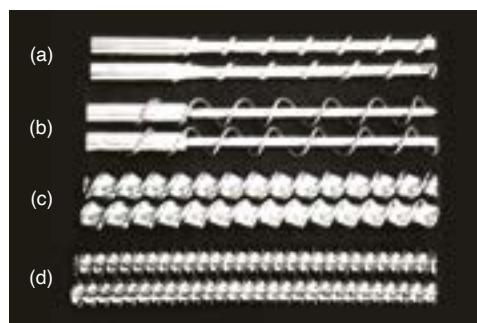


Рис. 6-45 Часто используемый дозирующий и взвешивающий подающий шнек

Взвешивание методом измерения потери массы является способом, наиболее часто используемым измерительным и дозирующим оборудованием на современных производственных линиях по производству пластмасс. Ключевые параметры оборудования для систем взвешивания с измерением потери массы включают в себя диапазон объема подачи, модель датчика веса, тип подающего шнека, функцию предотвращения образования пробок, конструкцию бункера, модель двигателя. Диапазон объема подачи является ключевым параметром весов, указывающим на их производительность. Этот параметр настраивается в зависимости от производительности линии для изготовления пластмасс. При нормальной работе объем подачи весов обычно не выходит за верхний и нижний пределы диапазона объема подачи, что обеспечивает точность подачи. Модели датчиков массы, используемые для измерения потери массы, включают как цифровые, так и аналоговые. Цифровой датчик имеет высокую точность измерения и чувствительную скорость отклика, в то время как аналоговый датчик не обеспечивает высокой точности цифровых измерений. Измерительные шнеки бывают разных типов, включая сплошные и полые шнеки (также известные как пружины), а также одиночные и двойные шнеки. Каждый тип подходит для подачи различных видов материалов. Устройства, препятствующие образованию пробок, главным образом состоят из горизонтальных и вертикальных перемешивающих лопастей, взбивающих суспензию. Кроме того, некоторые конструкции бункеров предусматривают функции, предотвращающие образование пробок (например, гибкие бункеры и бункеры специальной формы). Функция дозирования с использованием устройства, препятствующего образованию пробок, обычно используется для подачи порошков и других материалов, склонных к образованию пробок. Основными характеристиками бункера в первую очередь являются его форма и объем. Обычно доступны бункеры разного объема, включая бункеры объемом 20 л, 50 л, 100 л и 200 л. Кроме того, поскольку весы предназначены для автоматической подачи, они обычно оснащаются пневматическим клапаном подачи. Это гарантирует, что в бункере поддерживается соответствующий уровень материала.

### 6.3.2.3 Экструзионное оборудование

Двухшнековый экструдер является основным и наиболее важным компонентом оборудования для производства пластмасс на основе ПБАТ. Удельный крутящий момент, размер, соотношение сторон, количество позиций загрузочных отверстий на стороне выпуска, расположение вертикального загрузочного отверстия, режим вакуумирования и выбор головки экструдера — все это существенно влияет на качество продукции и массовое производство. Основные способы смешивания пластмасс на основе ПБАТ включают смешивание ПБАТ с наполнителем в виде крахмала, включение минеральных порошков (таких как карбонат кальция и тальк) и смешивание ПБАТ с другими биоразлагаемыми материалами. При выборе и покупке двухшнекового экструдера с сонаправленным зацеплением необходимо учитывать следующие моменты:<sup>[15]</sup>

А. Рекомендуется приобрести гибко настраиваемый экструдер с высоким крутящим моментом. Это отрасль, в которой очень быстро внедряются инновации, появляются новые идеи, новое или улучшенное сырье, новые или улучшенные добавки и т. д. Различные составы смесей пластмасс на основе ПБАТ часто требуют адаптации к различным технологиям обработки. Экструдер с большим соотношением сторон может использоваться в более сложных условиях процесса, что позволяет машине работать в нескольких режимах. Поэтому конструкция экструдера должна быть ориентирована на максимальную гибкость. Рекомендуется приобрести экструдер с высоким крутящим моментом и соотношением сторон 48:1 или 52:1, показанный на рис. 6-46. Такая конфигурация обеспечивает несколько вариантов для выпускных отверстий, а также отверстий для подачи. Гораздо проще открыть или закрыть имеющееся выпускное отверстие или добавить или удалить боковое подающее устройство в доступном месте расположения, чем покупать новый цилиндр или удлинять экструдер после первоначальной покупки.

Крутящий момент оказывает большое влияние на процесс производства экструзионной смеси. Высокий крутящий момент часто приводит к снижению потребления энергии, повышению производительности и снижению температуры расплава экструзии, что имеет решающее значение для биоразлагаемых материалов на основе ПБАТ. Это не только снижает производственные затраты, но и позволяет улучшить характеристики продукции. Двухшнековый экструдер с высоким крутящим моментом использует самую передовую конструкцию трансмиссии, доступную в настоящее время в мире. Силовая конструкция выходного вала использует наиболее оптимальную «двустороннюю симметричную форму привода». Это означает, что вал-шестерня, которая имеет ограничения по конструктивному пространству, приводится в движение симметрично двумя верхними и нижними шестернями. В результате радиальные силы<sub>12</sub> на вал-шестерне и подшипнике компенсируют друг друга, гарантируя, что радиальная сила, действующая на выходной вал, не будет подвергаться влиянию внешних сил. На шестерню действуют только крутящие силы  $F_{t_1}$  и  $F_t$ , что приводит к появлению чистого крутящего момента. Привод от двух наборов шестерен эффективно удваивает выходной крутящий момент, и теоретически подшипник на выходном валу 2 не подвергается износу во время работы. Это значительно повышает несущую способность и долговечность редуктора.



Рис. 6-46 Экструдер с высоким крутящим моментом и соответствующая короока передач прецизионной машины производства компании Zhengmao

В. ПБАТ обычно обладает характеристиками водопоглощения, поэтому предусмотрено по крайней мере одно, а иногда два выпускных отверстия, и по крайней мере одно, а иногда два вакуумных выпускных отверстия. Подводя итог, можно заметить, что, поскольку биополимеры обычно гигроскопичны, перед обработкой с ними необходимо обращаться осторожно. Организация выпуска на ранней стадии процесса экструзии может уменьшить гидролиз биополимера и исключить необходимость предварительной сушки материала. Важно организовать вакуумный выпуск. Не рассматривайте вакуумную систему как ненужный аксессуар, поскольку она является важнейшим компонентом процесса экструзии. Хорошо спроектированная вакуумная система также может решить проблему коррозии, вызываемой испарением биополимеров. Затраты на такую систему можно быстро окупить за счет сокращения обслуживания, сокращения времени простоя и увеличения производительности.

С. Необходимо учитывать чувствительность ПБАТ к сдвигу и давлению. Под воздействием чрезмерного тепла и (или) сдвига биополимеры быстро разлагаются. Сила сдвига, которой подвергается материал, прямо пропорциональна скорости шнека экструдера и обратно пропорциональна зазору между шнеком экструдера и цилиндром. Поэтому важно эксплуатировать экструдер на минимально возможной скорости шнека для заданного объема экструзии до тех пор, пока крутящий момент экструдера не превысит 90 % или не будет достигнут предел объема. Это можно определить, заблокировав отверстия подачи или выпуска во время смешивания. Чтобы избежать ограничений по объему, необходимо правильно разместить выпускное отверстие для отвода воздуха и влаги, а также расположить ограничивающую секцию смешивания или обратный шнек как можно дальше от загрузочного или выпускного отверстия. Высоких крутящих моментов можно избежать, сконструировав шнек экструдера так, чтобы он имел более длинную «мягкую» зону смешивания, а не более короткую зону интенсивного смешивания. Стабилизация подачи таким образом, чтобы колебания крутящего момента были сведены к минимуму, позволяет оператору запускать экструдер с более высоким средним крутящим моментом.

Д. Хотя двухшнековый экструдер с сонаправленным вращением является эффективным смесительным устройством, эффективность его перекачки составляет всего от 8 % до 15 %. Эффект конверсии заключается в том, что температура расплава значительно повышается из-за высокого давления на выходе из экструдера. Более высокое выходное давление также приведет к появлению потока отходящих газов в выпускном отверстии рядом с выходным отверстием экструдера. Увеличение диаметра отверстия фильеры, увеличение размера ячеек фильтра, а также повышение температуры воды и головки в случае водной грануляции помогут снизить выходное давление экструдера. Элемент конвейерного шнека с шагом, равным его диаметру, является наиболее эффективным насосным элементом. Между выходным отверстием экструдера и головкой экструзии можно использовать насосы для расплава. Насосы для расплава имеют КПД от 25 % до 35 %. Использование насосов для расплава позволяет в значительной степени избежать чрезмерного повышения температуры расплава, сэкономить мощность экструдера и сформировать более стабильный поток экструзии. В некоторых случаях стоимость насоса для расплава может быть оправдана за счет увеличения производительности экструдера.

### 6.3.2.4 Вариант проектирования производственной линии



Рис. 6-47 Проект производственной линии для изготовления пластмасс на основе ПБАТ

Типичный производственный процесс для изготовления пластмасс на основе ПБАТ показан на рис. 6-47. После смешивания материала с помощью высокоскоростного смесителя материал точно измеряется и дозируется с помощью ковшовой системы. Затем материал плавится и смешивается в экструдере, охлаждается и формуется в гранулы в процессе экструзии с использованием матрицы. Наконец, готовый продукт упаковывается в банки. Основная конфигурация оборудования, необходимая для проектирования производственной линии, описана в табл. 6-2.

Табл. 6-2. Основная конфигурация производственной линии для изготовления пластмасс на основе ПБАТ

№	Название оборудования	Модель / технические характеристики	Кол-во	Ед. изм.
1	Высокоскоростной смеситель	400 л	1	Комплект
2	Резервуар для хранения	2 т	3	Комплект
3	Весы, измеряющие потерю массы	K-Tron T35/S60	3	Комплект
4	Двухшнековый экструдер	Zhengmao ZE-62	1	Комплект
5	Гранулятор	Mag300s	1	Комплект
6	Боковой питатель	боковой питатель	1	Комплект

## 6.4 Цифровизованное предприятие по производству смесей пластмасс

### 6.4.1 Текущее состояние производства смесей пластмасс

С 2015 г. по 2018 г. мощности китайской промышленности по производству смесей пластмасс увеличились с 12,87 млн тонн до 17,83 млн тонн, показывая год от года прирост на 6,4 %, а уровень производства модифицированных пластмасс достиг 20,8 %. Смеси пластмасс в виде конечной продукции главным образом используются в бытовой технике, автомобилях, электронике и электротехнике, офисном оборудовании, электроинструментах, освещении и других отраслях. Двумя крупнейшими рынками являются бытовая техника и автомобили, из которых на автомобили приходится 30 %, а на бытовую технику — 29 %, что составляет почти 60 % спроса на смешанные пластмассы. В настоящее время в число крупных иностранных предприятий, создавших производственные базы по производству пластмасс в Китае, входят SABIC, DuPont, SOLVAY, Dow, BASF, LANXESS, BAYER, Celanese, Asahi Kasei, Poly Plastics, Samsung, LG, Kumho, а также нидерландская компания DSM и другие компании. В Китае производством смесей пластмасс занимаются более 3000 компаний, однако лишь немногие из них являются крупными предприятиями: чуть более 70 компаний имеют производственную мощность свыше 10 тыс. тонн. К основным производственным предприятиям относятся KINGFA, China Xinda, Dawn Shares, Silver Jubilee Technology и другие. KINGFA, ведущая компания отрасли, значительно опережает своих конкурентов в производстве модифицированных пластмасс. Низкий уровень автоматизации, низкая производительность труда, плохие условия труда и нестабильное качество продукции стали основными препятствиями на пути

трансформации и модернизации отрасли по производству пластмасс. Интеллектуальные и цифровые производственные технологии отрасли все еще находятся на стадии демонстрации. Существует явный разрыв между китайским и зарубежным высококачественным интеллектуальным оборудованием и оборудованием для защиты окружающей среды.

#### **6.4.2 Направление развития отрасли по производству пластмасс**

Технологическая модернизация является ключом к инновациям. В руководстве по развитию технического прогресса в соответствии с 13-м пятилетним планом для отрасли обработки пластмасс, подготовленном Китайской ассоциацией пластмасс, определены 282 технологии, имеющие отношение к отрасли. К ним относятся такие категории, как «передовые технологии», «ключевые общие технологии», «ключевые технологии для продвижения», «ключевые энергосберегающие и более чистые производственные технологии», а также «ключевые технологии в области оборудования». 13-й пятилетний план Китая для отрасли обработки пластмасс направлен на «повышение общего качества отрасли переработки пластмасс» как на ее основной фокус и цель на следующем этапе развития. В плане также разъясняется связь между скоростью развития и качеством. Отрасль обработки пластмасс имеет сложную цепочку поставок, которая включает сырье, технологическое оборудование, формы, химические добавки и технологии обработки. Гуандун — ведущая провинция Китая по производству пластмасс с самым большим объемом производства. Будущие цели для отрасли по производству пластмасс: ускорение научной реструктуризации и оптимизации отрасли, поддержание стабильного роста в масштабах всей отрасли, повышение качества и устойчивости развития отрасли.

Ряд недавно принятых нормативных актов в области охраны окружающей среды предъявляют все более строгие требования к предприятиям по обработке пластмасс. К этим нормативным актам относятся «Закон Китайской Народной Республики о налоге на охрану окружающей среды», «Трехлетний план действий для победы в битве за голубое небо» и «Каталог к руководству по корректировке промышленной структуры (издание 2019 г.)». Эти нормативные акты направлены на снижение загрязнения окружающей среды и содействие устойчивому развитию промышленности по производству пластмасс и других отраслей. Такой подход способствует экологически безопасному, здоровому, стандартизированному, устойчивому и качественному развитию промышленности по производству пластмасс. Компании будут все больше концентрироваться на защите окружающей среды, энергоэффективности и сокращении выбросов в процессе производства и применения. Они будут активнее заниматься исследованиями и разработками нового экологически безопасного производственного оборудования и соответствующих технологий, использовать научные и технологические инновации для улучшения производственных процессов и организации, а также ускорять низкоуглеродную трансформацию традиционных отраслей. Их цель — следовать по пути интенсивного развития, когда основной упор делается на сокращении выбросов и переработке отходов.

Нормы прибыли в отрасли обработки пластмасс становятся все более ограниченными из-за ряда проблем, включая рост трудовых и финансовых затрат, интенсивную рыночную конкуренцию и слабый спрос. Кроме того, более строгие государственные правила защиты окружающей среды заставляют компании модернизировать свою продукцию, технологическое оборудование и методы управления. В соответствии с тенденциями развития отрасли по производству изделий из пластмасс, в секторе обработки пластмасс будут все больше внедряться средства автоматизации, применяться меры по защите окружающей среды, достигаться высокая эффективность и развиваться интеллектуальные технологии, как показано на рис. 6-48. В настоящее время наступает новая эра научно-технической революции и промышленной трансформации. Широкое внедрение информационных технологий в промышленности привело к значительным изменениям в концепциях развития, технических системах, методах производства и цепочках создания стоимости. Синергия, интеллект, устойчивое раз-

витие и высококачественные услуги постепенно становятся основными ценностями обрабатывающей промышленности. В будущем производство будет все больше ориентироваться на персонализацию продукции, высокое качество, мелкосерийное производство и выполнение индивидуальных требований заказчиков. Отрасль обработки пластмасс должна продолжать развивать глубокую интеграцию двух секторов, активно реализовывать инициативу «Сделано в Китае 2025», развивать интеллектуальное производство, внедрять цифровые и интеллектуальные технологии и добиваться интеллектуальной трансформации обработки пластмасс. Период 13-й пятилетки знаменует собой зрелый этап для отрасли обработки пластмасс, поскольку она вступает в фазу роста, где интеллектуальное передовое производство и эффективная, стабильная и точная обработка станут стандартными практиками.



Рис. 6-48 Информатизация технологических процессов

### 6.4.3 Передовые цифровые технологии смешивания пластмасс

Цифровые технологии позволяют применять 3D-проектирование и моделирование в планировании предприятий, разработке технологического оборудования и логистике. Выполнив анализ моделирования, компания может заранее выявлять и устранять проблемы проектирования, сокращая необходимость в дорогостоящих дальнейших улучшениях. Это позволяет оптимизировать затраты на проектирование и качество, поддерживая цели цифрового производства и гибкого производства для достижения настоящего бережливого производства. Используя базовые цифровые технологии интернета вещей, такие как применение датчиков, идентификация позиционирования и анализ баз данных, можно выполнить интеграцию цифровых процессов по всей цепочке создания стоимости продукта в рамках интеллектуальной производственной сети завода. Это включает в себя все, от исследований и разработок до производства и даже бизнес-моделей. Уровень цифровой интеграции в значительной степени становится решающим для успеха стратегий интеллектуального производства. Анализ больших промышленных данных является основой интеллектуального производства. С появлением национальной стратегии «Сделано в Китае 2025» внедрение интеллектуального производства стало крайне важным для китайской промышленности по обработке пластмасс. Эффективный сбор и анализ данных являются сложными задачами для компаний, занимающихся производством смесей для пластмасс, а также для поставщиков оборудования для обработки таких смесей. Чтобы соответствовать стандартам Индустрии 4.0, повышать эффективность производства и идти в ногу с современными промышленными технологиями, китайские и международные производители оборудования для обработки пластмасс провели обширные исследования в области интеллектуальных технологий и разработки оборудования.

Традиционный метод расчета эффективности оборудования на бумажных носителях является трудоемким и часто дает неточные данные. Кроме того, отсутствие корреляции между данными затрудняет для менеджеров выявление основных причин, влияющих на эффективность производства. В результате им трудно разрабатывать эффективные стратегии снижения затрат и повышения эффективности. Цель Индустрии 4.0 — интеллектуальное производство. «Интеллектуальное» предприятие систематически использует данные о процессах и производстве, объединяет отдельные участки производства с помощью сетей и использует децентрализованные машины, компоненты и саморегулирующиеся вспомогательные системы. Такой подход приводит к повышению производительности, улучшению эффективности использования машин, повышению качества и большей гибкости. Цифровые технологии Индустрии 4.0 охватывают сквозное интегрированное планирование цепочки поставок, промышленный интернет вещей, системы управления производством, коллаборативных и интеллектуальных роботов, а также решения по предиктивному техническому обслуживанию для повышения эффективности работы. Современные интеллектуальные системы управления обычно объединяют в рамках существующей инфраструктуры ИТ все основные функции систем управления производством (MES) и систем планирования ресурсов предприятия (ERP). Эти системы обеспечивают полный сбор данных, управление заказами, отслеживание записей производственного процесса, а также отслеживание готовой продукции. Это позволяет осуществлять комплексный контроль на нескольких производственных линиях. Цифровизация производства, поддерживаемая ИТ, позволяет оптимизировать сложные процессы и повысить эффективность. «Интеллектуальное» предприятие оснащается передовым оборудованием и решениями, которые взаимосвязаны и интегрированы с помощью систем управления, обеспечивающих полный контроль над производственным процессом. В настоящее время дискретный и индивидуальный характер промышленного производства, а также отношения между пользователями и поставщиками оборудования означают, что ни один поставщик не может предоставить полную производственную линию для смешивания пластмасс. В результате ни один поставщик не имеет возможности достичь полной интеграции этих производственных линий в рамках производственного цикла, и для рассматриваемой отрасли не существует устоявшейся модели типичного «интеллектуального» предприятия. Каждый производитель имеет собственную интеллектуальную систему или модернизированную систему MES, адаптированную под его конкретные потребности. Однако в отрасли выдувного формования короткие производственные циклы и простота мониторинга производственных процессов позволяют некоторым мощным поставщикам оборудования разрабатывать комплексные технологические процессы. Это привело к созданию интеллектуальных инженерных систем, в первую очередь управляемых теми поставщиками оборудования, которые уже работают в отрасли. Например, система данных Easytrace компании KraussMaffei собирает все соответствующие производственные данные из технологического процесса обработки пластмассы и отправляет их в конкретную систему заказчика для оценки, независимо от того, касается ли она экструдера, машины для литья под давлением, системы автоматизации или периферийного оборудования. Предлагаемая компанией Boltron интеллектуальная система для выдувного формования строится вокруг машин для выдувного формования с прижимным усилием от 600 до 68 000 кН. В рамках спроектированной системы каждая дополнительная машина автоматически выполняет свои задачи в соответствии с заданными инструкциями, взаимодействуя с вышестоящими и нижестоящими процессами. Интеллектуальное взаимодействие между главным контроллером выдувного формования и различным дополнительным оборудованием достигается с помощью средств связи и управления.



Экструдер — важнейший компонент оборудования для смешивания пластмасс. Процесс смешивания пластмасс является ключевым процессом, определяющим морфологию, агрегатное состояние и фазовую структуру композитного материала, что в свою очередь влияет на его конечные свойства и функциональность. Однако сложная геометрия и изменяющиеся характеристики потока, существующие в экструдерах, приводят к чрезвычайно сложным условиям потока и смешивания в процессе экструзии. Поэтому разработка измерительных и контрольных устройств для всего экструдера, в частности с использованием технологии обнаружения в режиме реального времени, имеет решающее значение. Например, такие методы обнаружения, как спектроскопия, ультразвук и флуоресценция, применяются для онлайн-измерения времени выдерживания при экструзии, фазовой морфологии композитной системы, реакции экструзии и разложения. Например, такие методы обнаружения, как спектроскопия, ультразвук и флуоресценция, используются для измерения времени выдерживания в процессе экструзии, для определения фазовой структуры композитной системы, а также для мониторинга реакций во время экструзии и оценки разложения в режиме реального времени. Эксперты европейских производителей экструзионных линий сотрудничают с производителями систем управления и поставщиками MES для создания стандартизированных информационных моделей, которые представляют всю экструзионную линию. Их основные цели — управление общим процессом производства с учетом таких характеристик, как производительность, качество продукции и потребление энергии, а также оптимизация производственных операций.

В Китае существует обширная отрасль машиностроения для экструзии пластмасс, но она пока является недостаточно сильной и конкурентоспособной. Что касается высококачественного оборудования, то промышленность по-прежнему зависит от импорта. С такими национальными стратегиями, как «Индустрия 4.0» в Германии, возвращение к собственному производству в США и «Сделано в Китае 2025», концепции больших данных и интернета вещей все чаще применяются к экструдерам. Это включает в себя технологии самодиагностики дефектов продукции и выполнения автоматических корректировок. Потенциальный подход для интеллектуальных экструзионных машин заключается в реализации интеллектуальной системы мониторинга производственной линии, которая объединяет оборудование всего производственного цикла. Эта система установит взаимосвязи между оборудованием, сырьем, процессами и качеством. Цель заключается в том, чтобы стабилизировать производственный процесс, минимизировать сбои и простои, осуществлять контроль данных о производстве в реальном времени и использовать эти данные для анализа и решения проблем. Это позволит обеспечить непрерывное производство, внедрить автоматизированный мониторинг процессов и эффективное управление качеством, а также повысить эффективность производства, чтобы максимально увеличить выгоды для предприятия.

Для обеспечения точности, энергоэффективности и общей эффективности этапов производства, таких как обработка сырья, подача, экструзионная грануляция и контроль качества, в современных линиях смешивания необходимо цифровое оборудование. Цифровое оборудование для смешивания идеально подходит для автоматизированного, чистого и цифрового производства высококачественных смешиваемых материалов, способствуя повышению прибыльности предприятий. В процессе смешивания пластмасс образуется большое количество отходящих газов. Их состав сложен и главным образом включает сульфиды, пыль, хлориды, углеводороды и другие органические вещества, среди которых компоненты с неприятным запахом серьезно загрязняют окружающую среду. Обычно методы очистки отходящих газов включают сжигание, абсорбцию, адсорбцию и биологическую очистку. Например, башни ультрафиолетовой дезодорации и очистки используют высокоэнергетическое УФ излучение и озон для совместного действия по разложению и окислению пахучих газов. Этот процесс разлагает вызывающие запах вещества на низкомолекулярные соединения, воду, диоксид углерода и т. д. Состав отходящих газов отличается в зависимости от раз-

ных продуктов и процессов, что приводит к различиям в объеме и концентрации отходящих газов. Кроме того, некоторые отходящие газы содержат большое количество сажи, что может негативно влиять на работу оборудования. Оборудование должно проектироваться с учетом состава и характеристик конкретных отходящих газов с целью минимизации эксплуатационных затрат на очистку этих газов.

Продукция из смесей пластмасс состоит из частиц модифицированных пластмасс, и основные проверки качества сосредоточены на ее внешнем виде и функциональности. Качество гладкой, бездефектной поверхности предполагает однородность ее внешнего вида, текстуры, цвета и формы. Хотя инспекторы могут быстро обнаружить большинство дефектов поверхности, визуальная оценка часто субъективна и может зависеть от внешних факторов окружающей среды. Постоянное развитие технологий оптического контроля делает контроль пластмасс более эффективным, точным и интеллектуальным. Для обнаружения дефектов и проверки эстетического вида неотражающих поверхностей, таких как матовые, неокрашенные поверхности и пластмассы, используются интеллектуальные автоматизированные системы бесконтактного трехмерного контроля. Высококачественный контроль поверхности помогает предотвратить обнаружение ложных дефектов и позволяет принимать обоснованные решения о качестве на основе надежных данных. Новая система контроля поверхности CONTROL производства компании Micro-Epsilon использует запатентованные алгоритмы искусственного интеллекта для обнаружения и количественной оценки дефектов поверхности продукции в поточных промышленных средах, достигая точности до микрометра. Компания Sikora предлагает PURITY CONCEPT V — оптическую лабораторную систему для испытания пластмассовых материалов. В ходе автоматического обнаружения, проверки и анализа данных она выявляет загрязнения, такие как черные пятна, на поверхности частиц пластмассы, а также помогает обнаруживать отклонения в цвете частиц. Используя системы онлайн-контроля и оптического мониторинга свойств, производители могут повысить качество продукции наиболее эффективным способом. По мере развития технологий для испытания продукции из пластмасс будущие испытательные приборы станут более интеллектуальными, точными и эффективными, что позволит производить продукцию из пластмасс более высокого качества.

#### **6.4.4 Интеллектуальные технологии производства пластмасс на основе ПБАТ**

Производство пластмасс на основе ПБАТ характеризуется адаптацией к требованиям заказчиков, большим объемом заказов, малыми размерами партий, короткими сроками поставки, повышенными требованиями к рабочей силе, сложными условиями труда и малыми масштабами предприятий. Эти факторы приводят к ряду производственных проблем, таких как наличие многочисленных торговых марок продукции, частые смены производственных линий, трудности с контролем качества и большое количество отходов материалов. Были изучены передовые цифровые, сетевые и интеллектуальные технологии, используемые в оборудовании для производства пластмасс на основе ПБАТ. Была создана и оптимизирована распределенная база данных.

Кроме того, были разработаны ключевые технологии бережливого производства, такие как комплексное подключение узлов процесса, интеллектуальный контроль качества в реальном времени и многофакторная интеграционная аналитика. Было реализовано крупномасштабное, адаптируемое к требованиям заказчиков интеллектуальное производство пластмасс на основе ПБАТ — небольшими партиями, с низкой стоимостью, короткими сроками поставки и высоким качеством. В настоящее время ключевое оборудование для производства пластмасс включает в себя экструдер, высокоскоростной смеситель, машину для взвешивания и грануляции. Каждая из этих машин в основном работает независимо. Производственный процесс по-прежнему включает в себя множество ручных операций и сталкивается с проблемами,

связанными с рабочей средой. Эти проблемы приводят к увеличению трудностей в управлении и значительной текучести кадров. Поставщики оборудования для отрасли по производству пластмасс из Германии, такие как Cobelon, AZO и Vrabender, не предлагают цифровых решений для комплексных производственных линий. Кроме того, крупные компании в сфере ИТ, специализирующиеся на системах управления предприятием и облачных платформах, как в Китае, так и на международном уровне, не смогли решить проблему «последней мили» между системами управления и производственными площадками. В качестве пилотного демонстрационного предприятия для интеллектуального производства компания Jin-Blonde Technology самостоятельно разработала полные комплекты интеллектуального оборудования, получив ряд патентов на изобретения и полезные модели. Уровень локализации ее компонентов превысил 80 %. Это решение позволило устранить технологические узкие места отрасли и успешно преодолеть «последнюю милю» интеллектуального производства. Кроме того, специалисты компании предоставили ценную информацию об оборудовании и технологиях для распределенных баз данных.

Были разработаны высокопроизводительное основное оборудование и комплексные интеллектуальные системы для производства пластмасс на основе ПБАТ. Это позволило повысить производительность оборудования и уровень автоматизации на производственной линии. Была создана распределенная база данных для достижения взаимосвязи между сведениями различного типа, включающими: сведения о заказах, исследованиях и разработке формулы, состоянии оборудования, управлении системой, параметрах процесса, обнаружении в режиме реального времени, распознавании изображений, анализе материалов, логистике, складировании, управлении энергопотреблением, управлении персоналом, статистике производства, восходящих и нисходящих взаимодействиях. Создание и оптимизация модели производственных данных с использованием информационных технологий и интеллектуальных систем позволили оптимизировать узлы и внедрить технологию однолинейной сортировки (с помощью интеллектуального узла всего процесса для производственного оборудования). Это значительно повысило эффективность производственной линии. Благодаря автоматическому обнаружению и моделированию вариаций оборудования была реализована технология многолинейного соединения. Этот подход решает проблемы колебаний качества, вызванных различиями в оборудовании на нескольких производственных линиях. Благодаря моделированию процессов с использованием локализованного сырья и внедрению платформы данных групповых процессов, была реализована технология многозонной взаимосвязи. Этот подход помогает устранить колебания качества, вызванные различиями в локализации сырья. Высокое качество и низкая стоимость одного и того же продукта обеспечиваются благодаря быстрой доставке на разные производственные линии, предприятия и в разные страны.

Классифицируется следующая информация: сведения о заказах, данные о разработке формулы, состояние оборудования, информация об управлении системой, параметры процесса, результаты обнаружения в режиме реального времени, данные оптического обнаружения, идентификация материала, логистическая информация, информация о складировании, данные об управлении энергопотреблением, информация об управлении персоналом, статистика производства, сигналы взаимодействия внешнего оборудования, данные об аномальных сигналах. Трехуровневая система сбора данных состоит из АСУТП, сервера SQL и MQTT. В этой системе: АСУТП отвечает за сбор данных с полевого оборудования и приборов, а также за загрузку данных о заказах, формулах и процессах; сервер SQL хранит интерактивные данные из всех распределенных систем; MQTT предоставляет платформу для данных в реальном времени, которая позволяет публиковать и подписываться на данные в реальном времени. Эта распределенная база данных устраняет пробел в цифровизации производства пластмасс и устанавливает ведущий мировой стандарт в отрасли. Разработка распределенной базы данных позволяет интегрировать и связывать оборудование системы, при этом экструдер выступает в качестве основного компонента.

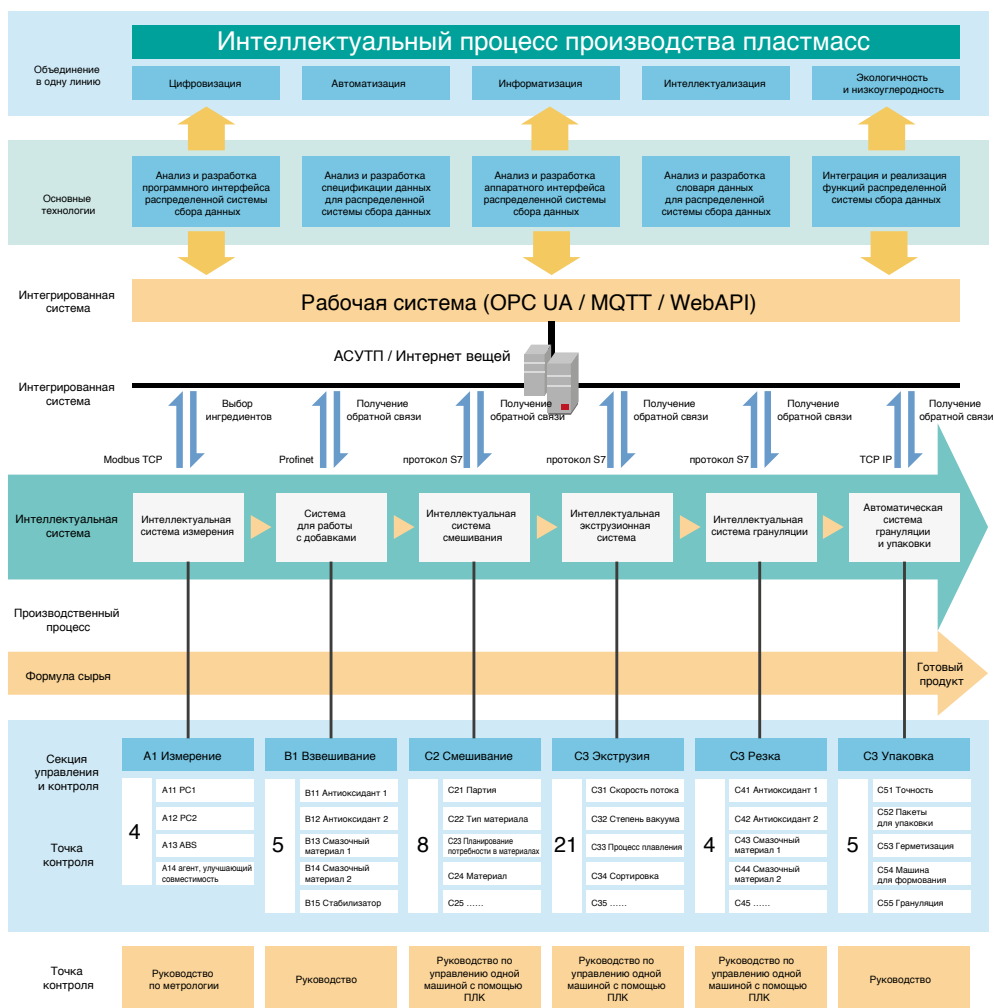


Рис. 6-49 Технологический маршрут с объединением в одну линию

С использованием инфраструктуры глубокого обучения были смоделированы данные, связанные с оборудованием, процессами и качеством. Это позволило выдавать параметры процесса и использовать такие функции, как визуализация оборудования, интеграция данных и отображение. Ключевые компоненты включают передачу данных процесса, распределенную сеть системы сбора данных и панель мониторинга производства. Как показано на рис. 6-49, был разработан и внедрен технологический маршрут с объединением в одну линию. Такой подход снизил уровень ошибок, связанных с материалом, на 90 %. Это ускорило цикл поставки на 50 %. Из-за различий в технических характеристиках оборудования и характере износа ключевых компонентов (например, резьбовых элементов) на разных производственных линиях необходимо оптимизировать и соответствующим образом корректировать параметры процесса для каждой линии. Развитие технологий многолинейных параллельных узлов позволяет устранять различия между оборудованием, как показано на рис. 6-50. Различия между китайским и зарубежным оборудованием, а также требования к локализации сырья и добавок для смол в отрасли приводят к различиям в рецептурах. По этой причине для достижения стабильного качества на предприятиях во всем мире производственные линии и параметры процессов должны быть согласованы и оптимизированы. Развитие интеллектуальных технологий для распределенных узлов связи позволяет решить проблемы, связанные с локализацией сырья.

Для решения проблемы задержки обнаружения физических параметров в процессе производства пластмасс на основе ПБАТ основное внимание было сосредоточено на разработке измерительных устройств и технологий в реальном времени. Эти решения позволяют непрерывно получать сигналы высокой температуры и высокого давления, тесно связанные со свойствами продукта, с использованием таких средств, как ближняя инфракрасная спектроскопия, рамановская спектроскопия и ультразвуковые волны. С использованием трех указанных сигналов было проведено композитное моделирование с применением методов машинного обучения. В процессе производства пластмасс на основе ПБАТ было реализовано получение точных данных о плотности расплава, составе и однородности дисперсии в режиме реального времени, а также реализован интеллектуальный контроль качества продукции в режиме реального времени. Это помогло улучшить управление качеством, существенно повысить стабильность качества продукции и значительно сократить процент бракованной продукции. Установив датчик спектрального сигнала на экструзионную головку, можно добиться получения сигналов ближнего инфракрасного диапазона и комбинационного рассеяния от экструдированных продуктов в режиме реального времени. Система сбора данных, показанная на рис. 6-51, состоит из волоконного зонда типа Y. Одна часть зонда надежно прикреплена к головке экструдера с помощью специально разработанного детектора с защитным кожухом, а другой конец подключен к источнику света. Непрерывный спектральный сигнал, генерируемый источником света, передается по волокну и освещает образец. Отраженный сигнал затем отправляется обратно по волокну на хост, подключенный к концу волоконного зонда. Эта установка позволяет получать спектральные данные в реальном времени. Отношение «сигнал/шум» (SNR) является важнейшим показателем для оценки эффективности ультразвуковой системы обнаружения. Избыточный шум может затруднить различение эффективных эхо-сигналов и помех. Самое высокое отношение «сигнал/шум» типа I для направляющего устройства достигает 19,82 дБ, а самое низкое — 19,28 дБ при температуре 50–260 °С. Самое высокое отношение «сигнал/шум» типа II достигает 13,26 дБ, а самое низкое — 11,60 дБ. Устройство демонстрирует превосходные характеристики передачи акустического сигнала, отвечающие требованиям онлайн-измерений в процессе длительной обработки полимеров.

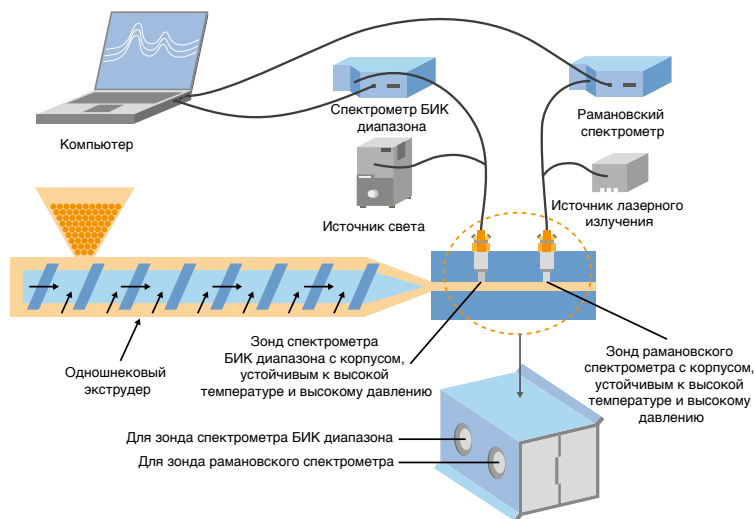


Рис. 6-51 Схема системы получения спектра

Благодаря разработке таких систем, как интернет вещей и интеллектуальная логистика, можно интегрировать различные элементы, включая персонал, оборудование, материалы и процессы. Эта интеграция обеспечивает интеллектуальный контроль производственного процесса, значительно сокращая потери материала, ошибки ручного управления и задержки. Используя периферийные вычисления и частную облачную платформу, можно создать как

платформу данных о процессе, так и платформу данных о производстве. Эти платформы облегчают удаленную диагностику технологического оборудования и помогают в принятии производственных решений. Была создана сквозная интеллектуальная логистическая система для всей цепочки поставок, которая позволяет значительно сократить время загрузки и разгрузки, снизить затраты на упаковку и логистику, а также уменьшить уровень запасов по всей цепочке поставок. Была разработана технология ЧМИ на основе MES-системы для создания интегрированной производственной платформы, которая обеспечивает прозрачные производство и управление. Кроме того, была разработана технология идентификации, анализа и контроля материалов для обеспечения полной прослеживаемости материалов на протяжении всего производственного процесса. Многофункциональная одноканальная разделенная на слои автоматическая интерактивная система Automated Guided Vehicle (AGV), основанная на алгоритме кластерного планирования, облегчает координацию между персоналом, машинами и материалами в ходе производственного процесса. Самостоятельно разработанный сервер MQTT для топологии AGV с разделением слоев на несколько транспортных средств публикует данные в реальном времени из автоматической системы перемещения логистических вспомогательных материалов. Он получает данные о спросе в реальном времени посредством развязки и передает эту информацию в систему AGV, сопоставляя ее со шлюзом безопасности и VPN. Система AGV использует алгоритм кластерного планирования для определения оптимального пути работы. Реализовано интеллектуальное планирование. Была разработана интегрированная платформа производственных данных, которая объединяет модель данных с технологией VR. Это позволяет осуществлять удаленные запросы, запись и раннее оповещение, значительно сокращая потери материала, ошибки ручного управления и задержки. Благодаря интеграции цепочки поставок и интеллектуальных технологий, была реализована сквозная интеллектуальная логистика цепочки поставок, которая напрямую связана с производственной линией, с исключением существенных ошибок в логистическом процессе. При этом за счет сокращения запасов в цепочке поставок время загрузки и разгрузки сокращается более чем на 60 %, а расходы на логистику упаковки снижаются на 55 %. Используя периферийные вычисления и частную облачную платформу, можно разработать платформу данных процесса на уровне групп, которая интегрирует двойную модель технологии моделирования полимеров. Это позволит осуществлять удаленную диагностику технологического оборудования и обеспечит возможность поддержки принятия производственных решений.

Была выполнена оценка применения и влияния технологии смешивания пластмасс в связи с развитием интеллектуального производства для изготовления пластмасс на основе ПБАТ и другой продукции, зависящей от индивидуальных рецептур материалов. Предполагается преобразование всей отрасли по обработке смесей пластмасс, объем производства которой превышает 100 млрд юаней, путем продвижения промышленного интеллекта и цифровой трансформации. Рассматривая процесс смешивания при производстве пластмасс как основной, этот подход можно горизонтально применять в разных отраслях, использующих процессы смешивания, таких как переработка пищевых продуктов и производство кормов. Эта инициатива поддерживает отрасль, производящую оборудование для обработки пластмасс, в ускорении технологической трансформации и промышленной модернизации. Она повышает уровень информационного обеспечения и конкурентоспособность оборудования, что в свою очередь побуждает компании, занимающиеся обработкой смесей пластмасс, оптимизировать свои бизнес-процессы, повышать эффективность использования ресурсов и сокращать потребление ресурсов и энергии. Интеллектуальное производство биоразлагаемых пластмасс продемонстрировало возможность недорогого крупномасштабного индивидуального производства в отрасли по производству пластмасс. Биоразлагаемые пластмассы обладают потенциалом для решения проблемы загрязнения окружающей среды, вызванного пластиковыми отходами. Как новый материал со значительным рыночным потенциалом, они предлагают многообещающее решение этой насущной проблемы.

## Список литературы

- [1] Ван Ц. Ц. / Wang J J. Применение комбинации шнеков и технология подачи двухшнекового экструдера для модифицированных пластмасс / Application of screw Combination and feeding Technology of Twin Screw Extruder in modified plastics [J]. «Промышленность по производству пластмасс» / Plastics Industry, 2007.
- [2] Гэн С. Ч. / Geng X Z. Двухшнековый экструдер и его применение / Twin-screw Extruder and its Application [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2005, 19(1):1.
- [3] Дарнелл У. Х. / Darnell W H. Перемещение твердой фазы в экструдерах / Solid Conveying in Extruders, 1956.
- [4] Потенте Х., Мелиш У. / Potente H, Melisch U. Теоретические и экспериментальные исследования плавления гранул в двухшнековых экструдерах с сонаправленным вращением / Theoretical and Experimental Investigations of the Melting of Pellets in Co-Rotating Twin-Screw Extruders [J]. «Международный журнал по обработке полимеров Общества по обработке полимеров» / International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society, 1996, 11(2):101–108.
- [5] Фэн Ю. Х., Цюй Ц. П., Жэнь Х. Л. / Feng Y H, Qu J P, Ren H L. Развитие и тенденции исследований механизма перемещения твердой фазы в одношнековом экструдере / Development and trend of research on solid transport mechanism of single screw extruder [J]. «Китайские пластмассы» / Chinese plastics, 2000, 14(11):9.
- [6] Юань Ц. Ч. / Yuan J C. Исследование факторов, влияющих на секцию перемещения твердой фазы в однонаправленном двухшнековом экструдере / Study on the influencing factors of Solid Conveying Section of the Same Direction Twin Screw Extruder [D]. Пекинский университет химических технологий / Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [7] Чжу Ф. Х., Фан С. Ц. / Zhu F H, Fang S Z. Исследование теории пластифицирующей экструзии с использованием одного шнека. II. Теория перемещения твердой фазы без блокирования потока (I) / Study on Plasticsizing extrusion theory of Single Screw II, Non-plug Flow Solid Transport Theory (I) [J]. «Материаловедение и технологии полимеров» / Polymer Materials Science and Engineering, 1987(04):24–36.
- [8] Карро К., Гийе Ж., Мей Ж. Ф. и соавт. / Carrot C, Guillet J, May JF, et al. Моделирование перемещения твердого полимера в зоне подачи двухшнековых экструдеров вытесняющего действия с одновременно вращающимися шнеками, находящимися в зацеплении / Modeling of the conveying of solid polymer in the feeding zone of intermeshing co-rotating twin screw extruders [J]. «Полимерная техника и наука» / Polymer Engineering & Science, 1993.
- [9] Андерсен П. / Andersen P. Технология улучшения подачи для двухшнекового компаундирования материалов с низкой насыпной плотностью / Feed enhancement technology for twin-screw compounding of low-bulk-density material.
- [10] Чжан Ц. / Zhang C. Исследование поведения твердой фазы при перемещении и факторов, влияющих на двухшнековые системы / Research on Solid Conveying Behavior and Influencing Factors of Twin-screw [D]. Куньминский университет науки и технологий / Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [11] Лу Х. Л. / Lu H L. Исследование характеристик перемещения твердой фазы в секции подачи экструдера со спиральными канавками / Research on solid Transport Characteristics of extruder Spiral groove feed section [D]. Южно-китайский технологический университет / South China University of Technology, 2011.

- [12] Лю Т. Х. / Liu T H. Визуальное экспериментальное исследование двухшнековой экструзии и теоретическое исследование перемещения и плавления твердой фазы с наполнением / Visual Experimental Study of twin-screw extrusion and Theoretical Study of Imfilled solid Conveying and melting [D]. Пекинский университет химических технологий / Beijing University of Chemical Technology, 1995.
- [13] У П. Ц. / Wu P X. Модификация путем смешивания полимеров / Polymer blending modification [M]. Издательство легкой промышленности Китая / China Light Industry Press, 1996.
- [14] Лян Ч. / Liang C. Исследование конфигурации шнека для элемента S-типа в процессе сонаправленной двухшнековой экструзии с зацеплением / Research on Screw Configuration of S-type Element in Meshing Co-directional Twin Screw Extrusion Process [D]. Пекинский университет химических технологий / Beijing University of Chemical Technology, 2003.
- [15] Дин Эллиотт / Dean Elliott. Рекомендации по смешиванию биополимеров в двухшнековых экструдерах / Considerations for Blending biopolymers in twin-screw extruders [J], 2021.



## Глава 7

# Продукция из материалов на основе ПБАТ

Биоразлагаемость пластмассовых изделий является одним из важных и незаменимых средств борьбы с «белым загрязнением».<sup>[1]</sup> Основное назначение биоразлагаемых пластмасс — замена традиционных легких пластиковых изделий, которые трудно перерабатывать. В течение долгого времени промышленность фокусировалась на способности биоразлагаемых пластиковых изделий к «биоразложению», ожидая, что они будут подвергаться биоразложению в компосте и почве, что позволит обеспечить защиту окружающей среды в истинном смысле этого слова.

Будучи важным компонентом биоразлагаемых пластмасс, ПБАТ, с одной стороны, обладает характеристиками биоразлагаемости, а, с другой стороны, с точки зрения формования и применения продукции, ПБАТ также обладает превосходной прочностью расплава и отличными реологическими характеристиками, а также хорошими характеристиками растяжимости, ударной вязкости и сопротивления изгибу.<sup>[2]</sup> На сегодняшний день в мире разработаны десятки биоразлагаемых пластмасс, и применение ПБАТ как репрезентативного материала активно расширяется с конца прошлого века и в настоящее время достигло широкого масштаба. Раннее направление исследований и разработок главным образом было сосредоточено на области обработки и характеристиках применения материалов из ПБАТ, которые отличаются от материалов из традиционных пластмасс. В настоящее время благодаря модернизации различного технологического оборудования и оптимизации технологических процессов решены различные конкретные прикладные задачи. ПБАТ все более широко используется в мембранных пакетах, при литье под давлением, экструзии и в других областях, а соответствующая продукция постоянно обновляется.<sup>[3]</sup>



Рис. 7-1 Продукция из материалов на основе ПБАТ

### 7.1 Процесс формования ПБАТ

Процесс производства изделий из ПБАТ обычно включает следующие этапы: смешивание исходных материалов, формование, механическую обработку, соединение, модификацию и сборку. Последние четыре процесса выполняются после того, как пластмассы на основе ПБАТ были преобразованы в готовые изделия или полуфабрикаты, и называются вторичной обработкой пластмасс.

Формование является ключевым звеном в обработке пластмасс. Различные формы пластмасс (порошок, гранулы, раствор или дисперсия) позволяют придать изделиям или заготовкам желаемую форму. Существует по крайней мере 30 способов формования, и их выбор главным образом определяется типом пластмассы (термопласта или терморезактивной пластмассы), исходной формой, а также формой и размерами готового изделия. Обычно используемые методы обработки термопластов включают экструзию, литье под давлением, каландрирование, выдувное формование и термоформование, а при обработке терморезактивных пластмасс обычно используют формование, трансферное формование, а также литье под давлением.

Ламинирование, формование и термоформование используются для производства пластмасс на плоской поверхности. Для пластмасс на основе ПБАТ наиболее подходящие методы формования включают в себя выдувание пленки, литье под давлением, экструзию, литье и формование композитов.

### 7.1.1 Выдувное формование пленки

Выдувное формование пленки — это распространенный метод обработки пластмасс, который широко используется в производстве пакетов для покупок, мешков для мусора и другой гибкой упаковки. Основной принцип выдувного формования пленки заключается в экструдировании пластмассы в трубчатые заготовки пленки в наилучшем состоянии текучести расплава с помощью воздуха под высоким давлением, выдувающего пленку до необходимой толщины, после охлаждения и формования пленки.

Процесс формования пленки с выдуванием из пластмасс можно разделить на три этапа в зависимости от процесса:

Этап подачи и экструзии: материал подается в экструдер через систему подачи, где он плавится в результате воздействия вращающегося шнека и нагрева цилиндра. Расплавленный материал формируется в круглую заготовку, проходя через матрицу и воздушное кольцо, чему способствует вращение шнека во время экструзии.

Этап выдувания: круглая заготовка образует устойчивый мембранный пузырек при подаче сжатого воздуха. Затем этот пузырек втягивается во вращающуюся елочную шину, где он формируется в трубчатую закрытую структуру посредством экструзионного действия шины. Регулируя количество сжатого воздуха, можно получить степень выдувания, подходящую для требований обработки. На этом этапе мембранный пузырек растягивается как в поперечном, так и в продольном направлении.

Процесс охлаждения: мембранный пузырек расширяется в поперечном направлении сжатым воздухом и растягивается в продольном направлении тяговым устройством. Затем пленка охлаждается и формируется воздушной струей.

Производственный режим формования пленки с выдуванием главным образом включает в себя: плоскую экструзию с выдуванием вверх, плоскую экструзию с выдуванием, плоскую экструзию с выдуванием вниз. Методы эксплуатации и принципы работы трех производственных технологий в основе своей одинаковы; единственное различие заключается в направлении экструзии мембранного пузырька.<sup>[4]</sup> Метод плоской экструзии с выдуванием вверх и метод плоской экструзии с выдуванием вниз аналогичны. Оба метода используют прямоугольную головку матрицы, где направление выпуска головки матрицы перпендикулярно направлению выпуска экструдера. Разница между двумя методами заключается в ориентации заготовки экструзионной трубки: в методе плоской экструзии с выдуванием вверх заготовка трубки выдавливается вертикально вверх, в то время как в методе плоской экструзии с выдуванием вниз она выдавливается вертикально вниз. Кроме того, в методе плоской экструзии с выдуванием вниз направление тягового усилия для пузырька трубки противоположно восходящему потоку горячего воздуха, создаваемому головкой матрицы. Это полезно для охлаждения пузырька трубки. Метод плоской экструзии и плоского выдувания использует прямоточную экструзионную головку, при этом направление выпуска экструзионной головки совпадает с направлением выпуска экструдера. Экструдированная трубчатая заготовка выводится горизонтально, где она надувается и сжимается перед подачей в тяговый ролик. Затем она проходит через направляющий ролик и поступает в намоточное устройство.

Конструкция головки матрицы и вспомогательного оборудования для плоской экструзии и плоского выдувания относительно проста, что облегчает их установку и эксплуатацию. Кроме того, требования к цеху для установки не являются чрезмерно высокими. Однако оборудование, используемое методом плоской экструзии с выдуванием, занимает большую площадь.

### 7.1.1.1 Оборудование для выдувного формования пленки

Технический уровень оборудования для выдувного формования пленки напрямую влияет на качество продукции. Полный комплект оборудования для выдувного формования пленки обычно включает в себя четыре секции и семь агрегатов. Четыре секции можно разделить на зону программного управления, зону экструзии с пластификацией, зону охлаждающего формования и зону намотки.<sup>[5]</sup> В состав семи агрегатов входят: 1. Экструдер; 2. Головка; 3. Формирующий агрегат; 4. Агрегат для измерения толщины; 5. Тяговый агрегат и откидная пластина; 6. Реверсивный агрегат; 7. Намоточная машина.

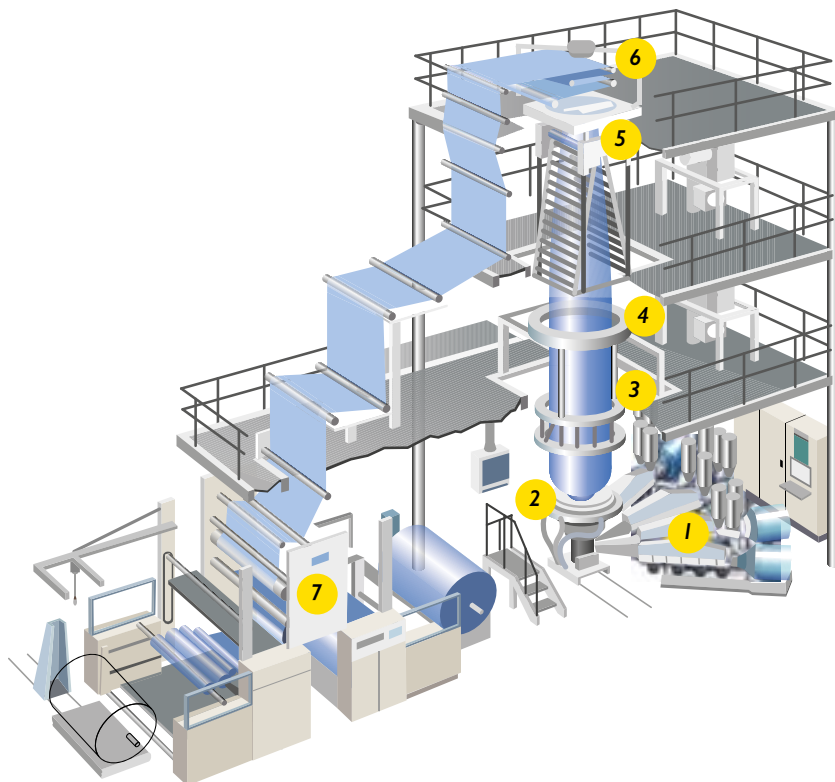


Рис. 7-2 Линия по производству пленки методом выдувания с плоской экструзией

1. Экструдер, 2. Головка с кольцом воздушного охлаждения, 3. Установочный агрегат, 4. Агрегат для измерения толщины, 5. Тяговый агрегат и откидная пластина, 6. Реверсивный агрегат, 7. Намоточная машина

Являясь ядром зоны экструзии с пластификацией, экструдер выполняет в процессе формирования пленки с выдуванием три основные функции. Во-первых, это полная пластификация и равномерное перемешивание. Во-вторых, подача материала в матрицу, а также поддержание на протяжении всего процесса постоянной температуры и правильного положения. И в-третьих, поддержание постоянного давления расплава. При проектировании и эксплуатации важных экструзионных систем для производства качественного продукта необходимо учитывать эти три функции.<sup>[5]</sup>

Экструдеры обычно оцениваются по диаметру шнека. Типичные производственные экструдеры имеют диапазон диаметров шнеков от 2 до 6 дюймов (от 50 до 150 мм). Диаметр шнека определяет максимальную производительность экструдера в единицах базовой величины (фунтах в час или килограммах в час).<sup>[5]</sup> В ноябре 2009 г. немецкая компания W&H представила в своей штаб-квартире в городе Ленгерих несколько новых продуктов, в том числе новую машину для выдувания пленки с водяным охлаждением, которая производит трехслойные пленки на основе полипропилена толщиной 8 мкм с производительностью около 300 кг/ч. Согласно данным компании, производительность может достигать 1150 кг/ч, в зависимости от структуры и толщины пленки.<sup>[6]</sup>



Рис. 7-3. Линия экструзии пленки с выдуванием и водяным охлаждением производства компании Windmoeller&Hoelscher.

Система привода, система подачи, система шнеков/цилиндра, система головок и система управления КИП являются пятью основными аппаратными системами экструдера.<sup>[5]</sup>

Система привода: передает механическую энергию пластмассовому материалу посредством вращения шнека. Система состоит из двигателя, редуктора и упорного подшипника.

Система подачи: пластмассовый материал подается в экструдер. Основными компонентами являются бункер и загрузочная горловина.

Система шнеков/цилиндра: известна как «сердце» экструдера. Она не только позволяет выполнять плавление и пластификацию пластмассовых материалов, но и обеспечивает подачу гомогенизированного расплава в головку при постоянной температуре и давлении. Отклонения в составе материала, температуре или давлении могут привести к изменениям конечного продукта.

Система головки: принимает поток расплава, когда он выходит из цилиндра. Компоненты этой системы включают в себя узел головки, адаптеры, дробильные пластины, фильтры расплава и формы.

Система управления КИП: измерение и контроль важных параметров обработки. Используя данные системы управления КИП, можно оперативно решать проблемы обработки, обеспечивая, что процесс формования всегда будет безопасным и эффективным.

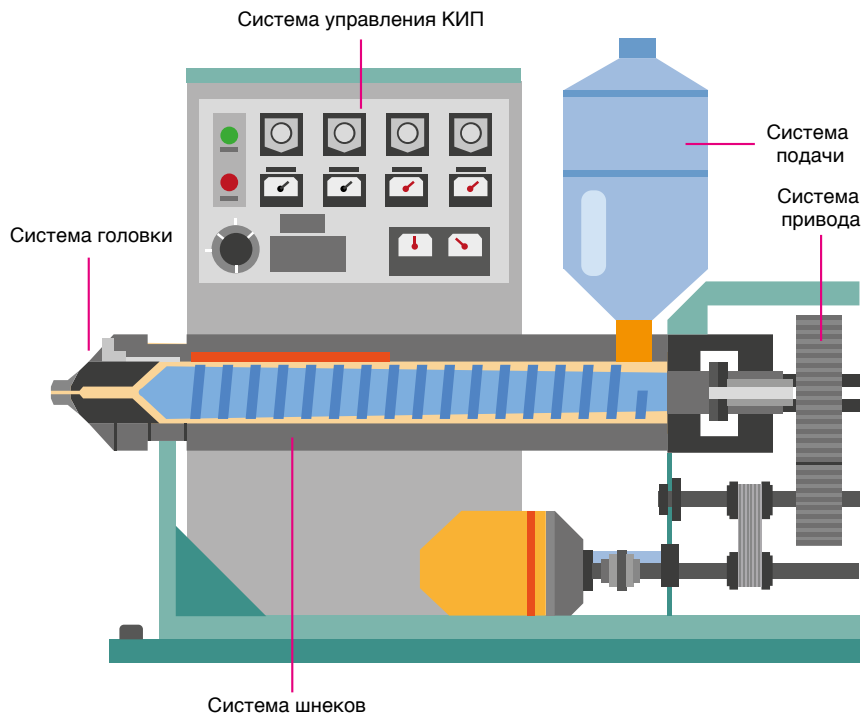


Рис. 7-4 Пять основных аппаратных систем экструдера

### 7.1.1.2 Процесс выдувания пленки

Оборудование представляет собой оборудование для выдувного формования пленки, и процесс контролируется с помощью программного обеспечения для выдувного формования пленки. Интеграция программных и аппаратных комплексов обеспечивает производство высококачественной продукции из пленки при низких затратах. Процесс выдувания пленки главным образом предназначен для сопутствующих операций, связанных с производством методом выдувания пленки, таких как экструзия, формование, охлаждение, вытягивание, намотка и т. д., для установки и регулирования параметров, при этом основная цель — обеспечение качества и объема продукции. Обычные параметры процесса выдувания пленки главным образом включают: температуру экструзии, точку конденсации, коэффициент растяжения и коэффициент тягового усилия.

**Температура экструзии:** температура экструзии должна быть выше, чем температура плавления материала. Слишком низкая температура экструзии приведет к тому, что пластмассовый материал будет трудно расплавить при пластификации. В случае низкой прочности на растяжение в поперечном и продольном направлениях выдувное формование станет невозможно. При слишком высокой температуре экструзии полимерный материал будет легко нагреваться, превращаясь в материал в виде малых молекул, что не способствует охлаждению образующейся пластмассы. Прочность расплава при этом снижается, что приводит к образованию нестабильных пузырьков пленки и неравномерной толщине продукта.

**Точка конденсации:** граница перехода пластмассового материала из расплавленного состояния в твердое. В процессе выдувания пленки расплавленный пластмассовый материал выдавливается из головки под давлением сжатого воздуха. Затем он быстро охлаждается охлаждающим устройством, затвердевает и принимает форму.

В результате пластмассовый материал во время экструзии переходит из прозрачной формы в менее прозрачную форму. Критическая точка изменения состояния называется точкой конденсации.<sup>[4]</sup> В процессе выдувания пленки уровень точки конденсации оказывает определенное влияние на характеристики пленки. При высокой точке конденсации расширение пленки осуществляется в жидком состоянии, причем расширение делает тонкой только пленку, а молекулы не подвергаются изменению ориентации при растяжении. В это время характеристики расширяющейся пленки близки к текучей пленке. Наоборот, если точка конденсации относительно низкая, расширение пленки происходит в твердом состоянии. В этом случае пластмасса находится в высокоэластичном состоянии, и расширение напоминает поперечное растяжение. Такая молекулярная ориентация делает эксплуатационные характеристики растянутой пленки схожими с характеристиками ориентированной пленки.

Коэффициент выдувания: соотношение диаметра мембранного пузырька до и после выдувания пленки является одной из контрольных точек процесса выдувного формования. Если размер и масса трубчатой заготовки постоянны, то чем больше размер заготовки, тем больше степень расширения трубчатой заготовки. Когда коэффициент расширения увеличивается, пленка становится тоньше. Хотя при этом можно сэкономить материал, пленка становится склонной к образованию морщин, и ее прочность снижается. Если степень расширения слишком мала, это увеличит расход, эффективный объем продукта станет меньше, продукт станет толще, а время охлаждения увеличится, что увеличит стоимость. Поэтому выбор степени расширения должен основываться на типе и природе материала, форме и размерах деталей, а также на размерах трубчатой заготовки.

Коэффициент тягового усилия: соотношение между скоростью, с которой тяговое устройство вытягивает пленку, и скоростью, с которой форма выдавливает пузырек пленки. Коэффициент тягового усилия связан с продольным растяжением пленки. В процессе продольного растяжения, выполняемого тяговым устройством, чем выше скорость вытягивания, тем меньше толщина пленки. Однако скорость вытягивания не должна быть слишком высокой, иначе произойдет разрыв пленки, что повлияет на эффективность производства продукта.

Развитие оборудования для выдувного формования пленки способствует постоянной оптимизации и совершенствованию технологии выдувания пленки. Исходя из обеспечения качества пленки, улучшение производственных мощностей и снижение затрат становятся основными задачами процесса выдувного формования пленки. Благодаря постоянному совершенствованию технологии выдувания пленки многослойная соэкструзия постепенно заменяет однослойную экструзию. Причина быстрого развития технологии многослойной соэкструзии, с одной стороны, заключается в разработке и широком применении совмещенных головок машин, которые обеспечивают необходимую основу для внедрения этой технологии. С другой стороны, пленка, изготовленная с помощью технологии многослойной соэкструзии, обладает высокими барьерными и эстетическими характеристиками, и структура продукции отличается большей гибкостью. Главным преимуществом многослойной соэкструзии является возможность создания эстетически привлекательных изделий. Поверхностный слой может быть изготовлен из материалов, предназначенных для печати, а средние слои могут состоять из более дешевых материалов, что значительно снижает общую стоимость изделий.<sup>[8]</sup>

В начале XXI века оборудование для выдувного формования пленок стало способно удовлетворять потребности в трехслойной соэкструзионной обработке. Однако производители оборудования продолжают стремиться к разработке пятислойных, семислойных и даже более сложных многослойных соэкструзионных технологий.

В 2009 г. итальянский производитель оборудования Colines поставил для обрабатывающего завода в Азии линию по производству 5-слойной пленки с выдуванием с эффективной шириной 2200 мм, оснащенную двумя шнековыми экструдерами диаметром 80 мм, одним шнековым экструдером диаметром 50 мм и одним — диаметром 65 мм.<sup>[9]</sup> Линия может использоваться для производства барьерных пленок со слоями ЭВС, а также для переработки полиолефиновых пленок в такие продукты, как растягивающиеся покровные пленки. В 2010 г. на выставке K Show в Германии компания Maschi представила композитные пленочные изделия с барьерным слоем, расположенным между структурными слоями металлоценовых ЛПЭВД и ПЭВД. Maschi использует 9-слойный композитный экструдер Siemens с приводом от синхронного двигателя с диаметром шнека 55 мм и соотношением сторон 30:1.<sup>[10]</sup>



Рис. 7-5. Линия производства компании Maschi для совместной экструзии 9 слоев

### 7.1.1.3 Формование пленки ПБАТ с выдуванием

BASF была одной из первых компаний, изучавших алифатически-ароматические полиэфирсы. Компания BASF сообщила в своей опубликованной литературе, что при формовании пленки алифатически-ароматических сложных полиэфиров с выдуванием механические свойства полимера могут быть улучшены путем направленной обработки, такой как установка различной степени набухания или степени растяжения, что может изменить свойства при поперечном или продольном растяжении и обеспечить высокие значения стойкости к проколу и раздиру. Пленка может быть получена путем двухосной направленной обработки.<sup>[11]</sup>

Смола ПБАТ имеет механические свойства и технологические характеристики, сходные с ПЭВД. Для успешного производства пленки с использованием смолы ПБАТ необходимо правильно модернизировать оборудование, предназначенное для формования пленки из ПЭВД с выдуванием, и отрегулировать параметры процесса с учетом физико-химических свойств ПБАТ.

Принимая во внимание существенные различия между смолой ПБАТ и стандартными пластмассами, такими как ПЭВД, крайне важно усовершенствовать формовочное оборудование и технологию обработки, чтобы учесть особые характеристики смолы ПБАТ. Необходимо учитывать следующие факторы:<sup>[11]</sup>

а. Чувствительность к влаге: смола ПБАТ, являющаяся полиэфирным материалом, склонна к разрушению сложноэфирных связей и разложению в случае высокого содержания влаги. Разрывы цепей, вызванные гидролизом, зависят от содержания влаги в материале, а также от температуры обработки и времени выдерживания. Хотя гидролитическую стабильность смолы ПБАТ или пластмассовых материалов на ее основе можно улучшить за счет снижения содержания карбоксильных групп в смоле ПБАТ или добавления антигидролитических агентов, перед формованием все же необходимо убедиться, что содержание воды в материале находится на низком уровне. Например, в техническом паспорте продукта на смолу ПБАТ, предоставленном компанией Zhuhai Kingfa Biomaterials Co., LTD., указано, что содержание влаги должно быть меньше 500 млн-1.

б. Термостабильность: температура плавления смолы ПБАТ варьируется в зависимости от содержания в ее молекулярной структуре терефталевой кислоты. Доступная в настоящее время смола ПБАТ обычно имеет содержание терефталевой кислоты менее 48 мол.%, а температура плавления продукта составляет от 110 до 130 °С. В процессе формования температура обработки должна быть выше температуры плавления материала, чтобы обеспечивать пластификацию и плавление материала. Слишком высокая температура обработки приведет не только к высокому энергопотреблению, но и к термическому разложению полиэфирных материалов. Когда температура обработки ниже 200 °С, прочность расплава смолы ПБАТ является высокой, а вязкость расплава существенно не изменяется во время обработки. Когда температура обработки превышала 230 °С, вязкость расплава смолы уменьшалась при сдвиге с увеличением температуры обработки, и продукты приобретали желтоватый цвет. Для пластмассовых материалов со смолой ПБАТ в качестве базовой смолы при выборе температуры обработки следует, с одной стороны, учитывать термостабильность самой смолы ПБАТ, а с другой стороны — термостабильность других составляющих, таких как крахмал, целлюлоза и полимолочная кислота (ПМК).

в. Кристалличность: совокупная структура полимерных материалов во время формования может напрямую влиять на характеристики полимерных материалов или изделий, а кристалличность материалов тесно связана с механическими свойствами материалов. Смола ПБАТ как кристаллический полимерный материал с трудом образует полную кристаллическую форму в процессе кристаллизации из-за высокой скорости кристаллизации. С увеличением содержания АК в молекулярной структуре скорость кристаллизации снижается, и кристаллическая форма стремится к идеальной. Однако высокое содержание АК значительно снижает температуру плавления и скорость кристаллизации полиэфира при высокой температуре, а также требует более длительного времени охлаждения в процессе формования, что ограничивает промышленную технологичность продукта. В зависимости от различных свойств материала и требований конечного применения важно выбрать соответствующий метод обработки для формования и технологию обработки, чтобы регулировать кристаллизационные свойства смолы ПБАТ или пластмассовых материалов на ее основе.

г. Совместимость: смола ПБАТ по своей структуре представляет собой гидрофобную матрицу, которая не только имеет ограниченную совместимость с гидрофильными матрицами, такими как крахмал и целлюлоза, но также несовместима с традиционными полимерными материалами, такими как полиэтилен, полистирол и поливинилхлорид. Проблемы совместимости могут привести к экструзионному расширению, расслоению и другим явлениям в процессе формования композитных материалов, которые приводят к появлению некачественных изделий.



В процессе формования пленки из смолы ПБАТ с выдуванием, производимой различными поставщиками материалов, параметры процесса в основном являются одинаковыми. Параметры процесса выдувания пленки, рекомендуемые в техническом руководстве на примере продукта ECOPOND® KB100 производства компании Zhuhai Kingfa Biomaterials Co., LTD, показаны в табл. 7-1. Рекомендуемый коэффициент расширения составляет 3,5–4,0, а коэффициент тягового усилия — 6–15.

Табл. 7-1 Параметры процесса формования пленки с выдуванием на примере продукта ECOPOND® KB100

Характеристики	Типичные значения	Диапазон
Температура плавления	135°C	130–140 °C
	Задняя часть	130°C
Температура цилиндра	Средняя часть	135°C
	Предыдущий сегмент	130°C
Температура головки матрицы	135°C	130–140 °C
Максимальная температура обработки		150 °C
Условия предварительной сушки		80 °C, 4 ч

Характеристики мембранного материала, произведенного и обработанного вышеуказанным методом выдувания пленки, показаны в табл. 7-2.

Табл. 7-2. Характеристики пленочного продукта ECOPOND® KB100 (толщина пленки 50 мкм)

Свойства	Стандарты испытаний	Международные единицы измерения	Типичные значения		
Механические свойства	Прочность на растяжение	ISO 527	МПа	Поперечн.	37
				Продольн.	38
	Относительное удлинение при разрыве	ISO 527	%	Поперечн.	712
				Продольн.	743
Соппротивление раздиру	ISO 6383-2	мН	Поперечн.	2930	
			Продольн.	2380	
Скорость проникновения	Кислород (23 °C, осушенный)	ASTM D3985	см <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> *сут*бар)		1380
	Водяной пар (23 °C, 85 %RH)	ASTM F-1249	г/(м <sup>2</sup> *сут)		165

Чистая смола ПБАТ имеет низкую прочность и высокую ударную вязкость, и она может легко прилипнуть к рулону в процессе выдувания пленки. За исключением областей применения, требующих высокой прозрачности, таких как пищевая пленка, смола ПБАТ обычно используется непосредственно в качестве сырья для формования. В других областях применения смола ПБАТ обычно используется в качестве базовой смолы для смешивания материалов перед формованием.

При использовании смесей смолы ПБАТ важно учитывать не только физические и химические свойства самой смолы ПБАТ, но и технологические характеристики других компонентов. Это обеспечивает стабильность качества продукции в процессе формования. Если взять в качестве примера биоразлагаемую пластмассу на основе крахмала ECOPOND® C200, разработанную компанией Zhuhai Kingfa Biomaterials Co., LTD, то этот продукт демонстрирует высокую прочность и высокое относительное удлинение при разрыве, аналогичное ПЭВД. Продукт имеет показатель расплава 2–3 г / 10 мин (ISO 1133-2, 190 °C, 2,16 кг) и демонстрирует высокую прочность расплава. Самая тонкая получаемая пленка может быть выдута до толщины 10 мкм или меньше. В технических руководствах к продукту рекомендуются конкретные методы обработки с помощью выдувного формования пленки.

Машина для выдувания пленки: используется стандартный способ экструзии и выдувания из ПЭВД/ЛПЭВД небольших пузырьков пленки. Машина для выдувания трехслойной соэкструзионной пленки подходит для крупнотоннажного производства пленки. Однако необходимо провести предварительные испытания, чтобы убедиться в том, что тип воздушного кольца и эффективность охлаждения соответствуют оптимальной производительности.

Шнек экструдера: рекомендуется использовать шнек с небольшим количеством смесительных устройств для усиления эффекта пластификации и плавления. Рекомендуется соотношение сторон шнека от 30:1 до 32:1.

Головка: чтобы обеспечить равномерность распределения расплава после экструзии, рекомендуется использовать головку со спиральным каналом.

Воздушное кольцо: рекомендуется использовать двойное или многопортовое воздушное кольцо вместо традиционного одинарного воздушного кольца, чтобы повысить эффективность охлаждения, а также увеличить охлаждающий эффект и стабильность пузырьков пленки.

Процесс выдувания пленки: рекомендуется установить температуру плавления экструзии на уровне 115–150 °С. Рекомендуется использовать коэффициент расширения от 3,5 до 4,0.

Охлаждение: при использовании машины для выдувания пленки с холодным ИВС в пузыре пленки следует уделять внимание контролю температуры и стабильности охлаждающего воздуха, а также балансу всасываемого и выходящего воздуха. Кроме того, следует проверить герметичность воздушного кольца и вентилятора, чтобы избежать нестабильности пузырька пленки, как показано на рис. 7-6.

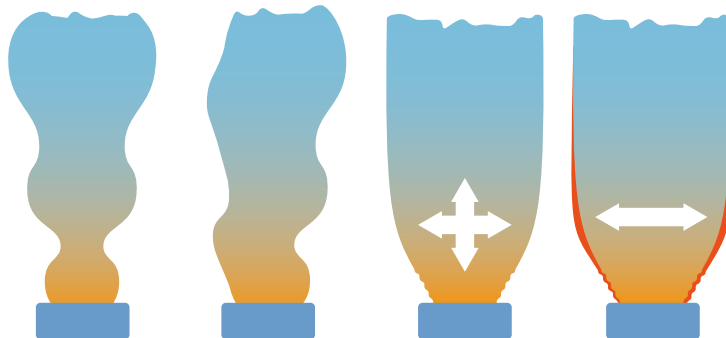


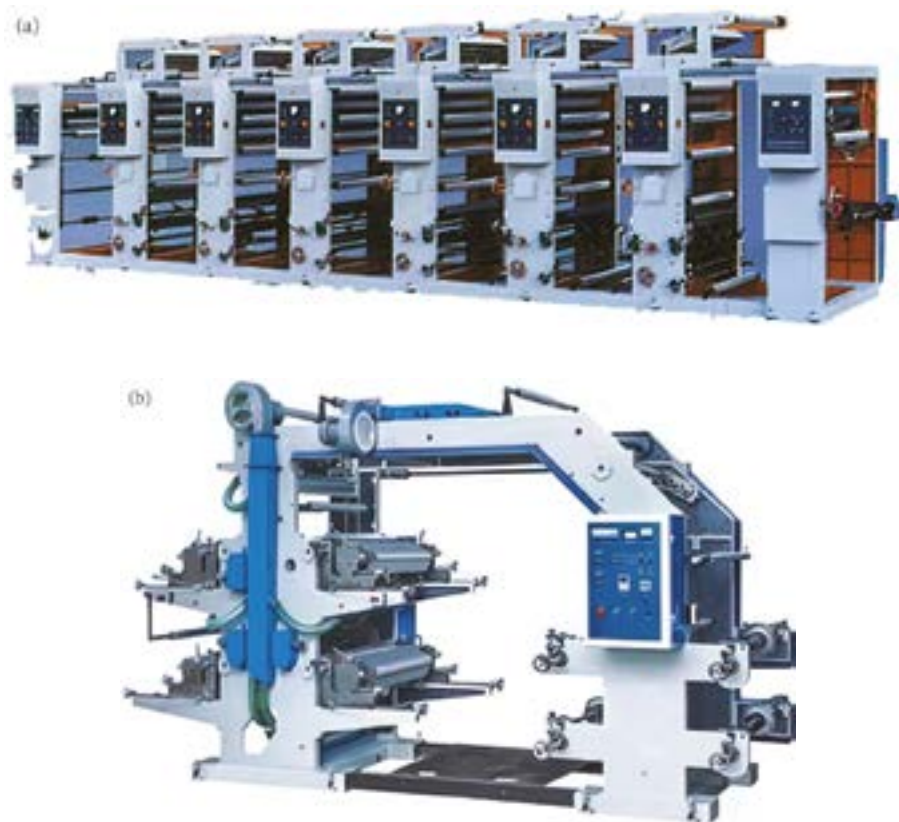
Рис. 7-6. Несколько типов нестабильности мембранных пузырьков

Поскольку биоразлагаемые пластмассы на основе крахмала гигроскопичны, чтобы обеспечить надлежащую обработку, рекомендуется также использовать соответствующее оборудование для сушки сырья и приборы для определения влажности. Температура сушки колеблется от 80 до 95 °С, а время сушки зависит от влажности сырья. Рекомендуемый диапазон составляет от 2 до 8 часов. Максимально допустимое содержание влаги при обработке пленки экструзией с выдуванием составляет 1000 млн-1, и перед производством рекомендуется высушить материал до влажности 600 млн-1 или меньше.

Вообще говоря, печать и термосварку пластмасс на основе ПВАТ можно осуществлять на формовочном оборудовании для ПЭВД. Смола ПВАТ является полярным полимером из-за наличия в ее структуре концевых гидроксильных и карбоксильных групп. После испытаний можно использовать краску на спиртовой или водной основе. Разнообразие типов краски, а также различия в полярности и поверхностном натяжении между ПВАТ и ПЭВД требуют испытания характеристик печати на пленке из ПВАТ перед печатью партии, чтобы обеспечить стойкость красочного печатного слоя.

Для оценки совместимости перед печатью крупной партии следует проводить испытания небольших партий или применять другие формы оценки. Если краска и пленка из ПБАТ демонстрируют плохие характеристики печати, следует немедленно заменить краску на альтернативную для дальнейших испытаний. При печати красками на водной основе необходимо либо увеличить температуру сушки, либо уменьшить скорость печати, чтобы обеспечить адекватное высыхание красок. Однако температура сушки не должна быть слишком высокой, чтобы избежать соответствующих термических изменений материала. В процессе корректировки оттиска важно учитывать различия в механических свойствах между пленкой ПБАТ и другими пленочными продуктами, такими как ПЭВД и ЛПЭВД. Эти различия могут повлиять на контрольное натяжение и другие параметры процесса. В обычных условиях для обеспечения надлежащей адгезии со слоями стандартной печати не рекомендуется проводить обработку коронным разрядом перед печатью. Однако если поверхностное натяжение материала ниже 38 Н/м, его необходимо обработать коронным разрядом.<sup>[11]</sup>

На пленках из ПБАТ можно печатать с помощью стандартного оборудования для глубокой печати или обычного печатного оборудования. Количество цветов, которое можно использовать, зависит от конкретного печатного оборудования и применяемой системы нанесения оттиска.



а Машина для глубокой печати    б Четырехкрасочная печатная машина

Рис. 7-7 Оборудование для печати

После того, как пластмасса на основе ПБАТ экструдирована в пленку, ее молекулы имеют тенденцию подвергаться кристаллической перестройке. Этот процесс со временем изменяет кристалличность материала, что может повлиять на эффективность термосварки. Чтобы предотвратить сбой при термосварке или недостаточную прочность термосварки, выдувание пластиковой пленки на основе ПБАТ необходимо выполнять как можно быстрее.

Время между выдуванием пленки и изготовлением пакета также следует свести к минимуму, насколько это возможно. Рекомендуемая температура термосварки продуктов на основе ПБАТ составляет 150–250 °С, а фактическая наилучшая температура термосварки должна регулироваться в зависимости от оборудования для изготовления пакетов, типа пакета и толщины пленки. Скорость изготовления пакетов, тип пакета, а также форма и размер линии термосварки должны регулироваться в зависимости от фактических характеристик термосварки материала и оборудования для изготовления пакетов. Продукцию на основе ПБАТ с высоким содержанием наполнителей не рекомендуется использовать при производстве пакетов с боковой запайкой.



Рис. 7-8 Машина для изготовления пакетов

Пластмассы на основе ПБАТ можно термосваривать непосредственно на машине для изготовления пакетов, как ПЭВД и ПЭНД. Скорость кристаллизации смолы ПБАТ ниже, чем у ПЭВД. Если пленка непосредственно контактирует с поверхностью термосварочной машины во время прямой термосварки, место термосварки может прилипнуть к поверхности термосварочной машины из-за недостаточного времени охлаждения. Для решения этой проблемы на термосварочной машине можно установить внешнее охлаждающее устройство.



Рис. 7-9 Машина для изготовления и боковой запайки пакетов

С точки зрения технологического развития пленка ПБАТ движется в сторону меньшей толщины и большей прозрачности. Традиционная технология однослойной выдувной экструзии часто не может удовлетворять этим требованиям. Напротив, трехслойная или даже многослойная соэкструзия предлагает реальное решение этой технической проблемы.

Немецкая компания BASF запатентовала биоразлагаемую трехслойную пленку; см. патент WO2018233888(A1). Эта пленка имеет слоистую структуру А/В/С или, что предпочтительнее, А/В/А, где слой А изготовлен из смолы ПБАТ, а слой В состоит из биоразлагаемого смешанного материала на основе крахмала с ПБАТ в качестве базовой смолы. Пленка, полученная по этой схеме, имеет высокую прочность при раздирании и прозрачность, а ее кислородопроницаемость и паропроницаемость соответствуют требованиям применения. Итальянская компания Novamont запатентовала трехслойную пленку; см. патенты WO2017216150(A1) и WO2017216158(A1). Эта пленка имеет структуру слоев А/В/А, где слой А состоит из алифатически-ароматического сложного полиэфира, а слой В представляет собой смесь алифатически-ароматического сложного полиэфира и полимолочной кислоты. Коэффициент светопропускания этого продукта превышает 90 %, эффективно решая проблему прозрачности пленки.

### 7.1.2 Формование литьем

Поточное литье под давлением является одним из важных способов формования полимерной пленки. Пленочные изделия, получаемые с помощью этого процесса, широко используются в повседневной жизни, в том числе в композитных пленочных подложках, упаковке пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, одежды, текстиля, постельных принадлежностей, а также в других видах упаковки. По сравнению с формованием выдуванием, поточное формование литьем под давлением больше подходит для производства и обработки многослойных соэкструдированных пленок. Это особенно актуально, когда соэкструдированная пленка изготавливается из различных материалов, поскольку параметры производственного процесса при формовании литьем под давлением легче контролировать. Технология поточного литья под давлением обеспечивает высокоскоростное производство пленки. Чтобы удовлетворить растущий спрос, для пленок из ПП и ПЭТ скорость производственной линии может достигать 400 м/мин.<sup>[12]</sup>

Применение поточного литья под давлением пластиковой пленки включает несколько этапов. Сначала материал подвергается сушке, а затем смешивается с другими материалами в соответствии с определенным массовым соотношением. Затем смесь втягивается в бункер и подается в цилиндр. Внутри цилиндра шнек создает силы сдвига, которые расплавляют и пластифицируют материал. По мере вращения шнека он перемещает материал вперед через фильтр и распределитель, обеспечивая равномерный поток. Наконец, расплавленная пленка равномерно выдавливается из головки матрицы и натягивается на плавно вращающиеся ролики. Для усиления охлаждающего эффекта перед и после головки матрицы устанавливаются ножи с положительным и отрицательным давлением воздуха. Нож с положительным давлением воздуха направляет сжатый воздух на поверхность пленки, в то время как устройство отрицательного давления втягивает воздух между пленкой и распределительным роликом, обеспечивая плотное прилегание пленки к поверхности ролика. Затем пленка подвергается охлаждению и формованию на распределительном ролике и охлаждающем ролике. После этого она подвергается многоступенчатому вытягиванию через измеритель толщины пленки, машину для обработки коронным разрядом, поворотный механизм и режущую кромку. Наконец, пленка прокатывается в готовые изделия после устранения статического электричества.<sup>[12]</sup>

Процесс поточного литья под давлением можно разделить на три основных этапа в зависимости от принципа работы: этап подачи для экструзии, этап расширения, этап охлаждения и намотки. В отличие от выдувного формования пленки, при поточном литье под давлением используются ножи с положительным и отрицательным давлением воздуха, расположенные до и после головки матрицы, для быстрого усиления эффекта охлаждения. Кроме того, пленка подвергается резке и снятию статического электричества перед намоткой.

### 7.1.2.1 Оборудование для поточного литья под давлением

В состав типичного оборудования для экструзии и литья пластиковой пленки входят следующие компоненты: система подачи, экструзионная система, экструзионная головка, система охлаждения при литье, толщиномер пленки, машина для обработки коронным разрядом, поворотный механизм, система обрезки, многоступенчатая система тяги, механизм намотки, электрическая система управления.

Как и оборудование для формования пленки выдуванием, система экструзии является основным компонентом оборудования для литья. Ее базовая конструкция похожа на конструкцию оборудования для выдувания пленки и в ее состав входят следующие компоненты: система привода, система подачи, система шнека/цилиндра, система головки матрицы, система КИП. Система экструзии предназначена для плавления и пластификации пластмасс с поддержанием запрограммированной температуры. Сдвиговое действие шнека способствует этому процессу, и по мере вращения шнека гомогенизированный материал транспортируется к головке матрицы при постоянных температуре и скорости течения расплава.

Высокая скорость, интеллектуальное управление и энергосбережение — вот современные направления развития оборудования для поточного литья под давлением. Долгое время высокоскоростное поточное производство многослойных соэкструдированных пленок было ограничено производительностью и технологией управления намоточной машины. В результате скорость намотки составляет всего 400 м/мин для эластичных пленок и 300 м/мин для пленок из полипропилена типа Flow-Extended (CPP). В последние годы были сделаны значительные усовершенствования в области производительности намотки и технологии управления машинами для намотки пленки. Скорость намотки достигла 600 м/мин (эластичная пленка) и 500 м/мин (CPP), и скорость работы производственной линии больше не ограничивается скоростью машины для намотки пленки. Теперь более тонкую и широкую пленку можно наматывать в рулоны большего диаметра с улучшенным качеством, достигаемым на более высоких скоростях и с меньшим натяжением. Немецкая компания-производитель машин Bruckner произвела самую большую в мире машину для намотки пленки, которая может наматывать барабаны из ПП пленки шириной 10 м и диаметром 1524 мм (60 дюймов) и массой рулонов пленки почти 12 000 кг. Машина для намотки пленки Meridian производства компании Davis-Standard наматывает пленку со скоростью 635 м/мин. Машина для намотки пленки 1002DS (с двумя валами) производства компании Battenfeld Gloucester наматывает эластичную литую пленку со скоростью до 500 м/мин и может наматывать до восьми рулонов шириной 20 дюймов или до шести рулонов шириной 30 дюймов.<sup>[13]</sup>

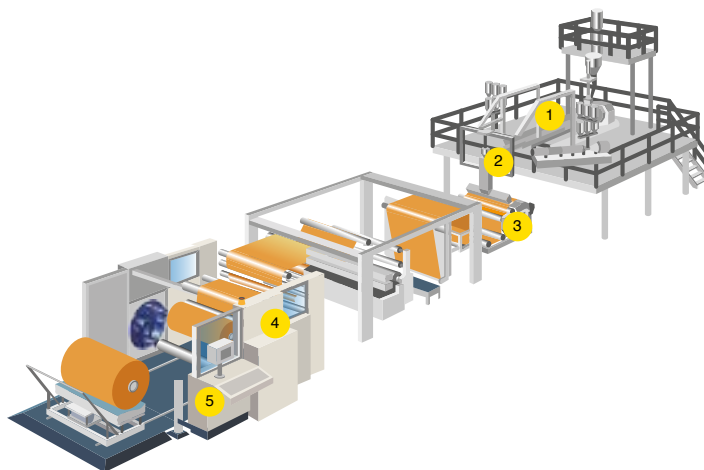


Рис. 7-10 Линия по производству пленки методом поточного литья под давлением  
1. Экструдер, 2. Машина для формования с блоком подачи и адаптером, 3. Машина для литья пленки,  
4. Машина для намотки пленки, 5. Система автоматического управления

Интеллектуальное управление оборудованием для поточной многослойной соэкструзии пленки предназначено для того, чтобы гарантировать качество формируемой пленки в процессе обработки. Производственная линия оснащена передовым промышленным интеллектом, способным к восприятию, анализу, выводам, принятию решений и контролю. Эта технология управляет различными функциями, включая вакуумную подачу, и параметрами, включая температуру нагрева цилиндра, скорость и давление экструзии, температуру экструзионной головки, скорость ролика прокатки и температуру охлаждения, а также обработкой коронным разрядом и толщиной пленки. Производственная линия координирует действия различных компонентов, включая тянущие ролики, выполняет восстановление кромочного материала в случае разрыва пленки и намотку. Она автоматически корректирует параметры процесса, выполняет диагностику неисправностей и отображает информацию о них, осуществляет определение качества и адаптируется к среде обработки. Это позволяет линии достигать желаемых ожиданий по качеству. Компания Guangdong Shicheng Plastics Machinery Co., Ltd. и австрийские специалисты по управлению перемещением из компании B & C Co., Ltd. разработали интеллектуальную систему на основе ЧМИ серии Power Panel для управления линией по производству многослойной соэкструзионной пленки.<sup>[14]</sup>

Компания Shaoxing Bori Extrusion Equipment Co., Ltd. внедряет инновационную энергосберегающую конструкцию оборудования для литья пленки с целью экономии энергии. В оборудовании для поточного литья пленки CPP шириной 5,3 м используется экструдер со сверхмалым соотношением сторон ( $L/D=22-25$ ). По сравнению с экструдером с  $L/D=32$  площадь нагрева и площадь рассеивания тепла одновременно уменьшаются на 21,87–31,25 %. В случае отсутствия изменения площади фильтра используется метод фильтрации с наименьшей площадью рассеивания тепла, чтобы уменьшить теплотери устройства смены сит.<sup>[13]</sup>

### 7.1.2.2 Процесс поточного литья под давлением

Процесс приостановки потока предназначен главным образом для связанных операций, относящихся к приостановке потока экструзии, таких как экструзия, охлаждение, обработка коронным разрядом, намотка и т. д., чтобы устанавливать и регулировать параметры для обеспечения качества продукции и производительности. К обычным параметрам процесса расширения потока в первую очередь относятся, среди прочих, температура экструзии, коэффициент вытягивания, температура ролика расширения потока и давление воздушного ножа.<sup>[15]</sup>

Температура экструзии: температура экструзии обычно устанавливается намного выше температуры плавления материала, но ниже температуры его термического разложения. Это гарантирует, что материал будет выходить из головки матрицы с достаточной скоростью. На установку температуры экструзии влияют не только температура плавления материала и температура термического разложения, но и толщина обрабатываемой пленки. При соблюдении технологических требований целесообразно выбирать более низкую температуру экструзии, особенно для предотвращения прилипания пленки к рулону.

Коэффициент тяги — это скорость тяговой линии, деленная на скорость выхода кольцевого зазора головки машины. Для материалов из ПЭНД увеличение коэффициента удлинения расплава помогает выровнять молекулярные цепи в направлении удлинения. Это способствует росту пластинчатых кристаллов перпендикулярно этому направлению, что приводит к более упорядоченной пластинчатой структуре. Однако увеличение коэффициента удлинения соответственно уменьшает время охлаждения и кристаллизации расплава под действием поля растягивающих напряжений, что приводит к уменьшению толщины кристаллитов и пластинок.

Температура распределительного ролика: температура распределительного ролика может влиять на кристалличность конвективной базовой пленки, воздействуя на скорость охлаждения расплава во время кристаллизации под действием растягивающего напряжения. Когда температура распределительного ролика низкая, расплав вытекает из головки проточного отверстия и прикрепляется к поверхности распределительного ролика, подлежащей быстрому охлаждению. Это быстрое охлаждение действует как эффект закалки, ограничивая кристаллизацию расплава под действием растягивающего напряжения, что приводит к снижению кристалличности. Когда температура ролика повышается, с одной стороны, общая температура температурного поля между головкой проточного отверстия и поверхностью распределительного ролика увеличивается, и охлаждающая кристаллизация расплава под полем растягивающих напряжений становится более благоприятной. С другой стороны, более высокая температура распределительного ролика также играет роль при термообработке базовой пленки, прикрепленной к его поверхности. По мере увеличения активности молекулярных цепей сегменты цепей, которые еще не кристаллизовались, могут продолжать кристаллизоваться, постепенно уменьшая дефекты в кристаллических областях. В результате кристалличность улучшается.

Давление воздушного ножа: нож с положительным и отрицательным давлением воздуха, установленный до и после головки штампа, предназначен для улучшения охлаждающего эффекта базовой пленки. Регулируя скорость воздушного потока воздушного ножа, можно изменять условия охлаждения расплава. Это позволяет получать базовые пленки при различных условиях охлаждения, что приводит к изменению кристалличности пленок в зависимости от давления воздушного ножа.

Кроме того, процесс поточного литья под давлением также влияет на свойства самой пленки, такие как прочность на растяжение и самоклеящаяся способность, поэтому выбор подходящего процесса литья под давлением является ключом к обеспечению успешного производства целевой продукции.

### **7.1.2.3 Поточное литье под давлением пластмасс на основе ПБАТ**

Смола ПБАТ имеет технологические свойства, аналогичные ПЭВД, и после соответствующего улучшения оборудование, используемое для поточного формования ПЭ, также может использоваться для поточного формования пластмассы на основе ПБАТ. Поточное литье под давлением пластмасс на основе ПБАТ можно разделить на пять этапов аналогично процессам, используемым для ПЭ.<sup>[11]</sup>

Этап 1: Пластмассы на основе ПБАТ сначала расплавляются и пластифицируются экструдером для создания однородного расплава. Гомогенизированный расплав образует внутри шнека равномерный поток расплава со стабильными температурой и производительностью.

Этап 2: Поток расплава из нескольких экструдеров можно объединить с помощью адаптера подачи или многослойной формы. Порт подачи адаптера или многослойная матрица регулирует каждый поток расплава для достижения равномерного распределения слоев.

Этап 3: Поток расплава формируется в плоскую пленку в пленочной головке, при этом распределение толщины пленки автоматически регулируется расширительным болтом.

Этап 4: Расплавленная пленка выходит из матрицы под определенным углом и касается охлаждающего ролика по касательной. Для улучшения эффекта охлаждения можно максимально увеличить угол контакта между пленкой и охлаждающим роликом. Между выходным отверстием фильеры и линией контакта охлаждающего ролика пленка за доли секунды растягивается в 10–50 раз.



Пленка удерживается на охлаждающем ролике с помощью электростатического разрядного устройства, а распределение толщины пленки на последующем охлаждающем ролике измеряется с помощью толщиномера. При необходимости пленку можно подвергнуть обработке коронным разрядом, чтобы увеличить ее поверхностное натяжение и облегчить печать. В большинстве случаев пластмассы на основе ПБАТ имеют поверхностное натяжение более 38 дин, поэтому обработка поверхности пленки коронным разрядом перед печатью на биоразлагаемых полимерах не всегда необходима.

Этап 5: Наматывайте пленку в рулон с помощью контактной/поверхностной намотки. Для поддержания постоянной массы и распределения толщины пленки производственный процесс можно настроить на автоматическое управление намоткой и заменой пленки.

Поскольку смола ПБАТ и материал ПЭ существенно различаются по своим физическим и химическим свойствам, при использовании оборудования для литья ПЭ для обработки пластмассы на основе ПБАТ необходимо соблюдать особые требования.<sup>[11]</sup>

а. Температура обработки пластмасс на основе ПБАТ ниже, чем у полиэтилена. Для смол ПБАТ подходящая температура обработки составляет 170 °С, а для пластмасс ПБАТ — 170–190 °С.

б. Чтобы уменьшить серьезность проблемы прилипания валков, необходимо постараться выбрать холодный валок с высокой шероховатостью поверхности. Для пластмасс на основе ПБАТ температура холодной прокатки должна поддерживаться на уровне 30–40 °С, в то время как для смол ПБАТ из-за их высокой собственной вязкости необходимо использовать более низкую температуру холодной прокатки, чтобы плавно выполнять процесс формования.

с. Поскольку биоразлагаемые пластмассы на основе крахмала имеют ограниченную термическую стабильность, важно избегать точек задержки в адаптерах загрузочных отверстий или в формах для пленки. Поэтому для биоразлагаемых пластмасс на основе крахмала использование металлических стержней для уплотнения формы и уменьшения ширины пленки не рекомендуется.

### 7.1.3 Экструзионное формование

Экструзионное формование, также известное как просто экструзия, представляет собой метод обработки, при котором материал нагревается и пластифицируется в экструдере совместным действием цилиндра и шнека.

Поскольку шнек проталкивает материал вперед, обрабатываемый материал непрерывно протекает через головку машины, формируя различные продукты или полуфабрикаты с разными поперечными сечениями. Экструзионное формование — это эффективный, непрерывный и экономичный метод обработки, который хорошо адаптируется. Это одна из самых ранних технологий, используемых в обработке полимерных материалов. После более чем 100 лет развития экструзионное формование стало наиболее широко используемым методом в области обработки полимеров, известным своей высокой производительностью, универсальностью и широким использованием. На этот метод приходится наибольшая доля производства в процессах формования. Процесс экструзионного формования главным образом включает в себя процессы подачи, пластификации расплава, экструзионного формования, формования и охлаждения.

Процесс экструзии можно разделить на два этапа:

Первый этап: твердая пластмасса пластифицируется (превращается в вязкую жидкость) и под давлением продавливается через матрицу специальной формы. Этот процесс преобразует пластмассу в непрерывную форму с поперечным сечением, соответствующим форме матрицы.

Второй этап: используется соответствующий метод для преобразования экструдированной непрерывной формы из пластичного состояния в твердое, в результате чего получается желаемая продукция.

Процесс экструзии можно разделить на сухой и мокрый методы, в зависимости от различных методов пластификации, используемых для пластмасс. Пластификация сухим методом заключается в превращении пластмассы в расплав путем нагревания. Пластификация и давление могут применяться на одном и том же оборудовании, при этом для формования требуется только простое охлаждение. Напротив, мокрая пластификация подразумевает размягчение пластмассы растворителем. Это требует, чтобы пластификация и давление рассматривались как два отдельных процесса. Такой метод требует более сложного процесса удаления растворителя и также предусматривает меры по рекуперации растворителя. Хотя мокрая экструзия обеспечивает такие преимущества, как равномерная пластификация и снижение воздействия тепла на пластмассу, из-за указанных выше недостатков сфера ее применения ограничивается экструзией нитроцеллюлозы и некоторых пластмасс на основе ацетата целлюлозы.

### 7.1.3.1 Оборудование для экструзии

Оборудование для экструзионного формования главным образом включает в себя экструзионную головку, вспомогательную машину (включая установочный стол, тяговую машину, отрезной станок, подающую стойку), экструзионную головку (включая фильеру, матрицу для сухого отверждения, резервуар для охлаждающей воды) и другие компоненты.<sup>[16]</sup> Экструзионная машина является основным компонентом оборудования для экструзионного формования. Ее основная функция заключается в использовании усилия сдвига и давления, создаваемых вращающимся шнеком, с целью полной пластификации и смешивания материала, обеспечивающих гомогенизацию материала, который затем формируется через матрицу. В зависимости от количества шнеков экструдеры подразделяются на одношнековые, двухшнековые, многошнековые и безшнековые.

Самой простой и наиболее распространенной экструзионной машиной является одношнековый экструдер. Он главным образом состоит из шести компонентов: передающего устройства, подающего устройства, цилиндра, шнека, головки и фильеры.

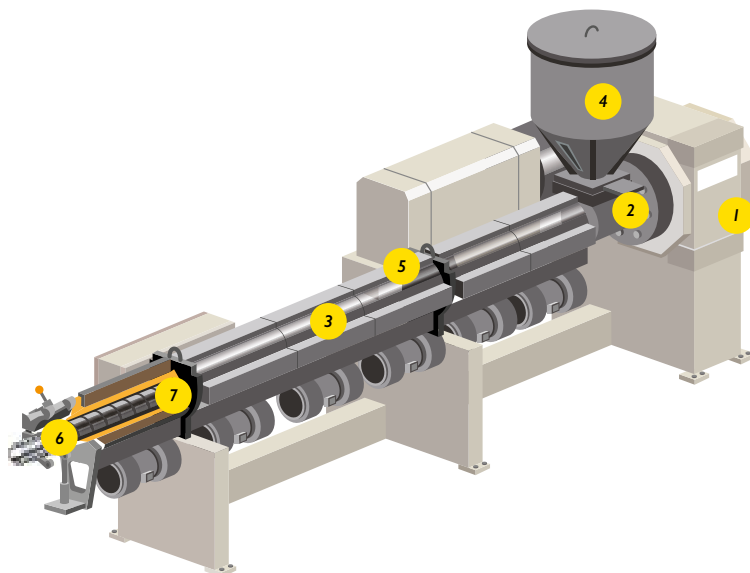


Рис. 7-11 Экструзионно-формовочная машина

1. Приводное устройство, 2. Входное отверстие цилиндра, 3. Устройство контроля температуры,
4. Загрузочный бункер и дозирующее устройство, 5. Вакуумное выпускное отверстие, 6. Цилиндр, 7. Шнек

Шнек является ключевым компонентом экструдера. Производительность шнека определяет область применения, эффективность производства, качество пластификации, диспергирование добавок, температуру плавления, энергопотребление и другие характеристики экструдера. За счет вращения шнека пластмасса в цилиндре может перемещаться, сжиматься и получать часть тепла от трения, смешиваться и пластифицироваться.

К основным параметрам, отражающим характеристики шнека, относятся следующие: диаметр, соотношение длины и диаметра, степень сжатия, шаг, глубина канавки шнека, угол шнека, зазор между шнеком и цилиндром и т. д.

Наиболее распространенный диапазон диаметра шнека  $D$  составляет 45–150 мм. С увеличением диаметра шнека соответственно увеличивается производительность экструдера.

Отношение длины к диаметру шнека представляет собой отношение эффективной длины рабочей части к диаметру (выражаемое как  $L/D$ ). Это отношение обычно составляет от 18 до 25. В целом, когда отношение  $L/D$  увеличивается, распределение температуры материала улучшается, что способствует смешиванию и пластификации пластмасс. Это также может уменьшать утечку и противоток и тем самым повышать производительность экструдера. Шнек с большим отношением  $L/D$  обладает высокой адаптируемостью и может использоваться для экструзии различных пластмасс. Однако, когда отношение  $L/D$  является слишком большим, это увеличивает время нагрева пластмассы и приводит к ее разложению. В то же время из-за увеличения массы шнека свободный конец отклоняется и провисает, что может вызывать истирание между материалом и шнеком и усложнять производственный процесс. Также увеличивается энергопотребление экструдера. Если отношение  $L/D$  является слишком малым, это может привести к недостаточной пластификации при смешивании.

Степень сжатия шнека определяется как отношение объема каждой канавки шнека в секции подачи к объему каждой канавки в секции дозирования. Она может характеризовать степень сжатия и работу, выполняемую шнеком над материалом. Плотность укладки различается для материалов разной формы (таких как порошок, гранулы или хлопья), а также различаются изменения объема, происходящие при сжатии и плавлении. К этому следует адаптировать конструкцию и выбор степени сжатия шнека. При формовании из расплава с использованием шнековой экструзионной машины типичная степень сжатия составляет от 3 до 35. Требуемой степени сжатия можно добиться путем регулировки шага, глубины канавок шнека или того и другого одновременно. Степень сжатия тем больше, чем выше степень экструзии получаемой пластмассы. Поскольку при производстве с использованием шнеков изменить шаг сложно, для изменения степени сжатия обычно используется метод изменения глубины канавки шнека.

Шаг измеряется вдоль направления спирали и относится к расстоянию между двумя соседними витками. Обычно он относится к осевому расстоянию между двумя соседними зубьями на линии среднего диаметра, соответствующей двум точкам шага резьбы.

В качестве двух основных характеристик шнека рассматриваются характеристики канавки шнека и кромки шнека. На вертикальном поперечном сечении шнека можно увидеть, что профиль шнека образуют несколько кривых. Обычный двухголовочный резьбовой элемент состоит из 8 участков кривой. Два участка, с валом шнека в качестве центра и более длинным радиусом дуги, образуют кромку шнека. Два других участка, с менее длинным радиусом дуги, образуют канавку шнека. Если канавка шнека неглубокая, она создает более высокую скорость сдвига пластмассы, что облегчает передачу тепла между материалом и стенкой цилиндра. Чем выше эффективность смешивания материалов и пластификатора, тем ниже производительность.

И наоборот, когда канавка глубокая, ситуация прямо противоположная. Поэтому для шнеков с глубокой канавкой следует использовать термочувствительные материалы (такие как поливинилхлорид, биоразлагаемый пластик). Однако для шнеков с неглубокой канавкой следует использовать пластмассы с низкой вязкостью расплава и высокой термостабильностью (например, полиамид).

Угол шнека  $\Phi$  — это угол между резьбой и поперечным сечением шнека. С увеличением  $\Phi$  производительность экструдера увеличивается, но уменьшаются эффект сдвига и давление экструзии на пластмассы. Обычно угол спирали составляет от  $10^\circ$  до  $30^\circ$ . Он изменяется в зависимости от направления длины шнека. Часто используется изометрический шнек. Шаг равен диаметру, а значение  $\Phi$  составляет приблизительно  $17^\circ 41'$ .

Половина разницы между внутренним диаметром цилиндра и диаметром шнека называется зазором  $\delta$ , который может влиять на производительность экструдера. При увеличении зазора  $\delta$  производительность снижается; при уменьшении  $\delta$  сдвиговое воздействие на материал увеличивается, что способствует пластификации. Однако, если зазор  $\delta$  слишком мал, сильный эффект сдвига может вызвать термомеханическую деградацию материала, которая может привести к застреванию шнека или возникновению трения между материалом и стенкой. Если зазор  $\delta$  слишком мал, утечки и противотоки материала практически отсутствуют, что в определенной степени влияет на перемешивание расплава. Зазор  $\delta$  обычно контролируют приблизительно в диапазоне от 0,1 до 0,6 мм.

По мере развития производственных технологий оборудование для экструзионного формования развивается в перечисленных ниже ключевых областях.<sup>[17]</sup>

«Высокая скорость и высокая производительность» были основным направлением развития экструзионных машин. Если взять в качестве примера одношнековый экструдер диаметром 90 мм, то производственная мощность одной машины такого типа увеличилась с 90 кг/ч в 1961 г. до 600 кг/ч в 1995 г., то есть за прошедшие 34 года увеличилась в 6,7 раза. Компания WP производила двухшнековые экструдеры с параллельными шнеками серий ZSKMC (1995 г.) и ZSKMV (2001 г.), и за шесть лет скорость шнека увеличилась с 600 об/мин до 1800 об/мин, а производственная мощность при этом увеличилась в 2,5 раза.

Эффективная работа экструдера главным образом выражается в высокой производительности, низком энергопотреблении и низких производственных затратах. Кроме того, заслуживает внимания также «одноэтапный процесс экструзии», который сочетает в себе процесс грануляции со смешиванием и экструзионного формования. «Одноэтапный процесс экструзии» имеет очевидные преимущества перед традиционным двухэтапным процессом в сокращении технологического процесса, экономии энергии, сокращении затрат на оборудование и уменьшении занимаемой площади, а также сокращении числа операторов.

Согласно статистике, общее количество экструдеров в Китае в 2000 г. достигало 7784, в том числе 844 с однонаправленным вращением и 1255 с разнонаправленным вращением. Большинство из 1817 импортных экструдеров представляют собой большие и сложные машины.

«Модульное» производство позволяет производить настройку для удовлетворения уникальных требований различных клиентов. Такой подход может сократить время, необходимое для исследований, разработки и вывода новых продуктов на рынок. Он также позволяет компаниям претендовать на более значительную долю общего рынка. Напротив, «специализированное» производство организует различные модульные компоненты оборудования для экструзионного формования с целью специализированного производства в одном месте или даже для глобального рынка. Этот способ помогает обеспечить высокое качество всей машины, снижает затраты и ускоряет оборачиваемость капиталовложений.

Экструдеры в развитых странах, как правило, используют современные электронные и компьютерные технологии управления. Рабочая платформа оснащена флуоресцентным экраном для мониторинга, а также параметров процесса всего процесса экструзии (таких как давление и температура расплава, температура тела каждой секции, скорость основного шнека и подающего шнека, объем подачи, соотношение различных сырьевых материалов, ток и напряжение двигателя и т. д.) обнаруживаются в режиме онлайн, и применяется микрокомпьютерное управление с обратной связью.

### 7.1.3.2 Процесс экструзии

Качество и эффективность производства экструдированных продуктов неотделимы от рецептуры сырья, оборудования для экструзионного формования и условий процесса экструзии. В реальном производстве необходимо разумно регулировать параметры процесса экструзии в соответствии с процессом экструзионного формования сырья и конструкцией оборудования для экструзионного формования (главным образом, конструкцией шнека и характеристиками конструкции головки). Основными параметрами процесса экструзии являются температура цилиндра, температура головки, скорость шнека, скорость экструзии и скорость тяги.

Температура цилиндра: температура для каждой нагревательной секции цилиндра должна определяться на основе конструктивных характеристик экструдера, рецептуры используемой пластмассы и физической формы твердого материала (например, гранул или порошка). Одношнековые экструдеры главным образом обрабатывают гранулированное сырье. Цилиндр разделен на три секции: секцию подачи, секцию сжатия и секцию гомогенизации. Самая низкая температура — в секции подачи. Затем, от секции сжатия до секции гомогенизации, температура постепенно повышается.

Температура головки: головка — это компонент, который определяет форму поперечного сечения экструдированного продукта. Слишком высокая или слишком низкая температура головки может иметь последствия, аналогичные тем, которые вызваны неправильной температурой в цилиндре и шнеке экструдера. Однако ключевым отличием является то, что температура головки напрямую влияет на качество конечного экструдированного продукта. Температура фильеры немного ниже температуры головки машины. Разница температур между фильерой и основной частью головки матрицы не должна быть слишком большой, в противном случае экструдированные изделия могут деформироваться или получить внутренние или внешние дефекты. Помимо состава используемой пластмассы, при выборе температуры фильеры головки следует также учитывать геометрию раздела фаз в продукте.

Скорость шнека и скорость экструзии: скорость экструзии определяется как масса или длина продукта, которую экструдер производит с помощью головки за определенную единицу времени. Скорость шнека является важным параметром процесса, позволяющим контролировать скорость экструзии и качество продукции. С увеличением скорости вращения шнека увеличивается и давление материала в цилиндре. Это приводит к повышению скорости экструзии и увеличению производительности. Кроме того, увеличение скорости увеличивает силу сдвига, действующую на материал, что повышает его температуру и снижает вязкость расплава. Этот процесс способствует тщательному перемешиванию и равномерной пластификации материала. Однако, если используются слишком высокие скорости шнека и экструзии, это может привести к нестабильному потоку материала через фильеру. Эта нестабильность может вызвать повышенное расширение из формы и привести к снижению качества поверхности продукта. Кроме того, быстрая экструзия может привести к деформации и изгибу продукта из-за недостаточного времени охлаждения.

Если используются слишком низкие скорости шнека и экструзии, то материал может нагреваться в цилиндре в течение длительного периода. Этот длительный нагрев может привести к деградации материала, что в свою очередь снижает физические и механические свойства конечного продукта.

Скорость тяги: скорость тяги напрямую влияет на толщину стенки, допуски на размер и внешний вид продукции. Скорость тяги охлажденного продукта в продольном направлении влияет на толщину его стенки. Более высокая скорость тяги приводит к меньшей толщине стенки, в то время как более низкая скорость тяги приводит к большей толщине стенки. Кроме того, более медленная тяга может привести к накоплению материала между фильерой и очищающей матрицей. Скорость тяги должна быть стабильной и соответствовать скорости экструзии продукта. При нормальном производстве скорость тяги должна быть немного выше скорости экструзионной линии, чтобы преодолеть расширение профиля за пределами формы.<sup>[13]</sup>

Высокая эффективность обработки полимеров и постоянное расширение областей применения привели к постоянному появлению новых продуктов и процессов экструзионного формования. Среди них виброэкструзия и другие методы экструзионного формования пластмасс достигли значительных успехов.<sup>[19]</sup>

### **7.1.3.3 Экструзионное формование пластмасс на основе ПБАТ**

ПБАТ — это разновидность полукристаллического сложного полиэфира с высокой вязкостью и низкой прочностью. Наличие большого содержания фрагментов АА в молекулярной структуре (более 50 мол.%) приводит к более длительному времени охлаждения, что удлиняет общий процесс формования. Пластмассы на основе ПБАТ сохраняют высокую прочность даже при содержании смолы более 50 %. Кроме того, включение других компонентов может сократить время охлаждения во время формования, что делает эти материалы широко используемыми для изготовления нитей для 3D-печати.

В целом существующее оборудование для экструзионного формования, разработанное для традиционных полимеров, таких как полиолефины, ПС, ПВХ или полиэтилентерефталат (ПЭТ), также совместимо с пластмассами на основе ПБАТ. Учитывая характеристики пластмасс на основе ПБАТ, которые отличаются от традиционных полимеров, важно выбрать подходящий экструдер, чтобы устранить ограничения, присущие биоразлагаемым сложным полиэфирам.

- a. Поскольку обычные полимеры несовместимы с биоразлагаемым сложным полиэфиром, необходимо разработать соответствующую процедуру очистки.
- b. Поскольку биоразлагаемый сложный полиэфир более чувствителен к влаге, летучие компоненты необходимо удалять путем предварительной сушки перед экструзионной обработкой.
- c. При обработке продукции на основе биоразлагаемых сложных полиэфира следует избегать высокого напряжения сдвига и длительного времени удерживания тепла, поскольку эти материалы чувствительны к термическому разложению.<sup>[11]</sup>

### **7.1.4 Литье под давлением**

Литье под давлением представляет собой производственный процесс, включающий впрыскивание материала в форму под давлением для формования. Метод литья под давлением предлагает многочисленные преимущества, включая высокую скорость производства, высокую эффективность и автоматизированную работу. Он подходит для широкого спектра конструкций и цветов, позволяя создавать формы от простых до сложных и размеры от больших до маленьких, с соблюдением точных размеров.

Кроме того, изделия легко заменять, и с помощью этого процесса можно формировать сложные компоненты. В результате литье под давлением особенно хорошо подходит для массового производства и изготовления сложных изделий. Принцип работы литьевой машины заключается в использовании силы, создаваемой шнеком (или плунжером), для впрыскивания расплавленной пластмассы, находящейся в вязкотекучем состоянии, в закрытую полость формы. После того, как пластмасса остывает и затвердевает, она принимает очертания формы, образуя конечный продукт.

Литье под давлением представляет собой циклический процесс, где каждый цикл включает в себя: количественную подачу – пластификацию расплава – впрыск под давлением – заполнение формы – охлаждение – извлечение изделий из формы. После извлечения пластмассовых изделий форма снова закрывается, чтобы начать следующий цикл.

Процесс литья под давлением можно условно разделить на следующие шесть этапов (ниже представлены только три): закрытие формы, литье под давлением, заполнение под давлением, охлаждение и формование, открытие формы, удаление продукта.<sup>[18]</sup>

Процесс литья под давлением: процесс литья под давлением начинается, когда система перемещения создает давление впрыска на головке шнека. Затем гомогенизированный расплав из цилиндра шнека впрыскивается в полость формы через сопло, канал формы и литник, в конечном итоге полностью заполняя полость формы.

Процесс удерживания давления: после того, как высокотемпературный расплав заполняет полость формы, он переходит в фазу удерживания давления и усадки. Эта стадия продолжается до тех пор, пока литник не остынет и не закроется. На этапе выдерживания под давлением расплав медленно течет под высоким давлением. Шнек перемещается на небольшое расстояние, чтобы компенсировать усадку. Под этим давлением расплав в полости формы сжимается и уплотняется, позволяя изделию постепенно принимать форму.

Этап охлаждения и формования: процесс охлаждения и формования начинается в конце этапа выдерживания под давлением и продолжается до тех пор, пока изделие не будет извлечено из формы. Процесс охлаждения и формования обеспечивает достаточную прочность и жесткость изделия в форме перед его извлечением. Это помогает предотвратить деформацию или повреждение в процессе извлечения из формы.

Описанный выше процесс литья под давлением повторяется циклически, что позволяет производить партии изделий. Процесс формования термореактивных пластмасс и каучуков следует схожей процедуре, но с некоторыми отличиями. Температура цилиндра ниже, чем у термопластов, а давление впрыска выше. Кроме того, форма нагревается, и материал впрыскивается в форму для отверждения или вулканизации. Наконец, отформованная деталь извлекается, пока она еще горячая.

В области технологий литья под давлением текущие тенденции направлены в сторону передовых высокотехнологичных разработок. Эти технологии включают в себя литье под давлением с использованием воды, литье под давлением пенопластов, литье под давлением композитов с высоким содержанием наполнителей, микролитье под давлением, литье под давлением тонкостенных изделий, а также последние достижения в технологиях формования и моделирования.

#### **7.1.4.1 Оборудование для литья под давлением**

Машина для литья под давлением является основным компонентом всего процесса литья под давлением. Машину для литья под давлением также называют литьевым прессом или инжекционной машиной. Основное формовочное оборудование, используемое для производства различных типов изделий из пластмасс, предназначено для термопластов и термореактивных материалов. Машины для литья под давлением можно классифицировать как вертикальные и горизонтальные в зависимости от расположения узла впрыска и механизма фиксации формы.



Вертикальная литьевая машина



Горизонтальная литьевая машина

Рис. 7-12 Различные типы машин для литья под давлением

Обычная машина для литья под давлением состоит из системы впрыска, системы закрытия формы, системы гидравлической силовой передачи, электрической системы управления, системы смазывания, системы нагрева и охлаждения и системы контроля безопасности. Среди них наиболее важными частями являются система впрыска, система закрытия формы и система нагрева и охлаждения.

Система впрыска является важнейшим компонентом машины для литья под давлением, ее можно по праву назвать «сердцем» машины, поскольку она выполняет две основные функции: во время цикла литья под давлением она нагревает и пластифицирует точное количество пластикового материала, который затем впрыскивается в полость формы через шнек при определенных давлении и скорости в течение заданного периода времени; после завершения впрыска расплавленный материал, впрыснутый в полость формы, удерживается под давлением для сохранения желаемой формы. Система впрыска обычно состоит из устройства пластификации и устройства передачи энергии. На основе классификации методов впрыска выделяют три основных типа: плунжерный, шнековый и шнековый с плунжером для препластификации. Среди них шнековый тип является наиболее часто используемым. Устройство пластификации шнековой машины для литья под давлением главным образом состоит из подающего устройства, цилиндра, шнека, клеевого компонента и сопловой части. Устройство передачи мощности состоит из цилиндра впрыска, подвижного цилиндра седла впрыска и механизма привода шнека.

Система закрытия формы отвечает за обеспечение надлежащего закрытия и открытия формы, а также за выгрузку готовой продукции. После закрытия формы она обеспечивается достаточной силой фиксации, чтобы выдерживать давление, создаваемое расплавленной пластмассой, поступающей в полость формы. Это предотвращает открытие формы и обеспечивает сохранение изделиями заданной формы. Система закрытия формы главным образом состоит из нескольких компонентов, включающих устройство закрытия формы, поворотный механизм машины, механизм регулировки формы, механизм выталкивания, передний и задний фиксированные шаблоны, подвижный шаблон, масляный цилиндр закрытия формы и механизм предохранительной защиты.

Система нагрева/охлаждения предназначена для нагрева цилиндра и сопла для обеспечения оптимальных температур обработки в процессе литья под давлением. В цилиндре машины для литья под давлением в качестве нагревательного устройства обычно используется электрическое нагревательное кольцо, которое устанавливается снаружи цилиндра.



Температура цилиндра контролируется секциями термодар. Нагреватели являются источником тепла для пластификации материалов за счет теплопроводности стенок цилиндра. Система охлаждения главным образом используется для снижения температуры масла. Слишком высокая температура масла может привести к различным неисправностям, поэтому необходимо контролировать температуру масла. Еще одна область, требующая охлаждения, — это горловина подачи материала около бункера, чтобы предотвратить преждевременное плавление сырья в загрузочном отверстии. Охлаждение этой области будет обеспечивать бесперебойную и равномерную подачу пластиковых гранул в цилиндр.

Обычные горизонтальные машины для литья под давлением по-прежнему являются ведущим направлением развития машин для литья под давлением, и их базовая структура практически не изменилась. Помимо улучшения контроля и автоматизации с одновременным снижением энергопотребления, производители адаптируются к изменениям рынка, разрабатывая комбинированные серийные продукты. Модель машины для литья под давлением оснащается большими, средними и малыми литьевыми устройствами, которые могут быть сконфигурированы как для стандартного, так и для комбинированного вида. Целями разработки являются повышение гибкости, расширение спектра применения и увеличение экономических выгод.

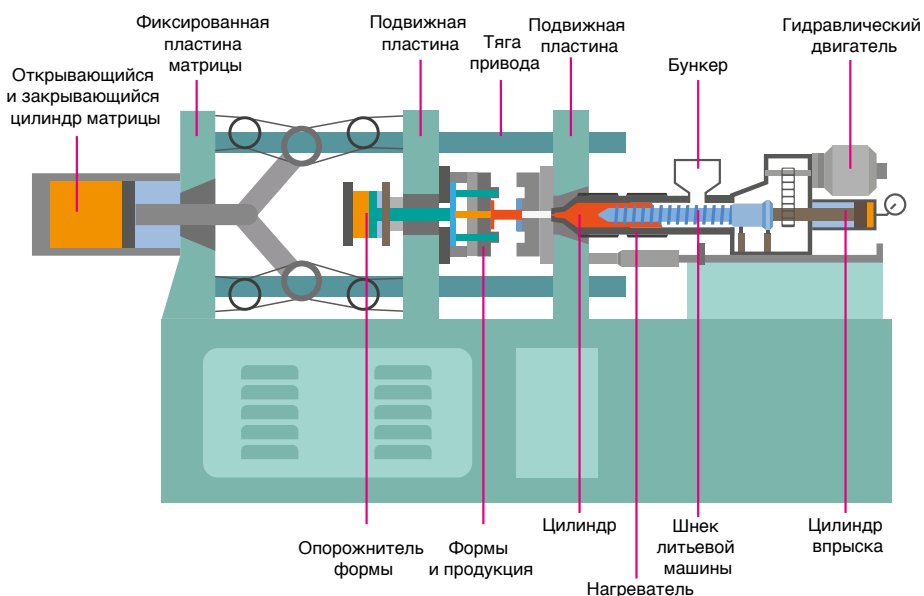


Рис. 7-13 Конструкция машины для литья под давлением

По мере повышения цен и эксплуатационных характеристик пластмассового сырья прослеживается четкая тенденция к миниатюризации, облегчению конструкции и многофункциональности пластмассовых изделий. С одной стороны, акцент делается на производстве прецизионных изделий с высокой добавленной стоимостью. С другой стороны, существует спрос на предметы повседневного спроса, медицинское оборудование и другие одноразовые расходные материалы. Чтобы снизить затраты на выполнение общих требований, производители уменьшают толщину стенок и минимизируют использование сырья, что в свою очередь повышает ожидания производительности от литьевых машин.

Во-первых, машины для литья под давлением развиваются в сторону высокоскоростной точности, повышенной эффективности, экономии энергии, экологической устойчивости и чистоты.

Существуют два типа высокоскоростных прецизионных формованных изделий: один тип требует высокой точности размеров, а другой отличается очень тонкими стенками. Оба типа требуют использования высокоскоростного прецизионного литья под давлением. Точность фиксации формы является одной из важнейших технических трудностей при формовании тонкостенных изделий. Недостаточная точность закрытия формы может привести к неравномерной толщине стенок. Хотя это может быть незаметно в толстостенных изделиях, но когда толщина стенки изделия находится в диапазоне от 0,1 до 0,2 мм, изменение толщины стенки всего на 0,02–0,03 мм может существенно повлиять на формование изделия.

В последние годы экономия энергии стала важным требованием к машинам для литья под давлением. Многие производители машин для литья под давлением заменяют стандартные двигатели серводвигателями для привода масляного насоса. Это значительно снижает потребление энергии, что подтверждается практическими испытаниями.

Сохранение чистоты и защита окружающей среды являются дополнительными важными направлениями развития машин для литья под давлением. Традиционные литьевые машины коленно-рычажного типа требуют частой заправки и смазывания, что приводит к перерасходу материалов и загрязнению окружающей среды. Одиночный, заполненный жидкостью большой масляный цилиндр подвержен утечкам масла и требует усовершенствования. Помимо соблюдения требований к чистоте при производстве медицинских приборов и электронных изделий, важно также учитывать воздействие машины на окружающую среду. Некоторые газы, выделяемые пластмассами при высоких температурах, вредны и перед сбросом в окружающую среду должны фильтроваться и очищаться. Электромагнитное излучение от оборудования, в котором используются электромагнитные нагревательные цилиндры, может быть вредным для операторов, поэтому необходимо предпринимать соответствующие меры защиты.

Во-вторых, конструкция фиксации формы литьевой машины претерпела изменения: вместо трехпластинчатой она стала двухпластинчатой.

За последние десять лет конструкция крепления формы крупных литьевых машин претерпела изменения и превратилась в составную конструкцию с двумя пластинами. Конструкция с двумя пластинами не только уменьшает размер заднего шаблона и экономит расход стали, но и укорачивает общий корпус машины, минимизируя пространство, необходимое в цехе. Кроме того, конструкция с двумя пластинами имеет существенное преимущество: сила, прилагаемая в восьми точках по четырем углам формы, практически одинакова. Это преимущество, которого нет у трехпластинчатого типа. Кроме того, ошибка параллельности при закрытии двухпластинчатой формы практически равна нулю, что позволяет выполнять корректировку в зависимости от точности формы при закрытии форм высокого давления. Наиболее перспективной конструкцией на будущее является двухпластинчатая конструкция для прямого прессования с фиксацией формы. Из-за высокой технической сложности конструкции двухпластинчатого прямого давления только несколько производителей, например, в Германии, в настоящее время способны производить ее. В то время как многие китайские производители занимаются исследованиями и разработками, только один или два из них успешно освоили эту технологию в промышленных масштабах.

В-третьих, машина для литья под давлением была преобразована из машины с одиночным приводом в машину с электрогидравлическим гибридным приводом.

В-четвертых, тенденцией будущего становится разработка инновационных конструкций машин для литья под давлением, позволяющих выполнять литье специализированных изделий. Компания KraussMaffei использует конструкцию с двумя пластинами с прямым прессованием и фиксацией формы для установки горизонтальных вращающихся форм и двухголовочной системы впрыска, что позволяет производить двухкомпонентные и полые изделия. Такой подход, по сравнению с существующими вертикальными вращающимися формами для двухкомпонентных изделий, позволяет производить изделия большей площади с повышенными характеристиками скорости и эффективности.

В-пятых, тенденцией будущего является интеграция машин для литья под давлением с периферийным оборудованием, таким как формы и роботизированные манипуляторы.

В будущем многие функции, которые в настоящее время интегрированы в форму, могут быть отделены и включены непосредственно в конструкцию машины, например, системы горячеканальных устройств, охлаждающих устройств и т. д. Кроме того, еще одним направлением будущего является бесшовная интеграция роботизированных манипуляторов с оборудованием. Роботизированные манипуляторы будут устанавливаться непосредственно на машинах и управляться через их интерфейс. Кроме того, роботизированные манипуляторы могут быть интегрированы в качестве модульных компонентов самой машины для литья под давлением. Это может позволить использовать инновационные энергосберегающие подходы, такие как теплообмен между формой, нагревательным цилиндром машины и охлаждающим маслом, что представляет собой будущее направление развития. Маркировка и сборка в процессе литья под давлением стали теперь неотъемлемыми функциями литейной машины.

В-шестых, машины для литья под давлением становятся все более интеллектуальными и взаимосвязанными.

В будущем литье под давлением станет более удобным для управления и интеллектуальным. Операторам не потребуются обширные профессиональные знания; им нужно будет только ввести простые параметры, такие как тип пластмассы, название продукта и технические характеристики. Затем машина автоматически сгенерирует и отрегулирует параметры процесса. Будущие машины для литья под давлением должны быть оснащены экспертной системой, способной осуществлять удаленный мониторинг, диагностировать проблемы, отвечать на вопросы и оказывать своевременную поддержку в устранении неполадок. Что касается промышленного интеллекта, то в будущем нас ждет множество инноваций и разработок в области машин для литья под давлением.<sup>[19]</sup>

#### **7.1.4.2 Процесс литья под давлением**

Литье под давлением — важнейшая инженерная технология, которая заключается в преобразовании определенных пластмасс в соответствующие изделия с сохранением первоначальных свойств пластмасс. В процессе обработки пластмасс процесс литья под давлением играет очень важную роль, поскольку он напрямую влияет на качество, форму и внешний вид конечной продукции. Тщательно устанавливая параметры процесса литья под давлением, можно получить высококачественные пластмассовые изделия.

Перед применением процесса литья пластмасс под давлением соответствующий персонал должен провести тщательный анализ различных факторов, влияющих на процесс. Это включает в себя детальное рассмотрение температуры, времени, давления, напряжения, усадки и других аспектов. Этот всесторонний анализ обеспечивает эффективное использование процесса литья под давлением и повышает качество и эффективность обработки пластмассовых изделий.<sup>[20]</sup>

Температура: в процессе литья пластмасс под давлением температура является очень важным фактором. В целом, когда температура относительно высока, это приводит к снижению модуля изгиба, твердости по Роквеллу, относительного удлинения при разрыве и ударной вязкости консоли.

а. Температура формы. При фактическом применении процесса литья пластмасс под давлением температура формы оказывает важное влияние на качество продукции. В настоящее время для контроля температуры формы соответствующим персоналом главным образом используются метод нагрева, воздушное охлаждение, метод естественного отвода тепла и водяное охлаждение. Изменение температуры формы влияет на кристалличность и условия кристаллизации. Когда температура формы относительно высока, скорость ее охлаждения мала и она имеет значительную скорость кристаллизации, а высокая температура формы может поддерживать ослабление молекулярной связи ПЭТ, так что ориентация молекул уменьшается.

б. Температура цилиндра. При использовании процесса литья под давлением температура цилиндра часто влияет на пластификацию и текучесть пластмасс. Добавочное сырье в цилиндре будет постепенно плавиться после нагрева, и сырье станет окислителем в условиях высокой температуры, что в конечном итоге повлияет на характеристики продукта.

с. Температура сопла. Температура сопла в процессе литья под давлением оказывает прямое влияние на текучесть и пластификацию пластмасс. В частности, изменение температуры сопла существенно повлияет на механические свойства и условия формования продукта, в особенности, когда температура сопла слишком высокая — это увеличит блеск продукта и уменьшит вязкость расплава. Но в то же время, когда температура сопла увеличивается, это также ускоряет разложение расплава, а затем влияет на характеристики продукта.

Время: в процессе литья пластмасс под давлением фактор времени также будет влиять на процесс, что особенно проявляется во времени охлаждения, времени впрыска, времени выдерживания давления и т. д. Время впрыска для системы каналов обычно необходимо регулировать на уровне от 0,5 до 1,5 секунды. При контроле времени выдерживания давления необходимо учитывать размер затвора. При более крупном затворе время удерживания давления также должно быть увеличено. Температура расплава, эффективность охлаждения и толщина компонента оказывают решающее влияние на время охлаждения.

Давление: давление является очень важным фактором в процессе литья под давлением. Анализируются типы давления в процессе литья пластмасс под давлением, включая давление впрыска, давление пластификации, давление удержания давления и т. д.

В случае анализа давления пластификации, когда давление увеличивается, это приводит к увеличению температуры плавления, а затем к снижению температуры пластификации. После увеличения давления пластификации можно дополнительно гарантировать однородность температуры расплава. Увеличивая давление пластификации, можно улучшить структурные характеристики продукта.

б. Давление впрыска. Для улучшения текучести расплава, повышения скорости работы штампа для жидкостной штамповки и снижения скорости усадки при формовании требуется увеличение давления впрыска. В частности, давление впрыска является очень важным параметром в процессе литья под давлением. Величина давления и время удерживания давления напрямую влияют на характеристики продукции, и скорость давления также оказывает важное влияние на качество пластмассовых деталей.

с. Удерживающее давление. Чтобы избежать явления обратного течения пластмассы при ее охлаждении, необходимо увеличить соответствующее давление удерживания на пластмассу. Увеличение давления удерживания на этапе охлаждения может снизить скорость усадки смолы.

После увеличения давления удерживания расплав будет заполнять форму более полно. Это обеспечит более высокое качество конечного формованного изделия. Однако, когда давление удерживания слишком велико, будет трудно освободить форму. Следовательно, в реальном процессе эксплуатации необходимо разумно устанавливать давление удерживания в зависимости от конкретного процесса.

Скорость усадки: в процессе литья пластмасс под давлением и в процессе впрыска расплава скорость усадки молекул полимера в направлении потока больше, чем в вертикальном направлении, что также приводит к деформации. Если в процессе литья под давлением возникает серьезная проблема деформации, это может привести к тому, что готовое изделие превратится в отходы, поэтому необходимо проанализировать причину возникновения деформации, чтобы в дальнейшем гарантировать качество продукции. Существует множество факторов, влияющих на степень усадки изделий литья под давлением, включая параметры процесса (давление, время и температура и т. д.), оборудование и формы.

В последние годы с развитием технологий и совершенствованием оборудования для литья под давлением сформировалось множество новых процессов литья под давлением, таких как технология многокомпонентного литья под давлением, технология литья под давлением с использованием газа и технология литья под давлением микропористой пены.<sup>[20]</sup>

### 7.1.4.3 Литье под давлением материалов на основе ПБАТ

Из-за высокого содержания алифатической дикарбоновой кислоты в молекулярной структуре смолы ПБАТ и низкой скорости кристаллизации ей требуется много времени для охлаждения и отверждения в процессе формования. Кроме того, смола ПБАТ имеет высокую вязкость и неудовлетворительный эффект извлечения из формы, поэтому ее трудно производить непрерывно. В настоящее время на рынке имеется относительно мало продуктов, использующих чистую смолу ПБАТ для литья под давлением. Для пластмасс на основе ПБАТ смола ПБАТ является хорошим упрочнителем, если количество добавок невелико и соответствующие материалы можно обрабатывать на традиционном оборудовании для литья под давлением. На выставке CHINAPLAS 2013 компания BASF представила продукт *ecovio®IS1335* для литья под давлением — компостируемый пластик, частично изготовленный на биологической основе. *Ecovio®IS1335* может обрабатываться с использованием одно- или многокамерных форм, оснащенных горячеканальным каналом или без него. Материал обладает умеренной текучестью и хорошей стабильностью размеров и пригоден для производства высококачественной компостируемой тонкостенной упаковки сложной формы методом литья под давлением.<sup>[21]</sup>

В последнее время, благодаря усилиям по созданию легких, разлагаемых и недорогих продуктов, а также благодаря развитию технологии литья под давлением микропористой пены, биоразлагаемые сложные полиэферы на основе смеси ПБАТ/ПМК начали широко использоваться в процессе литья под давлением микропористой пены.<sup>[22]</sup> Для получения полимерных пенопластовых материалов с высокой пористостью и хорошими механическими свойствами, важно использовать эффективные нуклеирующие агенты пузырьков, чтобы способствовать зарождению пузырьков и получению большого количества пузырьков в конечном пенопластовом продукте. В патенте BASF WO2017211660(A1) предложен способ получения расширяющихся частиц, содержащих полимолочную кислоту, обработка композиции полимолочной кислоты, содержащей от 5 до 35 масс.% ПБАТ, посредством литья под давлением микропористой пены с использованием изопентана в качестве органического пенообразователя, а также азота, диоксида углерода, аргона, гелия и их смеси в качестве сопенообразователей. Были приготовлены частицы пенопласта с объемной плотностью от 580 до 750 кг/м<sup>3</sup>.



Рис. 7-14 Кофейные капсулы *ecovio®IS1335*, отлитые под давлением

## 7.1.5 Формование композитов

В дополнение к традиционному формованию пленки с выдуванием, формованию потоком, экструзии и литью под давлением методы обработки, подходящие для пластмасс на основе ПБАТ, также включают экструзионное формование композитов и т. д.

Так называемый экструзионный композит означает, что ПБАТ и другие термопластичные пластмассы плавятся и пластифицируются в экструдере, а гомогенизированный материал экструдирован с помощью Т-образной головки, объединяется на поверхности подложки или между двумя подложками, охлаждается и формируется до нужной формы для получения композитного материала. Компания DuPont изобрела технологию экструзионной обработки композитов в 1945 г., и эта технология затем активно разрабатывалась в развитых странах. Отрасль по производству композитов становится все более разнообразной, охватывая все большее количество секторов производства. С точки зрения развития рынка, технология экструзионной обработки композитов широко используется в нанесении покрытий при цветной печати, производстве композитной упаковочной продукции, обработке материалов и других отраслях промышленности и обеспечивает непрерывный и стабильный рост. С ростом спроса на упаковочные материалы в Китае растет спрос и на композитную упаковочную продукцию, что открывает широкие рыночные перспективы для развития технологии экструзионной обработки композитов.<sup>[23]</sup>

Экструдирование композитной пленки подразумевает использование специального процесса формования для наложения слоев двух или более типов пленочных материалов, будь то одинаковые или разные материалы. Эта технология улучшает эксплуатационные характеристики, которых трудно достичь с помощью однослойных пленок, тем самым улучшая общие свойства пленки и расширяя области применения многослойной пленочной продукции. Ассортимент экструдированных композитных пленочных материалов включает практически все материалы синтетических смол, такие как ПБАТ, ПЭВД, ПЭНД, ПП, ЭВА, этилен-акриловый сополимер (ЭАК) и другие термопластичные смолы.

Продукты, синтезированные методом экструзии, обычно имеют следующие эксплуатационные характеристики:

1) отличные характеристики сопротивления раздиранью, стойкости к проколу и износостойкости; 2) превосходные влагобарьерные характеристики, а также характеристики влагонепроницаемости; 3) повышенную устойчивость к маслам и химикатам; 4) хорошую способность к термосварке.

### 7.1.5.1 Оборудование для формования композитов

Экструзионная машина состоит из одношнекового экструдера, двухшнекового экструдера (или даже экструдера с более чем тремя шнеками) и головки для композита. Каждый экструдер расплавляет пластмассу и подает его в головку для композита. Затем головка объединяет расплавленные слои в одну композитную пленку или лист. Композитные экструдеры широко используются в производстве бумаги, ткани, пленки ВОРР, материалов для розлива жидкого молока, фармацевтической упаковки и в других отраслях по производству гибкой упаковки. Процесс совместной экструзии композитных материалов позволяет одновременно осуществлять экструзию и формование многослойных композитных материалов за одну операцию.

В состав полной линии для экструзии композитов обычно входят такие компоненты, как блок размотки, блок обработки коронным разрядом, блок сушки грунтовок, экструзионный блок, блок компаундирования, блок обрезки и блок намотки.

Блок размотки: управляет размоткой композитной подложки. Он может выполнять все необходимые действия по размотке, включая автоматическую или ручную регулировку кромки, намотку, регулировку натяжения и сращивание.



Рис. 7-15 Производственная линия для экструзии композитов

Блок коронного разряда: чтобы улучшить адгезию между пленкой и подложкой, перед нанесением покрытия на пленку поверхность подложки обычно обрабатывается коронным разрядом, а эффект коронного разряда можно регулировать путем регулировки разрядного промежутка и напряжения разряда коронирующего электрода. Устройство сушки грунтовочного покрытия. Основная функция устройства сушки грунтовочного покрытия — нанесение клея и сушка подложки, на которую необходимо нанести покрытие.

Экструзионная установка: экструзионная установка обычно состоит из одношнекового экструдера, соединителя и Т-образной формы. Ее цель — расплавить пластмассу и достичь нужной консистенции, что позволит ей сформировать тонкую пленку с равномерной толщиной. Это достигается за счет совместного действия шнека и цилиндра шнека и также повышает способность пленки эффективно соединяться с подложкой.

Композитный блок: обычно состоит из композитного ролика, резинового прижимного ролика, опорного ролика из нержавеющей стали, резинового разделительного ролика. Прижимной ролик, опорный ролик и разделительный ролик можно регулировать давлением воздуха. Положение композитного ролика также можно корректировать, регулируя болт для регулировки положения обрезки пленки.

Блок обрезки: состоит из вентилятора, резака и других регулировочных устройств. Ширина режущей кромки и давление резака могут регулироваться с помощью регулировочного устройства.

Намоточный блок: контролирует намотку пленки с помощью регулировки натяжения, регулировки давления контактного ролика, ручной автоматической намотки и счетчика для регистрации всех действий по намотке.

Экструзионное композитное оборудование развивается в направлении многозвенной обработки и соэкструзии. Чтобы адаптироваться к композитным продуктам с многослойной структурой и повысить эффективность производства, экструзионная композитная машина обычно использует последовательно несколько экструдеров и композитную структуру для достижения одновременного производства продукции. В связи с появлением сырья с различной функциональностью экструзионные композиты также развиваются в направлении соэкструзионных композитов.<sup>[25]</sup>

### 7.1.5.2 Процесс обработки композитов

Расплав смолы, используемый для нанесения покрытия в процессе экструзии композитных материалов, можно разделить на два основных типа в зависимости от конкретных требований к применению. Один тип известен как система без адгезива, использующая смолу для нанесения покрытия, которая действует как термоплавкий материал. Это позволяет ей напрямую соединяться с такими материалами, как ПБАТ, пленка из ПЭ, алюминиевая фольга, бумага и полипропилен, растягиваемый в двух направлениях (ВОРР) без необходимости использования в процессе дополнительных адгезивов. Для другого процесса требуется адге-

зив, который называется клеевой системой. В этом процессе в качестве материала покрытия используется смола, которая затем соединяется с пленкой, уже покрытой адгезивом. Однако даже при использовании этой технологии обработки количество необходимого адгезива значительно меньше, чем при сухом компаундировании. Хотя эти два метода обработки различаются по технологическим подходам, базовый механизм склеивания для обоих одинаков — он отражает процесс взаимного связывания материалов.

Так называемое «связывание» относится к контакту между адгезивом и наружной частью адгезива, в результате чего между молекулами возникает сила. Обычно используемый для обработки композитов адгезив должен находиться в жидком состоянии и свободно течь. Это может гарантировать, что адгезив и наружная часть адгезива достигнут наилучшего контакта — поверхностного контакта, чтобы достичь цели в виде как можно большей площади контакта. На начальном этапе процесса связывания адгезив должен проникнуть в поверхность материала-основы и смочить ее. В особых условиях, когда клей и наружная часть клея находятся в контакте, происходит определенная химическая реакция, приводящая к образованию новых химических ковалентных связей. После достижения первоначального соединения с границей раздела отверждение клея приводит к тому, что клей и наружная поверхность клея завершают когезионное соединение, при этом соединение на границе раздела также дополняется и усиливается.<sup>[22]</sup>

В соответствии с процессом общая технологическая схема производства экструзионного композита включает в себя следующие аспекты.

Свойства синтетической смолы покрытия будут оказывать большое влияние на технологию обработки экструзионной композитной пленки, а также определять условия обработки. В основном эти свойства включают в себя основные свойства, свойства микроструктуры, термические свойства и технологические свойства синтетических смол. Эти свойства от микро- до макрохарактеристик под разными углами определяют процесс обработки экструзионного композита по температуре, скорости, усадке, стабильности и прочности на отслаивание продукции, а также другим характеристикам продукции. Таким образом, свойства синтетических смол для нанесения покрытий являются важной справочной основой для выбора и настройки технологии обработки экструзионной композитной пленки, а также важным фактором, влияющим на технологию обработки экструзионной композитной пленки.<sup>[23]</sup>

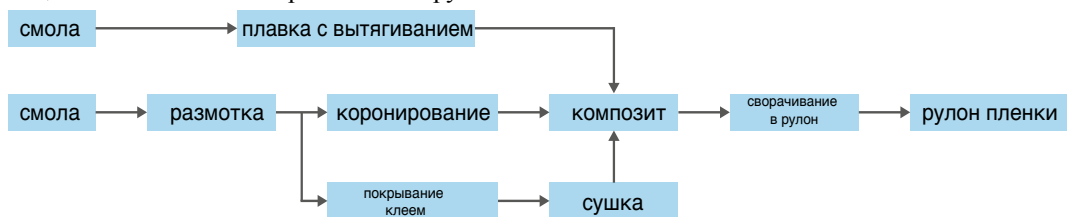


Рис. 7-16 Схема процесса обработки композитов

### 7.1.5.3 Формование композитов на основе ПБАТ

При экструзионном формовании композитных изделий важно обеспечить, чтобы подложка, соединенная с пленкой, могла легко отделяться от опорного ролика из нержавеющей стали на этапе формирования композита, чтобы обеспечить бесперебойность производства. Факторы, влияющие на эффект разделения, главным образом включают два аспекта. С одной стороны, адгезионная способность смолы и опорного ролика из нержавеющей стали является сильной, а эффект разделения — недостаточным. С другой стороны, технология обработки зависит от скорости обработки; более высокая скорость приводит к сокращению времени охлаждения, что увеличивает вероятность слипания материалов. С другой стороны, она также зависит от температуры опорного ролика из нержавеющей стали; более высокие температуры замедляют охлаждение, что отрицательно влияет на разделение материалов. Адгезионная



способность смолы и опорного ролика из нержавеющей стали зависит от молекулярной массы и способности смолы к кристаллизации. Чем выше молекулярная масса смолы, тем выше вязкость и тем сильнее адгезионная способность. Чем слабее способность смолы к кристаллизации, тем ниже эффективность охлаждения, и тем больше вероятность того, что смола будет липкой.

В настоящее время средняя молекулярная масса смол ПБАТ на рынке обычно составляет от 60 000 до 90 000, с высокой молекулярной массой и высокой вязкостью продукта. Кроме того, из-за наличия высокого содержания АК в молекулярной структуре скорость кристаллизации смолы ПБАТ довольно медленная. Из-за этого недостатка чистая смола ПБАТ редко применяется непосредственно при производстве экструзионных композитов.

Для биоразлагаемого сложного полиэфира смолы, обработанные экструзионным композитом, главным образом представляют собой ПБС и ПМК. Хотя смола ПМК обладает хорошей способностью к экструзии композитных материалов, смола ПМК очень жесткая и хрупкая, и ее часто необходимо упрочнять, чтобы удовлетворить требования к использованию продукции.

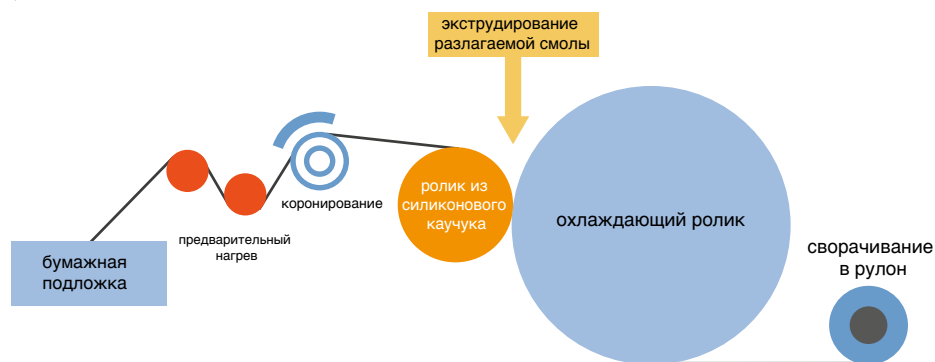


Рис. 7-17 Схематическая диаграмма биоразлагаемого материала в виде пленки из ПМК для пропитки

Смола ПБАТ имеет низкую прочность и высокую ударную вязкость. В случае небольшого добавления (< 40 %) она может быть хорошо совместима с ПМК и оказывать упрочняющее действие. Существующая технология (будет указана) продемонстрировала, что композитный материал на основе полимолочной кислоты, содержащий 40 % ПБАТ, может использоваться в производстве мелованной бумаги. Этот подход не только решает проблемы адгезии между чистой смолой ПБАТ и бумагой, обеспечивая высокоскоростное и стабильное производство, но также решает проблему усадки пленки и нестабильности в процессе обработки, связанной с производством чистой смолы ПМК. Соответствующая продукция широко используется в производстве одноразовых стаканчиков из композита.



Рис. 7-18. Стаканчики из композита

## 7.2 Применение ПБАТ

ПБАТ обладает свойствами биоразложения. С точки зрения процесса формования и применения продукции ПБАТ демонстрирует превосходные характеристики прочности расплава и реологические свойства, а также хорошие характеристики растяжимости, ударной вязкости и сопротивления изгибу.<sup>[26]</sup> Отличная технологичность и хорошие физико-механические свойства ПБАТ делают его широко используемым в производстве мембранных пакетов, литье под давлением, экструзии, выдувном формовании, производстве нетканых материалов и в других областях.

### 7.2.1 Применение мембранных пакетов

Уникальная прочность и отличная пленкообразующая способность ПБАТ делают его широко используемым в производстве пакетов для переноски (пакетов для покупок, мешков для мусора и т. д.), упаковки для экспресс-доставки, сельскохозяйственной мульчирующей пленки, мешков из композитной пленки, термоусадочной пленки и пластиковой пленки.

В широком смысле изделия в виде пленочных пакетов относятся к упаковке (далее — являются частью гибкой упаковки). Основная функция гибкой упаковки в виде мембранных пакетов — удерживать все виды товаров, аксессуаров и даже мусора и других предметов. Целью упаковки является перемещение или транспортировка товаров из одного места в другое с использованием определенного метода обертывания или удерживания.

Содержимое, участвующее во всем процессе упаковки, может быть рассыпанным или небольшими твердыми продуктами (пакеты для покупок, пакеты для упаковки пищевых продуктов, пакеты для экспресс-доставки и т. д.), а также может содержать жидкость (упаковка для напитков, фармацевтическая упаковка и т. д.) и газ (амортизирующая упаковка), такие как пузырчатая пленка и воздушные пакеты. Помимо функции упаковки, гибкая упаковка в виде мембранных пакетов также играет важную роль в защите содержимого во избежание его повреждения внешними условиями.

Пленочную мягкую упаковку можно разделить на пакеты (все виды пакетов) и пленку (пищевая пленка, намоточная пленка, термоусадочная пленка и т. д.).<sup>[26]</sup> Пакет представляет собой продукт, изготовленный путем запечатывания одного, двух или более слоев пленки с использованием определенного процесса в определенном месте или в определенной конфигурации. Это создает полость, которая может содержать желаемое содержимое. Открытие и запечатывание мешков может осуществляться различными способами. Некоторые мешки имеют одностороннее открывание перед наполнением (как правило, вверх), например пакеты для покупок, мешки для мусора, пакеты для экспресс-доставки, промышленные пакеты, пакеты для пищевых продуктов и т. д.; и наоборот, некоторые пакеты представляют собой полностью герметичные упаковочные формы, такие как пакеты для упаковки пищевых продуктов после наполнения, пакеты для медицинской упаковки, амортизирующая упаковка и т. д. Пленка представляет собой однослойный или многослойный материал, который может быть сформирован в виде одного или нескольких сегментов. Пленка подвергается таким процессам, как самоклеящаяся намотка, герметизация, усадка и нанесение, чтобы создать самогерметизирующийся механизм, эффективно защищающий содержимое различных продуктов. Существует также разновидность пленочной продукции, не относящаяся к области гибкой упаковки, а именно сельскохозяйственная пленка, в том числе пленка для теплиц и пленка для мульчирования.

ПБАТ, как разновидность биоразлагаемой пластмассы с наиболее развитой технологией производства и применения, обладает хорошей растяжимостью и хорошими механическими свойствами в дополнение к способности к полному биоразложению.<sup>[27]</sup> По сравнению с традиционным полиэтиленом (ПЭВД, ЛПЭВД), используемым в гибкой пленочной упаковке,

ПБАТ обладает чрезвычайно схожими свойствами с точки зрения поведения при плавлении, реологических свойств, гибкости, стойкости к ударным воздействиям, стойкости к проколу, тактильных ощущений и жесткости (см. табл. 7-3).

Табл. 7-3. Сравнение характеристик ПБАТ и ЛПЭВД (15 мкм)

Характеристики	ЕСОPOND KB100	ЛПЭВД 7042
Температура плавления, °С	115	110
Прочность на растяжение в продольном направлении, МПа	26	23
Удлинение в поперечном направлении, %	500	550
Модуль упругости, МПа	120	150
Стойкость к проколу, Н	0,8	0,9
Прочность термосварки, Н / 15 мм	4	4

### 7.2.1.1 Пакеты для переноски

Пакеты для переноски являются наиболее широко используемым видом мембранных пакетов из ПБАТ, объединяющих в себе функцию хранения товаров или других предметов, в особенности, когда речь идет о пакетах с функцией переноски, которые обычно имеют отверстие в верхней части.<sup>[28]</sup>

Обычно в повседневной жизни пакеты для переноски включают сумки для покупок (торговые центры, супермаркеты, магазины повседневного спроса, книжные магазины, аптеки и т. д.), сумки на колесиках (пакеты для фруктов и овощей), сумки для продуктов на вынос (пакеты для чашек для напитков, овощей в рамках электронной коммерции, пакеты для еды на вынос, для доставки еды и т. д.), мешки для мусора для домашних животных (мешки для уборки за домашними животными), мешки для мусора (для кухонных отходов, а также другие мешки для сортируемого мусора) и т. д. Пакеты можно разделить на два основных типа в зависимости от их предполагаемого содержимого: хозяйственные пакеты и мусорные пакеты.

Начиная с 2010 г., некоторые европейские страны продолжают оптимизировать свою политику защиты окружающей среды и решительно поддерживают и продвигают использование экологически чистых продуктов, таких как биоразлагаемые пластиковые пакеты для покупок, с использованием законодательных мер, политического поощрения, государственных закупок и рекомендаций в отношении потребления.<sup>[29]</sup> В качестве репрезентативного материала ПБАТ стал основным субстратом для большинства биоразлагаемых пластиковых пакетов для покупок и мешков для мусора, представленных на рынке, благодаря своей превосходной способности к формированию пленки, а также механическим свойствам и эксплуатационным характеристикам, очень похожим на свойства традиционных полиэтиленовых пакетов. Хотя Китай исторически отставал от Европы и других стран в вопросах охраны окружающей среды и экологически чистых политик, с 2012 г. был достигнут значительный прогресс. Этот прогресс обусловлен национальными исследованиями в области устойчивого развития и экологически оптимизированных материалов, растущей осведомленностью потребителей о биоразлагаемых продуктах и быстрыми достижениями в области собственных технологий производства биоразлагаемых пластмасс и промышленного развития. Благодаря продвижению политики устойчивого развития Китай добился значительных успехов, особенно в отрасли биоразлагаемых материалов и продуктов, включая ПБАТ.<sup>[30]</sup>

## а. Пакеты для покупок



Рис. 7-19 Биоразлагаемые пакеты для покупок из ПБАТ

Являясь необходимым предметом для потребителей, отправляющихся за покупками, пакеты для покупок обеспечивают потребителям большое удобство при переноске и обращении, будь то сумки для покупок в супермаркетах, пакеты на колесиках, пакеты для еды на вынос или пакеты для чашек с молоком для напитков, благодаря их уникальной конструкции и выбору материалов с соответствующими механическими свойствами.

В настоящее время пакеты для покупок, реализуемые на рынке в Китае и за рубежом, можно разделить на неразлагаемые пакеты для покупок и разлагаемые пакеты для покупок в зависимости от того, являются ли они биоразлагаемыми. Пластмассами, которые используются в изготовлении неразлагаемых пакетов для покупок и имеют наибольшие доли рынка, являются полиолефины, главным образом полиэтилен (ПЭНД, ПЭВД, ЛПЭВД и т. д.), полипропилен (ПП) и т. д.

Из-за неразлагаемости традиционных пластмасс большое количество пластиковых пакетов для покупок выбрасывается, что приводит к серьезному загрязнению окружающей среды. Другим видом широко используемых неразлагаемых пакетов для покупок являются нетканые пакеты для покупок, обычно изготовленные из неразлагаемого полипропиленового волокна или полиэфинового волокна ПЭТ, которые можно использовать и чистить неоднократно. Они обладают воздухопроницаемостью, отличной грузоподъемностью, определенными характеристиками для печати и декорирования. Но, поскольку их материал по-прежнему изготовлен из неразлагаемой традиционной смолы, он не решает и не меняет проблему и текущую ситуацию с высокой степенью загрязнения после того, как пакеты для покупок выбрасываются, а время их сохранения в естественной среде слишком велико.

Благодаря политике защиты окружающей среды в стране и за рубежом, биоразлагаемые пакеты для покупок получили определенную популярность. Существующая продукция главным образом включает в себя бумажные пакеты, хлопчатобумажные/льняные пакеты, биоразлагаемые пакеты на основе ПБАТ и т. д. Бумажные пакеты широко используются для упаковки продуктов питания. Однако бумага имеет присущие ей ограничения, такие как плохая водостойкость, низкая прочность в сухом и мокром состоянии, а также необходимость использования древесной массы в качестве сырья. Процесс производства включает в себя этапы промывки и окрашивания с большим потреблением воды, что приводит к расточительному использованию ресурсов окружающей среды и загрязнению. Эти недостатки стали основными недостатками использования бумажных пакетов. Чтобы решить проблему плохой водостойкости бумажных пакетов, ее обычно улучшают путем напыления пленки. В то же время, принимая во внимание срок годности и цикл службы, вместо напыляемой пленки из разлагаемого материала часто используется полиэтиленовая напыляемая пленка, что напрямую приводит к превращению бумажных пакетов из разлагаемой чистой бумаги в неразла-

гаемую бумагу, пластиковый композит. Хлопковые и льняные мешки широко используются на зарубежном рынке, особенно в индийских супермаркетах. Эти материалы получены из возобновляемых ресурсов и относятся к материалам биологического субстрата. Хлопковые и льняные мешки обладают отличной прочностью, а нетканые мешки можно использовать повторно, но их водостойкость также плохая. Биоразлагаемые пакеты для покупок на основе ПБАТ стали ведущим продуктом на рынке разлагаемых пакетов. Они обладают физическими и механическими свойствами, сопоставимыми с полиолефиновыми пластмассами, и при этом являются полностью биоразлагаемыми. Это делает биоразлагаемые пакеты на основе ПБАТ предпочтительной альтернативой традиционным пластиковым пакетам для покупок.

С реализацией внутренней и внешней политики и ростом интереса потребителей к экологичности биоразлагаемых материалов постепенно возник и увеличился спрос на биоразлагаемые пакеты для покупок на основе ПБАТ со стороны рыночных терминалов, таких как супермаркеты. За рубежом: в 2009 г., когда крупный супермаркет в Германии начал предлагать пакеты для покупок производства немецкой компании BASF из биоразлагаемого пластика Ecovio (модифицированного материала из ПБАТ/ПМК), в других супермаркетах также начали появляться биоразлагаемые пакеты для покупок на основе ПБАТ. Хотя ПБАТ производят на основе нефтепродуктов, его молекулярная структура делает возможным его полное биоразложение на диоксид углерода и воду под действием микроорганизмов в определенных условиях.<sup>[31]</sup> Когда ПБАТ впервые появился в пакетах для покупок в супермаркетах, его преимущества были быстро оценены потребителями: он не только достаточно прочен, но и может использоваться для сортировки и переработки органических кухонных отходов после многократного использования, и это использование также разрешено в большинстве европейских стран, где применение пластика ограничено.

В Китае: во втором пункте Заключения 2020 г. о дальнейшем усилении контроля за загрязнением пластиком, выпущенного Национальной комиссией по развитию и реформам и министерством экологии и охраны окружающей среды, говорится, что «(5) некоторые виды пластиковых изделий запрещены или ограничены в использовании».<sup>[32]</sup> Неразлагаемые пластиковые пакеты. К концу 2020 г. использование неразлагаемых пластиковых пакетов будет запрещено в торговых центрах, супермаркетах, аптеках, книжных магазинах и других заведениях, расположенных в городах, находящихся под прямым управлением центрального правительства, столицах провинций и городах с особым планированием. Этот запрет также будет распространяться на упаковку продуктов питания и еды на вынос, а также на различные выставки, с правилами и ограничениями на неразлагаемые пластиковые пакеты на торговых рынках. К концу 2022 г. эта политика будет расширена и охватит все застроенные районы в городах на уровне префектуры или выше, а также застроенные районы в прибрежных районах. Эта политика напрямую способствовала широкомасштабному использованию биоразлагаемых пакетов для покупок на основе ПБАТ (включая пакеты для общественного питания, пакеты для стаканчиков для напитков и т. д.) в коммерческих супермаркетах и предприятиях общественного питания в крупных городах по всей стране с января 2021 г.

Характеристики использования пакетов для покупок (включая пакеты для общественного питания, пакеты для фруктов и овощей и т. д.) относительно особенные. После того, как упаковка товаров и их транспортировка домой или в другие пункты назначения из торговой среды обычно завершаются, функция переноски завершается после удаления содержимого. После этого потребители могут использовать биоразлагаемый пакет из ПБАТ в качестве мусорного мешка для кухонных отходов, что позволяет повторно использовать его.<sup>[33]</sup> Этот метод многократного использования также значительно продлевает срок службы биоразлагаемого пакета для покупок на основе ПБАТ и повышает его экологичность.

Некоторые особенности биоразлагаемых пакетов для покупок из материалов на основе ПБАТ включают в себя:

- (1) Экологичность: в дополнение к полной биоразлагаемости, материалы, модифицированные с использованием ПБАТ и подходящие для производства пакетов для покупок, могут также содержать некоторые компоненты на биологической основе в зависимости от источников их мономеров или модификаций;
- (2) Превосходные механические свойства: поднимаемая нагрузка может превышать собственную массу пакета более чем в тысячу раз;
- (3) Отличная стойкость к проколу: подходит для упаковки, аналогичной напиткам в коробках, с угловой картонной упаковкой товаров;
- (4) Превосходные характеристики формирования пленки, механические свойства и несущая способность: пакеты для покупок подходят для уменьшения толщины до 15–40 мкм, что снижает затраты;
- (5) Отличные возможности для печати: пакеты на основе ПБАТ обладают высокой способностью к печати, что позволяет использовать рекомендуемые биоразлагаемые краски. С помощью процессов глубокой или флексографической печати они могут достигать яркой восьмицветной печати или менее сложных узоров. Это обеспечивает мощный маркетинговый эффект продукции, а также эстетически приятный внешний вид;
- (6) Отличная способность к термосварке: подходит для высокоскоростного процесса изготовления пакетов;
- (7) Можно использовать повторно. После того, как грузоподъемная функция пакетов для покупок уменьшается, их также можно использовать в качестве биоразлагаемых мешков для мусора, таких как мешки для хранения в холодильнике и обычные мешки для мусора. Обычно рекомендуется выбрасывать испорченные пакеты для покупок вместе с кухонными отходами, относящимися к категории мусора;
- (8) Разнообразие внешнего вида и избирательность: разнообразие внешнего вида и прозрачности, включая натуральный цвет, молочно-белый, полупрозрачный, а также материалы других марок на выбор. Пакеты из ПБАТ также можно изготавливать с цветным внешним видом, используя для этого биоразлагаемые суперконцентраты разных цветов.

Биоразлагаемые пакеты для покупок из материалов на основе ПБАТ, помимо внешнего вида и оптических свойств (прозрачности и блеска), а также эффекта, достигаемого с помощью печати, обеспечивают пользовательский опыт, очень похожий на такой опыт для традиционных полиэтиленовых пакетов для покупок. Кроме того, расширение использования биоразлагаемых пакетов из материалов на основе ПБАТ в супермаркетах, предприятиях общественного питания и других областях применения, а также постепенное признание таких пакетов потребителями доказывают, что ПБАТ и модифицированные им материалы прекрасно подходят для изготовления пакетов для покупок. В Италии, Франции, Испании и других странах, где действуют законы, ограничивающие использование пластика, а также в большинстве супермаркетов Китая сейчас широко используются пакеты для покупок, изготовленные из ПБАТ или модифицированных им материалов. В Китае в крупных и средних городах все большую популярность приобретают пакеты для еды на вынос, пакеты для стаканов с напитками и другие виды пакетов для покупок.<sup>[34]</sup>

Модифицированные ПБАТ материалы, подходящие для изготовления пакетов для покупок, можно разделить на три основных типа: материалы из ПБАТ / крахмала, материалы из ПБАТ / минерального порошка и материалы из ПБАТ / ПМК. При использовании пакетов для покупок эти три типа модифицированных ПБАТ материалов имеют соответствующие характеристики:<sup>[35]</sup>

Табл. 7-4 Сравнение пакетов для покупок из материалов на основе ПБАТ разного состава

Материал	ПБАТ + крахмал	ПБАТ + минеральный порошок	ПБАТ + ПМК
Внешний вид	Непрозрачный; цвет — от белого до желтоватого	Непрозрачный и затемненный	Прозрачность и блеск — до некоторой степени
Механические свойства	Высокая пластичность, хорошая прочность, хорошие характеристики	Улучшенные характеристики	Отличная жесткость
Грузоподъемность	Низкая	Повышенная	Высокая
Срок годности	Малый	Длительный	Длительный
Недостатки	Ограниченная грузоподъемность, поэтому пакет склонен растягиваться и удлиняться под воздействием больших нагрузок	Высокая плотность	Более высокая стоимость и немного более низкое соотношение цены и качества

Начиная с января 2021 г., после широкой кампании по продвижению и введения в стране ограничений на использование пластика, такие города, как Пекин, Шанхай, Гуанчжоу и Шэньчжэнь, а также крупные супермаркеты и магазины шаговой доступности в различных запланированных к внедрению городах в значительной степени перешли на биоразлагаемые пакеты для покупок из материалов на основе ПБАТ.

Эти пакеты изготавливаются из материалов, которые попадают в три категории, перечисленные выше, а именно, представляют собой пакеты для покупок из ПБАТ / крахмала, ПБАТ / минерального порошка и ПБАТ / ПМК. В зависимости от фактического использования главным образом применяются биоразлагаемые пакеты для покупок из материалов на основе системы ПБАТ/крахмал и ПБАТ/минеральный порошок, среди которых крупные супермаркеты и магазины повседневного спроса делают выбор в зависимости от различных требований к внешнему виду материала, тактильным качествам, грузоподъемности и стойкости к проколу.

## в. Мешки для мусора



Рис. 7-20 Биоразлагаемые мешки для мусора из материала на основе ПБАТ

Мусорные мешки являются неотъемлемым типом пластиковой продукции в нашей повседневной жизни. Они широко используются населением, в домашних хозяйствах, офисах и общественных местах для сбора и утилизации отходов. Эти мешки не только обеспечивают удобство для миллионов семей, но и играют важную роль в предотвращении загрязнения окружающей среды.

Мусорные мешки обычно изготавливаются из небiodegradable полиэтилена из-за особых требований к их использованию и экологических условий. Широкое использование этих мешков усугубляет и без того серьезную проблему «белого загрязнения» (загрязнения пластиковыми отходами), еще больше увеличивая вред, наносимый окружающей среде. Из-за своей стабильной структуры и устойчивости к разложению полиэтилен с трудом поддается разложению естественными микроорганизмами после переработки на свалке. Он существует в естественной среде в течение длительного времени, изменяя кислотно-щелочной показатель почвы, нанося большой вред экологической среде, такой как почва, вызывая серьезное загрязнение и оказывая негативное влияние на устойчивое использование земель. Если для переработки мусора и пластиковых мешков для мусора используется метод сжигания отходов, это приводит к образованию вредной сажи и других токсичных веществ из-за дефектов технологии сжигания, что, в свою очередь, приводит к загрязнению атмосферы.<sup>[36]</sup>

Традиционные пластмассы не поддаются разложению, а широкое использование одноразовых пластиковых изделий и сложность контроля за потреблением пластика, особенно быстрый рост спроса на мешки для мусора, пакеты для покупок и одноразовую посуду, усугубили «белое загрязнение» пластмассами.<sup>[37]</sup> В настоящее время в мире используются три основных способа утилизации отходов: переработка, захоронение и сжигание. Переработка отходов может превратить их в ценные ресурсы, способствуя росту экономики замкнутого цикла. Технология захоронения отходов хорошо зарекомендовала себя и является экономически эффективной, что на сегодняшний день делает ее самым простым способом утилизации муниципальных отходов.

Сжигание отходов — это быстрый процесс, а тепло, выделяемое при сжигании, может быть утилизировано в виде локально используемого ресурса. Этот способ является основной формой утилизации отходов в Европе и Японии. Однако эти три перечисленных способа утилизации отходов имеют недостатки, включающие высокие требования к классификации, сложный контроль и возможность вторичного загрязнения.

Начиная с 2010-х гг., в качестве нового вида переработки отходов стало применяться компостирование. Компостирование — это биохимический процесс, в котором участвуют бактерии, актиномицеты, грибы и другие микроорганизмы, широко распространенные в природе. В контролируемых искусственных условиях эти микроорганизмы помогают преобразовывать разлагаемые органические вещества в твердых отходах в стабильный гумус. В процессе компостирования органический углерод распадается за счет микробного дыхания, что снижает соотношение углерода и азота. После накопления органический углерод становится более мягким и способствует распространению. После накопления органический углерод становится мягче и его легче распространять. В результате компостирования он не имеет запаха и может только иметь землистый аромат.<sup>[38]</sup>



Рис. 7-21 Домашнее компостирование





Рис. 7-22 Промышленное компостирование

Как указано выше, компостирование в настоящее время является оптимальным способом переработки бытовых органических отходов. Некоторые европейские страны успешно создали и начали использовать специализированные площадки для компостирования, и другие страны мира также разрабатывают и используют аналогичные площадки для компостирования. Нидерланды и Германия являются наиболее передовыми странами во внедрении площадок для компостирования: в Нидерландах и Германии 95 % и 60 % бытовых отходов, соответственно, включая кухонные отходы, направляются на площадки для промышленного компостирования. В Европе органические отходы составляют от 30 до 40 % всех отходов.<sup>[39]</sup> Поскольку по всей Европе продолжают создаваться и расширяться площадки для компостирования, ожидается и широкое использование компостируемых биоразлагаемых пластиков, таких как ПБАТ, в качестве новой альтернативы традиционным пакетам из полиэтилена (ПЭ).

С технической точки зрения ПБАТ и модифицированные им материалы обладают рядом характеристик и преимуществ, которые делают их пригодными для использования в компостируемых мусорных мешках:

(1) Полная биоразлагаемость после компостирования соответствует требованиям испытаний на разложение и компостирование, содержащимся в таких стандартах, как BSEN13432, ASTM D6400, AS4736, AS5810, GB/T19277.1 и GB/T38082;

(2) ПБАТ обладает превосходными физическими характеристиками, включая гибкость и устойчивость к термосварке, сравнимую с полиэтиленом (ПЭ). ПБАТ также имеет прекрасные герметизирующие свойства, что делает его устойчивым к утечкам во время обработки и переработки кухонных отходов;

(3) Превосходные свойства пленкообразования и отличные характеристики пленки, благодаря чему толщина мусорного мешка на основе ПБАТ может быть уменьшена до 10–30 мкм, а толщина небольших бытовых мусорных мешков может составлять всего 10–12 мкм. Эти тонкие мусорные мешки на основе ПБАТ можно хранить не менее 3–4 суток без каких-либо повреждений, таких как отверстия, которые могли бы повлиять на их пригодность к использованию.

(4) Низкий водо- и газонепроницаемый барьер ПБАТ придает биоразлагаемым мусорным мешкам определенную степень «дышащей способности». Эта особенность помогает повысить скорость разложения органических отходов и биоразлагаемых мешков во время компостирования, что делает ее полезной характеристикой для процессов компостирования.

(5) В условиях низкой температуры и низкой влажности (ниже 50 % относительной влажности) биоразлагаемые мешки для мусора из ПБАТ могут сохранять свои физические и механические свойства и эксплуатационные характеристики в течение длительного времени.

Биоразлагаемые мусорные пакеты из ПБАТ часто изготавливаются из смесей ПБАТ/крахмала из-за преимуществ, которые дает эта комбинация, включая компостируемость и полную биоразлагаемость при подходящих условиях компостирования. Добавление смолы

ПБАТ повышает технологичность и эксплуатационные характеристики материала, которые не может обеспечить один крахмал, гарантируя стабильность на протяжении всего производственного процесса от выдувания пленки до изготовления пакета. Эта формула также обеспечивает основные физические и механические свойства, такие как вязкость, прочность, грузоподъемность, стойкость к проколу и т. д., которые соответствуют требованиям использования даже при толщине всего 10 мкм. Крахмал сам по себе имеет слабую способность формироваться без смолы ПБАТ в качестве матричного материала, что делает его непригодным для традиционных методов обработки, таких как экструзия, выдувание пленки, литье, литье под давлением и выдувное формование. Однако крахмал при использовании в модифицированной системе ПБАТ/крахмал создает уникальную текстуру поверхности, обеспечивает пластичность и гидрофильность, придавая определенной продукции в виде пленочных пакетов особый внешний вид и ощущения, которые отличаются от ПБАТ в чистом виде. Улучшение гидрофильности материалов, модифицированных ПБАТ, полезно для улучшения скорости разложения в системе компостирования (особенно при домашнем компостировании). Благодаря превосходной стабильности смолы ПБАТ во внешней среде с высокими и низкими температурами, биоразлагаемые мешки для мусора из ПБАТ/крахмала демонстрируют хорошую стабильность при хранении и в процессе сбора компостируемого мусора и не становятся хрупкими при изменении комнатной температуры в течение периода хранения (даже при низкой температуре зимой), а также имеют другие отличные характеристики. Продукт ECOPOND® C200 S21, разработанный компанией Kingfa, отвечает этим основным требованиям к биоразлагаемым мешкам из ПБАТ для мусора и широко используется в мешках для компостирования мусора (для сбора кухонных отходов или других отходов, компостируемых после сортировки мусора) в Европе, Америке и Китае.

Табл. 7-6 Типичные характеристики продукта ECOPOND® C200 S21

Характеристики	Методы испытаний	Условия испытаний	Ед. изм.	Измеренные значения*
<b>Гранулы</b>				
Скорость потока расплава	ISO 1133	190 °C, 2,16 кг	г / 10 мин	2,0–6,0
Плотность	ISO 1183	23 °C	г/см <sup>3</sup>	1,25–1,30
Температура плавления	ДСК	-	°C	110–130
<b>Пленка</b>				
Толщина 15 мкм				
Прочность на растяжение в продольном/поперечном направлении	ISO 527	25 °C	МПа	15/8
Относительное продольное/поперечное удлинение при разрыве	ISO 527	25 °C	%	250/300
Прочность при раздирании в продольном/поперечном направлении	ISO 6383-2	25 °C	мН	1000/2000
Ударная прочность, определяемая методом падающего дротика	ISO 7765-1	25 °C	г	130

\* Предоставленные данные предназначены только для изучения технических характеристик в целях испытаний и для справки.

Существует относительно «нишевая» отрасль пакетов для отходов домашних животных. Согласно статистике, количество отходов пластика в мире резко возросло за последние 50 лет, а общий объем отходов пластика в 2018 г. превысил 350 млн тонн. Хотя пакеты для уборки за домашними животными составляют лишь очень незначительную долю мировых отходов пластика (около 0,6 % в 2022 г.), фактическое воздействие на окружающую среду довольно велико. Мешки для уборки за домашними животными обычно изготавливаются из традиционных пластмасс на основе нефтепродуктов, таких как полиэтилен (ПЭ). Эти мешки, как правило, используются для сбора и утилизации отходов домашних животных, которые

обычно образуются во время прогулок с собаками на открытом воздухе, и часто выбрасываются в обычный мусор. Последующие методы утилизации — захоронение или сжигание, что делает переработку практически невозможной, а разложение — недоступным. Только в Европе в настоящее время насчитывается около 85 млн домашних собак, и ожидается, что через несколько лет это число увеличится. Подсчитано, что каждая собака производит 68 кг экскрементов в год, что составляет пять миллионов тонн собачьих экскрементов в год, исходя из количества домашних собак в Европе. Такое огромное количество фекалий домашних животных оказывает серьезное воздействие на городскую среду, вызывая не только загрязнение окружающей среды, но и риск распространения микробов. В результате в прошлом в городах от муниципальных органов требовали отдельного сбора и централизованной переработки отходов домашних животных на свалках. Данута Друшч и соавт. изучали мешки из материала на основе ПБАТ и проводили четырехнедельные экспериментальные испытания по компостированию мешков из такого материала для сбора отходов домашних животных.

Результаты показали, что в условиях экспериментального компостирования все мешки из материала на основе ПБАТ для сбора отходов домашних животных смогли полностью разложиться в течение 90 суток.<sup>[40]</sup>

Биоразлагаемые одноразовые мешки на основе ПБАТ для уборки за домашними животными могут стать хорошей заменой традиционных неразлагаемых пластиковых мешков. Обычно рекомендуется сортировать и компостировать биоразлагаемые мешки на основе ПБАТ для уборки за домашними животными вместе с органическими кухонными отходами. Такая практика может помочь снизить загрязнение окружающей среды и проблемы гигиены, связанные со сбором и утилизацией отходов домашних животных.



Рис. 7-23 Биоразлагаемые пакеты на основе ПБАТ для уборки за животными

### 7.2.1.2 Пакеты для экспресс-доставки

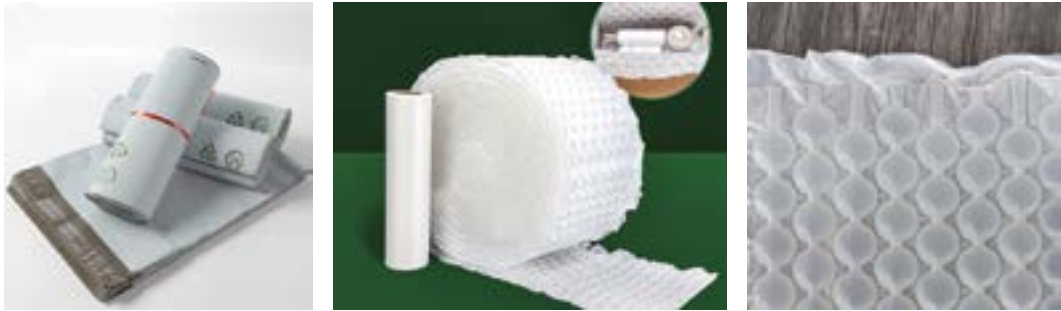


Рис. 7-24 Биоразлагаемые пакеты на основе ПБАТ для экспресс-доставки

Стремительный рост основных платформ электронной коммерции в Китае, а также существенное улучшение уровня потребления населения и изменение потребительских привычек привели к быстрому расширению отрасли экспресс-доставки в стране. Согласно статистике, с 2018 г. по 2020 г. объем упаковки для экспресс-доставки в Китае вырос от 9,3 млн тонн до 22 млн тонн, увеличившись на 12,7 млн тонн или на 137 %.<sup>[41]</sup> Такой быстрый рост объема экспресс-доставки привел к существенному росту отходов упаковки, особенно отходов пластиковой упаковки, создал значительную нагрузку на экологическую среду и привлек широкое внимание к проблеме отходов упаковки, используемой для экспресс-доставки. С момента начала пандемии COVID-19 в 2020 г. количество экспресс-отправлений резко возросло, поскольку поездки стали затруднительными.

В результате потребители постепенно перешли к онлайн-потреблению и онлайн-покупкам. В 2020 г. количество экспресс-отправлений в Китае составило почти 83,5 млрд. В 2021 г. количество экспресс-отправлений в Китае достигло 108,3 млрд, а количество экспресс-отправлений на душу населения быстро выросло до 77. Быстрый рост объема бизнеса также привел к увеличению общего количества отходов упаковки, используемой при экспресс-доставке.

Пекин, Шанхай, Цзянсу, Чжэцзян, Фуцзянь и Гуандун стали первыми провинциями и городами, которые запретят использование неразлагаемых пластиковых пакетов к концу 2022 г. В этих шести регионах наблюдается самый высокий общий и душевой уровень потребления пластиковой упаковки для экспресс-доставки в Китае, значительно превышающий средний показатель по стране. В 2020 г. только Пекин, Шанхай, Цзянсу, Чжэцзян, Фуцзянь и Гуандун потребили 950 тыс. тонн пластиковой упаковки для экспресс-доставки. В этих шести городах и провинциях очень важно использовать биоразлагаемую упаковку на основе ПБАТ для экспресс-доставки, чтобы заменить традиционную пластиковую упаковку.

Материалы, используемые для упаковки экспресс-отправлений, можно главным образом разделить на пластиковые упаковочные материалы и бумажные упаковочные материалы, причем наибольшее количество используемых материалов составляют пластиковые пакеты и гофрированные коробки. К пластиковой упаковке относятся пенопластовые коробки, сплетенные пластиковые мешки и одноразовые пластиковые пакеты для экспресс-доставки, среди которых 30,4% одноразовых пластиковых пакетов для экспресс-доставки представляют собой гибкую упаковку. В качестве материалов пластиковой упаковки главным образом применяются полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полистирол (ПС), среди которых основным материалом для одноразовых пластиковых пакетов, используемых для экспресс-доставки, является полиэтилен.

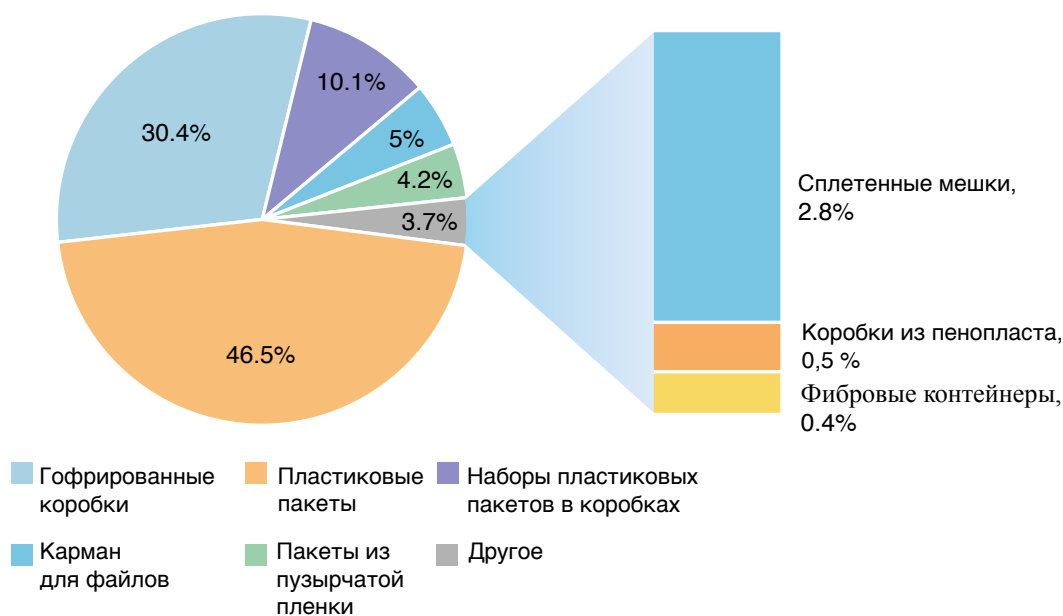


Рис. 7-25 Соотношение видов материалов, используемых в качестве упаковки для экспресс-доставки (на основе статистического анализа количества отправок, выполняемых при экспресс-доставке)

Одноразовую пластиковую упаковку, используемую для экспресс-доставки, потребители обычно выбрасывают сразу же после того, как распаковывают посылку. Основная часть одноразовой пластиковой упаковки для экспресс-доставки изготавливается из неразлагаемых полиэтиленовых и полипропиленовых смол на основе нефтепродуктов, что значительно затрудняет эффективную утилизацию упаковочных отходов этой упаковки. Согласно статистике, около 99 % отходов одноразовой пластиковой упаковки, использованной службами экспресс-доставки, не подлежат переработке и попадают в обычные мусорные баки. Это значительно увеличивает объем и сложность управления отходами, что приводит к существенному расходованию ресурсов и оказывает огромное давление на окружающую среду. В настоящее время некоторые компании экспресс-доставки в Китае начинают внедрять экологичную упаковку, доступную для переработки. Однако существует значительный разрыв между количеством используемой экологичной упаковки и общим объемом отходов упаковки, образующихся в стране, что свидетельствует о том, что мы все еще далеки от достижения масштабного воздействия.

Поэтому наиболее эффективным способом решения проблемы загрязнения одноразовой пластиковой упаковкой для экспресс-доставки является использование биоразлагаемых материалов, таких как ПБАТ, а также реализация мер по переработке неразлагаемой упаковки. Использование биоразлагаемых пластмасс крупными компаниями электронной коммерции и экспресс-доставки также ускорило темпы пробного внедрения новой упаковки. Большинство биоразлагаемых пластмасс остаются стабильными при хранении и обычном обращении в течение определенного периода. Они полностью разлагаются в условиях компостирования и даже при обычном воздействии окружающей среды. Поэтому использование биоразлагаемых пластмасс в упаковке для экспресс-доставки может гарантировать, что их отходы будут нетоксичными, безвредными и не оставят следов в окружающей среде. В настоящее время биоразлагаемые пластмассы, которые прошли оценку в отрасли экспресс-доставки по всему миру, включают ПБАТ, ПБС, ПМК, полигидроксиалкилаты (ПГА) и другие материалы. Среди них ПБАТ является наиболее широко используемым и наиболее перспективным из-за его высокой технологичности и хороших характеристик водонепроницаемости, влагостойкости, воздухопроницаемости и стабильности.

В Китае уже давно проводятся исследования и опытное внедрение биоразлагаемых пакетов из ПБАТ и других видов упаковки для экспресс-доставки. В 2016 г. Alibaba запустила в рамках Canniao Green Alliance «План зеленого движения» с целью продвижения использования биоразлагаемых экспресс-пакетов, обещая заменить 50 % упаковочных материалов к 2025 г. на материалы с наполнителями, которые позволят применять 100 % разлагаемые экологически чистые упаковочные материалы.<sup>[42]</sup> В сотрудничестве с производителями пакетов для доставки компания Kingfa предоставила подразделениям Alibaba Canniao биоразлагаемые пакеты из ПБАТ для экспресс-доставки в целях опытной эксплуатации. В 2017 г. Государственное почтовое бюро реализовало пилотный проект по использованию полностью разлагаемых пакетов в сфере экспресс-доставки. В том же году компания JD запустила «План Цинлю», целью которого является использование биоразлагаемых материалов в более чем 50 % пластиковой упаковке JD Logistics к 2025 г.<sup>[43]</sup> В 2020 г. Национальная комиссия по развитию и реформам и министерство экологии и окружающей среды опубликовали «Решения о дальнейшем усилении контроля за загрязнением окружающей среды пластмассами», в которых второй пункт, «Запреты и ограничения на производство, продажу и использование некоторых изделий из пластмасс» (5), содержит следующее: «4. Пластиковая упаковка для экспресс-доставки. К концу 2022 г. Пекин, Шанхай, Цзянсу, Чжэцзян, Фуцзянь, Гуандун и другие провинции и города должны запретить использование неразлагаемых пластиковых упаковочных пакетов и одноразовых пластиковых сплетенных мешков, чтобы сократить использование неразлагаемой пластиковой ленты. К концу 2025 г. неразлагаемые пластиковые упаковочные пакеты, полиэтиленовая лента и одноразовые пластиковые сплетенные мешки должны быть запрещены для использования почтовыми компаниями и службами экспресс-доставки по всей стране.» В рамках реагирования на эту политику компании China Post, JD.com и SF Express в 2022 г. объявили тендеры на проекты, связанные с биоразлагаемыми пластиковыми пакетами для доставки, в частности, изготовленными главным образом из смолы ПБАТ. Кроме того, в некоторых городах было инициировано использование одноразовых биоразлагаемых пакетов из ПБАТ, а также биоразлагаемых лент из BOPLA, ПМК/ПБАТ и целлюлозы для экспресс-доставки.

Обычный состав упаковки для экспресс-доставки можно разделить на четыре категории в зависимости от их функций и материалов: упаковочный пакет, коробка, амортизирующий наполнитель и лента. В настоящее время биоразлагаемая одноразовая упаковка для экспресс-доставки, представленная материалами на основе ПБАТ, главным образом используется в трех областях: упаковочные пакеты, амортизирующие материалы и лента. Упаковочные пакеты из ПБАТ для экспресс-доставки обычно изготавливаются из смеси ПБАТ/ПМК, которая обладает термопластичностью и отличной технологичностью.<sup>[44]</sup> Для производства биоразлагаемых пакетов, применяемых для экспресс-доставки, можно использовать традиционные процессы, используемые для выдувания пленки и изготовления пакетов. Биоразлагаемые пакеты не имеют запаха, вкуса и нетоксичны, как и традиционные полиэтиленовые (ПЭ) пакеты, используемые для экспресс-доставки. Они отличаются превосходной химической стабильностью, исключительной устойчивостью к низким температурам, обеспечивают высококачественную печать, прочную адгезию и хорошую способность к термосварке. Это делает биоразлагаемые пакеты идеальной альтернативой неразлагаемым полиолефиновым пакетам, используемым для экспресс-доставки. Что касается амортизирующих наполнителей, то существующие материалы систем ПБАТ / ПМК и ПБАТ / минеральный порошок используются для изготовления изделий из двухслойной или многослойной пузырьковой пленки, а также в пакетах с наполнителями. Эти материалы обеспечивают отличную газогерметизацию и повторную герметизацию, гарантируя эффективную защиту от столкновений и ударов. В результате они предлагают оптимальную защиту для экспресс-отправлений.

### 7.2.1.3 Сельскохозяйственная мульчирующая пленка

По мере развития науки и техники все большее число инновационных технологий и новых материалов начинает применяться в различных областях сельского хозяйства. Это помогло значительно улучшить показатели растениеводства в Китае. Китай — крупный производитель аграрной продукции с большим количеством сельского населения, но доход на душу населения в сельской местности относительно низок. Сельскохозяйственное производство в основном опирается на экономическую модель малых фермерских хозяйств, которая характеризуется неразвитой инфраструктурой. Кроме того, на душу населения приходится ограниченное количество пахотных земель, что приводит к низкой урожайности на душу населения. Пластиковые пленки, в том числе сельскохозяйственная мульчирующая пленка и пленка для теплиц, оказали значительное влияние на выращивание сельскохозяйственных культур. Использование ограниченных площадей обрабатываемых земель значительно повысило урожайность сельскохозяйственных культур и улучшило коэффициент использования обрабатываемых земель и орошения. На сельскохозяйственных площадях, предназначенных для посадки, укладывается пластиковая пленка определенной толщины и ширины. Это помогает поддерживать нормальный цикл роста сельскохозяйственных культур и значительно улучшает удержание влаги в почве и сохранение тепла.<sup>[45]</sup> Технология сельскохозяйственного мульчирования внедрялась в Китае, начиная с 1970-х гг. (на основе японского опыта). Внедрение этой технологии позволило фермерам оценить значительные преимущества мульчирующей пленки для сохранения влаги и тепла в почве. Сельскохозяйственная мульчирующая пластиковая пленка не только сохраняет тепло и влагу, но и оказывает очевидное ингибирующее воздействие на сорняки. На протяжении более чем 50 лет применение сельскохозяйственной мульчирующей пленки постепенно распространялось в аграрном секторе. Практика укрытия возделываемых культур расширилась от первоначального использования для овощей до таких культур, как кукуруза, пшеница, хлопок, картофель и другие. Теперь она охватывает как технические, так и продовольственные культуры.<sup>[46]</sup> В некоторых провинциях и районах Китая применение пластиковой пленки для укрытия позволило оптимизировать выращивание определенных культур. Раньше цикл выращивания растений был ограничен одним сезоном в год, а теперь он увеличен до двух и более сезонов в год. Эта оптимизация позволила значительно увеличить урожайность на единицу площади. Благодаря быстрому развитию химической промышленности, а также различных отраслей по производству материалов стоимость изготовления пластиковой пленки постепенно снижается, а ее характеристики и качество постепенно улучшаются. В 1986 г. Китай вышел на первое место в мире по производству и использованию пластиковой пленки. В 2014 г. сельскохозяйственная пластиковая пленка китайского производства покрывала площадь 20 млн квадратных метров, а объем ее использования достиг 1,44 млн тонн. Производство и применение сельскохозяйственной мульчирующей пленки в Китае быстро развиваются. Это позволило значительно улучшить структуру сельскохозяйственных посадок и формы производства сельскохозяйственной продукции в Китае, а также сыграло неоценимую роль в модернизации сельского хозяйства.



Рис. 7-26. Ручное и механизированное укрытие сельскохозяйственной мульчирующей пленкой

Основным компонентом традиционной мульчирующей пленки является полиэтилен. Полиэтилен — продукт полимеризации после крекинга нефти, обладающий превосходными физико-химическими свойствами и стабильностью. Однако обычная полиэтиленовая сельскохозяйственная мульчирующая пленка очень устойчива в возделываемой почве, поскольку она не является биоразлагаемой. Время сохранения полиэтиленовой мульчирующей пленки в почве может достигать 300 лет и больше. С другой стороны, на количество остатков традиционной полиэтиленовой мульчирующей пленки также влияет ее собственная толщина. Чем тоньше пластиковая пленка, тем хуже ее физико-механические свойства. Она склонна разрываться под действием множества факторов, таких как свет, влага и почвенные микроорганизмы, что также затрудняет проведение мероприятий по переработке и регенерации пластиковой пленки. Переработка обычной полиэтиленовой мульчирующей пленки (особенно малой толщины) отличается высокой стоимостью, сложным процессом очистки и низкой скоростью переработки. Это приводит к проблеме, которая заключается в том, что мульчирующая пленка не может быть переработана или перерабатывается не полностью. Кроме того, на количество остатков традиционной полиэтиленовой мульчи также влияют такие факторы, как типы сельскохозяйственных культур, состав и характеристики пластиковой пленки, время мульчирования пленкой, необходимое для сельскохозяйственных культур, методы ведения сельского хозяйства, а также климат и окружающая среда в регионе. Воздействие остатков полиэтиленовой пластиковой пленки приводит к возникновению различных проблем при обработке почвы, а также к проблемам, связанным с почвой и окружающей средой. Остающаяся неразлагаемая пластиковая пленка в определенной степени блокирует проникновение воды в обрабатываемую почву и снижает скорость миграции воды к сельскохозяйственным культурам. Уменьшение пористости обрабатываемых земель увеличивает плотность почвы, а также в определенной степени приводит к засолению почв, что влияет на деятельность микроорганизмов в почве. Остатки полиэтиленовой пленки могут легко обволакивать семена и корни сельскохозяйственных культур, препятствуя поглощению ими воды из почвы. Это затрудняет прорастание семян, а их попадание в пластиковую пленку приводит к снижению скорости появления всходов и, в конечном итоге, к снижению урожайности. Традиционная полиэтиленовая пластиковая пленка часто сдувается ветром и остается на ветвях деревьев и кустарников или на сельскохозяйственных растениях, что может привести к поеданию пленки скотом и в результате повлиять на его здоровье и даже поставить под угрозу его жизнь, что может привести к серьезному имущественному ущербу.<sup>[47]</sup> Чтобы улучшить и решить проблему остающейся традиционной мульчирующей пленки, развитые страны Европы и Америки внедряли сжигание, переработку мульчирующей пленки и захоронение мусора, но фактический эффект от реализации этих мер неидеален.



Рис. 7-27 Проблемы, связанные с остатками традиционной полиэтиленовой мульчирующей пленки



Вопросы, связанные с остатками традиционной небiorазлагаемой мульчирующей пленки и их количеством, становятся все более важными. Чтобы решить многочисленные проблемы, связанные с традиционной мульчирующей пленкой, и смягчить серьезные последствия, с которыми сталкиваются сельскохозяйственные угодья, ученые, занимающиеся выращиванием сельскохозяйственных культур, начали искать и изучать альтернативные материалы и технологии для замены традиционной сельскохозяйственной мульчирующей пленки. В 1970-х и 1980-х гг. в Великобритании, Канаде, Японии, Израиле, Германии, США и Китае проводились исследования по изучению возможностей разработки альтернативных методов использования мульчирующей пленки, которая бы разлагалась в почве.<sup>[48]</sup> В настоящее время исследовательская и аналитическая работа как в Китае, так и за рубежом достигла значительного прогресса в понимании механизмов, типов, составов, технологий и оценок, связанных с использованием разлагаемой пластиковой пленки для мульчирования. После многих лет экспериментов, демонстрации, продвижения проектов и применения было доказано, что использование разлагаемой мульчирующей пленки является эффективным решением проблем, связанных с остатками традиционной мульчирующей пленки и ее серьезным негативным воздействием на почву. Разлагаемая мульчирующая пленка представляет собой разновидность пленки, которая может разлагаться в естественной среде под действием внешних факторов, таких как микроорганизмы, влага, свет и кислород. По степени разложения разлагаемую пластиковую пленку можно разделить на полностью разлагаемую пленку и частично разлагаемую (или разрушаемую) пленку. В зависимости от механизмов разложения разлагаемые пластиковые пленки можно разделить на несколько типов, к которым относятся: биоразлагаемая пластиковая пленка, фоторазлагаемая пластиковая пленка, фотобиоразлагаемая пластиковая пленка, разлагаемая пластиковая пленка из натуральных полимеров, микробиологически разлагаемая синтетическая пластиковая пленка и распыляемая в жидком виде разлагаемая пластиковая пленка.<sup>[49]</sup> Биоразлагаемая пластиковая пленка представляет собой разновидность пластиковой пленки, которая под действием микроорганизмов и ферментов может полностью разлагаться в естественной среде на диоксид углерода, воду и органические удобрения. Основными материалами являются ПБАТ, ПБС, ПМК, ППК, ПБСА, ПКЛ и другие. Фоторазлагаемая пластиковая пленка — это традиционная полиэтиленовая пленка со специальными добавками, которая может распадаться на более мелкие фрагменты под действием света и кислорода в результате действия указанных добавок, облегчающих этот процесс распада. По сути, это тип пластиковой пленки, которая подвергается неполному разложению. В зависимости от используемых процессов фоторазлагаемая пластиковая пленка обычно подразделяется на аддитивный и сополимеризованный типы. Кроме того, производство этой полиэтиленовой мульчирующей пленки включает добавление фотосенсибилизаторов, таких как комплексы металлов, что делает процесс более экономичным и простым в управлении. Однако процесс разложения пленки трудно контролировать — время разложения является неопределенным, а полное разложение вызывает сомнения. Соплимеризованная форма образуется в результате сополимеризации светочувствительных мономеров и природных полимеров. Из-за высокой стоимости и сложности процесса получения его разработка и применение существенно ограничены. Разлагаемая пластиковая пленка из натуральных полимеров представляет собой пленку, изготовленную из крахмала, хитина, целлюлозы, белка и других полимерных материалов, извлекаемых из животных и растений. Микробная синтетическая разлагаемая мульчирующая пленка относится к материалам, полимеризованным в результате микробной ферментации, главным образом полисахаридов и сложных полиэфиров. Типичным материалом являются полигидроксиалкиловые эфиры (ПГА), однако процесс производства микробных синтетических разлагаемых материалов сложен, стоимость подготовки сырья высока, а технология извлечения мономера сложна. При этом трудно контролировать стабильность и цикл разложения пленки после ее производства. Распыляемая в виде жидкости разлагаемая пластиковая пленка создается путем разложения полимерных мате-

риалов с использованием специальных процессов и добавок (таких как пленкообразующие агенты и сшивающие агенты) для приготовления полимерной суспензии. Затем эта суспензия наносится с помощью техники распыления под давлением и равномерно покрывает поверхность обрабатываемой почвы. После испарения и высыхания она образует сплошной слой пластиковой пленки, также известной как «жидкая пластиковая пленка». Благодаря использованию биоразлагаемых материалов этот вид пластиковой пленки после затвердевания и формования обладает характеристиками сохранения тепла и биоразложения. Продвижение и использование жидкой пластиковой пленки сталкивается со значительными ограничениями и запретами из-за таких факторов, как сырье, оборудование для формирования, требования к дозировке, длительное время отверждения, низкие эксплуатационные характеристики и воздействие таких условий окружающей среды, как дождь.



Рис. 7-28 Биоразлагаемая мульчирующая пленка KINGFA на основе ПБАТ

Разложение биоразлагаемой пластиковой пленки на основе ПБАТ представляет собой синергетический процесс, включающий физические, химические и биологические воздействия, а не единичное изолированное изменение.<sup>[50]</sup> Физическое воздействие заключается в следующем: после мульчирования биоразлагаемая пластиковая пленка на основе ПБАТ повреждается корнями растений в почве, и площадь поверхности пленки после разрыва увеличивается, а пленка постепенно теряет свои механические свойства. Химическое воздействие заключается в следующем: полимерные компоненты пластиковой пленки после контакта с водой подвергаются гидролизу, ионизации и протонированию. Эксплуатационные характеристики пленки продолжают снижаться, молекулярная масса уменьшается, и пленка растрескивается с образованием фрагментов. Биологическое воздействие заключается в следующем: после гидролиза клетки ферментов нацеливаются на активные участки молекулярной цепи и поглощают полученные олигомерные фрагменты. Затем эти фрагменты обрабатываются посредством клеточного ферментативного гидролиза, в конечном итоге превращаясь в диоксид углерода, воду и органические вещества, которые высвобождаются во внутреннюю и поверхностную часть почвы. Биоразлагаемая мульчирующая пленка ПБАТ не содержит тяжелых металлов, полностью разлагается в естественной среде, а продукты разложения не оказывают побочного токсического воздействия. Это наиболее широко используемая биоразлагаемая мульчирующая пленка, известная своей превосходной эффективностью в целях демонстрации и рекламы.

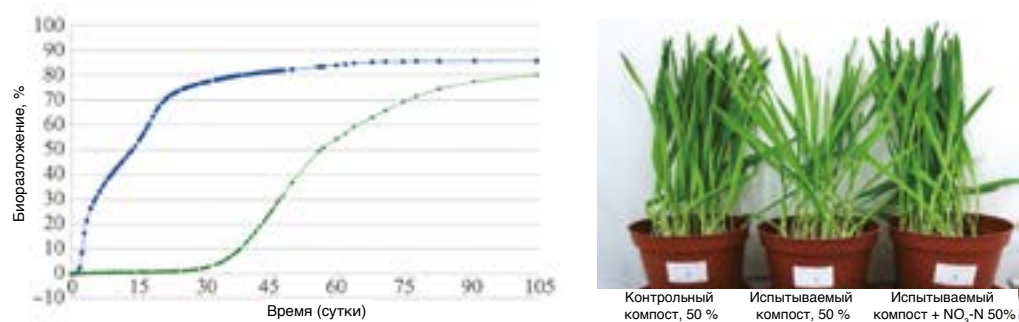


Рис. 7-29 Скорость разложения и токсикологическая проверка безвредности биоразлагаемой мульчирующей пленки на основе ПБАТ

Сопутствующие исследования продемонстрировали, что биоразлагаемая мульчирующая пленка на основе ПБАТ может эффективно сохранять тепло и воду, как и традиционные полиэтиленовые мульчирующие пленки. Кроме того, она может повышать содержание определенных питательных веществ в почве, таких как нитратный азот, способствуя преобразованию питательных веществ в возделываемой почве из медленно освобождаемого состояния в более доступное состояние. Это, в свою очередь, улучшает соответствующие показатели почвы и общее качество почвы. У Сы и соавт. установили, что использование биоразлагаемой мульчирующей пленки на основе ПБАТ при выращивании табака может усилить активность корней на ранней стадии роста, значительно увеличить площадь листьев и распространение растений табака, повысить уровень калия в корневой системе и существенно усилить активность почвенных ферментов, тем самым улучшая плодородие почвы.<sup>[51]</sup> Чжан и соавт. провели исследование эффекта применения биоразлагаемой мульчирующей пленки на основе ПБАТ при выращивании картофеля.<sup>[52]</sup> Результаты показали, что биоразлагаемая мульчирующая пленка на основе ПБАТ обеспечивает значительный согревающий эффект, в определенных условиях превосходя мульчирование полиэтиленом. Мульчирование пленкой на основе ПБАТ способствовало росту и развитию картофеля и продлевало период роста. Урожайность при мульчировании пленкой на основе ПБАТ была примерно на 6 % выше, чем при мульчировании полиэтиленом. Майердан и соавт. сообщили о влиянии разлагаемой пластиковой пленки на выращивание хлопка.<sup>[53]</sup> Результаты исследований показали, что биоразлагаемая пластиковая пленка сохраняет достаточную влажность почвы, а эффект сохранения тепла от пластиковой пленки был умеренным. Это оказало очевидное положительное влияние на улучшение процесса роста, увеличение высоты растений, диаметра стебля, количества зеленых листьев и цветков хлопчатника.

В настоящее время в области сельскохозяйственной мульчирующей пленки в Китае биоразлагаемая мульчирующая пленка на основе ПБАТ в основном прошла важный этап фундаментальных исследований и превращения технологических достижений в конечные продукты. Экологически чистые материалы, представленные ПБАТ, являются важной частью развития индустрии новых материалов. Применение этих материалов в области производства пластиковой мульчирующей пленки может фундаментально решить проблему загрязнения почвы, создаваемую традиционной пластиковой мульчирующей пленкой, и это новые материалы с большим рыночным потенциалом. Исследования и разработки, а также практическая демонстрация биоразлагаемых пластиковых мульчирующих пленок на основе ПБАТ успешно решили проблемы, связанные с их текущим применением. Этот прогресс повысил уверенность в использовании биоразлагаемых пластиковых мульчирующих пленок на основе ПБАТ в сельском хозяйстве, способствовал продвижению разработки альтернатив традиционным неразлагаемым пластиковым мульчирующим пленкам, а также способствовал повышению

экологической осведомленности и принятию экологически чистых продуктов потребителями. Это может способствовать сокращению пластиковых отходов и замене существующих продуктов экологически чистыми продуктами в других отраслях, а также способствовать устойчивой реализации соответствующей национальной политики. Ожидается, что этот подход позволит решить проблему загрязнения пластиковыми отходами у источника ее возникновения и будет способствовать управлению «белым загрязнением».

#### **7.2.1.4 Пакеты из материала на основе композитных мембран**

Многослойный композитный пленочный пакет создается путем комбинирования различных материалов, таких как пластик, бумага и металл, с помощью таких процессов, как многослойная соэкструзия, сухое ламинирование и экструзионное ламинирование.

Внешний вид и эксплуатационные характеристики различных слоев дополняют друг друга, что позволяет получать пленки или пакеты с различными свойствами. Композитные пленочные пакеты широко используются в различных целях, включая производство сельскохозяйственных пленок для теплиц, пакетов для экспресс-доставки, а также упаковки для пищевых продуктов и фармацевтических препаратов. Технология производства композитных мембранных пакетов позволяет выпускать многослойные композитные упаковочные материалы с тонкими стенками и отличными характеристиками. Эта технология дает такие характеристики, как стойкость к проколам, ударопрочность, коррозионная стойкость, высокая герметизирующая способность и высокие барьерные свойства, а также обеспечивает соответствие определенным эстетическим требованиям. Кроме того, она помогает снизить затраты и повысить эффективность, что делает ее важным достижением упаковочной промышленности, особенно в области гибкой упаковки.<sup>[54]</sup> Хотя композитные мембранные пакеты предлагают разнообразные варианты внешнего вида и функциональности для удовлетворения различных пожеланий потребителей, их многослойная структура, состоящая из различных материалов, делает практически невозможной их эффективную переработку. Композитные мембранные пакеты сложно перерабатывать из-за высокой стоимости переработки, толщины этих пакетов и красочной печати. Эти характеристики способствуют тому, что пакеты такого типа после их использования и утилизации становятся крупным источником твердых отходов и «белого загрязнения» в бытовых, промышленных и медицинских отходах. Поэтому биоразлагаемые пластмассы, такие как ПБАТ, можно использовать в многослойных композитных мембранных пакетах, комбинируя их с другими разлагаемыми материалами, такими как бумага, ПМК, ППК, ПБС, ПКЛ и другие материалы, и получая продукцию, соответствующую эксплуатационным требованиям. Такое сочетание различных материалов позволяет композитным мембранным пакетам полностью разлагаться в условиях компостирования и захоронения. Использование биоразлагаемых пластмасс в композитных мембранных пакетах может эффективно снижать негативное воздействие этих материалов на окружающую среду.<sup>[55]</sup>

С другой стороны, характеристики биоразлагаемых пластмасс, таких как ПБАТ, также имеют определенные ограничения. В результате однослойные пленочные пакеты, изготовленные из этих материалов, сталкиваются со значительными трудностями при использовании в тех случаях, когда изделия требуют высокой прочности, барьерных свойств и других специфических характеристик. Используя различные структуры многослойных композитных мембран, можно эффективно преодолеть ограничения, присущие однослойным мембранам из одного материала. Таким образом, ПБАТ и другие разлагаемые материалы можно объединять с помощью определенных процессов, чтобы использовать их соответствующие эксплуатационные преимущества и достигать характеристик, аналогичных характеристикам традиционных композитных мембранных пакетов.



Рис. 7-30. Применение биоразлагаемых пакетов из ПБАТ, материала на основе композитных мембран

В своих исследованиях по повышению прочности биоразлагаемых многослойных пакетов из композитной пленки Ли и соавт. поочередно использовали соэкструдированные ПБАТ и ПМК. Эта многослойная соэкструзионная пленка обладала такой прочностью, которой не было у однослойной пленки на основе ПМК.<sup>[56]</sup> Результаты исследований показали, что использование ПБАТ может повысить гибкость ПМК. Кроме того, прочность многослойных пленок значительно улучшалась по мере увеличения количества слоев. В этой работе продемонстрирован метод получения высокопрозрачной биоразлагаемой пленки путем чередующейся многослойной соэкструзии ПБАТ и ПМК, результата, которого невозможно достичь путем смешивания. В ходе исследований по улучшению барьерных свойств биоразлагаемых многослойных пакетов из композитной пленки Сюй и соавт. получили трехслойную композитную пленку на основе материалов ПБАТ и ППК с помощью многослойной соэкструзии и метода выдувного формования.<sup>[57]</sup> Трехслойная структура пленки представляла собой ПБАТ/ППК/ПБАТ. Пленка имела высокие барьерные характеристики и была биоразлагаемой. Результаты этого исследования показали, что толщина трехслойной пленки оказывает большое влияние на барьерные свойства. Кроме того, когда ориентация молекулярной цепи достигает максимума, технологичность, механические свойства и барьерные свойства трехслойной композитной пленки ПБАТ/ППК/ПБАТ могут достигать оптимального эффекта при обработке с определенной скоростью вытягивания.

В настоящее время ПБАТ, наряду с ПМК, ППК, бумагой и другими материалами, широко используется в Китае, Европе, Америке, Юго-Восточной Азии и других регионах с целью производства вертикальных пакетов для упаковки пищевых продуктов, высокобарьерных пищевых пакетов, сельскохозяйственных пленок для теплиц, мульчирующих пленок и бумажно-пластиковых упаковочных пакетов для салфеток и столовых приборов. Эти продукты производятся с помощью таких процессов, как соэкструзия, сухое ламинирование и экструзионное ламинирование. В биоразлагаемых композитных пленочных пакетах ПБАТ обеспечивает хорошую пластичность, гибкость, устойчивость к проколам и способность к термосварке внутреннего слоя. С другой стороны, ПМК, бумага и другие материалы композита обеспечивают жесткость, прочность и уникальный внешний вид, а также эффекты печати, которых не дает ПБАТ.

### 7.2.1.5 Термоусадочная пленка



Рис. 7-31 Термоусадочная пленка из ПЭ и биоразлагаемая термоусадочная пленка из ПБАТ

Термоусадочные пленки представляют собой категорию применения пластиковых пленок, спрос на которые растет быстрее с точки зрения рыночного спроса.<sup>[58]</sup> Механизм сжатия такой пленки связан с тепловым движением молекулярных цепей полимерных материалов.

Из-за различных морфологических характеристик полимерных материалов, таких как стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее состояния при различных температурах, термоусадочные пленки растягиваются (однонаправленно или двунаправленно) в случае приложения внешней силы при температуре выше температуры стеклования ( $T_g$ ). В этот момент молекулярные цепи полимера становятся ориентированными и затем быстро устанавливаются на место по мере охлаждения. Когда термоусадочная пленка попадает в туннель нагрева и сушки, она быстро нагревается до температуры выше температуры плавления. При этой повышенной температуре молекулярные цепи дезориентируются, позволяя пленке сжиматься обратно в свое состояние до растягивания. Этот процесс усадки формирует защитный слой вокруг содержимого упаковки.<sup>[59]</sup>

Огромная сжимающая сила, создаваемая термоусадочной пленкой, позволяет упаковывать несколько предметов одновременно. Как показано на рис. 7-23, шесть банок с напитками упакованы в одну упаковку с помощью термоусадочной пленки. Этот процесс упаковки в термоусадочную пленку обеспечивает удобство при обращении, укладке и размещении банок с напитками. Термическое сжатие, создаваемое термоусадочной пленкой после ее релаксации, имеет решающее значение для обеспечения полной защиты упакованных товаров во время хранения и на протяжении всего логистического процесса. Таким образом, термоусадочная пленка должна соответствовать следующим характеристикам:

- a. Продольная (в направлении экструзии пленки; МН) степень усадки должна быть более 65 %;
- b. Поперечная (перпендикулярная продольной; ПН) усадка должна быть менее 25 %;
- c. Она должна достигать сильного эффекта сжатия после входа в туннель для нагрева и сушки;
- d. В процессе нагревания пленка, соединяемая встык, должна достичь достаточной прочности термосварки;
- e. Высокое напряжение усадки после релаксации.

Традиционная термоусадочная пленка обычно производится с помощью двух процессов, включающих одноступенчатую экструзию и выдувание пленки, а также двухступенчатую ориентацию вторичного растяжения. Обычно используемые материалы включают однокомпонентную полиэтиленовую термоусадочную пленку, термоусадочную пленку из ПВХ, термоусадочную пленку из поливинилового спирта, двунаправленную растяжимую термоусадочную пленку из полиэтилентерефталата и многослойную композитную термоусадочную пленку на основе полиолефинов (ПОФ). Из-за неразлагаемости и значительного объема рынка традиционной термоусадочной пленки проблема отходов термоусадочной пленки обсуждается в последние годы как внутри, так и за пределами отрасли. Учитывая требования

по защите окружающей среды, связанные с биоразложением, в последние годы активно разрабатывается термоусадочная пленка на основе ПБАТ. Биоразлагаемые термоусадочные пленки на основе ПБАТ обычно имеют однослойную структуру, получаемую с использованием материала смеси ПБАТ/ПМК. Эти пленки производятся с определенной толщиной посредством экструзии и выдувания.<sup>[60]</sup> Биоразлагаемая термоусадочная пленка на основе ПБАТ/ПМК обладает превосходной прочностью на растяжение и определенной термостойкостью, демонстрируя высокую скорость термической усадки. Согласно соответствующим испытаниям, степень усадки термоусадочной пленки на основе ПБАТ/ПМК толщиной 20 мкм может быть аналогична скорости усадки термоусадочной пленки из ПЭ толщиной 50 мкм, а за счет утончения пленки можно также добиться большей экономии.

### 7.2.1.6 Пластиковая упаковка

Качество продуктов питания в домашних хозяйствах, супермаркетах, на предприятиях по переработке продуктов питания, а также на складах и в логистических центрах со временем и из-за условий окружающей среды ухудшается. Ухудшение качества продуктов питания обычно проявляется в трех аспектах: 1. Изменения внешнего вида, такие как постепенная потеря блеска, изменение текстуры поверхности или изменение цвета. 2. Потеря питательных веществ, включая белки, углеводы, витамины, жиры и т. д. 3. Изменения пищевых качеств, такие как появление посторонних запахов, изменение текстуры или вкуса.<sup>[61]</sup> Поскольку пластиковая упаковка может продлить срок годности после упаковки пищевых продуктов и сохранить качество пищевых продуктов, она широко используется для консервации пищевых продуктов в различных местах. Она стала незаменимым классом упаковочных материалов для консервации пищевых продуктов, и этот рынок огромен. Консервирующая пленка для пластмасс обладает хорошей водо- и газобарьерной и антиоксидантной активностью, а также превосходной прочностью на растяжение и термостойкостью, а за счет добавления функциональных добавок, таких как антибактериальные агенты и антиоксиданты, она также может улучшать антибактериальные и антиоксидантные функции упакованных пищевых продуктов.

Возрастающая серьезность экологических проблем, таких как глобальное «белое загрязнение» и высокий спрос на традиционную пластиковую пищевую пленку, сделала использование биоразлагаемой пищевой пленки популярным объектом исследований и новой тенденцией в отрасли. В последние годы основные направления исследований и разработок биоразлагаемой пластиковой пленки были сосредоточены на трех материалах: полибутиленадипат-сотефталате (ПБАТ), полимолочной кислоте (ПЛА) и поликапролактоне (ПКЛ). Биоразлагаемые полиэфирные материалы, такие как ПБАТ, которые являются полностью биоразлагаемыми и обладают превосходными самоклеящимися свойствами, стали популярным объектом исследований и продвижения в качестве замены традиционной пластиковой пленки. По мере того, как экологическая нагрузка от утилизации твердых отходов растет, а возможности исследований, разработок и производства биоразлагаемых пластиков расширяются, ожидается, что биоразлагаемая пластиковая пленка на основе ПБАТ постепенно станет доминирующим продуктом на рынке пластиковой пленки.



Рис. 7-32 Пластиковая упаковка на основе ПБАТ и ее производство

При исследовании биоразлагаемой пищевой пленки ПБАТ Ван и соавт. обнаружили, что пищевая пленка на основе смеси ПБАТ/ПКЛ обладает соответствующими барьерными свойствами, которые могут эффективно подавлять дыхание овощей и фруктов и блокировать потерю воды.<sup>[62]</sup> В то же время она также может регулировать содержание газовых компонентов в упаковке за счет большой кислородопроницаемости, а также эффективно предотвращать потемнение биспоровых грибов и продлевать их срок хранения более чем в два раза. Цель продления срока годности была достигнута. Исследования, которые выполнили Ли и соавт., показывают, что биоразлагаемая пластиковая упаковка является надежной, стабильной, безопасной и эффективной.<sup>[63]</sup>

Разлагаемые материалы, включающие в себя медленно высвобождающиеся антибактериальные агенты, могут эффективно снижать рост микроорганизмов на поверхности мяса и продлевать срок его хранения. Поэтому использование биоразлагаемой пленки для упаковки свежего мяса имеет большие перспективы. Чжу и соавт. обнаружили, что результаты экспериментов для пластиковой пленки на основе ПБАТ, испытанной в смоделированных условиях хранения при комнатной температуре, соответствовали всем стандартным предельным значениям. Исследования включали измерения общей миграции, конкретных объемов миграции (ТФК, БДО), содержания диэтилфталата (ДЭФ) и дибутилфталата (ДБФ), а также измерения других параметров. Результаты показали, что пленка является безопасной и надежной в условиях эксперимента и не представляет риска для безопасности при контакте с пищевыми продуктами.<sup>[64]</sup>

### **7.2.1.7 Другие варианты применения мембранных пакетов**

#### **а. Применение мембранных пакетов**

Нанесение покрытия, называемого экструзионным композитом, представляет собой процесс, в котором экструдер используется для объединения субстратов, изготовленных из разных материалов. Эта технология предусматривает сплавление материалов с созданием многослойной композитной пленки, которую также можно приклеивать к другим нижележащим субстратам, таким как нетканые материалы. Бумажная упаковка имеет красивый внешний вид, обеспечивает хороший эффект печати и превосходную жесткость, но из-за водостойкости бумаги и других плохих барьерных свойств она непригодна для использования в качестве закрытой упаковки.<sup>[65]</sup> Бумага с покрытием, выполненным путем экструзии одного или нескольких слоев пластика на верхнюю и нижнюю поверхность бумаги, обеспечивает улучшение упаковочных функций бумаги, включая масло- и водостойкость, барьерную функцию и способность к термосварке. Бумага с покрытием широко используется в производстве бумажных пакетов, картонных коробок, кофейных чашек, стаканов для воды и бумажных мисок в сфере общественного питания и упаковки пищевых продуктов.

Применение мелованной бумажной продукции является еще одним потенциальным рынком в области биоразложения ПБАТ. В настоящее время посуда из бумаги с покрытием, такая как чашки и стаканы, экструдирована из определенных сортов полиэтилена высокого давления (ПЭВД). Покрытие бумажных изделий полиэтиленом (ПЭ) снижает биоразлагаемость и барьерные свойства бумажного слоя. Это связано с тем, что ПЭ не биоразлагаем и создает барьер, который значительно ослабляет характеристики разложения бумажного компонента после формирования композита. Использование биоразлагаемых пластмасс, таких как ПБАТ, в качестве слоя покрытия вместо ПЭ позволяет достичь идеального синергетического эффекта между показателями разложения бумажного слоя и слоя пластиковой пленки. Это позволяет создавать полностью биоразлагаемые бумажные упаковочные продукты на основе бумаги. ПБАТ, ПМК, ПБС и модифицированные с их помощью материалы обычно используются в качестве репрезентативных материалов для биоразложения бумаги с пленоч-



ным покрытием.<sup>[66]</sup> ПБАТ может использоваться для производства и изготовления бумаги с пленочным покрытием, полностью заменяющим традиционный слой ПЭ. Это значительно повышает прочность, масло-, водо- и термостойкость бумаги с пленочным покрытием. ПБАТ также обеспечивает хорошую способность к термосварке, по крайней мере, такую же, как у слоя ПЭ. ПБАТ можно использовать при изготовлении бумажных пакетов и другой продукции. Биоразлагаемая бумага с покрытием на основе ПБАТ сочетает в себе преимущества биоразлагаемости с улучшенными барьерными свойствами бумажного слоя.



Рис. 7-33 Бумага и изделия с биоразлагаемым покрытием

#### **а. Мембранная пленка для гигиенических материалов**

Под гигиенической пленкой понимаются пленочные изделия, используемые в женских прокладках, гигиенических прокладках, подгузниках для взрослых и детей и других одноразовых изделиях. С точки зрения структуры и функциональности они в первую очередь подразделяются на нижележащие пленки (включая обычные герметизирующие пленки и воздухопроницаемые нижние пленки) и покровные пленки. Гигиенические материалы обычно должны обладать перечисленными ниже характеристиками, такими как мягкость, проницаемость, прочность и легкость:

- (а) они должны быть мягкими на ощупь;
- (б) они должны быть дышащими и непроницаемыми для обеспечения комфортного ношения;
- (с) при достаточной прочности их можно использовать для создания многослойных клеевых структур с другими гигиеническими материалами при высокоскоростном производстве, например, при изготовлении подгузников и гигиенических прокладок;
- (д) они должны быть легкими и прочными, с учетом длительного жизненного цикла и экономичности продукции;
- (е) они должны соответствовать стандартам безопасности при контакте с кожей и требованиям сертификации.

В настоящее время в качестве нижней пленки подгузников часто используется пленка из санитарно-гигиенического материала. Обычно это смесь линейного полиэтилена высокого давления и минерального порошкового материала в виде карбоната кальция, которую готовят путем однонаправленного или двунаправленного растяжения для получения необходимого баланса проницаемости (воздухопроницаемости и водонепроницаемости) и требуемых механических свойств.<sup>[67]</sup> Благодаря своим свойствам, подобным ЛПЭВД, ПБАТ является идеальной биоразлагаемой альтернативой для изготовления нижней пленки. Биоразлагаемая нижняя пленка для санитарно-гигиенических изделий, изготовленная из ПБАТ и модифицированных им материалов, отвечает необходимым требованиям в отношении осезания, проницаемости, механических свойств, экономичности, безопасности контакта и полной биоразлагаемости. Это позволяет снизить загрязнение окружающей среды, вызываемое утилизацией одноразовых санитарно-гигиенических изделий.



Рис. 7-34 Применение биоразлагаемой нижней пленки на основе ПБАТ

### в. Другие варианты применения

Благодаря своей регулируемой жесткости и гибкости, ПБАТ и модифицированные им материалы могут эффективно соответствовать требованиям к удобству использования и физическим свойствам, необходимым для различных изделий из мембранных пакетов. Это привело к разработке и применению ПБАТ в таких изделиях, как разлагаемая лента, одноразовые перчатки и сетчатые мешки.<sup>[68]</sup> Помимо полного соответствия необходимым эксплуатационным требованиям, ПБАТ и модифицированные им материалы обеспечивают полное биоразложение продукции. Это вносит значительный вклад в решение проблемы накопления пластиковых отходов. Биаксиально-ориентированная пленка из полимолочной кислоты (BOPLA) является наиболее часто используемым биоразлагаемым материалом для производства самоклеящейся ленты.<sup>[69]</sup> Пленку BOPLA можно превратить в биоразлагаемую самоклеящуюся ленту с помощью традиционных процессов нанесения покрытий с самоклеящимися адгезивами. BOPLA имеет следующие преимущества: биологический источник и полное биоразложение, отличные характеристики печати, хорошая способность к термосварке, высокая светопрозрачность и низкая мутность, отличный блеск поверхности, превосходные характеристики обработки и хорошие характеристики растяжения.



Рис. 7-35. Варианты применения ПБАТ в виде самоклеящейся ленты, перчаток и сетчатых мешков

## 7.2.2 Применение для литья под давлением

Широкое использование неразлагаемых полимерных изделий на основе нефтепродуктов вызывает все более серьезные проблемы с «белым загрязнением». В то же время, под влиянием политик «ограничения использования пластика», «достижения пика выбросов углерода и углеродной нейтральности» (политики достижения цели «двойного углерода»), биоразлагаемые полимеры получают возможность быстрого развития. ПБАТ и ПМК как наиболее типичные представители биоразлагаемых пластмасс не только широко используются в области производства пленочных продуктов, таких как сельскохозяйственная пленка, пакеты для покупок, самоклеивающиеся пакеты, разные виды упаковки и т. д., как

упоминалось выше, но также имеют широкие перспективы в области производства изделий, получаемых литьем под давлением, таких как посуда, контейнеры и различные одноразовые изделия.

Литье под давлением представляет собой производственный процесс, при котором материал нагревается и плавится в цилиндре литьевой машины до тех пор, пока он не достигнет вязкого, текучего состояния. Затем расплавленный материал под давлением впрыскивается шнеком в форму. После охлаждения и отверждения материал затвердевает, образуя конечный продукт.

Однако ПБАТ главным образом подходит для выдувания пленки из-за его высокой прочности и мягкой текстуры и, как правило, не используется напрямую в изделиях для литья под давлением. В производстве методом литья под давлением для замены неразлагаемых полимеров главным образом используется ПМК.

Хотя чистая смола ПМК имеет множество преимуществ, таких как высокая прозрачность и высокий глянец, сфера ее применения существенно ограничена из-за ряда проблем, таких как хрупкость, низкая ударная вязкость, небольшое относительное удлинение при разрыве, медленная кристаллизация, плохая термостабильность и высокая стоимость. Поэтому ПМК перед использованием необходимо модифицировать, и ее термостойкость, гибкость, стойкость к ударным воздействиям и другие характеристики значительно улучшаются за счет определенного ухудшения прозрачности. ПБАТ, который является разлагаемым полимером, имеет превосходные характеристики растяжения и гибкости, а условия обработки ПБАТ и ПМК близки, и их можно обрабатывать и формовать одним и тем же методом. Таким образом, смешивание ПБАТ с ПМК или добавление ПБАТ в качестве упрочнителя к ПМК для его модификации является эффективным методом повышения ударной прочности ПМК. ПБАТ широко используется в производстве изделий из биоразлагаемых пластмасс методом литья под давлением.<sup>[70–72]</sup>

### 7.2.2.1 Посуда

1 июня 2008 г. правительство Китая приняло общенациональную политику, ограничивающую использование пластика. С момента начала реализации этой политики осведомленность людей о важности предотвращения и контроля загрязнения пластиком значительно возросла. Однако с наступлением эпохи интернета и быстрым развитием электронной коммерции и служб доставки товаров объем пластика, используемого при экспресс-доставке и заказах на вынос по всей стране, начал расти в геометрической прогрессии. Резкое увеличение производства неразлагаемых пластиковых изделий оказало огромное давление на окружающую среду.<sup>[73]</sup>

Индустрия еды на вынос является типичным крупным потребителем одноразовой посуды. В последние годы внутренние и зарубежные заказы продемонстрировали резкий рост: в 2020 г. общее количество заказов составило 17,12 млрд, что было на 7,5 % больше, чем в предыдущем году. Согласно оценкам, что касается одноразовой посуды на вынос, представленной ланч-боксами, пластиковыми стаканчиками, ложками и т. д., то индустрия еды на вынос в 2020 г. использовала около 2,05 млн тонн пластмассы, исходя из потребления 120 г пластмассы на одну порцию еды на вынос.<sup>[74]</sup>

Поскольку уровень жизни населения Китая постоянно растет, правительство вводит более строгие правила в отношении вопросов охраны окружающей среды. В январе 2020 г. Национальная комиссия по развитию и реформам совместно с министерством экологии и окружающей среды опубликовала «Решения о дальнейшем усилении контроля за загрязнением окружающей среды пластмассами». Эти правила, в частности, требуют, чтобы к концу 2020 г. использование одноразовой посуды из неразлагаемого пластика было запрещено в заведениях общественного питания, расположенных в городских районах, живописных местах и городах на уровне префектуры и выше. К концу 2022 г. в заведениях общественного пита-

ния, расположенных в городских районах уездных центров и в соответствующих живописных местах, также будет действовать запрет на использование посуды из неразлагаемого пластика. К 2025 г. использование одноразовой посуды из неразлагаемого пластика в сфере продажи еды и напитков на вынос в городах уровня префектуры и выше должно сократиться на 30 %.<sup>[75]</sup>

Для достижения стратегических целей правительства в сфере экологии и, что еще важнее, для быстрого устранения вреда, наносимого «белым загрязнением», необходимо перейти от традиционной одноразовой посуды к биоразлагаемому пластику. Это изменение будет способствовать устойчивому развитию и принесет пользу будущим поколениям.

Использование ПБАТ вместе с другими биоразлагаемыми пластмассами, такими как пластмассы на основе ПМК или ПГК, позволит сочетать высокую гибкость и термостойкость ПБАТ с высокой прочностью на разрыв и прозрачностью ПМК. ПБАТ имеет большой потенциал применения в области одноразовой посуды, такой как ножи, вилки, ложки, ланч-боксы, чашки для воды, палочки для еды, миски, тарелки и т. д.

Его механические характеристики очень похожи на свойства обычно используемого для изготовления одноразовой посуды модифицированного полипропилена (ПП). Это позволяет производить обработку с использованием существующих технологий и методов, минимизируя влияние изменения материала на производственные затраты и оборудование для производителей.

Среди применяемых в настоящее время продуктов серия ECOPOND® G800/G700/G600 производства компании Kingfa представляет собой компостируемый и биоразлагаемый модифицированный материал, пригодный для литья под давлением. Этот материал не только имеет международные сертификаты организаций BPI (США) и OK Compost (Бельгия), соответствует нормативным требованиям США (ASTM D6400), Европейского союза (EN 13432, ISO 17088), но также соответствует требованиям к уровню биологического разложения, указанному в китайском стандарте GB/T 19277.1 ( $\geq 90\%$ ). В то же время он также соответствует требованиям ЕС (№) 10-2011, GB/T 4806.7-2016, FDA 21 CFR и других стандартов или правил, которые регулируют материалы, контактирующие с пищевыми продуктами. Главным образом этот материал используется для литья под давлением одноразовой посуды и ланч-боксов. Кроме того, термостойкость этого материала может быть повышена посредством вторичной кристаллизации, что в полной мере отвечает требованиям, предъявляемым к посуде для общественного питания (рис. 7-36).



Рис. 7-36 Посуда и кухонные изделия из биоразлагаемого пластика

### 7.2.2.2 Кофейные капсулы

Кофе — проверенный временем и любимый многими безалкогольный напиток с низким содержанием сахара. Исследование Market Inspector, одной из ведущих цифровых торговых площадок для бизнеса и организаций, показало, что в 2019 г. в Финляндии потребляли 11,7 кг кофе на человека, а количество кофеен в Португалии на каждые 10 тыс. человек достигало 41,6.

Название «кофейная капсула» является точным переводом английского названия. В английском языке слово capsule означает «капсула». Это же слово используется для капсул, применяемых в области биомедицины. После измельчения кофейных зерен до кофейного порошка определенной зернистости его помещают в корпус емкости кофейной капсулы, и кофейный напиток создается с использованием кофе-машины.

Поскольку корпус емкости кофейной капсулы, как правило, изготовлен из материала с более высокой твердостью, такого как металлический алюминий или полипропилен, он не деформируется при высокой температуре, поэтому при использовании капсулы в нее можно ввести водяной пар под высоким давлением, и из всего объема кофейного порошка под действием давления можно получить крепкий эспрессо.<sup>[76]</sup> Поскольку капсулы очень легко хранить, они очень удобны в использовании, и получаемый напиток позволяет в максимальной степени сохранить первоначальный вкус кофе, поэтому капсулы применяются все шире и шире (рис. 7-37).

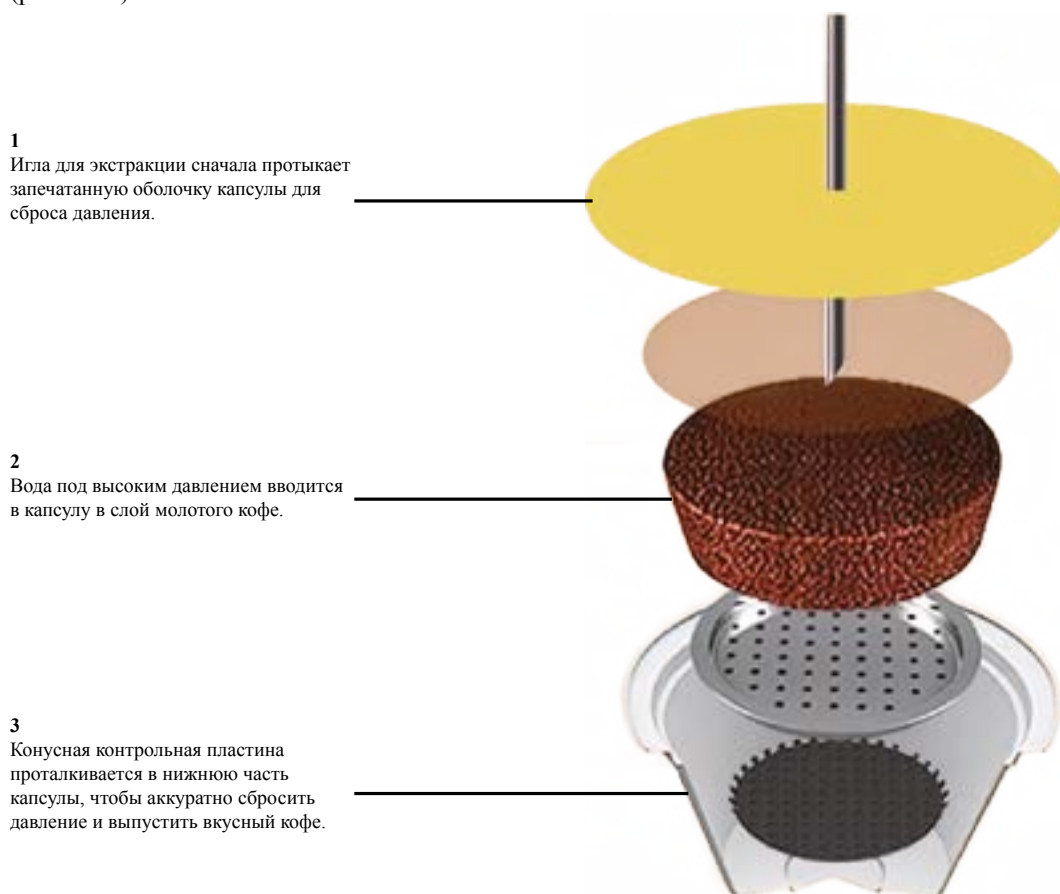


Рис. 7-37 Конструкция и принцип использования кофейных капсул

В 1976 г. Эрик Фавр, знаменитый швейцарский специалист в области кофе, посещая кафе в Италии, пробовал разный кофе с разными характеристиками. Это вдохновило Фавра на изобретение кофейных капсул, что привело в итоге к созданию современной индустрии кофейных капсул.

В 1986 г. Nestle выделила свое подразделение по производству кофейных капсул в отдельную компанию Nespresso SA, а ее исполнительным директором стал Эрик Фавр, изобретатель и основатель производства вышеупомянутых кофейных капсул. В 1989 г. Эрик Фавр покинул Nestle и основал новую компанию по производству кофейных капсул — MONODOR, надеясь на дальнейшее развитие технологии приготовления кофе, исследованиям которой он посвятил всю свою жизнь.

В последние годы, когда темп жизни ускорился, требования к эффективности и времени значительно возросли. Хотя традиционный растворимый кофе очень удобен и быстро готовится, он не может сохранить первоначальный вкус кофейных зерен, а по вкусу значительно уступает свежемолотому кофе. Появление кофейных капсул значительно сокращает время, необходимое для приготовления чашки кофе, экономит электроэнергию и повышает эффективность приготовления.

Кофейные капсулы удобно использовать, и они обеспечивают быстроту приготовления напитка. Это способствовало быстрому росту рынка кофейных капсул. Например, в Германии ежегодно потребляют более 4 млрд кофейных капсул, а во всем мире ежегодно — более 48 млрд кофейных капсул. Ожидается, что мировой рынок кофейных капсул вырастет с более чем 9,9 млрд долл. США в 2021 г. при совокупном годовом темпе роста в 24,2 % до более чем 12,3 млрд долл. США в 2022 г. После 2022 г. темпы роста будут постепенно замедляться, но ожидается, что среднегодовой темп роста составит 7,9 %, и объем рынка достигнет 16,7 млрд долл. США к 2026 г.

В настоящее время на рынке капсульного кофе реализуются капсулы компании MONODOR, капсулы Nespresso компании Nestlé, капсулы BLUE компании LAVAZZA, капсулы Ecaffé компании GAGGIA, а также капсулы Caffè Tiziano. Кроме того, на рынке работает ряд крупных поставщиков, включающих известные предприятия по производству кофе.

Кофейные капсулы, этот новый и удобный способ приготовления кофе, привели к взрывному росту мирового рынка по производству кофейных капсул, но нельзя игнорировать тот факт, что этот рост также создает проблему соответствующего увеличения объема упаковочных материалов, используемых для изготовления кофейных капсул.

Существующие кофейные капсулы обычно изготавливаются из ПП или ПБТ с высокой термостойкостью и хорошими барьерными свойствами (рис. 7-38). Однако, поскольку кофейные капсулы по своей природе по-прежнему являются одноразовыми изделиями, после приготовления кофе они выбрасываются и не могут быть использованы повторно. Это приводит к образованию большого количества неразлагаемых пластиковых отходов, что, в свою очередь, приводит к очень неэффективному расходованию ресурсов. В то же время это также приводит к загрязнению окружающей среды.



Рис. 7-38 Кофейные капсулы

Теоретически, если изделия из биоразлагаемого пластика используются для упаковки таких материалов, как продукты питания, упаковку из биоразлагаемого пластика можно отправить для компостирования непосредственно на завод по компостированию отходов вместе с остатками продуктов. В кофейных капсулах, которые выбрасываются после использования, значительную долю составляет остающийся кофейный порошок. Если емкости кофейных капсул будут изготовлены из биоразлагаемого пластика, их можно будет напрямую отправить на завод по компостированию отходов вместе с кофейным порошком без дополнительной сепарации и обработки, что позволит эффективно избежать загрязнения окружающей среды.<sup>[77]</sup> Поэтому специалисты стремятся к исследованию технологий производства биоразлагаемых, компостируемых и экологически чистых кофейных капсул.

Модифицированный ПМК, смешанный с ПБАТ, обеспечивает высокую жесткость, термостойкость и биоразлагаемость, что делает его идеальной альтернативой существующим материалам для кофейных капсул.

Британская компания Biome Bioplastics разработала биоразлагаемые кофейные капсулы, чтобы заменить предлагаемые на рынке кофейные капсулы из неразлагаемого пластика. В этих кофейных капсулах в качестве основного материала используется биоразлагаемый пластик, а в качестве наполнителей — возобновляемые природные полимерные материалы на биологической основе, такие как крахмал и древесная мука. Такой биоразлагаемый пластик можно компостировать и подвергать разложению в соответствии с международными стандартами.

Австрийский производитель упаковки Alpla и производитель материалов Golden Comround также совместно разработали новые полностью биоразлагаемые кофейные капсулы. Все компоненты этих капсул, включая саму капсулу, фильтрующий слой и крышку, изготовлены из биоразлагаемого пластика, который в условиях домашнего компостирования полностью разлагается менее чем за полгода.

Covim, итальянская компания по обжарке кофе, недавно заключила партнерское соглашение с поставщиком упаковки Flo SpA, чтобы запустить производство промышленно компостируемых кофейных капсул полностью на биологической основе, использующих модифицированную ПМК.<sup>[78]</sup>

Кроме того, технологию использования биоразлагаемых пластиковых капсул с тем же принципом экстракции можно распространить на более широкий спектр напитков, включая напитки традиционной китайской медицины, чай и фруктовые соки.

### **7.2.2.3 Другие варианты применения литья под давлением**

#### **1) Одноразовые предметы первой необходимости**

Как упоминалось выше, в «Решениях», выпущенных в начале 2020 г., также выдвигаются конкретные требования к одноразовым предметам первой необходимости: к концу 2022 г. отели со звездными категориями, гостиницы и другие места размещения по всей стране больше не должны активно предоставлять одноразовые пластмассовые изделия. Соответствующие услуги можно предоставлять, устанавливая автоматы самообслуживания и обеспечивая наличие пополняемого запаса моющих средств. К концу 2025 г. объем реализации этих правил будет распространен на все гостиницы, отели и гостевые дома.

Рассмотрим, к примеру, зубные щетки. Они являются важнейшими инструментами для ежедневной гигиены и ухода за полостью рта. Еще в 2009 г. министерство здравоохранения Китая выпустило рекомендации по гигиене полости рта для жителей Китая, в которых для улучшения здоровья рекомендовалось менять зубные щетки примерно каждые три месяца. Если каждый из 7,7 млрд человек в мире будет менять зубные щетки четыре раза в год, ежегодно будет выбрасываться более 30 млрд зубных щеток.<sup>[79]</sup> Одноразовые зубные щетки, предоставляемые отелями, гостевыми домами и гостиницами типа «постель и завтрак» во время наших путешествий и деловых поездок, являются товаром массового потребления, срок службы которого составляет всего несколько дней.

В настоящее время зубные щетки из соображений стоимости главным образом изготавливаются из полипропилена и других полимеров на основе нефтепродуктов. Использованные зубные щетки выбрасываются и не могут напрямую разлагаться в природе, превращаясь в твердые отходы, которые способствуют «белому загрязнению». Это оказывает значительное давление на экологическую среду планеты и препятствует устойчивому развитию. Кроме того, поскольку производство соответствующего сырья также потребляет большое количество невозобновляемых ископаемых ресурсов, это приводит к огромным расходам природных запасов.

ПМК, модифицированная ПБАТ, представляет собой один из видов биоразлагаемых пластмасс. После компостирования ПМК полностью разлагается микроорганизмами, способствуя дальнейшему экологическому циклу и делая отходы полностью безопасными для окружающей среды. Кроме того, часть сырья получают из биологических источников, что снижает зависимость от невозобновляемых ископаемых ресурсов. Это оказывает положительное влияние на смягчение кризиса, связанного с ресурсами. Таким образом, разработка биоразлагаемых зубных щеток может эффективно снизить нагрузку на окружающую среду, связанную с выбрасываемыми зубными щетками.

Компания Holai Chemical (ранее Black Toothpaste), известный производитель зубных щеток и зубной пасты, в июле 2020 г. разработала и выпустила на рынок зубную щетку с ручкой из композита ПБАТ и ПМК.<sup>[80]</sup>

Компания Lizhen International Trade (Shanghai) Co., LTD., профессиональный производитель и экспортер средств по уходу за полостью рта, также разработала ряд зубных щеток из биоразлагаемого пластика (рис. 7-39).



Рис. 7-39 Зубные щетки из биоразлагаемой пластмассы

Аналогичным образом, основная часть сырья для производства одноразовых предметов повседневного использования, например гостиничных принадлежностей и средств личной гигиены (таких как зубная нить, одноразовые бритвенные станки и расчески; рис. 7-40 и рис. 7-41), изготавливается из пластмасс на основе невозобновляемых полезных ископаемых. Массовое потребление этих небiorазлагаемых предметов оказывает значительное давление на ресурсы и окружающую среду. Постепенная замена обычных пластмасс на биоразлагаемые альтернативы в этих областях имеет большое значение для будущего выживания и развития человечества.

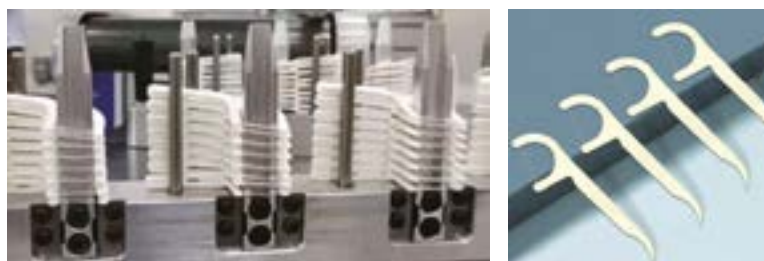


Рис. 7-40. Зубная нить из биоразлагаемой пластмассы





Рис. 7-41 Бритвенные станки и расчески из биоразлагаемой пластмассы

## 2) Часто используемые расходные материалы

В повседневной жизни также используется множество одноразовых пластмассовых расходных материалов, таких как пуговицы, бирки для одежды и т. д. (рис. 7-42). Хотя объем этих расходных материалов не такой большой, как у одноразовой продукции, они также создают определенную нагрузку на ресурсы и окружающую среду.



Рис. 7-42. Пуговицы и бирки из биоразлагаемой пластмассы

По сравнению с традиционными полимерами на основе ископаемого сырья, некоторые используемые в упаковке биоразлагаемые пластмассы при модификации путем смешивания могут достигать характеристик традиционных полимеров или даже превосходить их. В то же время биоразлагаемые пластмассы обладают характеристиками высокой прозрачности и блеска, что позволяет использовать их для изготовления флаконов с косметическими средствами, флаконов с лекарствами и других емкостей.

Опросы показывают, что в Европе более 70 % потребителей готовы платить больше за экологически чистую упаковку, чтобы внести свой вклад в защиту окружающей среды. В этом контексте исследователи из Университета Хериота–Уатта в Эдинбурге использовали биоразлагаемые пластмассы (например, ПБАТ), смешанные с ПМК, в качестве основного материала с целью разработки биоразлагаемой упаковки для органической косметики. Основная часть сырья для упаковки была получена из биологических, биоразлагаемых и компостируемых материалов и проверена на отсутствие раздражения кожи. Поскольку такая упаковка идеально следует концепции органических и натуральных брендов по уходу за кожей, она имеет большой потенциал на косметическом рынке.

Sunken Pharmaceutical Co., Ltd. — ведущая японская компания по производству рецептурных офтальмологических препаратов с вековой историей. В ближайшем будущем компания планирует сначала продвигать на рынок экологически чистые бутылки для офталь-

мологической воды, изготовленные из пластика на основе биомассы, а затем постепенно расширять сферу применения такого пластика в своей продукции. Этот вид пластика на основе биомассы представляет собой синтетический пластик, получаемый из материалов биомассы. Использованная упаковка такого типа, будь то выброшенная или сожженная, не приведет к увеличению выбросов диоксида углерода в атмосферу. Это будет иметь большое значение с точки зрения сокращения выбросов углерода и усилий по достижению углеродной нейтральности, а также поможет замедлить истощение ископаемых ресурсов.

Кроме того, немецкий поставщик фармацевтической упаковки Sanner также выпустил новую упаковку из биологического материала Bio-Base. Эта упаковка главным образом используется для реализации шипучих веществ.

Согласно информации от производителя, используемая биопластмасса производится из возобновляемых материалов на биологической основе. В то же время этот новый вид упаковки из биопластмассы имеет повышенные барьерные характеристики, что обеспечивает более длительный срок хранения шипучих таблеток. Кроме того, эта новая упаковки отличается улучшенной текстурой и больше соответствует современным эстетическим стандартам (рис. 7-43).<sup>[78]</sup>



Рис. 7-43 Новая биоразлагаемая пластиковая упаковка

### 3) Электроника, игрушки и другие изделия

Некоторые биоразлагаемые пластмассы обладают отличным блеском и прозрачностью, легко поддаются формовке, тиснению и печати, обладают хорошей размерной стабильностью и жесткостью. Эти свойства делают их пригодными для использования в различных повседневных изделиях, связанных с электроникой, таких как чехлы для мобильных телефонов, офисные принадлежности, обложка холодильников и т. д. (рис. 744).



Рис. 7-44 Применение биоразлагаемой пластмассы в изделиях, связанных с электроникой

По мере развития технологий модификации биоразлагаемых пластмасс и улучшения систем добавок на основе антипиренов биоразлагаемые пластмассы привлекают все большее внимание и демонстрируют высокий потенциал для производства качественных электронных изделий и автомобильных компонентов. Это включает в себя применение в ноутбуках, корпусах радиоприемников, бесконтактных смарт-картах и салонах автомобилей.

## 7.2.3 Применение экструзии

Благодаря характеристикам самих материалов применение экструзии аналогично литьевому формованию. Как правило, сама по себе смола ПБАТ в чистом виде не используется. Вместо этого новые пластмассы на основе ПБАТ создаются путем модификации ПБАТ и смешивания с другими биоразлагаемыми полимерами, в первую очередь с ПМК. Такое сочетание усиливает взаимодополняющие свойства обоих материалов, что приводит к повышению эксплуатационных характеристик и расширению сферы применения. Варианты применения включают в себя блистерные листы, 3D-печать, прядение из расплава, соломинки для питья и т. д.

### 7.2.3.1 Соломинки для питья

Традиционные пластиковые соломинки для питья, как правило, изготавливаются из полипропилена и других обычно применяемых пластмасс путем нагревания и плавления, экструзии с использованием форм, формования со смешиванием и других процессов. Соломинки в основном используются для питья молока, чая с молоком, кофе и других напитков. Это широко применяемая одноразовая посуда повседневного использования, которую можно рассматривать как один из вариантов описанной выше одноразовой посуды. В повседневной жизни количество используемых соломинок для питья огромно. Однако из-за их низкой стоимости, широкого спектра применения, небольшого размера и невысокой ценности для переработки их часто выбрасывают после использования. Это способствует «белому загрязнению», оказывая отрицательное воздействие на окружающую среду, от которой мы все зависим.

Eco-Cycle, организация, занимающаяся вопросами переработки мусора, опубликовала отчет о потреблении соломинок для питья в различных странах мира. Возьмем, к примеру, США. Средний американец использует 1,6 соломинки в сутки, а США потребляют 500 млн соломинок в сутки, поэтому общий объем потребления может достигать 182,5 млрд соломинок за весь год (табл. 7-6).<sup>[82]</sup> Традиционные пластиковые соломинки для питья изготавливаются на основе невозобновляемых ископаемых материалов, что приводит к значительному расходованию ресурсов. В то же время в процессе переработки пластиковых соломинок также будут выделяться вредные газы, загрязняющие атмосферу. Еще более тревожным является то, что основная масса этих соломинок не разлагается после выбрасывания. Вместо этого они превращаются в микропластик, который может нанести большой ущерб как почве, так и морским экосистемам. Загрязнение микропластиком приводит к необратимому повреждению почвы, отрицательно влияя на среду обитания почвенных организмов и вызывая серьезные экологические и природоохранные проблемы. В то же время этот вид микропластика также может потребляться морскими организмами, тем самым затрагивая и морские экосистемы. В результате «эффекта бабочки» это, вероятно, в конечном итоге повлияет на среду обитания людей.<sup>[83]</sup> По указанным выше причинам большинство стран мира начали или планируют поэтапный отказ от традиционных пластиковых соломинок для питья.

Табл. 7-6 Годовое потребление соломинок для питья по странам и регионам мира

Страна или регион	Среднегодовое потребление соломинок для питья
Америка	182,5 млрд шт.
Китай	46 млрд шт.
Великобритания	8,5 млрд шт.
Германия	4,8 млрд шт.
Франция	3,2 млрд шт.
Италия	2,0 млрд шт.
Польша	1,2 млрд шт.
Нидерланды	1,1 млрд шт.
Швеция	1,0 млрд шт.

В 2019 г. Китай произвел почти 30 тыс. тонн пластиковых соломинок для питья, что примерно эквивалентно 46 млрд соломинок или более чем 30 соломинкам для питья на человека в год. По мере повышения уровня жизни людей и роста их стремления к более высокому качеству жизни в Китае появилось множество брендов и магазинов, торгующих чаем с молоком. Ожидается, что в будущем рынок соломинок для питья, особенно сегмент, ориентированный на соломинки для чая с молоком, способные выдерживать высокие и низкие температуры, будет испытывать взрывной рост. В настоящее время Китай реализует политику защиты окружающей среды по всей стране.

Первый шаг в этом направлении заключается в запрете и ограничении использования одноразовых неразлагаемых пластиковых соломинок в сфере общественного питания, с одновременным продвижением производства, продаж и использования биоразлагаемых соломинок в качестве альтернативы. Среди различных биоразлагаемых материалов ПМК часто используется в исследованиях по смешиванию биоразлагаемых материалов из-за ее превосходной совместимости и биоразлагаемости. В качестве основного материала для разлагаемых соломинок обычно используется ПМК. Однако из-за своей хрупкости ПМК может легко трескаться во время экструзии и плохо поддается формованию, что делает ее непригодной для непрерывного и стабильного массового производства. При модификации или смешивании ПМК с ПБАТ или другими биоразлагаемыми полимерами прочность материала увеличивается. Модификация или смешивание может эффективно решить проблемы растрескивания при экструзии и плохого формования (рис. 7-45).



Рис. 7-45 Соломинки для питья, изготовленные из биоразлагаемой пластмассы

Если немодифицированную разлагаемую соломинку поместить на некоторое время в горячий напиток, то она, как правило, размягчается и деформируется, поэтому ее применение ограничивается только холодными напитками. Эта проблема в первую очередь возникает из-за высокой доли ПМК в составе соломинок для питья. В качестве альтернативного полимера с характеристиками, очень близкими к ПП, ПМК обладает такими преимуществами, как достаточная прочность и твердость, хорошая водостойкость, высокая стойкость к растворителям, природные антибактериальные характеристики, нетоксичность и отсутствие вкуса. В то же время поведение ПМК в случае кристаллизации и плавления более сложное из-за особенностей, связанных с полиморфными модификациями. Медленная скорость кристаллизации и низкая кристалличность приводят к плохой термостойкости изделий из ПМК. Температура термической деформации (НДТ) изделий из ПМК, производимых промышленным способом, составляет всего около 58 °С, что существенно ограничивает их потенциальное применение. Существуют несколько методов улучшения термостойкости ПМК, таких как сополимеризация, смешивание, сшивание и улучшение кристалличности.

В настоящее время основной технологической инновацией в производстве разлагаемых соломинок для питья является технология рекристаллизации ПМК, которая главным образом сводится к тому, что готовые соломинки для питья, полученные с помощью механизма для изготовления соломинок, помещаются в кристаллизационную машину, подвергаются высокотемпературной кристаллизации и в результате проходят обработку в виде вторичной кристаллизации. После

вторичной кристаллизации характеристики устойчивости к высоким температурам у соломинок для питья, изготовленных из ПМК, значительно улучшаются, и может быть уменьшена масса одной соломинки, что в конечном итоге позволяет добиться эффекта снижения затрат.

Рекристаллизованные соломинки из ПМК выдерживают воздействие горячей воды и горячих напитков, что делает их пригодными для использования в различных чайных и кафе. Это свойство сделало соломинки этого типа наиболее популярными разлагаемыми соломинками, доступными на рынке.

Серия продуктов ECOPOND® G200/L200 производства компании KINGFA может быть выбрана для таких вариантов применения, как соломинки для чая с молоком. Продукты этой серии не только имеют международные сертификаты организаций BPI (США) и OK Compost (Бельгия), соответствуют нормативным требованиям США (ASTM D6400), Европейского союза (EN 13432, ISO 17088), но также соответствуют требованиям к уровню биологического разложения, указанному в китайском стандарте GB/T 19277.1 ( $\geq 90\%$ ). Характеризуются слабым запахом, соответствуют требованиям контакта с пищевыми продуктами и имеют отличные характеристики для обработки.

### 7.2.3.2 Блистерные листы

Блистерные листы также являются важными продуктами из пластиковых материалов. Технологический процесс их производства заключается в том, что сначала в соответствии с требованиями конечного продукта пластик проходит через механизм для выполнения экструзии листа, затем лист нагревается до мягкого состояния и через машину для обработки пластмассы лист вакуумным способом адсорбируется на поверхности формы. После охлаждения листы приобретают окончательную форму. Они широко используются в пластиковой упаковке, освещении, рекламе, декорировании и в других областях.

Как правило, в качестве материалов для блистерных листов используются ПВХ, ПЭТ, ПП, ПС и другие наиболее часто применяемые пластмассы. ПВХ является наиболее распространенным пластиковым материалом в традиционном смысле этого слова, с мягкой текстурой, хорошими характеристиками прочности и пластичности, который можно использовать для производства прозрачной продукции или же комбинировать с мастер-частицами разных цветов для получения цветной продукции. ПВХ часто используется в производстве электроники, косметики, игрушек, подарков и других товаров в качестве защитной упаковки.

Материал ПЭТ (А-ПЭТ) — твердый, имеет высокую прочность, высокий уровень блеска, низкую токсичность и другие преимущества. Подобно ПВХ, его также можно использовать для производства прозрачной и цветной продукции. Однако недостатком ПЭТ является то, что его стоимость намного выше, чем у ПВХ, и он часто используется в качестве заменителя ПВХ в высококачественной продукции.

ПС характеризуется легкостью, хорошей пластичностью и низкой токсичностью. Однако он имеет недостаточную прочность и неудовлетворительные характеристики. У ПС короткий срок использования, и его трудно перерабатывать. В результате ПС в первую очередь подходит для непрозрачных изделий и часто используется для изготовления базовых продуктов.

ПП — мягкий материал, известный своей хорошей прочностью, низкой токсичностью и некоторой термической стабильностью. Обычно он используется для изготовления посуды и других предметов, требующих устойчивости к температуре и растворителям. Однако ПП имеет свои ограничения, включающие плохую пластичность и поверхностный блеск, а также проблемы с цветом во время обработки. Эти недостатки ограничивают спектр его применения.

Вышеупомянутые пластмассы широко используются во всех сферах повседневной жизни, но с постоянным улучшением уровня жизни людей требования к качеству жизни также возрастают. Мы уделяем особое внимание безопасности пластмассовых изделий при контакте с пищевыми продуктами, особенно посуды и других изделий, которые находятся в непосредственном контакте с пищевыми продуктами и напитками. Изделия из ПМК, моди-

фицированной ПБАТ, имеют значительно более низкую миграцию при контакте с пищевыми продуктами по сравнению с традиционными пластмассами на основе ископаемых. Кроме того, некоторые из этих изделий выдерживают диапазон температур от  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что делает их пригодными для широкого спектра применения в упаковке.

По тем же причинам, что и упомянутые ранее изделия, получаемые литьем под давлением, биоразлагаемые blisterные пластмассы используются для производства ланч-боксов, столовых приборов, стаканчиков для воды, йогурта и желе, фруктовых лотков, упаковки для пищевых продуктов, коробок для мороженого и лотков для яиц. Использование этих биоразлагаемых продуктов имеет большое значение для защиты окружающей среды и устойчивого развития (рис. 7-46).

Как твердый термопласт, ПМК похожа на ПЭТ и ПС и сильно отличается от ПЭ и ПП. ПМК обладает рядом уникальных и полезных свойств, включая превосходную прозрачность, гладкую поверхность, высокую твердость и отличные характеристики для печати. Подсчитано, что по сравнению с традиционными пластмассами на основе ископаемых, такими как ПС, ПП, ПЭТ, использование биоразлагаемых пластмасс может сократить выбросы диоксида углерода на 64–78 %, а также снизить потребление невозобновляемых ресурсов на 42 %, до 56 %.

Помимо преимуществ в области безопасности пищевых продуктов и защиты окружающей среды, биоразлагаемые пластмассы также имеют свои уникальные преимущества с точки зрения характеристик. Если взять в качестве примера полимер в виде модифицированной смеси ПБАТ и ПМК, его кислородопроницаемость составляет всего 10–15 % от кислородопроницаемости ПС, что позволяет эффективнее разделять пищу и кислород, поэтому пищевые материалы имеют более длительный срок годности. Кроме того, такой полимер имеет высокую прозрачность, близкую к уровню ПЭТ и существенно превосходящую уровень прозрачности ПС и ПП. Кроме того, по сравнению с ударопрочным полистиролом и ПЭТ этот полимер обладает превосходной прочностью. При тех же условиях нагрузки он может уменьшить толщину изделий как минимум на 30 %, сделать изделия тонкими и предложить высокое соотношение цены и качества. Это обеспечивает высокую конкурентоспособность по сравнению с аналогичными продуктами.



Рис. 7-46 Изделия из blisterных листов биоразлагаемой пластмассы

### 7.2.3.3 Нити

#### 1) Нити для 3D-печати

Технология 3D-печати — это новый тип технологии быстрого прототипирования, основанной на аддитивном производстве. Сначала целевая модель для печати проектируется с помощью специализированного программного обеспечения для моделирования на компьютере с целью создания файла цифровой 3D-модели. Затем металл, пластик или другие расходные материалы для 3D-печати непрерывно добавляются и затвердевают под управлением компьютера, и, наконец, напечатанная на 3D-принтере цифровая модель преобразуется в физический продукт. Ранние технологии 3D-печати главным образом используются в области промышленного дизайна форм, моделей и других изделий. По мере того, как наука и технологии продолжают развиваться, методы 3D-печати, включая материалы и оборудование, становятся все более совершенными. Таким образом, 3D-печать постепенно внедряется для прямого производства продукции.<sup>[84]</sup>

По сравнению с традиционными методами сокращения расхода материалов, такими как литье под давлением, 3D-печать предлагает несколько преимуществ: 1. Интегрированный подход к формированию устраняет необходимость в сборке и других этапах, что обеспечивает явные преимущества для производства более сложных деталей. 2. Детали, производимые с помощью 3D-печати, разрабатываются с использованием профессионального программного обеспечения для проектирования, что обеспечивает превосходную целостность конструкции. 3. 3D-печать использует практически все материалы для деталей, большинство из которых не имеют фиксированных или соединенных компонентов, что приводит к минимальному количеству отходов. Это обеспечивает высокий коэффициент использования материала и высокую степень автоматизации. В то же время, поскольку процесс формирования не требует изготовления стандартных форм по индивидуальному заказу, это значительно снижает затраты на материалы и оборудование.

В зависимости от различных принципов работы технологии 3D-печати можно разделить на несколько типов, включающих послойное наплавление (FDM), электронно-лучевое производство изделий произвольной формы (EBF), прямое лазерное спекание металлов (DMLS), электронно-лучевую плавку (EBM), селективное лазерное плавление (SLM), селективное высокотемпературное спекание (SHS), селективное лазерное спекание (SLS), 3D-печать гипсом (PP), производство слоистых твердых материалов (LOM), стереоскопическую планшетную печать (SLA), цифровую обработку света (DLP) и другие технологии.<sup>[85]</sup>

Технология 3D-печати может использовать широкий спектр материалов, включающих пластиковые материалы, такие как АБС, нейлон, стекловолокно, прочный нейлон и пластик ПЭЭК, гипсовые материалы, металлические материалы, такие как титановые сплавы, эластичные материалы, такие как каучук. Все они могут использоваться в качестве материалов для 3D-печати.

Теоретически с помощью технологии 3D-печати можно «распечатать» практически любой реальный объект. Благодаря постоянному пополнению материалов для 3D-печати, эта технология может применяться в различных областях нашей повседневной жизни в зависимости от характеристик и применения используемых материалов. В настоящее время технология 3D-печати широко используется в производстве ювелирных изделиях, игрушек, электронных изделий, одежды, обуви и головных уборов, в строительстве, автомобилестроении, аэрокосмической и военной промышленности, медицине и других областях.

Наиболее часто используемой технологией 3D-печати и наиболее близкой к нашей повседневной жизни сейчас является технология послойного наплавления (FDM) термопластичных смол, таких как АБС и нейлон.

По сравнению с традиционными пластмассами, такими как АБС и нейлон, биоразлагаемый модифицированный полимер на основе ПБАТ/ПМК имеет более низкую температуру обработки, хорошую биосовместимость и не выделяет раздражающего запаха при печати в расплаве. Кроме того, этот материал более эффективно передает детали и цвета, улучшая общую выразительность и визуальную привлекательность конечного продукта.

Продукты серии ECOPOND® E800/E700/E600 производства компании FDM Technology могут использоваться в качестве расходного материала — экструзионной нити для формования методом послойного наплавления (FDM) в настольной 3D-печати. Процесс формования с помощью экструзионной нити отличается стабильным диаметром нити и стабильным внешним видом и превосходными характеристиками печати, а также предотвращает коробление и деформацию конечного продукта. Кроме того, процесс печати не выделяет дыма и создает только слабый запах, что обеспечивает хорошую безопасность и защиту окружающей среды (рис. 7-47).



Рис. 7-47 3D-принтер, нить и пример изделия

## 2) Прядение и волокна

Некоторые распространенные полимеры с уникальными свойствами, такие как полиэфир (полиэфирные волокна) и полиамид (нейлоновые волокна), могут быть преобразованы в волокна с помощью таких методов, как формование из расплава, формование из раствора и электроформование. Эти волокна благодаря своим превосходным характеристикам широко используются в одежде, спортивных товарах и санитарно-гигиенических изделиях.

Биоразлагаемые пластиковые волокна, представленные модифицированными материалами на основе смеси из ПБАТ и ПМК, также обладают многими превосходными свойствами. По сравнению с традиционными пластиковыми волокнами, такими как ПЭТ, полиэстер и нейлон, эти материалы: 1) характеризуются более высокой гидрофилией; 2) имеют хорошую драпируемость, то есть обеспечивают лучшее ощущение тела и больший комфорт при ношении одежды; 3) обладают хорошей эластичностью и стойкостью к обжатию при контролируемой степени усадки; 4) имеют хорошую прозрачность и лучшую радиационную стойкость; 5) отличаются меньшей плотностью; 6) имеют отличные термические характеристики, превосходные характеристики обработки и окрашивания; 7) имеют физические свойства полиэстера и нейлона, с одинаковой прочностью на растяжение и низким модулем упругости; 8) отличаются низкой горючестью и низким дымовыделением; 9) обеспечивают хорошую биосовместимость, нетоксичность и безвредность для организма человека, не стимулируют кожу.<sup>[86]</sup>

Эти характеристики способствуют применению биоразлагаемых пластиковых волокон в различных областях. Биоразлагаемые пластиковые волокна и изделия из них, такие как короткие нити, моноволокна и ткани, обладают значительным рыночным потенциалом в различных секторах, включая одежду, товары для дома, предметы декора и биомедицину.



Например, биоразлагаемые пластиковые волокна в настоящее время могут заменить традиционные текстильные материалы в одежде путем смешивания с другими волокнами, такими как хлопок и шерсть. Получаемые в результате изделия, такие как футболки, куртки, майки, носки и халаты, очень похожи на свои оригинальные аналоги. Эти изделия очень стабильны по форме, имеют аналогичные характеристики и лучший блеск. Они чрезвычайно комфортны при непосредственном контакте с кожей человека и не вызывают раздражения кожи (рис. 7-48).



Рис. 7-48. Применение биоразлагаемых пластиковых волокон для других часто используемых предметов первой необходимости

Биоразлагаемое пластиковое волокно является устойчивым экологическим волокном благодаря его компостируемости, разлагаемости и способности распадаться в природе после выбрасывания. Поэтому и в других потребительских товарах и расходных материалах, используемых в повседневной жизни, все больше и больше применяются биоразлагаемые пластиковые волокна. Например, упомянутая ранее зубная щетка из биоразлагаемого пластика имеет ручку из биоразлагаемого пластика, изготовленную с использованием метода литья под давлением, и щетинки, изготовленные из биоразлагаемых пластиковых волокон. Это позволяет изготовить всю зубную щетку из биоразлагаемого пластика. Из биоразлагаемых пластиковых волокон постепенно начинают изготавливать и другие предметы, такие как пластиковые цветы для ванн, косметические щеточки и шарики для очистки лица.

### 3) Другие нити

Самозаклеивающиеся пакеты обладают превосходной герметичностью и устойчивостью к кислотам и щелочам. Они эффективно защищают содержимое от воздуха, влаги, летающих насекомых и пыли. Эти пакеты широко используются для хранения различных предметов, включая разные компоненты оборудования, ювелирные изделия, электронные изделия, документы, игрушки и другие мелкие предметы.

Самозаклеивающиеся пакеты — это широко используемые пластиковые упаковочные изделия, которые очень удобны в повседневной жизни. Они имеют две защелкивающиеся полоски по краю отверстия пакета, что позволяет производить запечатывание без необходимости использования внешних инструментов или приспособлений. Эти пакеты можно использовать повторно.

Самозаклеивающиеся пакеты, изготовленные из совместимых с пищевыми продуктами материалов, подходят для использования в аптеках, супермаркетах, ресторанах и в повседневной жизни. Они предназначены для хранения различных товаров, включая закуски, чай, лекарственные травы и морепродукты. Эти пакеты помогают предотвратить порчу продуктов, защищая их от кислорода, влаги и микроорганизмов, гарантируя сохранение вкуса и безопасности продуктов.

Основная часть самозаклеивающихся пакетов относится к мембранным пакетам. Как упоминалось выше в описании мембранных пакетов, биоразлагаемые пластмассы широко используются в изделиях типа самозаклеивающихся пакетов, и часть герметизирующих полосок этих пакетов также может быть заменена на биоразлагаемые, чтобы обеспечить полное биоразложение самозаклеивающихся пакетов (рис. 7-49).



Рис. 7-49. Герметизирующие полоски из биоразлагаемой пластмассы

## 7.2.4 Другие варианты применения

### 7.2.4.1 Пенопласты

Полимерный вспененный материал представляет собой пластмассу, изготовленную из модифицированной полимерной смолы в качестве основного материала и содержащую внутри большое количество крошечных пузырьковых отверстий. Такой материал легкий, очень прочный и обеспечивает отличную изоляцию, а также имеет высокое соотношение прочности и массы. Он широко используется в сфере общественного питания, для изготовления предметов первой необходимости, промышленной и сельскохозяйственной продукции, на транспорте и т. д. Вспененные полимеры в основном используются в производстве такой продукции, как амортизирующие, упаковочные и строительные материалы, а также для изготовления барьеров и посуды.<sup>[87]</sup>

В настоящее время тремя основными технологиями вспенивания, применяемыми при производстве пенопластов, являются следующие:

#### 1) Технология экструзионного вспенивания

Полимер подается в двухшнековый экструдер, куда одновременно вводится пенообразователь. Это позволяет газу высокого давления постепенно растворяться в расплаве полимера.

Растворенный газ затем действует как пластификатор, создавая однородную смесь полимера и газа, которая движется вперед вместе со шнеком. Когда смесь выдавливается из головки экструдера, внутренние и внешние перепады давления приводят к вспениванию полимера в головке.

## 2) Технология вспенивания при литье под давлением

Технология вспенивания при литье под давлением имеет преимущества, заключающиеся в значительном снижении стоимости сырья, стабильной форме продукта, высокой скорости формования, высокой эффективности производства и значительном улучшении механических свойств материала, таких как усталостная прочность и стойкость к ударным воздействиям. Для вспенивания при литье под давлением в качестве пенообразователя главным образом используется азот. По сравнению с диоксидом углерода азот обладает более сильной способностью образовывать пузырьки. Использование сверхкритического азота значительно повышает пластифицирующую способность системы, что приводит к заметному снижению вязкости расплавленного полимера. Это снижение позволяет снизить температуру обработки, что эффективно снижает как потребление энергии в процессе производства, так и общие затраты на обработку материала. Такое снижение температуры больше подходит для некоторых полимерных материалов на биологической основе, которые не выдерживают высоких температур, что расширяет область применения этой технологии обработки.

## 3) Технология с использованием вспененных шариков

Подводя итог, можно заметить, что технология экструзионного вспенивания лучше всего подходит для вспененных изделий низкой плотности с простыми формами, тогда как технология вспенивания при литье под давлением больше подходит для сложных вспененных изделий высокой плотности. Третья технология, с использованием вспененных шариков, сочетающая в себе преимущества обеих предыдущих технологий, подходит для изделий из вспененного материала низкой плотности и сложной формы. Эта технология характеризуется заливкой в форму целевого изделия шариков пенопласта низкой плотности и получением конечного изделия методом формования (рис. 7-50).



Рис. 7-50 Изделия из вспененной биоразлагаемой пластмассы

Пенопласт на основе ПМК как возобновляемый биоразлагаемый полимер становится предпочтительной альтернативой традиционным полимерным пенопластам на основе нефтепродуктов, которые в настоящее время обычно используются в упаковке.

Пенопласт на основе ПМК широко используется в различных областях, таких как упаковка, амортизирующие материалы, строительство, создание барьеров и посуда для общественного питания. Благодаря хорошей биосовместимости пенопласт на основе ПМК также может использоваться в медицине, например, для изготовления каркасов и тканевой инженерии. Однако при использовании вспененных материалов на основе ПМК все еще существует множество проблем. Из-за низкой прочности расплава и недостаточной скорости кристаллизации ПМК отрицательно влияет на производство качественного пенопласта. Поэтому для модификации в ПМК путем смешивания добавляется ПБАТ, что может эффективно компенсировать вышеуказанные недостатки. При этом значительно улучшаются скорость вспенивания материала, однородность и чистота отверстий пенопласта.<sup>[88]</sup>

### 7.2.4.2 Нетканые материалы

В конце 2019 г. новая коронавирусная инфекция внезапно обрушилась на мир. В первые дни пандемии по мере распространения вируса маски стали важным одноразовым расходным материалом для каждого дома. Использование масок в существенной степени позволило перекрыть пути передачи вируса и эффективно снизить вероятность его передачи. В то время одноразовые маски и сырье для их изготовления, ткань, получаемая из расплава экструзией с выдуванием, были в крайнем дефиците, что вызвало большие трудности в работе по профилактике эпидемии в Китае.

В условиях растущего спроса на ткань, получаемую из расплава экструзией с выдуванием, основной материал для масок, в начале 2020 г. Комиссия по надзору и управлению государственным имуществом Госсовета поручила соответствующим центральным предприятиям ускорить строительство производственных линий, запустить их в производство как можно скорее и расширить рынок поставок ткани, получаемой из расплава экструзией с выдуванием, чтобы предотвратить распространение эпидемии и обеспечить ее контроль.

В то же самое время компания Kingfa, которая начинала с производства модифицированных пластмасс, хорошо осознавала свою социальную миссию и была готова принять на себя ответственность. За очень короткое время с удивительной скоростью было установлено несколько линий по производству ткани, получаемой из расплава экструзией с выдуванием, и одноразовых масок, что способствовало скорейшей победе над эпидемией в рамках всей страны.

Ткань, выдуваемая из расплава, также известная как нетканый материал, является основным и наиболее важным сырьем для производства масок. Ткань, выдуваемая из расплава, главным образом изготавливается из полипропилена и других пластмасс в качестве сырья. Пластмассу нагревают и плавят в шнековом экструдере, и расплав полимера экструдировать из головки экструзии. После естественного охлаждения пластмасса превращается в нетканый материал за счет собственной адгезии, что и послужило причиной названия материала («ткань, выдуваемая из расплава») (рис. 7-51).

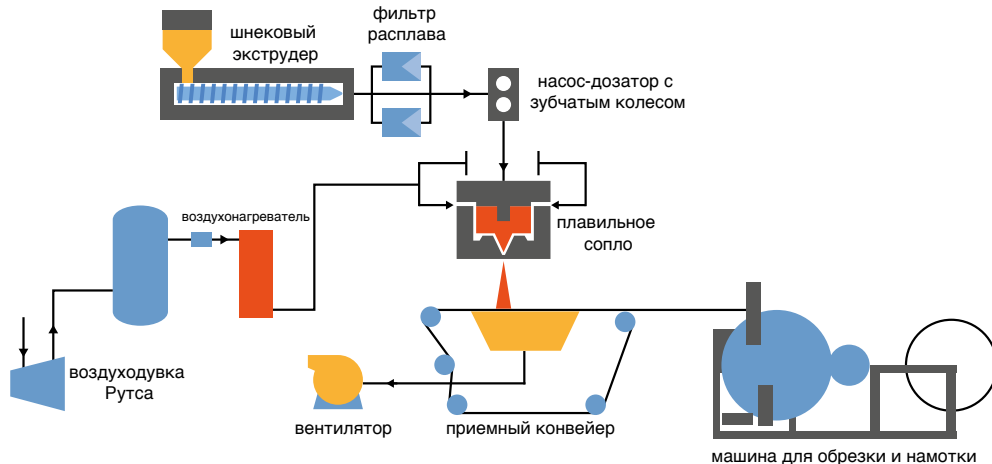


Рис. 7-51 Блок-схема производственного процесса выдувания из расплава

Микроволокно с уникальной капиллярной структурой позволяет увеличить количество волокон на единицу площади, пористость и площадь поверхности, а диаметр волокна составляет от 1 до 5 мкм. Благодаря этому процессу создается ткань из расплава с увеличенными зазорами, рыхлой структурой, отличной устойчивостью к складкам и относительно гладкой поверхностью.

В результате ткань обладает эффективными фильтрующими, экранирующими, изоляционными и маслопоглощающими свойствами. Такую ткань можно использовать в различных областях, включая фильтрацию воздуха и жидкостей, изоляцию, абсорбцию, производство масок, теплоизоляцию, абсорбцию масел и изготовление протирочных салфеток.

В настоящее время все больше внимания уделяется общественному здравоохранению, медицинскому обслуживанию и индивидуальной защите, что приводит к устойчивому высокому спросу на ткани, производимые методом выдувания из расплава, которые используются в медицинских целях и для изготовления масок. Однако основным источником существующей в настоящее время ткани, получаемой методом выдувания из расплава, являются полипропилен и другие неразлагаемые пластмассы. Большинство масок и медицинских тканей, используемых ежедневно, являются одноразовыми и не подлежат переработке после использования. После выбрасывания они разлагаются в течение длительного времени, что также усугубляет проблему «белого загрязнения».

Ожидается, что биоразлагаемые пластмассы, такие как ПБАТ и ПМК, благодаря их биоразлагаемости и хорошей биосовместимости заменят традиционные ткани, получаемые выдуванием из расплава, в следующих областях (рис. 7-52):

(1) медицинские и гигиенические ткани: хирургические халаты, защитная одежда, дезинфицирующие салфетки, маски, подгузники, женские гигиенические прокладки и т. д.;

(2) декоративные ткани для домашнего обихода: обойные ткани, скатерти, простыни, покрывала и т. д.;

(3) ткани для одежды: подкладки, клеевые подкладки, набивка, формовочный хлопок и различные виды синтетической кожи.

(4) промышленные ткани: фильтрующие материалы, изоляционные материалы, упаковочные мешки для цемента, геотекстиль, укрывные ткани и т. д.;

(5) сельскохозяйственные ткани: ткани для защиты растений, ткани для выращивания рассады, ткани для орошения, изоляционные завесы и т. д.;

(6) другие области применения: искусственный хлопок, тепло- и звукоизоляционные материалы, линолеум, противодымные фильтры, чайные пакетики и т. д.



Рис. 7-52. Материалы из биоразлагаемых пластмасс, получаемых выдуванием из расплава, и изделия из них

### 7.2.4.3 Применение выдувного формования

ПБАТ и модифицированные на его основе материалы также часто используются при выдувном формовании емкостей, таких как бутылки и банки.

Существуют три вида процессов выдувного формования, а именно инжекционно-выдувное формование, экструзионно-выдувное формование и выдувное формование с вытягиванием.

Литьевое формование с выдуванием главным образом используется для обработки заготовок с металлической опорой и имеет следующие преимущества: отсутствие отходов, образующихся в процессе обработки; точный контроль толщины стенок изделия и диспергирования материала; высокая точность формования с гладкими поверхностями; возможность мелкосерийного производства. Недостатком инжекционно-выдувного формования является высокая стоимость формовочного оборудования, которое не подходит для изготовления крупных изделий.

Экструзионно-выдувное формование подразумевает сначала использование метода экструзии для создания нижней заготовки из пластмассы. Затем эта заготовка переносится в выдувную форму для производства полых изделий. Эта технология главным образом используется для обработки заготовок без опоры. К преимуществам этой технологии относятся высокая эффективность производства, низкая стоимость оборудования, широкий выбор форм и оборудования. К недостаткам технологии можно отнести высокий процент брака, неэффективную переработку отходов и недостаточно хорошее использование материала. Кроме того, существуют ограничения для контроля толщины продукта и диспергирования материала. Также технология требует выполнения операций обрезки после формования.

Существуют два метода обработки с использованием выдувного формования с вытягиванием: один — это экструзия – вытягивание – выдувное формование, а другой — это литье под давлением – вытягивание – выдувное формование. С помощью этих методов можно обрабатывать изделия с двухосной ориентацией, что может значительно снизить производственные затраты и улучшить характеристики продукции. Изделия, изготовленные этим методом формования, обладают высокой прозрачностью, высокой стойкостью к ударным воздействиям, большой поверхностной твердостью и хорошей жесткостью.

Использование смесей биоразлагаемых пластмасс на основе ПБАТ/ПМК в продукции для выдувного формования в качестве замены традиционных пластмасс на основе нефтепродуктов также помогает снизить нагрузку на окружающую среду, вызываемую «белым загрязнением», и достичь целей устойчивого развития (рис. 7-53).

Гигант розничной торговли продуктами питания из ОАЭ, Agthia Group, использовал собственную разработку первой на Ближнем Востоке низкоэнергетической биоразлагаемой пластиковой упаковки в своем флагманском продукте для бутилированной воды AIAin, который может разложиться в течение 80 суток после компостирования. Согласно данным Agthia, производственный процесс упаковки бутылок AIAin также более экологичен: потребление энергии снижается на 60 % по сравнению с другими вариантами упаковки, экономится более 50 % невозобновляемой энергии, а выбросы диоксида углерода сокращаются на 60 %.<sup>[89]</sup>



Рис. 7-53 Изделия из биоразлагаемого пластика, полученные выдувным формованием

## Список литературы

- [1] ЛЮ С. Л. / LIU XL. Текущая ситуация и меры противодействия в борьбе с белым загрязнением / Current Situation and Countermeasures of White Pollution Control [J]. «Химические промежуточные продукты» / Chemical Intermediate, 2017, (12):65–66.
- [2] ДИН Ц. Ц., ЮАНЬ Б., ЛИ Ф. и соавт. / DING Z Q, YUAN B, LI F, et al. Применение и прогресс в исследованиях ПБАТ / Application and Research Progress of PBAT [J]. «Химическая промышленность Шаньси» / Shanxi Chemical Industry, 2022, 42(05):39–40+59.
- [3] ХЭ С. Н. / HE X N. Анализ состояния развития производства разлагаемых пластмасс / Analysis of the development status of degradable plastics [J]. «Высокие технологии и коммерциализация» / High-Technology & Commercialization, 2020, (02):56–62.
- [4] ЦЯО М. С., СЮЙ В. Ц., ЦИНЬ Ч Ц. / QIAO M X, XU W Z, QIN Z Q. Исследование технологии формирования пленки и ее свойств / Study on Film Forming Technology and Its Properties [J]. «Химическая промышленность Аньхой» / Anhui Chemical Industry, 2022, 48(02):71–73+77.
- [5] КАНТОР К. / CANTOR K. Экструзия пленки с выдуванием. Введение / Blown Film Extrusion, An Introduction [J]. «Технология пластмасс» / Plastics Technology, 2006, 9(52):21–23.
- [6] НЮ Ц. Л. / NIU J L. Пленка, получаемая экструзией с выдуванием: водяное охлаждение пузырьков, высокопроизводительное воздушное кольцо / Blown film: water-cooled bubble, high-output air ring [J]. «Пластмассы мира» / World Plastics, 2010, 28(01):54–55.
- [7] ЛО Х., МО Ц. Х., ЧЖАН Л. Л. / LUO H, MO J H, ZHANG L L. Исследование синтеза литьевой полиуретановой смолы с термостойкостью и ее эксплуатационных характеристик / Study of Casting Polyurethane Resin with Heat Resistance Synthesis and its Performance [J]. «Материаловедение и технологии полимеров» / Polymer Materials Science and Engineering, 2005, (03): 113–116.
- [8] ЧАН В. / CHANG W. Введение в оборудование для производства трехслойной соэкструзионной пленки с выдуванием и его разработка в Китае / Introduction to three-layer co-extrusion blown film equipment and its development in China [J]. «Пластиковая упаковка» / Plastics Packaging, 2005, (04):43–45+32.
- [9] Новая выдувная пленка может соответствовать требованиям к охране окружающей среды и высоким характеристикам / A new blownfilm, may satisfy the environmental protection and the high performance request [J]. «Пластмассы мира» / World Plastics, 2010, 28(01):56–57.
- [10] Предварительный обзор выставки К 2010, экструзия большего количества слоев, результаты и качество / K 2010 Preview, extrusion more layers, output & quality [J]. «Пластмассы мира» / World Plastics, 2010, 28(10):54–61.
- [11] ЗИГЕНТХАЛЕР К. О., КЮНКЕЛЬ А., СКУПИН Г. и соавт. / SIEGENTHALER K O, KUNKEL A, SKUPIN G, et al. Ecoflex® и Ecovio®: биоразлагаемые пластмассы с улучшенными эксплуатационными характеристиками / Ecoflex® and Ecovio®: Biodegradable, Performance-Enabling Plastics [M]. «Синтетические биоразлагаемые полимеры» / Synthetic Biodegradable Polymers, 2011: 91–136.
- [12] ХАН Л. Ц. / HANG L Q. Исследование ключевых технологий численного моделирования литья тонких пленок и анализ соответствующих процессов / Research on key technologies of numerical simulation of thin film cast molding and its process analysis [D]. Шаньдунский университет / Shandong University, 2017.

- [13] ЧЖАН Ю. Г. / ZHANG Y G. Состояние инноваций и прогресс в области оборудования и технологий для формования многослойной соэкструзионной литой пленки / Innovation status and progress of multi-layer co-extrusion casting film forming equipment and technology [J]. «Китайские технологии и оборудование для производства каучуков и пластмасс. Пластмассы» / China Rubber/Plastics Technology and Equipment (Plastics), 2018, 44(16):21–25.
- [14] ЧЖАН Ю. Г. / ZHANG Y G. Состояние инноваций и прогресс в области оборудования и технологий для формования многослойной соэкструзионной литой пленки (2) / Innovation status and progress of multi-layer co-extrusion casting film forming equipment and technology (2) [J]. «Китайские технологии и оборудование для производства каучуков и пластмасс. Пластмассы» / China Rubber/Plastics Technology and Equipment (Plastics), 2018, 44(18):22–27.
- [15] ШЭНЬ П., ЯН С. Ч., ЧЖУ М. Б. и соавт. / SHEN P, YANG X C, ZHU M B, et al. Влияние метода литья на ориентированную пластинчатую структуру литой пленки из ПЭНД и ее способность образовывать микропоры при одноосном растяжении / Effects of Casting Technique on Oriented Lamellar Structure of HDPE Casting Film and Its Micropore-Forming Performance by Uniaxial Stretching [J]. «Материаловедение и технологии полимеров» / Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(05):129–134.
- [16] ЧА А. П. / CHA A P. Обсуждение интеллектуальной производственной технологии экструзионного формования пластмасс / Discussion on intelligent production technology of plastic extrusion molding [J]. «Производство штампов и пресс-форм» / Die & Mould Industry, 2016, 42(10):1–4.
- [17] ЦЗОУ Б. Ц. / ZOU B J. Некоторые анализы разработки оборудования для экструзионного формования пластмасс / Several analysis on the development of plastic extrusion molding equipment [J]. «Информация о науке и технологиях» / Science & Technology Information, 2010, (12):578.
- [18] ЦАЙ К. / CAI K. Исследования по управлению процессом литья под давлением на основе качества продукции / Research on injection molding process control based on product quality [D]. Чжэцзянский университет / Zhejiang University, 2012.
- [19] ХУАН Б. М. / HUANG B M. Новейшие достижения технического прогресса и тенденции развития в области прецизионных машин для литья пластмасс под давлением / The Latest Technical Progress and Development Tendency of the Precision Plastic Injection Molding Machine [J]. «Информация о медицинском оборудовании Китая» / China Medical Device Information, 2012, 18(03):23–26.
- [20] ЛАНЬ В. / LAN W. Факторы, влияющие на процесс литья пластмасс под давлением / Influencing factors of plastic injection molding process [J]. «Журнал новой индустриализации» / The Journal of New Industrialization, 2021, 11(09):18–19+27.
- [21] Международная выставка каучуков и пластмасс: пластмассы BASF на биологической основе — новые продукты, которые подвергаются литью под давлением и термоформованию / International Rubber & Plastics Exhibition: BASF Bio-based Plastics promotes new products that can be injection molded and thermoformed [J]. «Промышленность по производству пластмасс в Китае» / China Plastics Industry, 2013, 41(06):63.
- [22] ЦАОС. К. / CAO X K. Исследование оптимизации процесса литья под давлением микроячеистой пены для биоразлагаемых пластмасс / Study on optimization of microcellular foam injection molding process for biodegradable plastics [D]. Шаньдунский университет / Shandong University, 2020.
- [23] ГАО Ю. / GAO Y. Исследование технологии обработки экструзионных композитов из ПЭВД / Research on LDPE extrusion composite processing technology [D]. Даляньский политехнический университет / Dalian Polytechnic University, 2016.



- [24] ЛЯН Я. Я., ЛИНЬ Х. Ц., СЮЙ Ц. Ц. и соавт. / LIANG Y Y, LIN H Q, XU J C, et al. Основная технология изготовления бумаги с экструзионным покрытием из полимолочной кислоты / Key technology of polylactic acid extrusion coated paper [J]. «Пластиковая упаковка» / *Plastics Packaging*, 2022, 32(01):41–45.
- [25] ЧЖАН Ю. Л. / ZHANG Y L. Современная ситуация и тенденции развития в области оборудования для производства экструзионных компаундов для гибкой упаковки / Present situation and development trend of flexible packaging extrusion compound technology equipment [J]. *Print China*, 2009, (07):35–37.
- [26] ХАН Ф. Р. М. / KHAN F R M. Коммерческие возможности экологической упаковки: пакеты для покупок Biobag® / Business opportunities of ecological packaging: the Biobag® shopping bag [J], 2017.
- [27] БАРБОЗА КАМАРГО ЛАМПАРЕЛЛИ Р. Д. К., МОНТАНЬЯ Л. С., БЕРНАРДО ДА СИЛВА А. П. и соавт. / BARBOSA CAMARGO LAMPARELLI R D C., MONTAGNA L S., BERNARDO DA SILVA A P, et al. Исследование биоразложения пленок из ПМК/ПБАТ после испытаний на биоразложение в почве и водной среде / Study of the Biodegradation of PLA/PBAT Films after Biodegradation Tests in Soil and the Aqueous Medium [J]. «Исследования биоинтерфейса в прикладной химии» / *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 2022, 1(12):833–846.
- [28] МУСА Х. М., ХЕЙЗ К., БРЭДЛИИ М. Дж. и соавт. / MUSA H M, HAYES C, BRADLEY M J, et al. Меры, направленные на сокращение использования пластиковых пакетов для покупок: исследование, ориентированное на поведение потребителей / Measures aimed at reducing plastic carrier bag use: A consumer behaviour focused study [J]. «Природная среда» / *Natural Environment*, 2013, 1(1):17–23.
- [29] НИЛСЕН Т. Д., ХОЛМБЕРГ К., СТРИПЛ Дж. / NIELSEN T D, HOLMBERG K, STRIPPLE J. Пакет нужен? / Need a bag? Обзор государственной политики в отношении пластиковых пакетов — где, как и какой эффект? / A review of public policies on plastic carrier bags—Where, how and to what effect? [J]. «Управление отходами» / *Waste management*, 2019, 87:428–440.
- [30] ДЯО С. Ц., ВЭН Ю. С., СУН С. Е. и соавт. / DIAO X Q, WENG Y X, SONG X Y, et al. Текущая ситуация с развитием индустрии биоразлагаемых пластмасс в Китае и за рубежом / Current Development Situation of Biodegradable Plastic Industry In China and Abroad [J]. «Пластмассы Китая» / *China Plastics*, 2020, 34(05):123–135.
- [31] ХУ Х. Х., ТАНЬ Р. Б., ЧИН К. В. / KHOO H H, TAN R B, CHNG K W. Воздействие обычных пластиковых пакетов и пакетов на биологической основе на окружающую среду / Environmental impacts of conventional plastic and bio-based carrier bags [J]. «Международный журнал оценки жизненного цикла» / *The international journal of life cycle assessment*, 2010, 15(3):284–293.
- [32] Департамент экологии и окружающей среды провинции Гуандун в рамках деятельности Комиссии по развитию и реформам провинции Гуандун опубликовал «Решения о дальнейшем усилении контроля за загрязнением окружающей среды пластмассами» / Guangdong Provincial Development and Reform Commission Guangdong Provincial Department of Ecology and Environment issued the "Implementation Opinions on Further Strengthening Plastic pollution Control" notice [J]. «Газета Народного правительства провинции Гуандун» / *Guangdong Provincial People's Government Gazette*, 2020, (24):17–23.
- [33] Биоразлагаемые пластиковые пакеты BASF появляются в супермаркетах Германии / BASF's biodegradable plastic shopping bags appear in German supermarkets [J]. «Химическая промышленность Шанхая» / *Shanghai Chemical Industry*, 2009, 34(04):47.

- [34] МА К. Ф., ЦАО Ц. М., ЧЖОУ Ш. М. и соавт. / MA K F, CAO J M, ZHOU S M, et al. Сравнительный анализ качества разлагаемых пластиковых пакетов для покупок / Quality Comparison Analysis of Degradable Plastic Shopping Bags [J]. «Экологичная упаковка» / Green Packaging, 2022, (03):26–30.
- [35] ЧЖАН Ц. Т. / ZHANG J T. Исследование физико-химических свойств и свойств разложения рулонных пакетов для пищевых продуктов из ПМК/ПБАТ, ПМК/ПП и смесей ПМК/ПЭ / Study on physicochemical properties and degradation properties of PLA/PBAT, PLA/PP and PLA/PE blended food roll-on bags [D]. Цзилиньский сельскохозяйственный университет / Jilin Agricultural University, 2019.
- [36] ДИ БАРТОЛО А, ИНФУРНА Дж, ДИНЧЕВА Н. Т. / DI BARTOLO A, INFURNA G, DINTCHEVA N T. Обзор биопластмасс и их внедрения в экономике замкнутого цикла / Review of Bioplastics and Their Adoption in the Circular Economy [J]. «Полимеры» / Polymers, 2021, 8(13).
- [37] ЧЭН Х. / CHENG H. Экологические проблемы, создаваемые пластиковой упаковкой для экспресс-доставки, и соответствующие меры противодействия / Plastic Express Packaging-Induced Environmental Problems and the Corresponding Countermeasures [J]. «Добавки к пластмассам» / Plastic Additives, 2022, (03):71–74.
- [38] ЧЖАО Ч., СИНЬ Л., СЮЙ С. и соавт. / ЗНАО С, ХИН Л, ХУ Х, et al. Динамика генов устойчивости к антибиотикам для четырех типов процессов компостирования кухонных отходов / Dynamics of antibiotics and antibiotic resistance genes in four types of kitchen waste composting processes [J]. «Журнал об опасных материалах» / Journal of Hazardous Materials, 2022, PartC(424):127526–127526.
- [39] МОШУД Т. Д., НАВАНИР Г., МАХМУД Ф. и соавт. / MOSHOOD T D, NAWANIR G, MAHMUD F, et al. Устойчивость биоразлагаемых пластмасс: новая проблема или решение проблемы глобального загрязнения пластиком? / Sustainability of biodegradable plastics: New problem or solution to solve the global plastic pollution? [J]. «Текущие исследования в области экологической и устойчивой химии» / Current Research in Green and Sustainable Chemistry, 2022:100273.
- [40] ДРУШЧ Д., МАЛИНСКА К., ПОСТАВА П. и соавт. / DROŽDŽ D, MALÍŇSKA K, POSTAWA P, et al. Утилизация биоразлагаемых пластиковых пакетов для собачьих экскрементов по окончании срока использования путем компостирования экологически безопасных отходов / End-of-Life Management of Biodegradable Plastic Dog Poop Bags through Composting of Green Waste [J]. «Материалы» / Materials, 2022, 15(8):2869.
- [41] ЛИН Л. Ц. / LIN L J. Экологически безопасное использование пакетов для экспресс-доставки в условиях экономики замкнутого цикла / Express Package Greenization under Circular Economy [J]. «Наука и техника для логистики» / Logistics Sci-Tech, 2020, 43(12):63–66.
- [42] ЯН Ц. / YANG Q. «План зеленого движения» открывает новую главу экологической логистики / “Green Movement Plan” — Unlock a new chapter of environmental logistics [J]. «Хэбэй Цие» / Hebei Qiye, 2018, (12):110–111.
- [43] СИ Ю. / XI Y. Jingdong Logistics: «План зеленого потока» полностью / Jingdong Logistics: the green flow plan to the end [J]. Китайская федерация логистики и закупок / China Federation of Logistics & Purchasing, 2021, (17):14–15.
- [44] ШАН Ж., ЛЮ Г. / SHANG R, LIU G. Применение экологически чистых материалов для упаковки в целях экспресс-доставки в рамках логистической упаковки / Application of Environmental-Friendly Express Packaging Materials in Logistics Packaging [J]. «Добавки к пластмассам» / Plastic Additives, 2021, (06):12–14.

- [45] МОРЕНО М. М., МОРЕНО А. / MORENO M M, MORENO A. Влияние различных био-разлагаемых и полиэтиленовых мульч на свойства почвы и урожайность томатов / Effect of different biodegradable and polyethylene mulches on soil properties and production in a tomato crop [J]. *Scientia Horticulturae*, 2008, 3(116):256–263.
- [46] ЦАЙ Ч. Ж., ЯН С. Л., ЛЮ Ж. Ц. и соавт. / CAI Z R, YANG X L, LIU R J, et al. Исследование технологий контроля и регенерации остатков сельскохозяйственной пленки / Research on Agricultural Film Residual Control and Recovery Technology [J]. «Журнал экологических технологий и науки» / *Journal of Green Science and Technology*, 2020, (24): 89–91.
- [47] ЯНЬ Ч. Ж., МЭЙ С. Ж., ХЭ В. Ц. и соавт. / YAN C R, MEI X R, HE W Q, et al. Текущая ситуация с остаточным загрязнением мульчирующей пластиковой пленкой и меры контроля / Present situation of residue pollution of mulching plastic film and controlling measures [J]. «Труды Китайского общества агротехники» / *Transactions of the CSAE*, 2006, (11): 269–272.
- [48] АХИР М. А. М., МУСТАФА М. / AKHIR M A M, MUSTARHA M. Состав биоразлагаемой пластиковой мульчирующей пленки для защиты сельскохозяйственных культур. Обзор / Formulation of Biodegradable Plastic Mulch Film for Agriculture Crop Protection: A Review [J]. «Обзоры полимеров» / *Polymer Reviews*, 2022, 4(62):890–918.
- [49] ШАНЬ Л., ХАНЬ Б. / SHAN L, HAN B. Прогресс и существующие проблемы исследований и популяризации разлагаемой сельскохозяйственной мульчи в Китае и за рубежом / Progress and existing problems of research and popularization of degradable agricultural mulch at home and abroad [J]. «Журнал сельскохозяйственных наук Шаньси» / *Shanxi Journal of Agricultural Sciences*, 2015, 61(12):73–77.
- [50] ВАН Х., ВЭЙ Д., ЧЖЭН А. и соавт. / WANG H, WEI D, ZHENG A, et al. Биоразложение антимикробных биоразлагаемых пленок из ПБАТ при захоронении в почве / Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films [J]. «Разложение и стабильность полимеров» / *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 000(116):14–22.
- [51] У С. / WU S. Влияние биоразлагаемой мульчирующей пленки из ПБАТ на питательные вещества и микробные свойства почвы / Effects of PBAT biodegradable mulching film on soil nutrients and microbial properties [D]. Нанкинский сельскохозяйственный университет / *Nanjing Agricultural University*, 2020.
- [52] ЧЖАН С. Ю. / ZHANG S Y. Исследование эффекта применения контролируемой биоразлагаемой мульчирующей пленки на картофель / Study on the application effect of controllable biodegradable mulch film on potato [D]. Сельскохозяйственный университет Внутренней Монголии / *Inner Mongolia Agricultural University*, 2020.
- [53] МАЙЕРДАН·А. / MAIERDAN·A. Исследование характеристик разложения разлагаемой мульчирующей пленки и ее влияния на выращивание хлопка / Study on degradation characteristics of degradable mulch film and its effect on cotton growth [D]. Таримский университет / *Tarim University*, 2020.
- [54] ЧЖЭНЬ Ч. Ю., ВАН Ю. В., ЛУН Ю. Ж. и соавт. / ZHEN Z Y, WANG Y W, LONG Y R, et al. Прогресс в исследованиях многослойных соэкструзионных пленок / The Research Progress of Multi-layer Co-extrusion Films [J]. «Китайский бюллетень о полимерах» / *Chinese Polymer Bulletin*, 2022, (10):33–40.
- [55] ЛИ Ц. И., ЛО В. Х., ЧЖАН С. Ц. и соавт. / LI J Y, LUO W H, ZHANG X Q, et al. Эффект обеспечения совместимости ЭСМ с композитной пленкой из ПМК/ПБАТ / Compatibilization Effect of ESO on PLA/PBAT Composite Film [J]. «Современные химические исследования» / *Modern Chemical Research*, 2022, (17):70–72.

- [56] ЛИ Д.-Ю., ЛИ С. Х., ЧО М.С. и соавт. / LEE D-Y, LEE S H, CHO M S, et al. Простое изготовление высокоэластичной пленки на основе полимолочной кислоты с использованием множества чередующихся слоев полибутиленадипат-сотерефталата / Facile fabrication of highly flexible poly(lactic acid) film using alternate multilayers of poly[(butylene adipate)-co-terephthalate] [J]. «Международный журнал полимеров» / Polymer International, 2015, 4(64):581–585.
- [57] СЮЙ С. Л., СЮЙ Г. Ч., СУНЬ Х. / XU S L, XU G Z, SUN H. Получение и барьерное поведение многослойных биоразлагаемых пленок ПБАТ/ППК / Preparation and Barrier Behavior of Multi-layer Biodegradable PBAT/PPC Films [J]. «Пластмассы Китая» / China Plastics, 2016, 30(03):38–42.
- [58] ЛЮ Ф., СЮЙ Д. М. / LIU F, XU D M. О разработке пластиковой термоусадочной пленки / On Development of Plastic Thermal Shrinkage Film [J]. «Упаковочная техника» / Packaging Engineering, 2008, (03): 213–215+218.
- [59] ЛЭЙ К. В., ВАН К. Ц. / LEI K W, WANG K J. Недавние разработки в области термоусадочных мембран / Recent Development of Heat-Shrinkable Membranes [J]. «Пластиковая упаковка» / Plastics Packaging, 2019, 29(03):20–24.
- [60] ЛУ В. Х., ЦЗИНЬ Ш. Ц., ЧЖОУ К. и соавт. / LU W H, JIN S J, ZHOU K, et al. Изобретение относится к полностью биоразлагаемому термоусадочному пленочному материалу и способу его получения / The invention relates to a completely biodegradable heat shrink film material and a preparation method: CN114262503A [P]. 2022-04-01.
- [61] ЦЗЯН Ц. Н. / JIANG J N. Исследование антиоксидантных свойств запасенных липидов в свежепрессованном рисе и получение специальной пластиковой упаковки / Study on antioxidant properties of storage lipids in fresh pressed rice and preparation of special plastic wrap [D]. Тяньцзиньский университет науки и технологий / Tianjin University of Science & Technology, 2020.
- [62] ВАН Ч. Ч., ДАО Р. Н., СЮЙ К. и соавт. / WANG Z Z, DAO R N, XU C, et al. Эффект консервации с помощью упаковочной пленки на основе ПБАТ/ПКЛ для *Agaricus bisporus* / PBAT/PCL Preservation Effect of PBAT/PCL Gas Clingfilm for *Agaricus bisporus* [J]. «Пищевая промышленность» / The Food Industry, 2018, 39(04):118–124.
- [63] ЛИ Ю. М., ЛЮ Ф., ЦЗЯН С. Ц. и соавт. / LI Y M, LIU F, JIANG X J, et al. Применение антибактериальной биоразлагаемой медленно освобождающейся пленки при консервировании мяса. Обзор / Application of Antibacterial Slow-Release Biodegradable Film in Meat Preservation: A Review [J]. «Исследования мяса» / Meat Research, 2017, 31(06):51–54.
- [64] ЧЖУ Д. Б., У Ц. Ц., ТАО Ц. и соавт. / ZHU D B, WU X J, TAO Q, et al. Анализ пищевой безопасности ПБАТ в виде пластиковой самоклеящейся упаковочной пленки для продуктов питания / Food Safety Analysis of PBAT as a Plastic Self-adhesive Cling Film for Food [J]. «Промышленность по производству пластмасс в Китае» / China Plastics Industry, 2022, 50(04):123–127.
- [65] ХАО Ц. Ц., ЧЖОУ Ю. Л., ФУ Ч. Ю. и соавт. / HAO X X, ZHOU Y L, FU C Y, et al. Прогресс в исследованиях бумаги с покрытием, предназначенной для упаковки / Research progress of coated paper for packaging [C]. 18-я ежегодная конференция Китайского общества целлюлозно-бумажной промышленности, 2018: 202–207.
- [66] ЛЯН Я. Я., СЮЙ Ц. Ц., ХУАН В. Л. и соавт. / LIANG Y Y, XU J C, HUANG W L, et al. Применение и новая технология экструзионного ламинирования / The application and new technology of extrusion lamination [J]. «Пластиковая упаковка» / Plastics Packaging, 2020, 30(03):4–8+52.
- [67] ФАНЬ Ц. / FAN J. Я разработал первый нетканый материал и нижнюю пленку из полимолочной кислоты / I developed the first polylactic acid material non-woven fabric and bottom film [N]. 2014-06-30(001).

- [68] ЦУЙ Я. / CUI Y. Разлагаемые пластмассы становятся популярными во всем мире / Degradable plastics are popular all over the world [J]. «Экологичная упаковка» / Green Packaging, 2018, (01):79–81.
- [69] Первая в Китае биоразлагаемая двунаправленная стрейч-пленка на основе полимолочной кислоты (BOPLA) запущена в массовое производство в Сямыни / China's first biodegradable bidirectional stretch polylactic acid film (BOPLA) was put into mass production in Xiamen [J]. «Китайские технологии и оборудование для производства каучуков и пластмасс. Пластмассы» / China Rubber/Plastics Technology and Equipment (Plastics), 2021, 47(16):59–60.
- [70] ХУ Ц., ФАНЬ Б., ЛАНЬ Б. и соавт. / HU Z, FAN B, LAN B, et al. Микроинжекционное формование тройной композитной системы / Microinjection Molding of Ternary Composite System [J]. «Промышленность по производству пластмасс в Китае» / China Plastics Industry, 2022, 50(06):131–135+190.
- [71] ЯО Ю. И. / YAO Y Y. Исследование композитных материалов на основе ПМК/ДАЦ/ГА, получаемых методом электростатического прядения / Study of the PLA/CDA/HA composite materials prepared by electrospinning [D]. Хунаньский университет / Hunan University, 2016.
- [72] ЛИНЬ С. / LIN S. Получение и свойства биоразлагаемых смесей полимолочной кислоты / полибутиленадипат-сотерефталата / Preparation and Properties of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends [D]. Северный университет Китая / North University of China, 2012.
- [73] ШАН С. Ю., ЛЮ С. Н., СЕ Ц. Х. и соавт. / SHANG X Y, LIU X N, XIE J H, et al. Прогресс в исследованиях композитов из полимолочной кислоты / полибутиленадипат-сотерефталата / Advance in Research of Polylactic Acid/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Composites [J]. «Применение конструкционных пластмасс» / Engineering Plastics Application, 2021, 49(06):157–164.
- [74] СЮЙ В., ЛИ Ю., ВАН Ю. Н. Анализ рынка разлагаемых пластмасс типа ПБС / Market Analysis of PBS Series Degradable Plastics [J]. «Химическая промышленность» / Chemical Industry, 2021, 39(04):49–57.
- [75] ЧЖОУ Х. К. / ZHOU H C. Анализ влияния «Приказа об ограничении использования пластика» на спрос на бумажную упаковку / Analysis on Plastic Restriction Order's impact toward paper packaging demand [J]. «Целлюлозно-бумажная промышленность Китая» / China Pulp & Paper Industry, 2020, 41(07):66–67+12.
- [76] ЧЖОУ Ж. / ZHOU R. Полностью биоразлагаемый высокобарьерный лист для корпуса кофейной капсулы и способ его изготовления / Fully-biodegradable high-barrier sheet for coffee capsule cup body, and preparation method thereof. CN201911372771.2 [P]. 2020-05-08.
- [77] FI PLAST S. R. L. Соединение термопластичного полимера и наполнителя с целью изготовления пленок для упаковки пищевых продуктов, в частности кофейных капсул / Compound between a thermoplastic polymer and a filler for producing films for packaging foodstuffs, in particular coffee capsules: CN201580028450.4 [P]. 2020-05-01.
- [78] Рынок начинает формирование на пике популярности биопластмасс / At the highlight of bioplastics, the market begins to layout [J]. «Упаковка Китая» / China Packaging, 2020, 40(08):25–27.
- [79] ХУАН С. В., ГО С. И., ПАНЬ Ц. Б. Оценка безопасности биоразлагаемых зубных щеток / Safety evaluation of biodegradable toothbrushes [J]. «Индустрия ухода за полостью рта» / Oral Care Industry, 2021, 31(02):38–40.
- [80] ПАНЬ Ч. Б., ХУАН С. В., ЦЗЯН Ч. И. и соавт. / PAN C B, HUANG X W, JIANG C Y, et al. Применение и исследование разлагаемых композитных волокон на зубных щетках / Application and Research of Degradable Composite Fibers on Toothbrushes [J]. «Индустрия ухода за полостью рта» / Oral Care Industry, 2021, 31(05):16–19.

- [81] ЛИ Ц., ПАНЬ С. Х., У Л. Ф. и соавт. / LI J, PAN X H, WU L F, et al. Исследование характеристик пипетки из ПМК, модифицированной ПБАТ / Study on the performance of PLA pipette modified by PBAT [J]. «Технологии синтеза и их применение» / Synthetic technology and applications, 2021, 36(01):23–26+34.
- [82] ЧЖУ И. С., ЧЖАН Ц. М., ДЭН Ц. И. и соавт. / ZHU Y S, ZHANG J M, DENG J Y, et al. Прогресс в исследованиях биоразлагаемых соломинок для питья на основе биомассы / Research Progress of Biodegradable Biomass Straw [J]. «Бумага и бумажное производство» / Paper and Paper Making, 2022, 41(01):14–20.
- [83] ЧЭН Ц. Л., ВАН М., ЛИ Х. Б. и соавт. / CHENG J L, WANG M, LI H B, et al. Краткое изложение исследований по замене пластиковых соломинок для питья / Summarize of Study on Substitution of Plastic Straw [J]. «Химическая промышленность Аньхой» / Anhui Chemical Industry, 2022, 48(01):17–19+23.
- [84] ДАН Л., ЧЖАН М. И., ЧЭН И. Н. и соавт. / DANG L, ZHANG M Y, CHENG Y N, et al. Применение и развитие технологии 3D-печати для композитных материалов / Application and Development of 3D Printing Technology in Composite Materials [J]. «Технологические инновации и их применение» / Technology Innovation and Application, 2022, 12(24):166–169.
- [85] ЛЮ Ц., СУНЬ Л. Ч., ЛИ Ю. и соавт. / LIU J, SUN L Z, LI Y, et al. Разработка и применение технологии 3D-печати / Development and Application of 3D Printing Technology [J]. «Современные производственные технологии и оборудование» / Modern Manufacturing Technology and Equipment, 2019, (03):109–111.
- [86] ВЭН Ю. С. / WENG Y X. Обзор исследований синтеза, производства, процесса и применения ПМК / Review of Study of Synthesis, Production, Process and Application of PLA [J]. «Промышленность по производству пластмасс в Китае» / China Plastics Industry, 2007(S1):69–73.
- [87] ЧЭНЬ Л. С. / CHEN L X. Исследование получения и свойств композитного вспененного материала на основе полимолочной кислоты / Study on the preparation and properties of polylactic acid composite foaming material [D]. Шэньянский технологический университет / Shenyang University of Technology, 2021.
- [88] ЧЭНЬ Ч. С., ЛЭЙ Ц. Х., СЮЭ Н. С. и соавт. / CHEN Z X, LEI C H, XUE N X, et al. Влияние процесса пенообразования на пенообразующий эффект композита из ПМК/ПБАТ / Influence of Foaming Process on Foaming Effect of PLA/PBAT Composite [J]. «Пластмассы» / Plastics, 2022, 51(05):102–107.
- [89] Agthia Group успешно разработала бутилированную воду с упаковкой на растительной основе / Agthia Group Successfully Developed Botanical Packaging Bottled Water [J]. «Упаковка Китая» / China Packaging, 2020, 40(04):12.

## Глава 8

### Оценка и сертификация биоразлагаемости ПБАТ

Разработка новых биоразлагаемых полимеров имеет решающее значение для решения экологических проблем и удовлетворения рыночного спроса на биоразлагаемые пластмассы. В ходе разработки биоразлагаемых полимеров сложные полиэфиры привлекли к себе большое внимание и стали ведущим материалом для биоразлагаемых пластмасс.<sup>[1]</sup> С одной стороны, алифатические полиэфиры склонны к биоразложению из-за чувствительности сложноэфирных связей в их мягких цепях к гидролизу. К сожалению, алифатические полиэфиры, такие как ПКЛ и РНВ, обладают плохими механическими и термическими характеристиками.<sup>[2]</sup> С другой стороны, ароматические полиэфиры, такие как ПЭТ и ПБТ, обладают очень хорошими физическими характеристиками, но не чувствительны к микробному воздействию.<sup>[3]</sup> Поэтому, с целью создания новых полиэфиров с удовлетворительными механическими характеристиками и хорошей биоразлагаемостью, были синтезированы и изучены некоторые алифатически-ароматические сополиэфиры, состоящие из алифатических и ароматических фрагментов.<sup>[4]</sup> ПБАТ обладает как хорошими механическими свойствами, так и хорошими характеристиками биоразлагаемости.

Полимеризация и смешивание ПБАТ придают пластмассам на основе ПБАТ превосходные механические и механические свойства, а также повышают их практическую ценность, но оценка и признание его характеристик биоразложения являются необходимыми условиями для определения соответствия биоразлагаемого материала требованиям.<sup>[5]</sup> В этой главе будут рассмотрены характеристики биоразложения, методы испытаний и процессы аккредитации смолы ПБАТ и пластмасс на ее основе.

## 8.1 Биоразлагаемость ПБАТ

Поскольку ПБАТ — это сложный сополиэфир, содержащий три мономера, содержание мономеров и конфигурация ПБАТ не только влияют на его механические свойства, но также оказывают существенное влияние на его характеристики биоразложения. Поэтому смолы ПБАТ, получаемые с использованием различных формул и процессов, могут иметь различные химические структуры, что приводит к различиям в их характеристиках биоразложения. С другой стороны, пластмассы на основе ПБАТ, модифицированные путем смешивания, будут демонстрировать различные характеристики биоразложения из-за наличия различных компонентов, что будет приводить к различным показателям биоразложения в разных средах.

### 8.1.1 Биоразлагаемость смол ПБАТ

Присутствие алифатических компонентов в ароматической цепи ПБАТ повышает чувствительность к гидролизу и биоразлагаемость. Содержание фрагментов терефталата находится в диапазоне от 30 до 50 мол.%, что позволяет учитывать требования к эксплуатационным характеристикам и характеристикам биоразложения.<sup>[6]</sup> Биоразлагаемость ПБАТ также связана с молекулярной массой и содержанием кристаллов, а снижение кристалличности улучшает биоразлагаемость.

Процесс биоразложения ПБАТ начинается с гидролитического разложения, за которым следуют микробная ассимиляция и минерализация.<sup>[7]</sup> На начальном этапе гидролиза действие микробных ферментов способствует разложению некристаллической части алифатических фрагментов. При повышении температуры разложение значительно усиливается. В случае неферментативного разложения ПБАТ подвергается гидролитическому разложению за счет разрыва эфирной цепи, вызванного реакцией воды с карбонильной группой, тогда как реакция переноса водорода  $\beta$ -C-H происходит хаотично по всей цепи. Олигомеры и мономеры, полученные в результате гидролиза, затем проходят через мембраны микробных клеток и ассимилируются с образованием энергии, диоксида углерода, воды и новой биомассы.

В 1995 г. Витт и соавт. впервые сообщили, что сложный сополиэфир ПБАТ в испытаниях моделирования компостирования при 60 °C разложился до содержания ТФК около 50 мол.%.<sup>[8,9]</sup> По сравнению с исходной молярной массой средневзвешенная молярная масса остаточного материала значительно уменьшилась, что с очевидностью указывает на химический гидролиз и поверхностное биоразложение внутри сополиэфира. Через год Витт и соавт. снова опубликовали данные, показывающие, что скорость биоразложения ПБАТ зависела от содержания ТФК в полимере.<sup>[10]</sup> По мере увеличения содержания ТФК в сополимере скорость биоразложения снижается. Однако при содержании ТФК около 50 мол.% скорость биоразложения все еще соответствует необходимым требованиям, что делает материал пригодным для разложения в процессе компостирования.



Мюллер и соавт. изучали влияние ароматических последовательностей в ПБАТ на биоразложение.<sup>[11]</sup> Результаты показали, что даже длинные ароматические олигомеры могут подвергаться биоразложению в компосте путем химического гидролиза при высоких температурах, но олигомеры, содержащие один или два эфира терефталата, разлагаются легко и быстро.

Витт и соавт. также обсуждали, является ли источник или химическая структура биоразлагаемого материала ключевым фактором, определяющим его способность к полному биоразложению.<sup>[12]</sup> Для получения четких доказательств полной биоразлагаемости необходимо выборочно продемонстрировать поведение разложения более длинных ароматических последовательностей в сополиэфирах, поскольку хорошо известно, что чистый высокомолекулярный ПБТ не является биоразлагаемой пластмассой. Если полимерная цепь разрывается в результате биоразложения, более длинная ароматическая последовательность может остаться в виде неразлагаемого или трудно поддающегося разложению остатка (рис. 8-1).

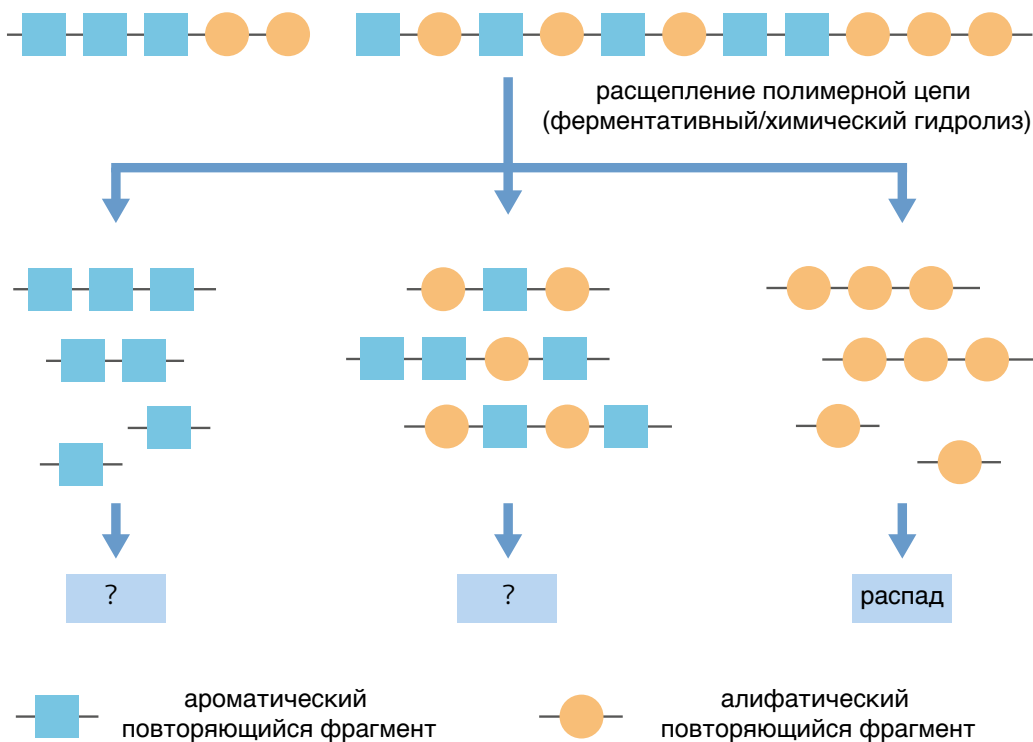


Рис. 8-1. Разложение алифатически-ароматического сложного сополиэфира с мономерами, хаотично распределенными вдоль полимерной цепи<sup>[12]</sup>

Чтобы ответить на вопрос о полной биоразлагаемости, из компоста были выделены специальные микроорганизмы, способные разлагать сополиэфиры (рис. 8-2).<sup>[13]</sup> Эти организмы можно использовать в водных системах для испытаний, которые являются отличной средой для анализа остатков полимеров. Эти микроорганизмы разорвали полимерную цепь ПБАТ в течение нескольких дней, и в конце испытания были обнаружены только водорастворимые промежуточные продукты. Хотя разрыв сополимеризованных цепей происходил очень быстро, микроорганизмы не могли минерализовать эти фрагменты, и поэтому в водной среде накапливались промежуточные продукты. Для изучения процесса разложения эксперимент останавливали в различные моменты времени, и полученные водорастворимые фрагменты после дериватизации анализировали с помощью ГХ/МС. Результаты показали, что изолированные микроорганизмы способны полностью разлагать полимерные цепи до мономеров. Полный распад мономеров может быть достигнут путем добавления в испытываемый раствор смешанной культуры микроорганизмов, представляющих весь спектр микробов из компоста. В этих испытываемых растворах с использованием ГХ не было обнаружено никаких промежуточных продуктов.

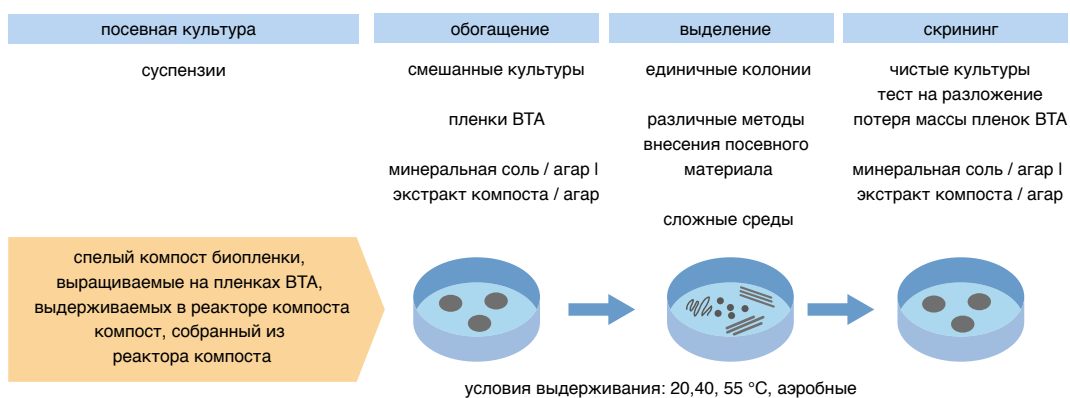


Рис. 8-2. Схема скрининга и выделения микроорганизмов, способных разлагать сложные сополиэфиры<sup>[12]</sup>

Процесс, при котором один организм может выполнять только одну стадию разложения, а другие организмы выполняют следующую, и при этом микроорганизмы живут за счет метаболитов других организмов, называется симбиозом (это означает, что разные организмы живут вместе для взаимной выгоды). При этом не доказано, действительно ли имеют место симбиотические отношения. Скорее всего, структура сополиэфира похожа на структуру природного субстрата, а это означает, что полимерная цепь может разрушаться выделяемыми ферментами, но микробы не могут переваривать растворимые фрагменты внутри клетки. Вышеупомянутые испытания на разложение показывают, что микроорганизмы, преобладающие в компосте, способны разлагать такие вещества, как ПБАТ, из нефтехимического сырья, превращая их в природные продукты, поэтому химическая структура, а не источник сырья, является ключевым фактором, определяющим биоразлагаемость.

## 8.1.2 Биоразлагаемость пластмасс на основе ПБАТ

Биоразлагаемость пластмасс на основе ПБАТ зависит не только от их структуры и состава, но также в значительной степени зависит от окружающей их среды. Многие исследования были сосредоточены на бактериях, способных разлагать ПБАТ в почве, домашнем и промышленном компосте.

Если термофильные бактерии (которые обычно относятся к категории штаммов актиномицетов) способны быстро разрывать эфирные связи при относительно высоких температурах (от 50 до 60 °С), то разложение ПБАТ штаммами грибов или мезотермальными бактериями (такими как Firmicutes и Proteobacteria) происходит очень медленно при умеренных температурах (от 25 до 30 °С).<sup>[14,15]</sup>

Присутствие наполнителей может быть интересным способом ускорить биоразложение ПБАТ. Фактически, аэробные бактерии, отвечающие за разложение в почве (компосте, регулируемом в соответствии со стандартом ASTM D5988-12), являются гидрофильными. Таким образом, когда композит подвергается воздействию почвы, микробы поглощают наполнитель, делая полимерную матрицу более пористой, тем самым ускоряя скорость биоразложения материала.<sup>[6]</sup> Что касается смесей ПБАТ/ПМК, то недавние исследования подтвердили превосходную компостируемость этих материалов: в условиях компостирования они теряют 75 % в течение 90 суток. Использование наполнителей с каталитической активностью, таких как частицы оксида цинка, может еще больше повысить скорость разложения.<sup>[16]</sup> Руджеро и соавт. сообщили о разложении пластмасс на основе ПБАТ/крахмала в условиях искусственного промышленного компостирования (20-суточный термофильный период и 40-суточный период созревания).<sup>[17]</sup> Они обнаружили, что частицы крахмала в природных полисахаридах сначала разлагаются с образованием полостей, что способствует разложению всего полимера за счет увеличения площади поверхности. Напротив, компонентам ПБАТ требовалось больше времени для полного абсорбирования микроорганизмами и превращения в стабильные продукты, и эти компоненты были более чувствительными к условиям процесса, таким как недостаточное увлажнение и короткие периоды воздействия.

Отслеживание биоразложения пластмасс на основе ПБАТ в окружающей среде, в особенности трансформации ароматической структуры, является одной из наиболее важных тем исследования биоразлагаемых пластмасс, и это главным образом проверяется с помощью методов флуоресцентной маркировки и изотопных индикаторов. Лю и соавт. наблюдали, что агрегация сопряженных групп может придавать полимерам внутреннюю флуоресценцию. Они обнаружили, что ПБАТ при воздействии ультрафиолетового излучения испускает яркую сине-зеленую флуоресценцию.<sup>[18]</sup> В исследовании представлен новый метод оценки разложения с использованием флуоресценции для мониторинга процесса разложения ПБАТ. В процессе разложения щелочи длина волны флуоресценции смещается в сторону синего цвета с уменьшением толщины пленки и молекулярной массы ПБАТ. По мере разложения интенсивность флуоресценции раствора разложения постепенно возрастала и экспоненциально коррелировала с концентрацией продуктов разложения, содержащих после фильтрации бензольные кольца, и коэффициент корреляции достигал при этом 0,999. Была предложена новая стратегия мониторинга процесса разложения, обеспечивающая визуализацию и высокую чувствительность. Цумштейн и соавт. предложили метод изотопной маркировки для отслеживания превращения углерода из биоразлагаемых полимеров в диоксид углерода и микробную биомассу, как показано на рис. 8-3.<sup>[19]</sup> Метод основан на  $^{13}\text{C}$ -меченых полимерах и методах изотопно-специфического анализа, включая наномасштабную масс-спектрометрию вторичных ионов (Nano SIMS). Результаты однозначно демонстрируют биоразлагаемость ПБАТ в почве. Углерод каждого мономерного фрагмента ПБАТ используется почвенными микробами, включая нитчатые грибы, для сбора энергии и образования биомассы. Эта работа расширяет наше концептуальное понимание биоразложения полимеров, а также методологические возможности оценки этого процесса как в естественных, так и в искусственных условиях.

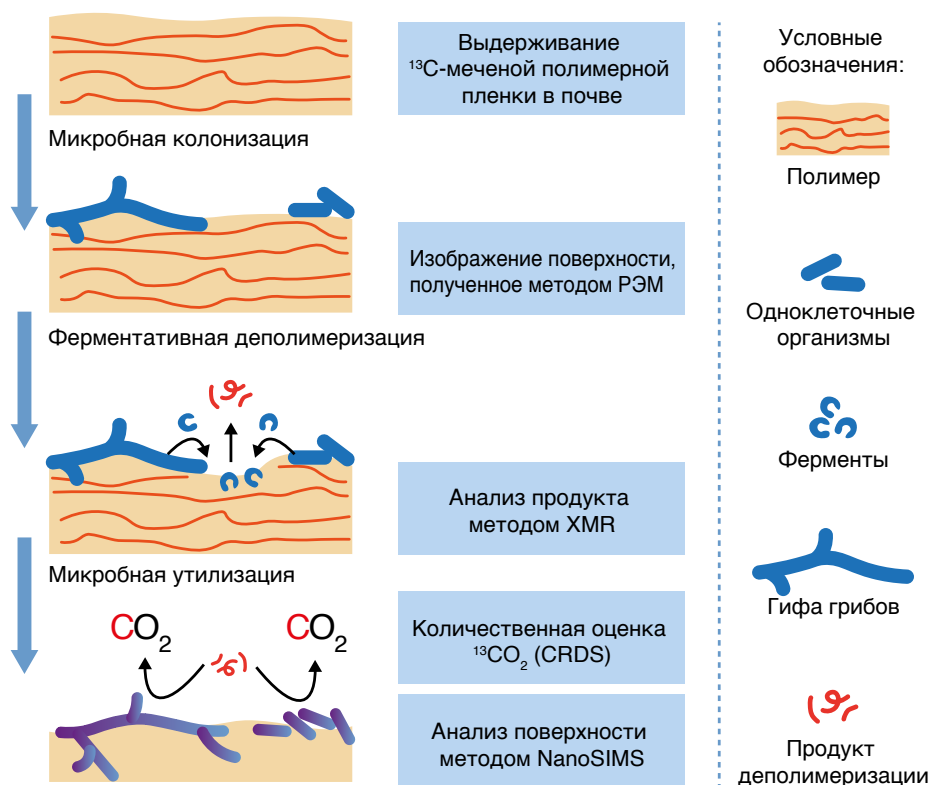


Рис. 8-3 Ключевые этапы биоразложения полимера в почве.<sup>[19]</sup>

## 8.2 Оценка способности к биоразложению

В зависимости от среды, в которой может оказаться пластмасса на основе ПБАТ, ее можно проверить на биоразлагаемость в таких условиях, как компост, почва, анаэробная среда и вода. Тот факт, что пластмассы на основе ПБАТ биоразлагаемы, не означает, что их можно произвольно выбрасывать после потребления, и контролируемая среда компостирования является наиболее подходящей средой для утилизации изделий из пластмасс на основе ПБАТ после выбрасывания. По мере расширения сферы применения продуктов на основе ПБАТ растет обеспокоенность по поводу биоразлагаемости некоторых из них, которые могут попадать в другие среды.

### 8.2.1 Испытания в компосте

Компостирование — это аэробный метод получения компоста. Это биохимический процесс, в котором используются микроорганизмы, широко распространенные в природе, с целью обеспечения контролируемого преобразования разлагаемых органических веществ в твердых отходах в стабильный гумус. Компостируемость означает способность материала подвергаться биологическому разложению в процессе компостирования. Сырьем для компостирования могут служить твердые органические отходы как из городских, так и из сельских районов, например, солома сельскохозяйственных культур, навоз скота, бытовые отходы, кухонные отходы, отходы пищевой промышленности и т. д. Для того чтобы материал считался пригодным для компостирования, необходимо продемонстрировать, что он является биоразлагаемым и разлагается в системе компостирования, что подтверждается стандартными методами испытаний, а также что он полностью подвергнется биоразложению к моменту, когда компост будет готов к конечному использованию. Компост должен соответствовать применимым критериям качества, таким как низкое содержание тяжелых металлов, отсутствие биологической токсичности и отсутствие четко различимых остатков. Предметами испытаний обычно являются скорость биологического разложения, скорость разрушения, содержание тяжелых металлов и конкретных элементов, а также токсикологические характеристики продуктов разложения.

Промышленное компостирование представляет собой процесс аэробного разложения твердых и полутвердых органических веществ при средней или высокой температуре (~58 °C) микроорганизмами в контролируемых условиях с образованием стабильного гумуса. Общий цикл продолжается 180 суток, но с изменением технологии аэробного компостирования самый короткий срок составляет 30 суток или даже меньше. В настоящее время широко используемыми международными стандартами для контроля промышленного компоста являются EN 13432, ISO 17088, ASTM D6400, AS 4736 и т. д.

Домашнее компостирование представляет собой процесс аэробного компостирования (~25 °C), при котором главным образом используются бытовые кухонные или садовые отходы с целью производства компоста для собственных нужд. Время домашнего компостирования дольше, чем время промышленного, но обычно самое продолжительное не превышает одного года. В настоящее время широко используемыми международными стандартами для контроля домашнего компостирования являются AS 5810, NFT 51-800, pr EN 17427 и т. д.

## 8.2.2 Испытания в анаэробных условиях

Еще одним способом оценки эффективности биоразложения в контролируемой среде являются испытания на разложение в анаэробных условиях. Анаэробное разложение, также известное как анаэробное сбраживание или получение биогаза, представляет собой биотехнологический метод производства возобновляемой энергии из биомассы. Важно отметить, что хотя большинство биоразлагаемых пластмасс можно разлагать путем анаэробного сбраживания, для них требуются в три-шесть раз более длительные периоды выдерживания по сравнению с теми, которые используются на промышленных заводах по анаэробному сбраживанию. В биогазе, получаемом в результате анаэробного сбраживания различных биоразлагаемых пластмасс, от 48 до 63 % составляет метан, а остальное — диоксид углерода.

В зависимости от конкретной технологической среды испытания на анаэробное разложение обычно можно разделить на анаэробное разложение осадка и анаэробное разложение с высоким содержанием твердых веществ. Стандартный метод испытаний, обычно используемый для оценки анаэробного разложения осадка — ISO 13795. Анаэробное разложение с высоким содержанием твердых веществ происходит в совершенно другой среде, обычно характеризующейся более низкой влажностью и более низким содержанием микроорганизмов, что приводит к более медленному биоразложению. Стандартный метод испытаний для оценки анаэробного разложения с высоким содержанием твердых веществ — ISO 15985.

## 8.2.3 Испытания в почве

Почва является распространенной средой, где пластмассы могут просачиваться в экосистему, например, в виде пластиковой пленки, которую после использования трудно удалить из почвы. Это делает почву одним из наиболее подходящих сценариев применения для пластмасс на основе ПБАТ.

По сравнению с контролируемыми средами, упомянутыми ранее, почвенная среда более благоприятна для биоразложения с точки зрения таких факторов, как температура, влажность и концентрация микроорганизмов. Согласно исследованиям, большинство разлагаемых материалов, таких как ПБАТ, ПГА, ПКЛ, ПБС и т. д., могут полностью разлагаться в нормальных полевых почвенных условиях. При захоронении в почве на 5 месяцев они не будут оказывать негативного воздействия на растения. С другой стороны, ПМК разлагается относительно медленно, и процесс ее разложения занимает больше времени. Однако, когда ПМК смешивается с ПБАТ и другими материалами, она может полностью разложиться в полевых почвенных условиях примерно за полгода. В северных регионах при достаточной влажности почвы и подходящих температурах весной, летом и осенью разлагаемые материалы могут подвергаться естественному разложению.

Испытания на разложение в почве необходимо проводить в стандартных условиях. В дополнение к таким параметрам испытаний, как скорость аэробного разложения, скорость биоразложения, скорость разрушения, содержание тяжелых металлов и отдельных элементов, токсикологические свойства продуктов разложения и т. д., испытания на оценку разложения в почве также должны включать в себя испытания воздействия на дождевых червей, испытания на содержание веществ, вызывающих особую озабоченность, и т. д. Обычно используемые стандарты испытаний включают ISO 17556, ISO 23517 и т. д.

## 8.2.4 Испытания в воде

Биоразлагаемые пластмассы, попадающие в окружающую среду, неизбежно попадают в водную среду, в том числе в пресную и морскую среду. Водная среда является одной из самых сложных сред, в которой существуют различия не только между анаэробными и аэробными условиями, но и различия с точки зрения физических, химических и биологических характеристик водоемов. Испытания на разложение в воде обычно включают оценку скорости биологического разложения, экотоксичности, содержания тяжелых металлов и конкретных элементов, уровней веществ, вызывающих особую озабоченность, и т. д. Обычно используемые стандарты испытаний: ASTM D6691 (разложение в пелагической среде океана, 30 °С), ISO 14851 (аэробное биоразложение в пресной воде, 21 °С), ISO 11734 (анаэробное сбраживание в воде и т. д., 35 °С), ISO 23977 (разложение в морской среде) и т. д.

## 8.3 Сертификация на биоразлагаемость

Сертификация биоразложения является важнейшим аспектом оценки и подтверждения характеристик биоразложения пластмасс на основе ПБАТ. Она также играет важную роль в продвижении и применении биоразлагаемых пластмасс. Получение международной сертификации имеет несколько важных преимуществ для продукта: оно гарантирует качество посредством оценки сторонним органом по сертификации, что повышает доверие потребителей к покупке. Это, в свою очередь, обеспечивает конкурентное преимущество. Кроме того, международная сертификация имеет широкое признание, что облегчает доступ на мировые рынки.

### 8.3.1 Основные типы сертификации

Типы сертификации биоразложения главным образом связаны с окружающей средой, в которой используется целевой продукт. Самыми основными типами сертификации биоразложения являются сертификация промышленного компостирования и сертификация домашнего компостирования. С развитием отрасли постепенно вводятся новые виды сертификации. Сельскохозяйственная мульча является одним из наиболее подходящих вариантов применения биоразлагаемых пластмасс. Для удовлетворения особых требований контроля в этой области была разработана сертификация разложения в почве. В последние годы, когда всеобщее внимание к морской среде усилилось, это привело к введению сертификации разложения в морской среде.

### 8.3.2 Общие органы по сертификации

#### 8.3.2.1 Европейские организации и сертификаты

DIN CERTCO — это организация по сертификации TUV Rheinland, которая выдает знак DIN и другие сертификационные знаки. Организация пользуется большим уважением как внутри страны, так и за рубежом благодаря своей независимости, нейтральности, профессионализму и более чем 40-летнему опыту работы в этой области. Сертификаты, связанные с биоразложением, выданные DIN CERTCO, теперь включают сертификацию рассады, утвержденную Европейской ассоциацией биопластмасс, сертификацию промышленного компостирования, сертификацию домашнего компостирования и т. д., как показано на рис. 8-4.



Рис. 8-4 Сертификат биоразложения, выданный организацией DIN CERTCO

TUV AUSTRIA (ранее Vincotte), еще один компетентный орган по сертификации в Европе, аналогично уполномочен Европейской ассоциацией биопластмасс выдавать маркировку Seedling Label (сертификацию рассады) продуктам, соответствующим стандарту EN 13432. Предоставляя сертификат OK Compost и знак рассады, обладатели сертификата TUV AUSTRIA могут продавать свою компостную продукцию на всем европейском рынке. Сертификаты, связанные с биоразложением, выданные TUV AUSTRIA, теперь включают сертификацию рассады, утвержденную Европейской ассоциацией биопластмасс для компостирования (проростки), сертификацию промышленного компоста, сертификацию домашнего компоста, сертификацию в отношении разложения в морской среде, сертификацию в отношении разложения в почве, сертификацию в отношении разложения в воде и т. д., как показано на рис. 8-5.

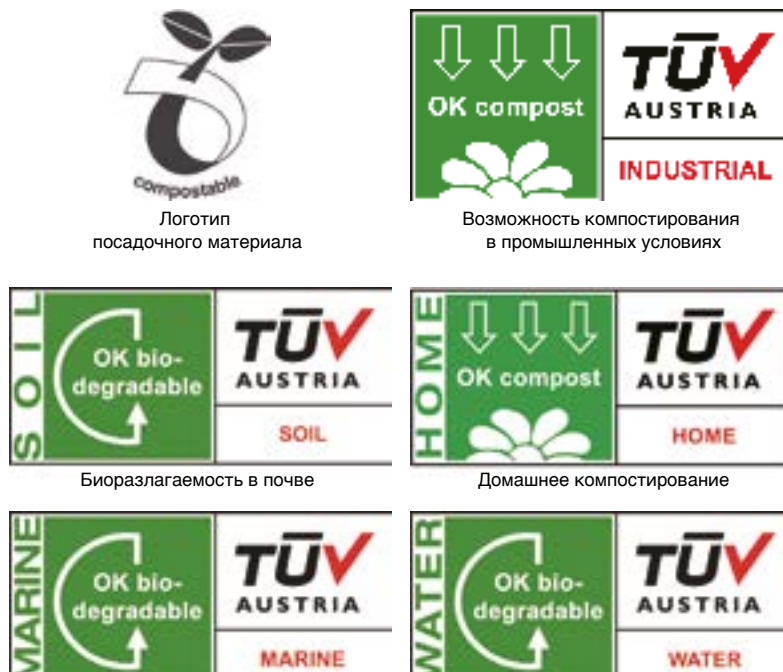


Рис. 8-5 Сертификаты биоразложения от TUV AUSTRIA.



### 8.3.2.2 Американские организации и сертификаты

Сертификация биоразлагаемых пластмасс в Северной и Южной Америке главным образом выдается Исследовательским институтом биоразлагаемых продуктов (BPI), лидером в области сертификации компостируемых продуктов и упаковки. BPI — это некоммерческая ассоциация ключевых лиц и групп из правительства, промышленности и научных кругов. Программа сертификации BPI применяет научно обоснованные испытания, чтобы продемонстрировать, что материалы будут компостироваться на муниципальном или коммерческом объекте и не будут оставлять токсичных или стойких остатков пластика в почве.

Когда упаковка сертифицирована BPI, клиенты, а также производители компоста промышленного класса могут быть уверены, что ее компостируемость прошла соответствующие испытания, и потребители могут без колебаний выбрасывать упаковку в контейнер для компоста. Сертификация BPI означает, что люди могут принимать более обоснованные решения о том, что делать с продуктами, которые они покупают, и с их упаковкой. Процесс сертификации продукта или упаковки через BPI является комплексным, включает в себя несколько этапов и может занимать много месяцев.

По категориям продукции сертификаты BPI можно разделить на сельскохозяйственную мульчу, мешки (мешки для кофе, мешки для мусора, герметичные пакеты и т. д.), компоненты (клеи, краски, кофейные капсулы, пигменты, маточные смеси и т. д.), посуду для общественного питания (бумажные стаканчики), фартуки, перчатки для контакта с пищевыми продуктами и т. д., формованные изделия из волокна (контейнеры для пищевых продуктов, подносы, коробки для пиццы и т. д.), упаковочные материалы (картон, пленка, одноразовые пакеты), смолы (смолы для выдувных пластмасс, термоформовочная смола, литевая смола и т. д.). Сертификат, выданный BPI, показан на рис. 8-6. В настоящее время технический аудит для сертификации BPI проводится техническими экспертами организации DIN CERTCO.



Рис. 8-6 Сертификат биоразложения для BPI

### 8.3.2.3 Австралийские организации и сертификаты

Австралийская ассоциация биопластмасс (АВА) является единственным аккредитованным органом по сертификации биоразложения в регионе. Приблизительно начиная с 2003 г., было признано, что существует необходимость в отраслевой организации, представляющей промышленность по производству биопластмасс в Австралии и Новой Зеландии, которая выступала бы в качестве точки контакта для правительства, промышленности, учебных заведений, средств массовой информации и более широких групп общества. Сегодня АВА выросла до 28 членов со всей Австралии и Новой Зеландии и влияет на государственную политику и промышленность благодаря своему лидерству в секторе биопластмасс. Программа ассоциации по добровольной проверке аккредитована параллельными отраслевыми ассоциациями, такими как Австралийская ассоциация органической переработки (АОРА) и Группа сектора органических материалов Организации по управлению отходами Новой Зеландии (Waste MINZ). АВА выдает сертификаты, связанные с биоразлагаемыми пластмассами, включая этикетки для рассады, сертификацию промышленного компостирования, сертификацию домашнего компостирования, сертификацию в отношении разложения в почве и т. д., как показано на рис. 8-7. Техническая проверка сертификации АВА также проводится техническими экспертами организации DIN CERTCO.



Рис. 8-7 Сертификат биоразложения для АВА

### 8.3.2.4 Азиатские организации и сертификаты

Сертификация биоразлагаемых материалов Японии — это сертификация GreenPla, инициированная Японской ассоциацией биопластмасс (JBPS), а стандартами сертификации являются OECD 301C, JIS K 6950JS K 6951, JIS K 6953. Комитет по исследованиям и планированию BPS отвечает за разработку стратегического плана действий в рамках проекта, Технический комитет главным образом разрабатывает метод оценки GreenPla, а Комитет по системе сертификации выполняет деятельность, связанную с системой сертификации и маркировки GreenPla. Чтобы подать заявку на получение этого сертификата, необходимо быть членом PS, поскольку сертификация принимает заявки только от членов JBPS. Логотип GreenPla может использоваться на продуктах и сырье, прошедших эту сертификацию.

Японская ассоциация биопластмасс (JBPA) использует систему идентификации и маркировки логотипа GreenPla с 2000 г. с целью содействия правильному использованию и продвижению продукции из биоразлагаемых пластмасс. Однако регулятор отметил, что название GreenPla напоминает пластик из растений, и обычный потребитель может не понять, что это биоразлагаемая пластмасса. Регулятор предложил рассмотреть возможность изменения

названия пластмассы на название, с помощью которого можно легко идентифицировать пластмассу как биоразлагаемую. Кроме того, в отношении биоразлагаемых пластмасс — продукты, соответствующие стандартам Ассоциации по маркировке пластмасс из биомассы, следует называть биоразлагаемыми пластмассами из биомассы. Знак GreenPla Green для пластмасс будет упразднен и будут установлены два новых знака: знак биоразлагаемой пластмассы и знак биоразлагаемой пластмассы из биомассы. Это проиллюстрировано на рис. 8-8.



Рис. 8-8 Сертификация JBPA по биоразложению

С тех пор, как в 2020 г. Китай ввел новые ограничения на пластик, индустрия биоразлагаемых материалов начала быстро развиваться. В настоящее время в Китае не существует общепризнанной системы сертификации третьими лицами. На основе исходных испытаний на биоразложение и сертификации продукции 26 ноября 2021 г. Государственная администрация по надзору за рынком и Управление по стандартизации опубликовали объявление о том, что стандарт GB/T 41010-2021, «Требования к характеристикам разложения биоразлагаемых пластмасс и продуктов и маркировке» будет введен 1 июня 2022 г. Материалы и изделия, которые в результате испытаний признаны соответствующими требованиям настоящего стандарта по характеристикам разложения, могут иметь маркировку «JJ», как показано на рис. 8-9.



Рис. 8-9 Маркировка биоразлагаемых продуктов в Китае

### 8.3.3 Базовый процесс сертификации

Различные продукты, разные органы по сертификации и типы сертификации имеют разные процессы сертификации. Основной процесс сертификации выглядит следующим образом:

ШАГ 1: заполнение формы заявки на сертификацию;

ШАГ 2: заявитель отправляет продукт в назначенную лабораторию для испытаний;

ШАГ 3: образец регистрируется (фотографируется, измеряются толщина/плотность, выполняется ИКФС, составляется паспорт безопасности материала и т. д.) и передается в орган по сертификации на рассмотрение;

ШАГ 4: орган по сертификации проверяет техническую информацию, прилагаемую к форме заявки и содержащую состав продукта, отчет об испытаниях, паспорт безопасности, а также форму для регистрации образцов в целях аудита и анализа. После выполнения аудита ВРП направляет счет. Заявитель предоставляет список артикулов продукции (SKU) и подписывает лицензионный договор с органом по сертификации;

ШАГ 5: заявитель завершает оплату, орган по сертификации разрешает использование соответствующего значка сертификации и подтверждает срок действия. Заявитель наносит этикетку на упаковку и занимается маркетингом продукции. Орган по сертификации регулярно тестирует и проверяет соответствие продукции, представленной на рынке, правилам.

Обычный процесс утверждения органом по сертификации новых материалов или новой продукции показан на рис. 8-10.

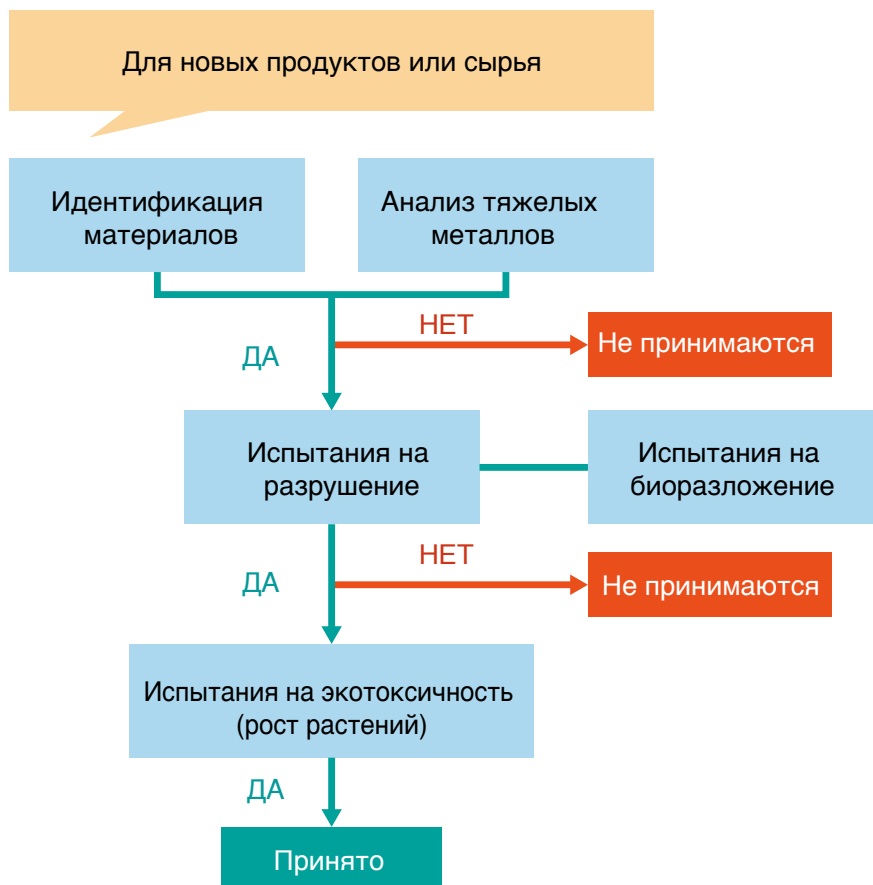


Рис. 8-10 Процесс сертификации новых материалов или готовой продукции

## Список литературы

- [1] ЧАНДРА Р., РУСТГИ Р / CHANDRA R, RUSTGI R. Биоразлагаемые полимеры / Biodegradable Polymers [J]. Обзор материалов / Materials Review, 1998.
- [2] МОЧИЗУКИ М., ХИРАМИ М. / MOCHIZUKI M, HIRAMI M. Структурное воздействие на биоразложение алифатических полиэфиров / Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters [J]. «Полимеры для передовых технологий» / Polymers for Advanced Technologies, 1997, 8(4).
- [3] МЮЛЛЕР Р.-Й / MUELLER R J. Биологическое разложение синтетических полиэфиров. Ферменты как потенциальные катализаторы переработки полиэфиров / Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling [J]. «Технологическая биохимия» / Process Biochemistry, 2006, 41(10):2124–2128.
- [4] МЮЛЛЕР Р.-Й., КЛИБЕРГ И., ДЕКВЕР В.-Д. / MULLER R-J., KLEEBERG I, DECKWER W-D. Биоразложение полиэфиров, содержащих ароматические компоненты / Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents [J]. «Журнал биотехнологии» / Journal of biotechnology, 2001, 86 (2): 87–95.
- [5] ЦЗЯНЬ Ц., СЯНБИНЬ Ц., СЯНЬБО Х. / JIAN J, XIANGBIN Z, XIANBO H. Обзор синтеза, свойств и применения полибутиленадипат-сотерефталата — ПБАТ / An Overview on Synthesis, Properties and Applications of Poly(butylene-adipate-co-terephthalate)—PBAT [J]. «Передовые исследования в области промышленных и конструкционных полимеров» / Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2020, 3(1).
- [6] ФЕРРЕЙРА Ф. В., СИВИДАНЕС Л. С., ГУВЕЙЯ Р. Ф. и соавт. / FERREIRA F V, CIVIDANES L S, GOUVEIA R F, et al. Обзор свойств и применения композитов на основе полибутиленадипат-сотерефталата — ПБАТ / An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)—PBAT based composites [J]. «Полимерная техника и наука» / Polymer Engineering & Science, 2019, 59(s2):E7–E15.
- [7] ДЖОЙЯ К., ДЖАКОБАЦЦИ Г., ВАННИНИ М. и соавт. / GIOIA C, GIACOBACCI G, VANNINI M, et al. Окончание срока использования биоразлагаемых пластмасс: компостирование или повторная переработка / апсайклинг / End of life of biodegradable plastics: composting versus Re/upcycling [J]. ChemSusChem, 2021, 14(19):4167–4175.
- [8] ВИТТУ, МЮЛЛЕР Р., ДЕКВЕР В. / WITTU, MULLER R, DECKWER W. Биоразлагаемые полиэфирные сополимеры с адаптируемыми прикладными свойствами на основе массовых химических продуктов / Biodegradable Polyester Copolymers with Adaptable Application Properties Based on Mass Chemical-Products [J]. Chemie Ingenieur Technik, 1995, 67(7):904–907.
- [9] ВИТТ У., МЮЛЛЕР Р., ДЕКВЕР В.-Д. / WITT U, MULLER R, DECKWER W-D. Биоразложение сополимеров сложных полиэфиров, содержащих ароматические соединения / Biodegradation of polyester copolymers containing aromatic compounds [J]. «Журнал макромолекулярной науки, Часть А: Чистая и прикладная химия» / Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 1995, 32 (4): 851–856.
- [10] ВИТТ У., МЮЛЛЕР Р.-Й., ДЕКВЕР В.-Д. / WITT U, MULLER R-J, DECKWER W D. Оценка биоразлагаемости сложных сополиэфиров, содержащих ароматические соединения, путем исследования модельных олигомеров / Evaluation of the biodegradability of copolyesters containing aromatic compounds by investigations of model oligomers [J]. «Журнал о разложении полимеров в окружающей среде» / Journal of Environmental Polymer Degradation, 1996, 4(1):9–20.

- [11] МЮЛЛЕР Р.-Й., ВИТТ У., РАНЦЕ Э. и соавт. / MULLER R-J, WITT U, RANTZE E, et al. Архитектура биоразлагаемых сополиэфиров, содержащих ароматические компоненты / Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents — ScienceDirect [J]. «Разложение и стабильность полимеров» / Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(1–3):203–208.
- [12] ВИТТ У., ЯМАМОТО М., ЗЕЛИГЕР У. и соавт. / WITT U, YAMAMOTO M, SEELIGER U, et al. Биоразлагаемые полимерные материалы — не происхождение, а химическая структура определяет биоразлагаемость / Biodegradable Polymeric Materials—Not the Origin but the Chemical Structure Determines Biodegradability [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1999, 38(10):1438–1442.
- [13] КЛИБЕРГ И., ХЕТЦ К., КРОППЕНШТЕДТ М. Р. и соавт. / KLEEBERG I, HETZ C, KROPPESTEDT M R, et al. Биоразложение алифатически-ароматических сложных сополиэфиров с использованием Thermomonospora fusca и других термофильных изолятов компоста / Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters by Thermomonospora fusca and other thermophilic compost isolates [J]. «Прикладная и экологическая микробиология» / Applied and environmental microbiology, 1998.
- [14] СУЛЕНТОН П., ТАЧИБАНА Ю., МУРОИ Ф. и соавт. / SOULENTHON P, TACHIBANA Y, MUROI F, et al. Характеристика мезофильных актинобактерий, которые разлагают полибутиленадипат-сотефталат / Characterization of a mesophilic actinobacteria that degrades poly(butylene adipate-co-terephthalate) [J]. «Разложение и стабильность полимеров» / Polymer Degradation and Stability, 2020:109335.
- [15] У. В., Т. А., М. Я. и соавт. / U W, T E, M Y, et al. Биоразложение алифатически-ароматических сложных сополиэфиров: оценка окончательной биоразлагаемости и экотоксикологического воздействия промежуточных продуктов разложения / Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates [J]. «Хемосфера» / Chemosphere, 2001, 44(2):289–299.
- [16] КАМПО А. Д., де ЛУКАС-ХИЛЬ Э., РУБИО-МАРКОС Ф. и соавт. Ускоренное разрушение компостируемого полимера Ecovio за счет использования частиц ZnO в качестве наполнителя / Accelerated disintegration of compostable Ecovio polymer by using ZnO particles as filler [J]. «Разложение и стабильность полимеров» / Polymer Degradation and Stability, 2021.
- [17] Ф. Р., Э. К., Р. Г. и соавт. / F R, E C, R G, et al. Мониторинг разложения биополимерной пленки на основе крахмала в различных условиях компостирования с использованием анализа методами ТГА, ИКФС и РЭМ / Monitoring of degradation of starch-based biopolymer film under different composting conditions, using TGA, FTIR and SEM analysis [J]. «Хемосфера» / Chemosphere, 246.
- [18] ЛЮ Т. Ю., ЧЖЭНЬ Ч. Ч., ЦЗАН С. Л. и соавт. / LIU T-Y, ZHEN Z-C, ZANG X-L, et al. Флуоресцентное отслеживание процесса разложения биоразлагаемого ПБАТ: визуализация и высокая чувствительность / Fluorescence tracing the degradation process of biodegradable PBAT: Visualization and high sensitivity [J]. «Журнал об опасных материалах» / Journal of Hazardous Materials, 2023, 454:131572.
- [19] ЦУМШТЕЙН М. Т., ШИНТЛМАЙСТЕР А., НЕЛЬСОН Т. Ф. и соавт. / ZUMSTEIN M T, SCHINTLMEISTER A, NELSON T F, et al. Биоразложение синтетических полимеров в почвах: отслеживание углерода в CO<sub>2</sub> и микробной биомассе / Biodegradation of synthetic polymers in soils: Tracking carbon into CO<sub>2</sub> and microbial biomass [J]. «Достижения науки» / Science advances, 2018, 4(7): eaas9024.

## Глава 9

# Оценка жизненного цикла ПБАТ

Углеродный след относится к сбору выбросов парниковых газов, создаваемых предприятиями, различной деятельностью, продуктами или отдельными людьми в результате транспортировки, производства и потребления продуктов питания, а также различных производственных процессов. Он описывает то, как озабоченность проблемами энергетических ресурсов и поведение человека могут повлиять на природу и побуждает людей начать изменения с себя. В настоящее время некоторые компании начали внедрять экологическую практику сокращения своего углеродного следа. Расчет углеродного следа главным образом основан на методе оценки жизненного цикла (ОЖЦ).

ОЖЦ возникла в результате отслеживания и количественного анализа всего процесса изготовления емкостей для напитков, от добычи сырья до окончательной утилизации отходов, который в 1969 г. был заказан в США компанией Coca-Cola Научно-исследовательскому институту Среднего Запада. ОЖЦ была включена в серию стандартов экологического менеджмента ISO 14000 и стала важным вспомогательным инструментом экологического менеджмента и проектирования продукции во всем мире. Согласно определению, приведенному в стандарте ISO 14040:1999, ОЖЦ означает «сбор и оценку входных и выходных потоков, а также их потенциального воздействия на окружающую среду в жизненном цикле производственной системы», который, в частности, включает в себя четыре взаимосвязанных и повторяющихся этапа: определение цели и объема, инвентаризационный анализ, оценку воздействия и интерпретацию результатов. Оценка жизненного цикла — это технология и метод, используемые для оценки воздействия продукта на окружающую среду в течение всего его жизненного цикла, от приобретения сырья и производства продукции до утилизации продукции после использования.

В этой главе метод ОЖЦ выбран для предварительного анализа воздействия традиционных ПБАТ на окружающую среду. Для характеристики и нормализации использовалось программное обеспечение GaBi 10.6, а в качестве метода оценки воздействия в этом исследовании для анализа характеристик 12 показателей был выбран метод CML. Оценочная модель CML2001-Aug. 2016 включала различные эталонные значения, в том числе голландские, европейские и глобальные эталонные значения. В этой главе в качестве эталонного значения для расчета нормализации была выбрана глобальная реакция окружающей среды. С использованием глобальной реакции окружающей среды, метода CML 2016 без учета биогенного углерода в качестве нормализованного эталона, было получено общее воздействие промышленно производимого ПБАТ на окружающую среду, составляющее 5,157 кг CO<sub>2</sub>-экв. / кг ПБАТ. Наибольший вклад в общий углеродный след внесло производство целлюлозы (включая данные об углеродном следе сырья) (95,23 %), за которым следует окончательная полимеризация (1,60 %). Фактором, который внес наибольший вклад в общий углеродный след, было сырье (93,58 %), за которым следовала электроэнергия (4,86 %).<sup>[1]</sup>

## 9.1 История развития исследований жизненного цикла

ОЖЦ также можно назвать оценкой экологической совместимости, оценкой жизненного цикла и т. д. Это инструмент, используемый для оценки различного воздействия продуктов и процессов на окружающую среду.<sup>[2,3]</sup> На раннем этапе для оценки воздействия пластмасс на окружающую среду использовался однофакторный подход.

В начале 1990-х гг. эксперты предложили комплексный метод оценки — оценку жизненного цикла (ОЖЦ). ОЖЦ в настоящее время является международно признанным методом оценки воздействия на окружающую среду, и имеются соответствующие международные стандарты ISO, а также преобразованные государственные стандарты GB/T.<sup>[4,5]</sup>

Как показано на рис. 9-1, ОЖЦ постепенно привлекала внимание, начиная с 1970-х гг.<sup>[6,7]</sup> Впоследствии Общество экологической токсикологии и химии окружающей среды (SETAC) способствовало распространению ОЖЦ: ① В 1990 г. первая секция SETAC официально выдвинула ОЖЦ в качестве метода экологической оценки; ② SETAC сосредоточило внимание на выбросах промышленных систем в воздух и воду и представило концепцию ОЖЦ; ③ Руководящие указания по ОЖЦ: правила, опубликованные в 1993 г., в которых приведены определение и теоретическая основа метода ОЖЦ, конкретные правила реализации и предложения. В то же время Международная организация по стандартизации (ISO) также постоянно совершенствует соответствующие стандарты: ① В 1992 г. была создана экологическая стратегическая консультативная группа SAGE для изучения возможности разработки стандарта по экологическому менеджменту; ② В 1993 г. была выпущена «серия международных стандартов по экологическому менеджменту» ISO 14000.

Стандартизированная ОЖЦ со временем стала наиболее важным методом оценки экологических показателей продукции. Характеристики в рамках ОЖЦ получают с помощью количественного, системного и сравнительного анализа. Целью исследований в рамках ОЖЦ является предотвращение переноса воздействия на окружающую среду на нескольких стадиях жизненного цикла и между различными типами воздействия на окружающую среду, а также поиск наиболее эффективных способов улучшения.<sup>[8,9]</sup>

Целью экономики замкнутого цикла является повышение эффективности использования ресурсов и снижение воздействия на окружающую среду. ОЖЦ может использоваться для оценки различного воздействия продуктов, процессов и услуг на окружающую среду.

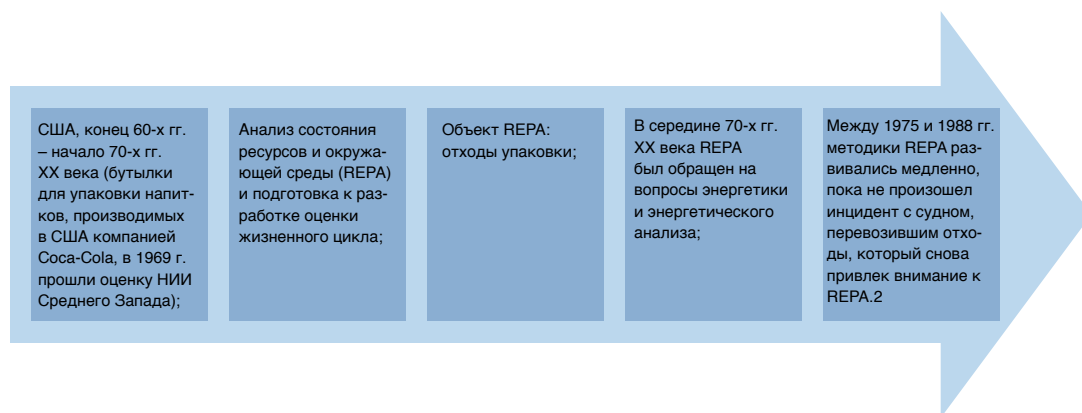


Рис. 9-1 История развития ОЖЦ



## 9.2 Методы и стандарты исследований жизненного цикла

В настоящее время стандарты ОЖЦ представляют собой главным образом международные стандарты, и эти стандарты не содержат подробных инструкций или указаний по расчету выбросов диоксида углерода для конкретных изделий из пластмасс. Действующими международными стандартами по ОЖЦ являются главным образом серия стандартов ISO 14040 (GB/T 24040) и серия стандартов ISO 14060.<sup>[10–18]</sup> ISO 14040 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла.

Принципы и структура; ISO 14041 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Анализ контрольного списка; ISO 14042 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Оценка воздействия; ISO 14043 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Оценка и улучшение. Стандарт ISO 14064-1 подробно описывает принципы и требования к проектированию, разработке, управлению и отчетности, связанных с парниковыми газами, на уровне организации; ISO 14064-2 подробно описывает принципы и требования для определения исходных условий, а также мониторинга, количественной оценки и отчетности по выбросам в рамках проектов; ISO 14064-3 подробно описывает проверку, связанную с инвентаризацией парниковых газов, проектами по выбросам парниковых газов и углеродным следом продукции; ISO 14065 определяет требования к обязательному декларированию выбросов парниковых газов для органов по валидации и верификации заявлений о выбросах парниковых газов; ISO 14066 определяет требования к компетентности групп по валидации и верификации; ISO 14067 определяет требования и руководящие указания по количественному определению углеродного следа продукции, выделяющей парниковые газы; ISO/TR 14069 предназначен для оказания помощи пользователям в применении стандарта ISO 14064-1. Соответствующие стандарты, связанные с углеродным следом пластмасс, действующие в Китае и за рубежом, показаны в табл. 9-1.

Табл. 9-1. Китайские и зарубежные стандарты, связанные с углеродным следом пластмасс

№	Номер стандарта	Название стандарта	Соответствующий китайский стандарт
1	ISO 14040:2006	Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура	GB/T 24040-2008
2	ISO 14044:2006	Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Требования и рекомендации	GB/T 24044-2008
3	ISO 14025:2006	Экологический менеджмент. Экетки и декларации экологические. Экологические декларации типа III. Принципы и процедуры	GB/T 24025-2009
4	ISO 14020:2000	Экологический менеджмент. Экетки и декларации экологические. Основные принципы	GB/T 24020-2000
5	ISO 14024:2018	Экологический менеджмент. Экетки и декларации экологические. Экологическая маркировка типа I. Принципы и процедуры	GB/T 24024-2001 (ISO 14024:1999)
6	ISO 14021:2016	Экологический менеджмент. Экетки и декларации экологические. Самодекларируемые экологические заявления (экологическая маркировка типа II)	GB/T 24021-2001 (ISO 14021:1999)
7	ISO 14067:2018	Газы парниковые. Требования и руководящие указания по количественному определению	
8	ISO 14065:2020	Выдача подтверждающих документов о выбросах парниковых газов или другие формы подтверждения с требованиями к органам по валидации и верификации выбросов парниковых газов	
9	ISO 14064-1:2006	Газы парниковые. Часть I. Количественное определение и отчетность о выбросах и удалении парниковых газов на уровне организации	

В качестве руководства по оценке жизненного цикла обычно обращаются к рекомендациям ISO 14040 и PEF (Product Environmental Footprint). Как показано на рис. 9-2, структура метода ISO 14040 включает:<sup>[12]</sup>

(1) Определение целей и объема: задачи исследования, объем исследования, функции и функциональные единицы, границы системы, требования к качеству данных, сравнение между системами и критический обзор.

(2) Инвентаризационный анализ жизненного цикла: общее описание, сбор данных и процедуры расчета.

(3) Оценка воздействия на жизненный цикл: данные анализа контрольного списка соответствуют категориям воздействия на окружающую среду, устанавливают режим обработки данных контрольного списка в соответствии с категориями воздействия, объединяют конкретные случаи и позволяют собирать результаты.

(4) Интерпретация жизненного цикла: результаты инвентаризационного анализа и оценки воздействия подвергаются комплексному анализу в зависимости от целей и объема исследования для получения выводов и рекомендаций.

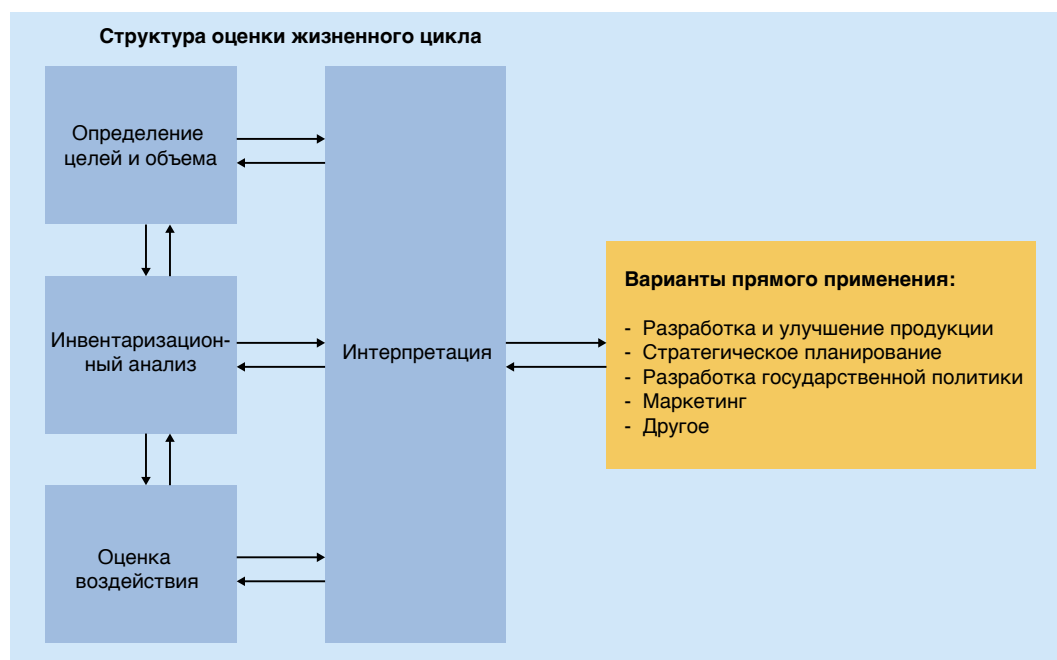


Рис. 9-2. Структура методологии ОЖЦ

### 9.3 Базы данных и программное обеспечение для исследований жизненного цикла

В настоящее время оценка жизненного цикла сложна, и ее трудно выполнять вручную, поэтому необходимо использовать соответствующие программы и инструменты для работы с базами данных. На выбор имеются соответствующие программы и базы данных, как в Китае, так и за рубежом. Как показано в табл. 9-2, он главным образом анализирует ситуацию с программным обеспечением и базами данных внутри страны и за рубежом.

В настоящее время в мире широко используются программы GaBi, OpenLCA и Simapro. OpenLCA — это программное обеспечение с частично открытым исходным кодом, однако для его нормального использования необходимо встраивание базы данных и метода расчета. Самая важная особенность программного обеспечения Simapro — интеграция различных баз данных. Изображения Simapro располагаются согласно теории ОЖЦ. База данных, которую можно встраивать и использовать, — это ELCD, которая охватывает сводные наборы данных LCI по более чем 300 сочетаниям энергоносителей, сырья и вариантов транспортировки в ЕС. GaBi объединяет данные промышленных предприятий и исследовательских институтов в инвентаризационную базу данных. Главное преимущество этого программного обеспечения заключается в том, что оно может автоматически рассчитывать сложные блок-схемы и может интегрироваться с базой данных расширений GaBi и базой данных ecoinvent. Для анализа затрат база данных GaBi интегрирует инвентаризационные базы данных промышленных предприятий и исследовательских организаций, объединяя 800 различных баз данных о потоках энергии и материалов, а также учитывая две основные категории потоков энергии, материалов и технологий производства. База данных Eco invent бесплатна для учебных заведений и охватывает наборы данных единичных и сводных процессов для более чем 7000 продуктов в Европе и во многих странах мира. Программное обеспечение WebLCA, разработанное под руководством проф. Ван Хунтао из Сычуаньского университета, широко используется в Китае и может интегрироваться с базами данных CLCD, ecoinvent и ELCD. CLCD содержит данные контрольных списков, локализованные в Китае, и представляет собой интерактивную онлайн-форму.

Табл. 9-2 Базы данных программного обеспечения для ОЖЦ, разработанные в Китае и за рубежом

Категории	Названия	Страны	Характеристики	Используемые базы данных
Зарубежные	OpenLCA	Германия	OpenLCA — это бесплатное программное обеспечение с открытым исходным кодом для оценки устойчивости и жизненного цикла, однако оно требует наличия встроенных баз данных и использования вычислительных методов.	ecoinvent ELCD
	Simapro	Нидерланды	Самой важной особенностью этого программного обеспечения является интеграция различных баз данных. Изображения SimaPro располагаются в соответствии с теорией ОЖЦ. При использовании программного обеспечения нужно просто следовать процессу ОЖЦ и найти проект, соответствующий SimaPro, чтобы начать работу.	ELCD
	GaBi	Германия	Основные преимущества: автоматический расчет сложных технологических схем. Классификация базы данных очень эффективны, данные легко найти. Можно выполнять анализ чувствительности, анализ воздействия и анализ затрат. Для повышения надежности данных можно использовать индекс качества данных.	GaBi ecoinvent
Китайские	WebLCA (eBalance)	Китай	Включает использование таких параметров, как коэффициенты для характеристики ресурсов, нормализованные базовые значения, весовые коэффициенты энергосбережения и сокращения выбросов, локализованные в Китае. Перечень данных об энергии, сырье и транспортировке представлен в интерактивной онлайн-форме. База данных CLCD.	CLCD ELCD ecoinvent

Программное обеспечение GaBi — это программное обеспечение для анализа воздействия на окружающую среду, разработанное в соответствии с принципами методологии ОЖЦ (оценки жизненного цикла). Оно разработано совместно Институтом LBP Штутгартского университета и компанией PE. Программное обеспечение GaBi использует первый в мире набор данных для рассматриваемой области и отличается простотой и гибкостью графического интерфейса. GaBi обеспечивает методологию, выполняет интерпретацию и анализ слабых мест, а также анализ чувствительности для систематической оценки или оценки распределения в соответствии с каждой стадией проекта в рамках оценки и проектирования жизненного цикла, которые могут применяться в промышленности, в исследованиях и в области экологического консалтинга.

Программное обеспечение GaBi представляет собой модульную систему, которая главным образом включает три модуля, относящиеся к планам, процессам и потокам. Программное обеспечение GaBi — это модульная система, и каждый модуль должен взаимодействовать для выполнения оценки в рамках моделирования. Модули потока, процесса и плана являются основными объектами моделирования. Проще говоря, модуль потока образует модуль процесса, а модуль процесса — модуль плана, которые вложены друг в друга. Поток относится к входному и выходному потокам технологического модуля, и соответствует определенному количеству. Хотя этот процесс аналогичен производственному процессу, каждый единичный процесс устанавливает отдельный процесс, и этот процесс обычно связан с производственным заказом для формирования плана. Таким образом, в определенной степени план можно рассматривать как процесс, который позволяет расширить несколько уровней и просмотреть внутренний процесс. Пользователю необходимо установить соответствующие отношения иерархии для плана, а затем построить конкретный процесс и поместить его в соответствующий план. В поток вводится список материалов, и выбирается панель данных LCI (инвентаризация жизненного цикла) для соответствующего материала в базе данных GaBi. GaBi должна автоматически соединить материал в потоке с данными процесса, а затем выполнить расчет и, наконец, выдать результат.

ОЖЦ — это международный стандартный метод оценки воздействия различных продуктов и технологий на ресурсы и окружающую среду в рамках всего процесса. ОЖЦ позволяет научно, всесторонне и количественно исследовать различные вопросы, связанные с различными ресурсами и воздействием на окружающую среду, включая более десяти широко используемых показателей оценки, таких как потребление ресурсов, изменение климата и экотоксичность, чтобы избежать переноса проблем, связанных с ресурсами и окружающей средой, между различными этапами и различными типами процессов. Учет углеродного следа продукции на основе ОЖЦ становится ключевым методом оценки, способствующим выполнению целей углеродной нейтральности.

## 9.3.1 Определение объема исследования и источников данных

### 9.3.1.1 Цели исследования

В настоящем исследовании в качестве объекта была выбрана 1 тонна смолы ПБАТ, было использовано программное обеспечение GaBi 10, разработанное компанией Sphera в Германии, а в качестве индекса оценки был выбран CML 2001, и была проведена оценка жизненного цикла промышленного производства ПБАТ. Согласно результатам оценки были определены наиболее важные категории воздействия в жизненном цикле производства ПБАТ, проанализированы основные процессы и вредные вещества, оказывающие воздействие на окружающую среду, а также была изучена экологические преимущества производства ПБАТ.

### 9.3.1.2 Объем исследования

В следующих разделах описывается объем исследования, которое необходимо провести для достижения заявленных целей, включая функциональные единицы, границы системы и методы оценки воздействия.

#### а. Функциональные единицы

Исследование в рамках ОЖЦ представляет собой количественную оценку, требующую одинакового формата функциональных единиц. Функциональные единицы — это единицы категории продукции, на которые следует ссылаться при определении воздействия на окружающую среду. В настоящем исследовании 1 тонна пластикового продукта на основе ПБАТ определяется как функциональная единица, которая представляет собой рассчитываемый эталонный поток.

#### б. Границы системы

Система настоящего исследования включает в себя всю соответствующую предварительную обработку, материалы и энергию, используемые для производства продукта в соответствии с выбранным функциональным блоком, то есть полный цикл производства.

Исключенные процессы: этапы доставки, применения и окончания срока службы (переработки), которые находятся за пределами завода-изготовителя и не могут предоставлять данные, в настоящем исследовании не рассматривались.

Ключевые предположения и ограничения:

(а) В случае отсутствующих вторичных данных замена отсутствующих данных заключается в использовании методов, аналогичных тем, которые используются для вторичных данных и позволяют устранить этот пробел.

(б) Данные инвентаризационного анализа жизненного цикла (LCI) о производстве ПБАТ основаны на экспериментальных данных.

(в) Сооружения по очистке сточных вод принадлежат коммунальным предприятиям и не используются исключительно для производства ПБАТ.

(г) Не учитываются рыночные механизмы или побочные воздействия на технологическое развитие.

(д) Основное внимание уделяется только экологическим аспектам. Социальные, экономические и другие аспекты исключаются.

(е) В исследовании применяются некоторые технологические предположения и выбор ценностей, которые не основаны исключительно на науке.

### с. методы оценки воздействия

Оценка воздействия, особенно оценка характеристик, преобразование результатов инвентаризации в общие единицы, а также агрегирование преобразованных результатов в одну и ту же категорию воздействия. В целом, оценка воздействия состоит из двух этапов: характеристики и нормализации. Характеризация означает разложение процесса жизненного цикла продукта на ряд этапов, а также описание и количественную оценку входных и выходных данных каждого шага для оценки его воздействия на окружающую среду. Нормализация заключается в преобразовании входных и выходных данных разных элементов в данные с одними и теми же единицами измерения для сравнения размера их влияния. Это можно сделать, разделив данные на соответствующие эталонные значения, например, разделив энергопотребление каждого элемента на среднее энергопотребление в стране. Некоторые исследования оценки жизненного цикла сосредоточены на одной категории воздействия. Например, углеродный след считается формой оценки жизненного цикла, которая просто рассматривает изменение климата через потенциал глобального потепления, рассчитанный методом средней точки. С другой стороны, некоторые исследования по оценке жизненного цикла включают 15 или более категорий воздействия. В целях единообразия выбор категорий воздействия часто осуществляется на основе рекомендуемых руководств по оценке воздействия или их реализации в программном обеспечении.

Как показано в табл. 9-3, наиболее часто используемыми исследованиями в рамках ОЖЦ являются исследования, которые используют методы CML2001, IPCCAR5, RECIPE2016, EPD, TRACI2.1, IMPACT2002+, EF3.0, ISO 14067, Eco-indicator 99 и т. д. Вышеуказанные методы делятся на 2 категории: методы, ориентированные на проблему («промежуточная точка») и методы, ориентированные на вредное воздействие («конечная точка»). Широко используется метод «средней точки». Этот подход используется для оценки воздействия на окружающую среду, связанного с изменением климата, подкислением, эвтрофикацией, потенциальным фотохимическим образованием озона и токсичностью для человека. Подход с использованием конечной точки заключается в моделировании ущерба, причиненного в рамках каждой из проблем, связанных с людьми, окружающей средой и ресурсами, путем разделения их на различные экологические темы. Все эти подходы содержат набор предлагаемых категорий воздействия, которые включают в себя показатель категории и набор характеризующих факторов. ISO не определяет никаких вариантов по этим вопросам. Широко применяемый метод, рекомендуемый программным обеспечением GaBi 10.6, которое используется в настоящем исследовании, — CML2001-Aug. 2016, метод, предложенный Институтом наук об окружающей среде Лейденского университета в Нидерландах. Это метод оценки средней точки, который уменьшает количество допущений и сложность модели и главным образом содержит 12 характерных показателей, как проиллюстрировано в табл. 9-4. Вот эти показатели: потребление неископаемых ресурсов элементов ADP (потенциал абиотического истощения), потребление ископаемых ресурсов ADP, потенциал подкисления AP, потенциал эвтрофикации EP, потенциал экотоксичности для пресноводных организмов FAETP, потенциал глобального потепления ПГП (100 лет), потенциал глобального потепления ПГП (100 лет) без учета биологического углерода, потенциал токсичности для человека НТР, потенциал экотоксичности для морских организмов МАЕТР, потенциал разрушения озонового слоя ODP, фотохимический потенциал образования озона POCP, потенциал экотоксичности земных экосистем TETP.

Программное обеспечение GaVi представляет собой систему с графическим интерфейсом, разработанную на основе методологии ОЖЦ.

Это функциональное программное обеспечение, которое может автоматически анализировать количественное воздействие продукции на окружающую среду на протяжении всего цикла, позволяя собирать различные данные от сырья до реализации конечной продукции и устанавливать различные параметры. Программное обеспечение GaVi можно использовать для расчета ресурсов, энергопотребления и воздействия на окружающую среду со стороны всех продуктов и процессов на протяжении всего жизненного цикла. Это программное обеспечение объединяет текущие данные из различных отраслей и соответствующих исследовательских подразделений для формирования базы данных GaVi, которая сегодня является одной из наиболее полных и крупных баз данных, доступных на рынке.

Табл. 9-3 Категории оценки воздействия на окружающую среду

Индикаторы оценки воздействия в рамках ОЖЦ	Предлагающая организация	Категории методов	
CML 2001	Институт наук об окружающей среде, Лейденский университет, Нидерланды	метод средней точки	/
IPCC AR5	Межправительственная группа ООН по изменению климата	/	/
RECIPE 2016	Институт воды и водно-болотных угодий, факультет окружающей среды, Университет Неймегена, Нидерланды	метод средней точки	метод конечной точки
EPD	Шведский совет по вопросам окружающей среды	/	/
TRACI 2.1	Агентство по охране окружающей среды США	метод средней точки	
IMPACT 2002+	Швейцарский федеральный технологический институт	метод средней точки	метод конечной точки
EF3.0	Европейская комиссия	метод средней точки	/
ISO 14067	Международная организация по стандартизации	метод средней точки	/
Ecoindicator 99	Швейцарский государственный институт общественного здравоохранения и окружающей среды (RIVM)	метод средней точки	метод конечной точки

Табл. 9-4 Характеристические показатели модели CML2001-Aug. 2016

Характеристические показатели	Сокращения	Ед. изм.
Абиотическое истощение	элементы ADP	[кг Sb-экв.]
Ископаемые ресурсы потенциала абиотического истощения	ископаемые ресурсы ADP	[МДж]
Потенциал подкисления	AP	[кг SO <sub>2</sub> -экв.]
Потенциал эвтрофикации	EP	[кг фосфат-экв.]
Потенциал экотоксичности для пресноводных организмов	FAETP	[кг DCB-экв.]
Потенциал глобального потепления	ПГП (100 лет)	[кг CO <sub>2</sub> -экв.]
Потенциал глобального потепления без учета биогенного углерода	ПГП (100 лет) без учета биогенного C	[кг CO <sub>2</sub> -экв.]
Потенциал токсичности для человека	HTP	[кг DCB-экв.]
Потенциал экотоксичности для морских организмов	MAETP	[кг DCB-экв.]
Потенциал разрушения озонового слоя, устойчивое состояние	ODP	[кг R11-экв.]
Фотохимический потенциал образования озона	POCP	[кг этилен-экв.]
Потенциал экотоксичности земных экосистем	TETP	[кг DCB-экв.]

### 9.3.1.3 Сбор и сопоставление данных

Сбор данных включает в себя конкретные данные, связанные с потоками материалов или энергии в производственном процессе, а некоторые исходные данные процесса извлекаются из баз данных GaBi 10.6 и ecoinvent 3.8. Собираемые данные разных типов получают путем измерения или расчета, а те данные, которые невозможно получить путем измерения или расчета, получают из базы данных для оценки жизненного цикла. В этом исследовании ключевые параметры для получения необработанных данных основаны на выходе продукции и выводах, сделанных на основе измеренных значений для конкретных машин и установок. Конкретные производственные данные подразумевают использование средних данных за 12 месяцев с января 2022 г. по декабрь 2022 г., включая входные данные о сырье, производстве и транспортировке для различных сценариев, а также выходные данные о выбросах. При использовании исходных данных основную часть инвентаризационных сведений в рамках жизненного цикла, необходимых для главных видов материалов, можно найти в базах данных GaBi 10.6 и ecoinvent 3.8.

Исключение входных и выходных данных осуществляется с использованием следующей процедуры: (1) в расчет доступных данных должны быть включены все входные и выходные данные процесса (отдельной ячейки). Недостающие данные можно указать, используя консервативные предположения для усреднения или фоновые данные. Любые предположения о выборе в таких случаях должны быть документированы; (2) в случае недостаточного ввода данных или отсутствия ввода данных для отдельного процесса данные о материале можно не учитывать, если масса вспомогательного вещества составляет  $< 0,3\%$  от массы продукта, а масса отходов составляет  $< 1\%$  от массы продукта; в общей сложности масса игнорируемого материала не должна превышать  $5\%$ . Были реализованы несколько процессов, гарантирующих, что данные инвентаризации жизненного цикла были надежными и репрезентативными. Подтверждение проводилось в соответствии с требованиями к качеству данных, описанными в стандартах ISO 14044 и ISO 14040, а качество данных оценивалось по их точности, полноте, последовательности, воспроизводимости и репрезентативности (с указанием места, времени, технологии).

### 9.3.2 Анализ жизненного цикла для промышленного производства ПБАТ

Процесс промышленного производства ПБАТ главным образом делится на соэтерификацию, отдельную этерификацию и последовательную этерификацию, среди которых отдельная этерификация более широко используется в промышленном производстве. Во-вторых, маршрут промышленного производства ПБАТ можно разделить на одноэтапный процесс и двухэтапный процесс, среди которых двухэтапный процесс обеспечивает лучшее качество и более высокий объем производства. Поэтому для сравнительного анализа выбраны двухэтапный технологический маршрут и промышленные продукты ПБАТ, получаемые методом этерификационного синтеза. Конкретные границы системы показаны на рис. 9-3. Для сравнительного анализа жизненного цикла в исследовании использовались данные о производственной деятельности для типичной продукции на основе ПБАТ, производимой в отрасли. Модель ОЖЦ для промышленного производства ПБАТ показана на рис. 9-4 и используется для предоставления подробной информации о каждом единичном процессе и таких данных, как потребление сырья при традиционном технологическом маршруте синтеза.



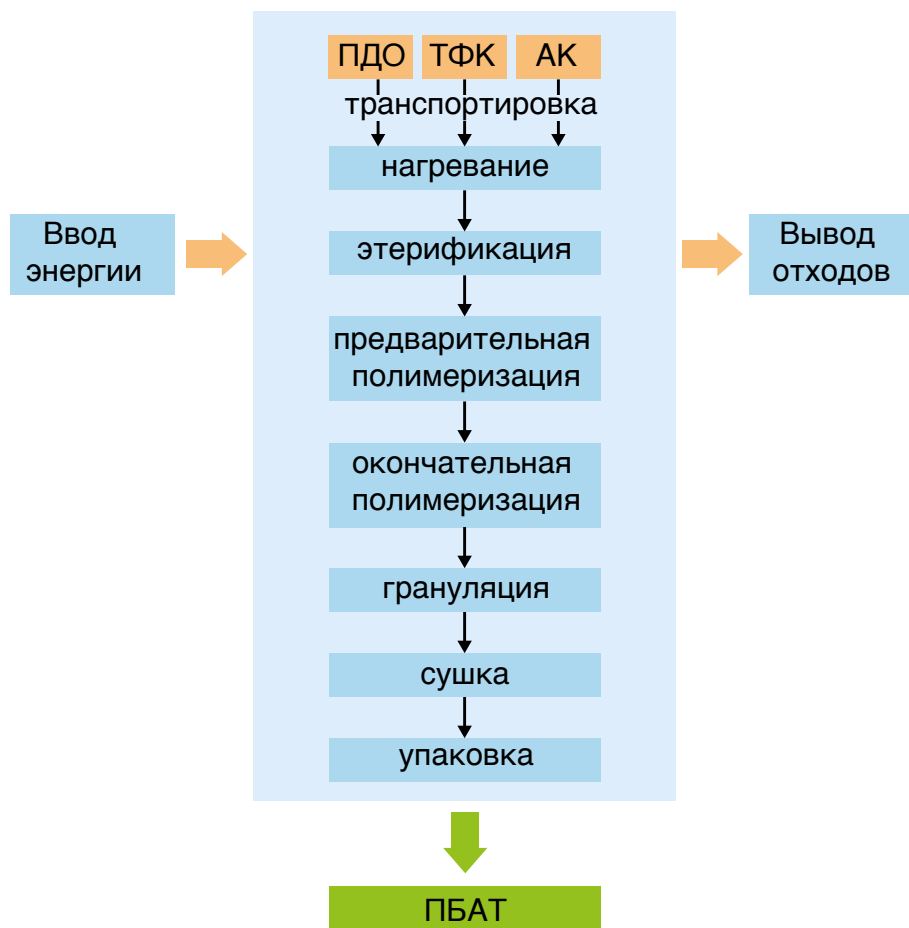


Рис. 9-3 Границы системы ОЖЦ ПБАТ

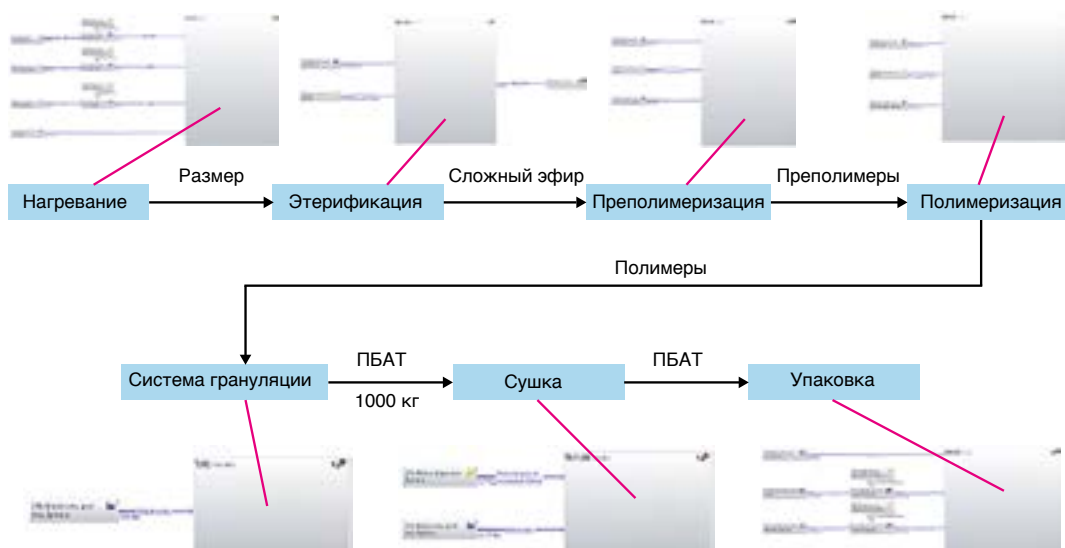


Рис. 9-4 Схема модели ОЖЦ для промышленного производства ПБАТ

Данные об ОЖЦ для продукции ПБАТ главным образом формируются за счет исходного сырья, то есть использование трех мономеров, включающих БДО, ТФК и АК, больше всего способствует формированию углеродного следа. Однако в настоящее время китайские поставщики мономеров не производили расчетов в рамках ОЖЦ продукции, а соответствующих данных достаточно мало, поэтому данные базы данных GaBi цитируются временно. Таким образом, в указанных данных наблюдаются некоторые отклонения. Основные причины заключаются в следующем: во-первых, время сбора данных относительно велико, а, во-вторых, сбор соответствующих данных основан на информации, предоставленной соответствующими отраслями в Европе, и эта информация является недостаточно надежной. Таким образом, данные ОЖЦ ПБАТ, рассчитываемые в этой главе, предназначены только для справки. Данные ОЖЦ продукции из ПБАТ показаны в табл. 9-5.

Табл. 9-5 Результаты ОЖЦ ПБАТ

Технологический процесс	Списочное название	ПП / кг CO <sub>2</sub> -эkv. (1 кг ПБАТ)	Вклад в формирование углеродного следа, %
/	Перевозки	0,080	1,56
/	Потребление энергии	0,251	4,86
/	Сырье	4,826	93,58
Всего	/	5,157	100

В этом отчете мы оценили и рассчитали значения углеродного следа биоразлагаемой полиэфирной смолы ПБАТ, производимой компанией Zhuhai Golden Hair Bio. Были рассчитаны и представлены вклад каждого процесса в формирование углеродного следа, а также соответствующие данные инвентаризации. Анализ дал следующие результаты:

(1) Углеродный след продукта в виде смолы ПБАТ (1 кг ПБАТ) составляет 5,157 кг CO<sub>2</sub>-эkv.

(2) Наибольший вклад в общий углеродный след внесло производство целлюлозы (с учетом данных об углеродном следе сырья) (95,23 %), за которым следует окончательная полимеризация (1,60 %).

(3) Фактором, который внес наибольший вклад в общий углеродный след, было сырье (93,58 %), за которым следовала электроэнергия (4,86 %).

## Список литературы

- [1] Отчет об углеродном следе ПБАТ / PBAT Carbon Footprint Report [R]. China High Materials Polymer Industry Innovation Center Co., LTD. Отчет № G2208250008C01.2022
- [2] Чэнь Лян, Лю Мэй, Хуан Цзинь / Chen Liang, Liu Mei, Huang Jin. Интерпретация государственного стандарта GB/T 24040-2008 «Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура» / Interpretation of national standard GB/T 24040-2008 “Principles and Framework of environmental management life cycle assessment” [J]. «Журнал науки о стандартах» / Journal of Standards Science, 2009(02):76–80.
- [3] Ван Хунтао, Рододендрон / Wang Hongtao, Rhododendron. Метод моделирования жизненного цикла и практический пример цикла переработки / Modeling Method and case study of recycling cycle [R]. Отчет об исследованиях Специального комитета по экологическому управлению для полного жизненного цикла Китайской ассоциации энергосберегающих технологий в электронике / Research Report of Full Life Cycle Green Management Special Committee of China Electronic Energy Saving Technology Association.
- [4] GB/T 24040-2008 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура / GB/T 24040-2008 Environmental management life cycle evaluation: principles and framework [S].
- [5] GB/T 24044-2008 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Требования и рекомендации / GB/T 24044-2008 Environmental management life cycle assessment: requirements and guidelines [S].
- [6] Протокол по парниковым газам. Протокол по парниковым газам 2011 г. / GHG protocol: 2011 Greenhouse Gas Protocol.
- [7] PAS 2050:2008 Характеристики для оценки выбросов парниковых газов от товаров и услуг на протяжении их жизненного цикла / Specification for the assessment of GHG emissions of goods and services over their life cycle.
- [8] Брауэр, М. Т., Чакон, Ф. А., ван Вельцен, Э. У. Т. / Brouwer MT, Chacon FA, Velzen EUTV. Влияние переработанного содержимого и качества вторичного ПЭТ на свойства бутылок из ПЭТ. Часть III: Моделирование повторяющейся переработки / Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part III: Modelling of repetitive recycling [J]. «Упаковочные технологии и наука» / Packaging Technology and Science, 2020. [9] ISO 14067:2018 (Газы парниковые. Углеродный след продукции. Требования и руководящие указания по количественному определению / Greenhouse gases - Carbon footprint of products - Requirements and guidelines for quantification).
- [10] ISO 14064-1: 2018 Газы парниковые. Часть 1. Количественное определение и отчетность о выбросах и удалении парниковых газов на уровне организации (Газы парниковые. Часть 1. Технические требования и руководство для организаций по определению количества и отчетности об эмиссии парниковых газов и их удалении) / ISO 14064-1: 2018 Greenhouse gases - Part 1: Quantification and reporting of emissions and removal of greenhouse gases at the organization level (Greenhouse gases - Part 1: Specification with guidance at the organization level for quantification and reporting of greenhouse gas emissions and removals).
- [11] Сухариянто Т. Т., Вахаб Д. А., Рахман М. Н. А. / Suhariyanto T T, Wahab D A, Rahman M N A. Оценка нескольких жизненных циклов устойчивых продуктов: систематический обзор / Multi-Life Cycle Assessment for sustainable products: A systematic review [J]. «Журнал чистого производства» / Journal of Cleaner Production, 2017, 165:677–696.
- [12] ISO 14040:2006 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура / ISO 14040:2006 Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework.

- [13] ISO 14044:2006 Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Требования и рекомендации / ISO 14044:2006 Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines.
- [14] ISO 14025:2006 Этикетки и декларации экологические. Экологические декларации типа III. Принципы и процедуры / ISO 14025:2006 Environmental labels and declarations-Type III environmental declarations-Principles and procedures.
- [15] ISO 14020:2000 Этикетки и декларации экологические. Общие принципы / ISO 14020:2000 Environmental labels and declarations - General principles.
- [16] ISO 14024 Этикетки и декларации экологические. Экологическая маркировка типа I. Принципы и процедуры / ISO 14024 Environmental labels and declarations-Type I environmental labelling-Principles and procedures.
- [17] ISO 14021:2016 Этикетки и декларации экологические. Самодекларируемые экологические заявления (экологическая маркировка типа II) / ISO 14021:2016 Environmental labels and declarations-Self-declared environmental claims (Type II environmental labeling).
- [18] ISO 14065:2013 Требования к органам по валидации и верификации парниковых газов для их применения при аккредитации или других формах признания / ISO 14065:2013 Greenhouse requirements for greenhouse gas validation and verification bodies for use in accreditation or other forms of recognition.

## Приложение I

### Распространенные сокращения и коды биоразлагаемых пластмасс.

№	Биоразлагаемые пластмассы	Сокращение	Обозначение
1	Полибутиленадипат-сотерефталат	ПБАТ	53
2	Полимолочная кислота	ПМК	92
3	Полигликолевая кислота	ПГК	84
4	Полибутиленисукцинат	ПБС	56
5	Поликапролактон	ПКЛ	60
6	Поли(3-гидроксибутират)	РНВ	86
7	Поли(3-гидроксибутират-со-3-гидроксиивалерат)	РНВV	87
8	Поли(п-диоксанон)	ППДО	100
9	Поли(пропиленкарбонат)	ППК	99
10	Поли(бутиленисукцинат-собутиленадипат)	ПБСА	
11	Поли(бутиленисебацнат-сотерефталат)	ПБСеТ	
12	Фуран-2,5-дикарбоновая кислота	ФДКК	
13	Ацетат целлюлозы	АЦ	
14	Крахмал	К	

## Приложение II

### Общие стандарты для биоразлагаемых пластмасс

#### 1. Стандарты на продукцию

Номер стандарта	Название стандарта
GB/T 18006.3-2020	Общие технические требования к одноразовой биоразлагаемой посуде для пищевых продуктов и напитков
GB/T 20197-2006	Требования к определению, классификации, маркировке и характеристикам разложения пластмасс, способных к разложению
GB/T 27868-2011	Биоразлагаемая смола на основе крахмала
GB/T 28018-2011	Биоразлагаемые пластиковые мешки для мусора
GB/T 28206-2011	Технические требования к компостируемым пластмассам
GB/T 29284-2012	Полимолочная кислота
GB/T 29646-2013	Модифицированные биоразлагаемые пластмассы на основе сложных полиэфиров для производства пленки для выдувного формования
GB/T 30293-2013	Полигидроксиалканоаты, получаемые биотехнологическим путем
GB/T 30294-2013	Полибутиленсукцинат
GB/T 31124-2014	Полипропиленкарбонат (ППК)
GB/T 32163.2-2015	Спецификация для оценки продукции, соответствующей требованиям экодизайна. Часть 2. Разлагаемые пластмассы.
GB/T 32366-2015	Биоразлагаемый полибутиленадипат-сотерифталат (ПБАТ)
GB/T 33798-2017	Сворачиваемая сумка из биоразлагаемого сложного полиэфира
GB/T 33897-2017	Выдувная пленка из полигидроксиалканоатов (ПГА)
GB/T 34255-2017	Смола полибутиленсукцинат-адипата (ПБСА)
GB/T 35795-2017	Полностью биоразлагаемая сельскохозяйственная почвопокровная пленка
GB/T 37642-2019	Поликапролактон (ПКЛ)
GB/T 37836-2019	Композитные пластины воздушных фильтров на основе полимолочной кислоты и сложного эфира полибутандиола
GB/T 37857-2019	Одноразовые контейнеры для сбора анализов мочи, получаемые методом термоформования из полимолочной кислоты
GB/T 38082-2019	Биоразлагаемые пластиковые пакеты для покупок
GB/T 38727-2020	Биоразлагаемая упаковочная пленка и пакеты из пластика для логистической экспресс-перевозки и доставки
GB/T 40553-2021	Технические характеристики пластмасс, пригодных для домашнего компостирования
GB/T 41008-2021	Биоразлагаемые соломинки для питья
GB/T 41010-2021	Требования к характеристикам разложения биоразлагаемых пластмасс и продуктов и требования к маркировке
AS 4736-2006	Биоразлагаемые пластмассы. Биоразлагаемые пластмассы, пригодные для компостирования и другой микробиологической обработки
AS 5810-2010	Биоразлагаемые пластмассы. Биоразлагаемые пластмассы, пригодные для домашнего компостирования
ASTM D6400-21	Стандартные спецификации по маркировке пластмасс, предназначенных для аэробного компостирования на муниципальных или промышленных предприятиях
EN 13432:2000	Упаковка. Требования к упаковке, способной к утилизации посредством компостирования и биоразложения. Схема испытаний и критерии оценки для окончательной приемки упаковки
NF T51-800	Пластмассы. Технические характеристики пластмасс, пригодных для домашнего компостирования
ISO 17088:2021	Пластмассы. Органическая переработка. Технические характеристики компостируемых пластмасс
ISO 22403:2020	Пластмассы. Оценка характеристической биоразлагаемости материалов под воздействием морского инокулята в аэробных лабораторных условиях с использованием мезофильных микроорганизмов. Методы испытаний и требования

Номер стандарта	Название стандарта
ISO 23517:2021	Пластмассы. Биоразлагаемые в почве материалы для изготовления мульчирующих пленок, используемых в сельском хозяйстве и садоводстве. Требования и методы испытаний, касающиеся биоразложения, экотоксичности и контроля компонентов
GB/T 18006.3-2020	Общие технические требования к одноразовой биоразлагаемой посуде для пищевых продуктов и напитков
GB/T 20197-2006	Требования к определению, классификации, маркировке и характеристикам разложения пластмасс, способных к разложению
GB/T 27868-2011	Биоразлагаемая смола на основе крахмала
GB/T 28018-2011	Биоразлагаемые пластиковые мешки для мусора
GB/T 28206-2011	Технические требования к компостируемым пластмассам
GB/T 29284-2012	Полимолочная кислота
GB/T 29646-2013	Модифицированные биоразлагаемые пластмассы на основе сложных полиэфиров для производства пленки для выдувного формования
GB/T 30293-2013	Полигидроксиалканоаты, получаемые биотехнологическим путем
GB/T 30294-2013	Полибутиленисукцинат
GB/T 31124-2014	Полипропиленкарбонат (ППК)
GB/T 32163.2-2015	Спецификация для оценки продукции, соответствующей требованиям экодизайна. Часть 2. Разлагаемые пластмассы.
GB/T 32366-2015	Биоразлагаемый полибутиленадипат-сотефталат (ПБАТ)
GB/T 33798-2017	Свариваемая сумка из биоразлагаемого сложного полиэфира
GB/T 33897-2017	Выдувная пленка из полигидроксиалканоатов (ПГА)
GB/T 34255-2017	Смола полибутиленисукцинат-адипата (ПБСА)
GB/T 35795-2017	Полностью биоразлагаемая сельскохозяйственная почвопокровная пленка
GB/T 37642-2019	Поликапролактон (ПКЛ)
GB/T 37836-2019	Композитные пластины воздушных фильтров на основе полимолочной кислоты и сложного эфира полибутандиола
GB/T 37857-2019	Одноразовые контейнеры для сбора анализов мочи, получаемые методом термоформования из полимолочной кислоты
GB/T 38082-2019	Биоразлагаемые пластиковые пакеты для покупок
GB/T 38727-2020	Биоразлагаемая упаковочная пленка и пакеты из пластика для логистической экспресс-перевозки и доставки
GB/T 40553-2021	Технические характеристики пластмасс, пригодных для домашнего компостирования
GB/T 41008-2021	Биоразлагаемые соломинки для питья
GB/T 41010-2021	Требования к характеристикам разложения биоразлагаемых пластмасс и продуктов и требования к маркировке
AS 4736-2006	Биоразлагаемые пластмассы. Биоразлагаемые пластмассы, пригодные для компостирования и другой микробиологической обработки
AS 5810-2010	Биоразлагаемые пластмассы. Биоразлагаемые пластмассы, пригодные для домашнего компостирования
ASTM D6400-21	Стандартные спецификации по маркировке пластмасс, предназначенных для аэробного компостирования на муниципальных или промышленных предприятиях
EN 13432:2000	Упаковка. Требования к упаковке, способной к утилизации посредством компостирования и биоразложения. Схема испытаний и критерии оценки для окончательной приемки упаковки
NF T51-800	Пластмассы. Технические характеристики пластмасс, пригодных для домашнего компостирования
ISO 17088:2021	Пластмассы. Органическая переработка. Технические характеристики компостируемых пластмасс
ISO 22403:2020	Пластмассы. Оценка характеристической биоразлагаемости материалов под воздействием морского инокулята в аэробных лабораторных условиях с использованием мезофильных микроорганизмов. Методы испытаний и требования
ISO 23517:2021	Пластмассы. Биоразлагаемые в почве материалы для изготовления мульчирующих пленок, используемых в сельском хозяйстве и садоводстве. Требования и методы испытаний, касающиеся биоразложения, экотоксичности и контроля компонентов

## 2. Стандарты на методы

Номер стандарта	Название стандарта
GB/T 16716.6-2012	Упаковка и отходы упаковки. Часть 6. Рекуперация и использование энергии.
GB/T 16716.7-2012	Упаковка и отходы упаковки. Часть 7. Биоразложение и компостирование
GB/T 18006.2-1999	Метод испытания на ухудшение характеристик одноразовой разлагаемой посуды
GB/T 19275-2003	Оценка потенциальной способности к биоразложению и разрушению материалов под действием специфических микроорганизмов
GB/T 19276.1-2003	Определение биоразлагаемости материалов в водных культуральных растворах. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем определения кислородной потребности в закрытом респирометре
GB/T 19276.2-2003	Определение биоразлагаемости материалов в водной культуральной среде. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем измерения количества выделяемого диоксида углерода
GB/T 19277.1-2011	Определение биоразлагаемости материалов в условиях регулируемого компостирования. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем измерения количества выделяемого диоксида углерода. Часть 1. Общий метод
GB/T 19277.2-2013	Определение биоразлагаемости материалов в условиях регулируемого компостирования. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем измерения количества выделяемого диоксида углерода. Часть 2. Определение количества выделяемого диоксида углерода в лабораторных условиях методом гравиметрического анализа
GB/T 19811-2005	Определение степени разрушения пластмассовых материалов в определенных пилотных условиях компостирования
GB/T 21809-2008	Химические вещества. Определение острой токсичности для дождевых червей
GB/T 21831-2008	Химические вещества. Способность к быстрому биоразложению. Испытания с использованием герметичного сосуда
GB/T 22047-2008	Определение биоразлагаемости пластмасс в почве. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем определения кислородной потребности в закрытом респирометре или метод измерения количества выделяемого диоксида углерода
GB/T 27849-2011	Химические вещества. Отборочные испытания на разложение. Химическая кислородная потребность
GB/T 27850-2011	Общие положения по быстрому биоразложению химических веществ
GB/T 27851-2011	Химические вещества. Испытания на активность роста наземных растений
GB/T 27857-2011	Определение биоразлагаемости пластмасс в водной культуральной среде. Метод оценки полной анаэробной биоразлагаемости путем измерения количества выделяемого биогаза
GB/T 32106-2015	Определение биоразлагаемости пластмасс в условиях компостирования с высоким содержанием твердых частиц. Метод оценки полной анаэробной биоразлагаемости путем аналитического измерения количества выделяемого биогаза
GB/T 33797-2017	Определение скорости полного анаэробного биоразложения пластмассовых материалов в регулируемой системе биологической переработки ила
GB/T 38737-2020	Методы подготовки проб для испытаний на биоразложение пластмассовых материалов
GB/T 38787-2020	Пластмассы. Методы подготовки образцов для испытаний на биоразложение пластмассовых материалов
GB/T 40367-2021	Пластмассы. Определение аэробного биоразложения не плавающих материалов, подвергшихся воздействию морских отложений. Метод с применением анализа выделяемого диоксида углерода
GB/T 40611-2021	Пластмассы. Определение аэробного биоразложения не плавающих материалов на границе раздела «морская вода / песчаный осадок». Метод оценки путем определения кислородной потребности в закрытом респирометре
GB/T 40612-2021	Пластмассы. Определение аэробного биоразложения не плавающих материалов на границе раздела «морская вода / отложения». Метод с применением анализа выделяемого диоксида углерода
ISO 846:2019	Пластмассы. Оценка воздействия микроорганизмов
ISO 5148:2022	Пластмассы. Определение удельной скорости аэробного биоразложения твердых пластмасс и времени полуудаления (DT50) в условиях лабораторных испытаний с использованием мезофильных микроорганизмов
ISO 7827:2010	Качество воды. Оценка способности органических соединений к быстрому и полному аэробному биоразложению в водной среде. Метод с применением анализа растворенного органического углерода (DOC)
ISO 9408:1999	Качество воды. Оценка биоразлагаемости органических соединений в водной среде. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем определения кислородной потребности в закрытом респирометре



Номер стандарта	Название стандарта
ISO 9439:1999	Качество воды. Оценка биоразлагаемости органических соединений в водной среде. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем измерения количества выделяемого диоксида углерода
ISO 9887:1992	Качество воды. Оценка аэробной биоразлагаемости органических соединений в водной среде. Полунепрерывный метод с применением активного ила (SCAS)
ISO 9888:1999	Качество воды. Оценка биоразлагаемости органических соединений в водной среде. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем статического испытания (метод Цан–Велленса)
ISO 10210:2012	Пластмассы. Методы приготовления образцов для испытания пластмасс на биологическое разложение
ISO 11268-1:2012	Качество почвы. Воздействие загрязняющих веществ на дождевых червей. Часть 1. Определение острой токсичности для <i>Eisenia fetida</i> / <i>Eisenia andrei</i>
ISO 11268-2:2012	Качество почвы. Воздействие загрязняющих веществ на дождевых червей. Часть 2. Определение воздействия на размножение <i>Eisenia fetida</i> / <i>Eisenia andrei</i>
ISO 10707:1994	Качество воды. Оценка биоразлагаемости органических соединений в водной среде. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем анализа биохимической кислородной потребности (испытания в закрытом сосуде)
ISO 10708:1997	Качество воды. Оценка биоразлагаемости органических соединений в водной среде. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем анализа биохимической кислородной потребности при двухэтапном испытании в закрытом сосуде
ISO 11733:2004	Качество воды. Оценка элиминации и биологического разложения органических соединений в водной среде. Испытание методом моделирования активного ила
ISO 11734:1995	Качество воды. Оценка биоразлагаемости органических соединений в созревшем иле. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем измерения количества продуцированного биогаза
ISO 13975:2019	Пластмассы. Определение полного анаэробного биологического разложения пластмасс в регулируемых системах сбрасывания шлама. Метод измерения продуцированного биогаза
ISO 14592-1:2002	Качество воды. Оценка способности к биологическому разложению органических соединений при низких концентрациях в аэробных условиях. Часть 1. Испытание партии колб с поверхностной водой или суспензиями поверхностной воды и осадка методом взбалтывания
ISO 14592-2:2002	Качество воды. Оценка способности к биологическому разложению органических соединений при низких концентрациях в аэробных условиях. Часть 2. Модель реки с непрерывным течением с характерной биомассой
ISO 14593:1999	Качество воды. Оценка биоразлагаемости органических соединений в водной среде. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем анализа неорганического углерода в герметичных резервуарах (измерения CO <sub>2</sub> в свободном пространстве над жидкостью)
ISO 14851:2019	Определение биоразлагаемости пластмасс в водной среде. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем определения кислородной потребности в закрытом респирометре
ISO 14852:2021	Определение способности к полному аэробному биологическому разложению в водной среде. Метод с применением анализа выделяемого диоксида углерода
ISO 14853:2016	Пластмассы. Определение полного анаэробного биологического разложения пластмасс в водной системе. Метод измерения продуцированного биогаза
ISO 14855-1:2012	Определение способности к полному аэробному биологическому разложению и распаду в регулируемых условиях компостирования. Метод с применением анализа выделяемого диоксида углерода. Часть 1. Общий метод
ISO 14855-2:2018	Определение способности к полному аэробному биологическому разложению и распаду в регулируемых условиях компостирования. Метод с применением анализа выделяемого диоксида углерода. Часть 2. Гравиметрический метод анализа диоксида углерода, выделяемого при лабораторном испытании
ISO/TR 15462:2006	Качество воды. Оценка биоразлагаемости органических соединений в водной среде. Выбор метода оценки
ISO 15985:2014	Пластмассы. Определение биоразлагаемости в условиях компостирования с высоким содержанием твердых частиц. Метод оценки полной анаэробной биоразлагаемости путем аналитического измерения количества выделяемого биогаза
ISO 16221:2001	Качество воды. Руководство по определению способности к биоразложению в морской среде
ISO 16929:2021	Пластмассы. Определение степени разрушения в установленных условиях компостирования в процессе пробных испытаний
ISO 17556:2019	Пластмассы. Определение биоразлагаемости пластмасс в почве. Метод оценки полной аэробной биоразлагаемости путем определения кислородной потребности в респирометре или определения количества выделяемого диоксида углерода
ISO 18606:2013	Упаковка и окружающая среда. Переработка органическим способом

Номер стандарта	Название стандарта
ISO 20200:2015	Пластмассы. Определение степени разрушения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях
ISO 21701:2019	Материалы текстильные. Метод определения биохимического разложения гидролизатов текстильных материалов, полученных после ускоренного гидролиза в регулируемых условиях компостирования
ISO 22403:2020	Пластмассы. Оценка характеристической биоразлагаемости материалов под воздействием морского инокулята в аэробных лабораторных условиях с использованием мезофильных микроорганизмов. Методы испытаний и требования
ISO 22766:2020	Пластмассы. Определение степени разрушения пластмасс в морских средах обитания в реальных полевых условиях
ISO 23977-1:2020	Пластмассы. Определение аэробной биоразлагаемости пластмасс, подвергающихся воздействию морской воды. Часть 1. Метод определения с помощью анализа выделяемого диоксида углерода
ISO 23977-2:2020	Пластмассы. Определение биоразлагаемости пластмасс, подвергающихся воздействию морской воды. Часть 2. Метод оценки аэробной биоразлагаемости путем определения кислородной потребности в закрытом респирометре
OECD 208	Наземные растения: испытания на всхожесть семян и развитие проростков
ASTM E1676 - 12(2021)	Стандартное руководство по проведению лабораторных испытаний на почвенную токсичность или биоаккумуляцию для дождевых червей (люмбрицидов) <i>Eisenia Fetida</i> и белых молочных червей (энхитреидов) червя <i>Enchytraeus albidus</i>

### Приложение III

#### Компетентные организации по испытаниям биоразлагаемых пластмасс

Название организации	Веб-сайт / контактная информация
NTSQP	<a href="http://www.ntsqp.org.cn/">http://www.ntsqp.org.cn/</a>
TÜV Rheinland (Shanghai)	<a href="https://www.tuv.com/greater-china/cn/">https://www.tuv.com/greater-china/cn/</a>
IQTC	020-38290655
Enhealth	<a href="http://www.zkenhealth.com">http://www.zkenhealth.com</a>
IPC	<a href="http://lhjc.ipc.cas.cn/">http://lhjc.ipc.cas.cn/</a>
JLQI	<a href="http://www.jlszjy.cn">http://www.jlszjy.cn</a>
SQI	<a href="http://www.sqi.org.cn/">http://www.sqi.org.cn/</a>
GDAS	<a href="http://www.gdim.cn/">http://www.gdim.cn/</a>
GQT	<a href="http://www.qmark.com.cn/">http://www.qmark.com.cn/</a>
SMQ	<a href="https://www.smq.com.cn/">https://www.smq.com.cn/</a>
CTI	<a href="https://www.cti-cert.com/">https://www.cti-cert.com/</a>
OWS	<a href="https://www.ows.be/lab-consulting-services/">https://www.ows.be/lab-consulting-services/</a>
AIMPLAS	<a href="http://www.aimplas.es/">http://www.aimplas.es/</a>
ISEGA	<a href="https://www.isega.de/">https://www.isega.de/</a>
ITENE	<a href="http://www.itene.com/">http://www.itene.com/</a>
MERIEUX NutriSciences	<a href="http://www.merieuxnutrisciences.com/it/">http://www.merieuxnutrisciences.com/it/</a>
ARCHALAB Srl	<a href="http://www.archa.it/">http://www.archa.it/</a>
INNOVHUB SSI	<a href="http://www.innovhub-ssi.it/">http://www.innovhub-ssi.it/</a>
MTEC	<a href="https://www.mtec.or.th/en/">https://www.mtec.or.th/en/</a>
SCION	<a href="https://www.scionresearch.com/">https://www.scionresearch.com/</a>
APESA	<a href="https://www.apesa.fr/">https://www.apesa.fr/</a>
ARCHALAB Srl	<a href="http://www.archa.it/">http://www.archa.it/</a>
ECOL STUDIO	<a href="http://www.ecolstudio.com/">http://www.ecolstudio.com/</a>
WESSLING France S.A.R.L.	<a href="https://fr.wessling-group.com/fr/">https://fr.wessling-group.com/fr/</a>

## Приложение IV

### Компании, выпускающие биоразлагаемые пластмассы, и соответствующие серии продуктов

#### 1. Компании международного масштаба, выпускающие смолы ПБАТ

Производители	Текущая производственная мощность	Запланированная мощность на этапе строительства	Общая плановая мощность
	(тыс. тонн в год)	(тыс. тонн в год)	(тыс. тонн в год)
KINGFA	18	12+30	60
TUNHE	12	24	36
Novamont	10	/	/
BASF	7,4	/	/
KANGHUI	3,3	6	48
HUAFENG	3	/	33
JINHUI	2	12	14
MOGAO	2	/	2
YIFAN	1,5	/	1,5
CHANGCHUN GROUP	1,3	/	1,3
Yizheng Chemical Fibre	1	3	22
CHANGHONG Polymer	/	12	60
TIANAN	/	12	20
Jiangxi Juruide New Material	/	12	12
Xinjiang Shuguang Lvhua Biotechnology	/	12	12
Jiyuan Hengtong High-tech Materials	/	12	36
Luoyang Haihui New Materials	/	12	12
Shandong Hualu Hengsheng Chemical	/	12	12
Guang'an Hongyuan Technology	/	10	30
Anhui Haoyuan Chemical Group	/	10	30
Henan Hebi Lairun New Zealand Technology	/	10	10
Zhongke Qicheng (Hainan) Biotechnology	/	10	50
Inner Mongolia Dongyuan Technology	/	10	20
Tong Cheng New Materials Group	/	10	10
Sinochem Donghua Tianye New Materials	/	10	40
Zhejiang 3D Rubber Products	/	10	10
Shandong SIYUAN New Material Technology	/	10	10
Anhui Haoyuan Chemical Group	/	10	30
Anhui Youset Technology	/	9	9
Henan Kaixiang Fine Chemical	/	8	8
Henan HengTAIYUAN New Material	/	8	8
Yangmei Group Huayang New Material Technology Group	/	6	48
RUIFENG CHEM	/	6	42
Shandong Dawn Polymer	/	6	12

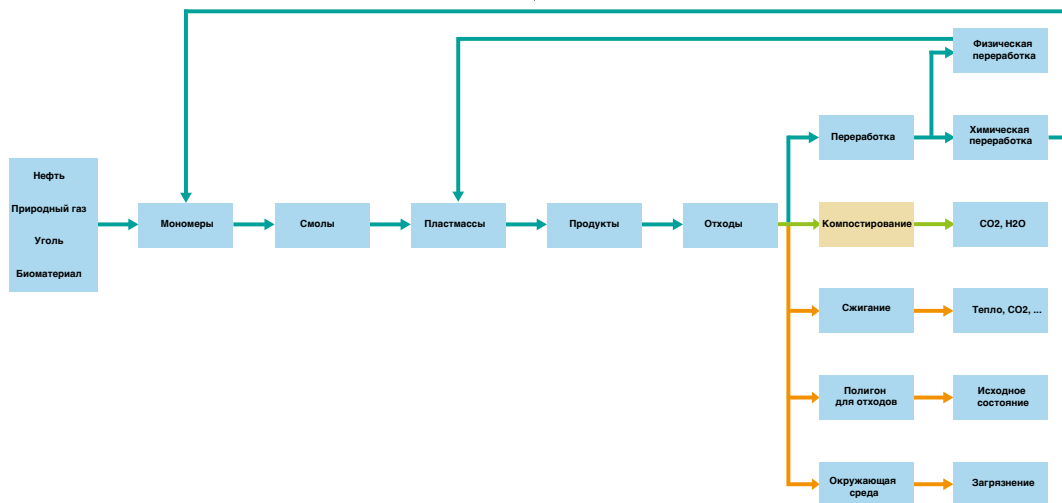
Производители	Текущая производственная мощность	Запланированная мощность на этапе строительства	Общая плановая мощность
	(тыс. тонн в год)	(тыс. тонн в год)	(тыс. тонн в год)
GREGEO	/	6	18
JINDAN	/	6	6
Xinjiang Zhongtai Chemical Group	/	6	6
Wanhua Chemical Group	/	6	6
Hubei Yihua Biodegradable New Material	/	6	18
Huizhou Boke Environmental Protection New Material	/	6	30
Inner Mongolia Huaheng Energy Technology	/	6	6
Shanxi Tond Chemical	/	6	6
Shandong Haotu New Material	/	6	6
Guangxi Huayi New Material	/	6	30
Xinjiang Huatai Heavy Chemical	/	6	12
Shanxi Huayang New Material Biodegradable New Material	/	6	6
Beijing Huateng Cangzhou Chemical Group	/	4	4
Jiangyin Xingjia Plastination	/	4	12
Chongqing Hongqingda Industry	/	3	20
Realsun Chemical	/	3	3
KEYILAI	/	2,4	2,4
NANTONG ZHENGSHEG	/	1	1
SICHUAN ENERGY INVESTMENT	/	1	1
HESHILI	/	1	1
JUNZHENG	/	/	200
HEBI BAOLAI	/	/	50
HENGDE Group	/	/	18
HENGLI	/	/	36
XINFAPA Group	/	/	18
Bcero	61,4	405	1276

## 2. Компании, выпускающие продукцию на основе модифицированного ПБАТ

№	Производители	Основные продукты	Применение	Адрес	Объем производства, тонн в год
1	ZHUNAI KINGFA BIOMATERIAL	Модифицированный крахмалом ПБАТ Модифицированный минеральным порошком ПБАТ Модифицированный ПМК Модифицированный ПБС Модифицированный ПКЛ	Пакеты для покупок в супермаркетах, пакетики для чая с молоком, мешки для экспресс-доставки, соломинки для питья, ножи, вилки, ложки, 3D-печать	ЧЖУХАЙ, КИТАЙ	180 000
2	Novamont	Модифицированный крахмалом ПБАТ	Пакеты для покупок в супермаркетах, пакеты с запечатанными краями и т. д.	Италия	100 000
3	BASF	Модифицированный крахмалом ПБАТ Модифицированный минеральным порошком ПБАТ	Пакеты для покупок в супермаркетах, пакеты с запечатанными краями и т. д.	Германия	50 000
4	Lanshan Tunhe	Модифицированный крахмалом ПБАТ Модифицированный минеральным порошком ПБАТ	Пакеты для покупок в супермаркетах, пакетики для чая с молоком, мешки для экспресс-доставки	СИНЬЦЗЯН, КИТАЙ	30 000
5	SHANXI JINHUI	Модифицированный крахмалом ПБАТ	Пакеты для покупок в супермаркетах, пакеты с запечатанными краями и т. д.	ШАНСИ, КИТАЙ	20 000
6	WANHUA	Модифицированный крахмалом ПБАТ Модифицированный минеральным порошком ПБАТ Модифицированный ПМК Модифицированный ПБС	Пакеты для покупок в супермаркетах, пакетики для чая с молоком, соломинки для питья	САНДУН/ СЫЧУАНЬ, КИТАЙ	20 000
7	Orinko Advanced Plastics	Модифицированный минеральным порошком ПБАТ Модифицированный ПМК Модифицированный ПБС	Пакеты для покупок в супермаркетах, пакетики для чая с молоком, соломинки для питья	АНЬХОЙ/ ЧУНЦИН, КИТАЙ	20 000
8	KANGHUI	Модифицированный минеральным порошком ПБАТ	Пакеты для покупок в супермаркетах, пакетики для чая с молоком	ЛЯОНИН, КИТАЙ	10 000

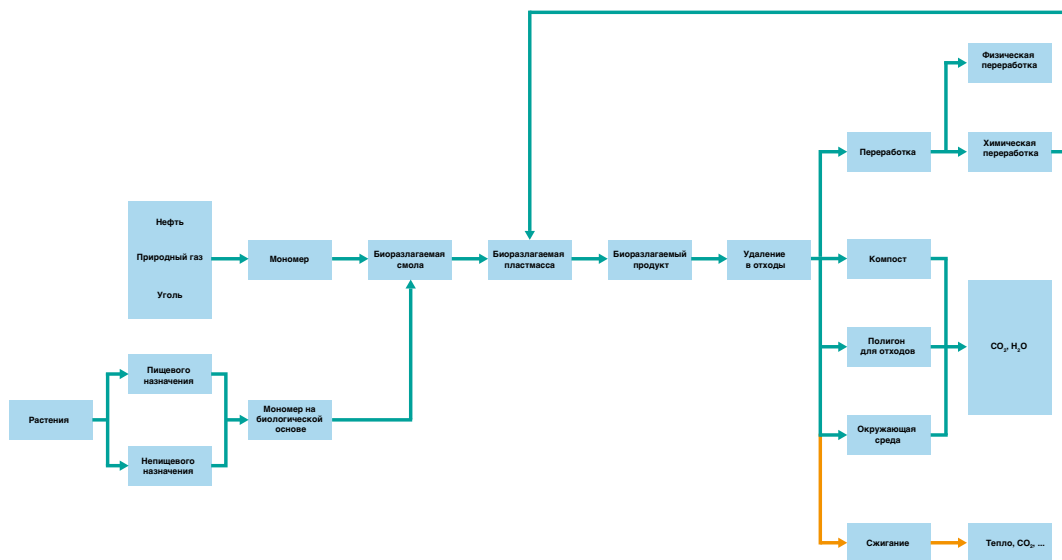
## Приложение V

### Жизненный цикл пластмасс



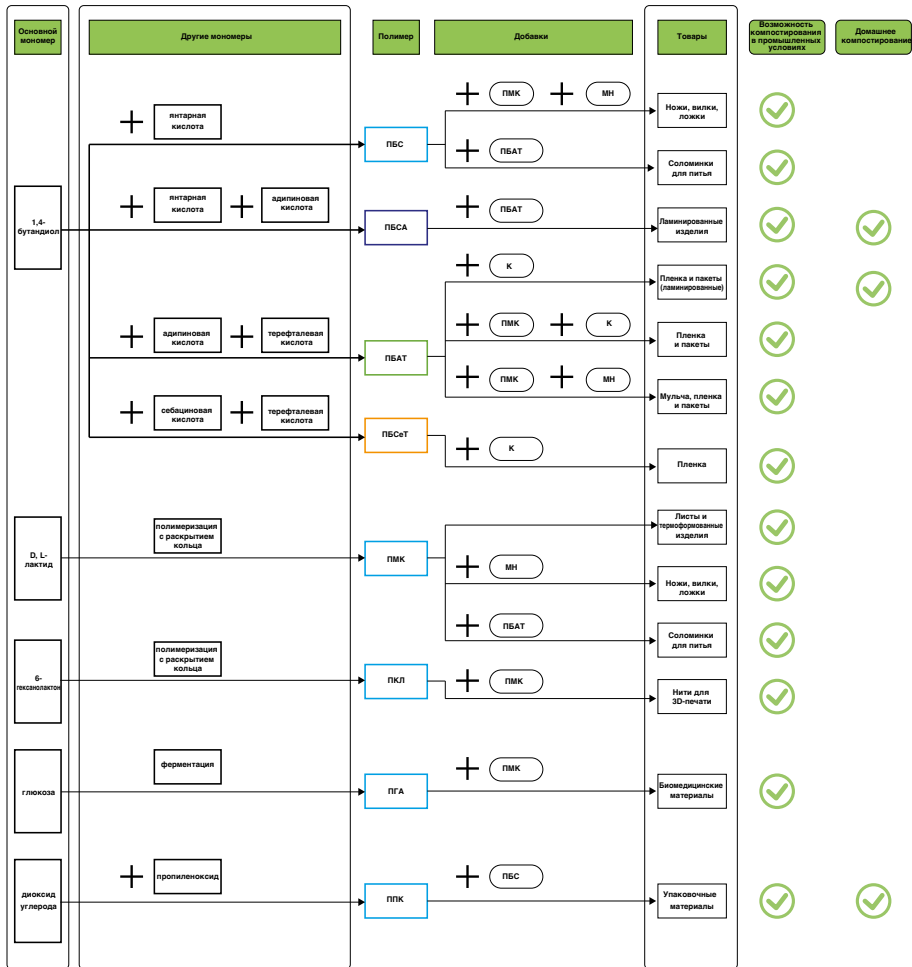
## Приложение VI

### Жизненный цикл биоразлагаемых пластмасс



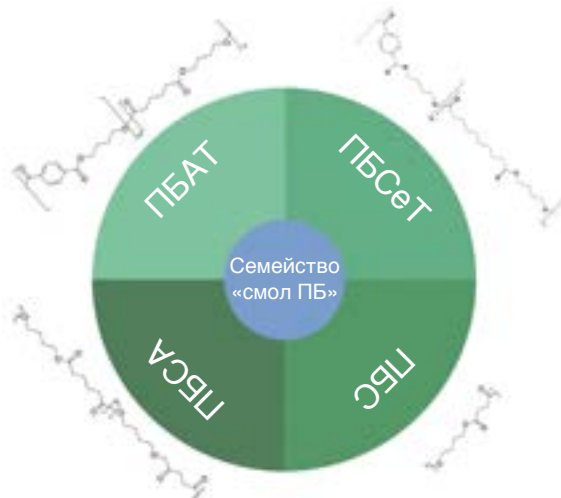
## Приложение VII

### Схема семейства биоразлагаемых пластмасс



## Приложение VIII

### Схема семейства биоразлагаемых пластмасс «ПБ»



## Об авторе



Д-р Цзяньцзюнь Ли, Ph.D. (технические науки), профессор, лауреат специальной стипендии Госсовета КНР, иностранный член Российской инженерной академии, лауреат V премии «Выдающийся инженер». В настоящее время он занимает должности руководителя исследовательских работ в компании Kingfa Sci & Tech Co., Ltd., директора Национальной базовой лаборатории по переработке отходов пластмасс, а также директора Национального центра инноваций в области передовых полимерных материалов. Он занимает должности вице-президента Федерации легкой промышленности Китая, президента отделения биоразлагаемых смол Китайской ассоциации синтетических смол, президента отделения биоразлагаемых материалов Китайской ассоциации отрасли биоферментации, директора отделения модифицированных пластмасс Национального технического комитета по стандартизации пластмасс, а также главного редактора журнала «Промышленность по производству пластмасс» (Plastics Industry). Возглавив 6 крупных научно-исследовательских проектов на уровне министерств и на государственном уровне, он получил 3 вторых премии за достижения в национальном научно-техническом развитии, 10 премий на уровне провинций и министерств, выступил в качестве автора или соавтора 12 монографий, участвовал в разработке 40 государственных стандартов и получил 35 патентов на изобретения.