

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ И КОМПОЗИТЫ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ



**БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ
ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ
И КОМПОЗИТЫ
ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ**

Под редакцией Лонг Ю

*Перевод с английского
под редакцией проф., д-ра хим. наук
В.Н. Кулезнева*

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2014

УДК 543.07
ББК 22.251Англ
Б63

Б63 Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников. / Под ред. Лонг Ю. Пер. с англ. — СПб.: Научные основы и технологии, 2014. — 464 с.

ISBN 978-5-91703-035-7

ISBN 978-0-470-14683-5 (англ.)

В книге рассмотрены последние разработки и современные достижения в области биоразлагаемых полимерных материалов. В первой части представлен обзор полимеров из возобновляемых источников и сделан акцент на смесях из природных полимеров, включая смешение в растворе и расплаве, а также смешение в реакторе. Часть II посвящена смесям алифатических полимеров, в частности, улучшению термических свойств этих систем. В третьей части обсуждаются различные гидрофобные и гидрофильные смеси, в частности, полиэфиры и природные полимеры. В части IV рассмотрены композиты, армированные натуральными волокнами, тогда как часть V представляет разработку армированных наноглинами композитов, в том числе новые методы расслаивания глин для использования в природных полимерах. В части VI (глава 18) рассмотрены многослойные системы из возобновляемых источников.

Авторы значительное внимание уделяют свойствам материалов, их механическим и термическим характеристикам, а также практическому применению и перспективам.

Написанная в первую очередь для технологов и исследователей полимерных материалов, эта книга будет востребована специалистами и менеджерами предприятий, которые осознают необходимость внимательного отношения к вопросам экологии и ищут новые маркетинговые пути продвижения продукции.

УДК 543.07
ББК 22.251Англ

All Right Reserved. This translation published under license.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-91703-035-7
ISBN 978-0-470-14683-5 (англ.)

© John Wiley & Sons, Inc., 2009
© Изд-во «Научные основы и технологии», 2013
© Абрамушкина О.И., перевод, 2012

Содержание

Предисловие	11
Глава 1. Полимерные материалы из возобновляемых источников.	13
1.1. Введение	13
1.2. Природные полимеры	14
1.2.1. <i>Натуральный каучук</i>	15
1.2.2. <i>Крахмал</i>	16
1.2.3. <i>Белок</i>	19
1.2.4. <i>Целлюлоза</i>	21
1.2.5. <i>Хитин и хитозан</i>	22
1.3. Синтетические полимеры из биопроизводных мономеров	23
1.3.1. <i>Полимолочная кислота</i>	23
1.3.2. <i>Пропандиол</i>	24
1.4. Полимеры, полученные ферментацией микроорганизмов	25
1.4.1. <i>Полигидроксиалканоаты</i>	25
1.4.2. <i>Сополимеры семьи ПГА</i>	25
1.5. Резюме	26
Глава 2. Смеси крахмала с целлюлозой.	30
2.1. Введение	30
2.2. Крахмал и производные крахмала	32
2.2.1. <i>Термопластичный крахмал (или деструктурирующий крахмал)</i>	33
2.2.2. <i>Механические свойства</i>	33
2.2.3. <i>Термические свойства</i>	34
2.3. Целлюлоза и целлюлозные производные	35
2.3.1. <i>Механические свойства</i>	35
2.3.2. <i>Термические свойства</i>	47
2.4. Смеси крахмала с целлюлозой	47
2.4.1. <i>Механические свойства</i>	47
2.4.2. <i>Термические свойства</i>	50
2.4.3. <i>Скорость водопаропроницаемости и газопроницаемости.</i>	52
2.5. Применение	52
Глава 3. Смеси крахмала с казеинатом натрия	61
3.1. Введение	61
3.2. Крахмал и производные крахмала	62
3.2.1. <i>Механические свойства</i>	63
3.2.2. <i>Термические свойства</i>	64
3.3. Производные казеината натрия	64
3.3.1. <i>Механические свойства</i>	65
3.3.2. <i>Термические свойства</i>	67
3.4. Смеси крахмала с казеинатом натрия	68
3.4.1. <i>Механические свойства</i>	70
3.4.2. <i>Термические свойства</i>	73

3.4.3. Облучение и газопроницаемость	79
3.5. Области применения	81
3.6. Сравнение казеината натрия с другими съедобными пленками.	85
Глава 4. Новые полимеры и пены из крахмала и полиуретана	94
4.1. Введение	94
4.2. Наполненные крахмалом полиуретановые эластомеры и пластмассы.	96
4.3. Наполненные крахмалом полиуретановые пены	98
4.4. Крахмал, привитый к полиуретанам	101
4.5. Термопластичные смеси крахмала с полиуретаном	103
4.6. Заключение	108
Глава 5. Хитозан – свойства и применение	113
5.1. Источники	113
5.2. Структура	114
5.3. Применение в пищевой промышленности	117
5.4. Антибактериальные свойства	118
5.5. Другие свойства.	123
5.6. Производные хитозана	124
Глава 6. Смеси и композиты на основе целлюлозы и природных полимеров	133
6.1. Введение	133
6.2. Структура целлюлозы и растворители	136
6.2.1. Структура целлюлозы	136
6.2.2. Растворители целлюлозы.	136
6.3. Смеси целлюлозы с природными полимерами	139
6.3.1. Смеси целлюлозы с хитином и целлюлозы с хитозаном	139
6.3.2. Смеси целлюлозы с альгинатом	144
6.3.3. Смеси целлюлозы и белка	148
6.3.4. Смеси целлюлозы с конжак глюкоманнаном	151
6.4. Смеси производных целлюлозы с природными полимерами	154
6.4.1. Смеси, содержащие эфиры целлюлозы	154
6.4.2. Смеси, содержащие эфиры целлюлозы	157
6.5. Перспективные применения смесей целлюлозы	159
<i>Литература</i>	160
Глава 7. Стереоконформационное взаимодействие между энантиомерными полилактидами	167
7.1. Введение	167
7.2. Образование стереоконформационного комплекса	169
7.3. Методы индуцирования стереоконформационного взаимодействия	176
7.4. Физические свойства	179
7.5. Биодеструкция	180
7.6. Области применения	184
7.6.1. Биоразлагаемые пленки	184
7.6.2. Биоразлагаемые волокна	184
7.6.3. Биоразлагаемые микросферы для систем доставки лекарств (СДЛ).	186
7.6.4. Биоразлагаемые гидрогели	186

7.6.5. Нуклеирующие вещества	187
Литература	187
Глава 8. Смеси и композиты полигидроксиалканоата	193
8.1. Введение	193
8.2. ПГА, смешанные с крахмалом или целлюлозой	196
8.3. ПГА в смеси с ПМК	199
8.4. ПГА в смеси с ПКЛ	201
8.5. Смешение различных ПГА	202
8.6. ПГА в смеси с другими полимерами	204
8.7. Композиты ПГА	205
Литература	207
Глава 9. Композиты и смеси крахмала с полигидроксиалканоатами	211
9.1. Краткий обзор структуры и свойств крахмала и ПГА	211
9.1.1. Крахмал	211
9.1.2. Полигидроксиалканоаты	212
9.2. Почему крахмал смешали с ПГА?	213
9.3. Проблемы смесей крахмала с ПГА	213
9.4. Гранулированные композиты крахмала с ПГА	214
9.5. Желатинированные смеси крахмала с ПГА	216
9.6. Слоистые матриалы и пены из термопластичного крахмала с ПГА	217
9.7. Способность к биоразложению, рециклинг и устойчивость	219
9.8. Применение и производство	221
9.9. Задачи и направления будущих исследований	221
Литература	222
Глава 10. Биоразлагаемые смеси на основе микробного поли(3-гидрокси- бутирата) и природного хитозана	227
10.1. Введение	227
10.2. Получение и свойства	229
10.2.1. Метод полива из раствора (Ikejima и др., 1999)	229
10.2.2. Характеристика и свойства	229
10.2.3. Метод смешения с осаждением (Chen и др., 2005)	231
10.2.4. Определение характеристик и свойства	231
10.2.5. Метод полива эмульсии (Сао и др., 2005)	232
10.2.6. Определение характеристик и свойства	234
10.3. Выводы	235
Литература	236
Глава 11. Композиты крахмала с целлюлозным волокном	238
11.1. Введение	238
11.2. Полимеры крахмала	239
11.2.1. Структура	239
11.2.2. Химический состав	240
11.2.3. Желатинирование	241
11.2.4. Термопластичный крахмал	242
11.2.5. Ретроградация	244
11.3. Композиты на основе крахмала с целлюлозным волокном	245

11.3.1. <i>Природные волокна</i>	245
11.3.2. <i>Композиты на основе крахмала с натуральным волокном</i>	248
11.4. <i>Смеси полимеров на основе крахмала как полимерной матрицы</i>	255
11.5. <i>Композиты из смеси на основе крахмала с натуральными волокнами</i>	257
11.5.1. <i>Механические свойства</i>	257
11.5.2. <i>Влияние условий переработки (табл. 11.12 и 11.13)</i>	265
11.5.3. <i>Реологические свойства</i>	269
11.5.4. <i>Влияние размеров волокна (табл. 11.14)</i>	269
11.5.5. <i>Влияние обработки волокна (табл. 11.11, 11.15–11.17)</i>	270
11.5.6. <i>Водная деструкция и деструкция при захоронении в почве (см. табл. 11.18)</i>	273
11.6. <i>Заключение</i>	275
<i>Благодарности</i>	276
<i>Литература</i>	276
Глава 12. Композиты на основе полимолочной кислоты и целлюлозных волокон	283
12.1. <i>Введение</i>	283
12.2. <i>Композиты ПМК с абакой</i>	284
12.3. <i>Композиты ПМК с древесной мукой</i>	287
12.4. <i>Композиты ПМК с лиоцеллом</i>	291
12.5. <i>Заключение</i>	296
<i>Литература</i>	296
Глава 13. Биокompозиты из натуральных волокон и поли-3-гидроксibuтирата и сополимеров: улучшение механических свойств за счет компатибилизации на границе раздела	299
13.1. <i>Традиционные композиты и новые биоразлагаемые композиты</i>	299
13.2. <i>Натуральные волокна</i>	301
13.2.1. <i>Типы натуральных волокон</i>	301
13.2.2. <i>Структура растительных и лыковых волокон (лен)</i>	302
13.2.3. <i>Химические компоненты лыковых волокон</i>	304
13.3. <i>Механические свойства натуральных волокон</i>	308
13.3.1. <i>Факторы, которые влияют на механические свойства волокон</i>	311
13.4. <i>Биоразлагаемые полимеры</i>	313
13.4.1. <i>Поли-α-оксикислоты</i>	314
13.4.2. <i>Поли-β-гидроксиалканоаты</i>	317
13.4.3. <i>Поли-ω-гидроксиалканоаты</i>	318
13.4.4. <i>Полиалкилендикарбоксилаты</i>	318
13.5. <i>Основные проблемы, связанные с высокопрочными композитами</i>	319
13.5.1. <i>Физическая модификация натуральных волокон</i>	321
13.5.2. <i>Химическая модификация натуральных волокон</i>	321
13.6. <i>Заключение</i>	343
<i>Литература</i>	343
Глава 14. Композиты крахмала с волокном	348
14.1. <i>Введение</i>	348
14.2. <i>Биополимеры на основе крахмала</i>	349

14.2.1. Состав, структура и свойства крахмала	349
14.2.2. Биополимеры на основе крахмала	351
14.3. Натуральные волокна	353
14.3.1. Состав структура и свойства натуральных волокон	353
14.3.2. Применение натуральных волокон и модификация	355
14.4. Смеси крахмала с натуральным волокном	356
14.4.1. Методы получения	356
14.4.2. Характеристика смесей крахмала с волокном	358
14.5. Заключение.	363
Литература	364
Глава 15. Нанокompозиты на основе крахмала с использованием слоистых минералов.	367
15.1. Введение	367
15.2. Нанокompозиты крахмала с монтмориллонитами	368
15.3. Нанокompозиты на основе крахмала с использованием различных слоистых материалов.	377
15.4. Биоразлагаемые нанокompозитные материалы крахмала с полиэфиром	381
15.5. Обсуждение и заключение	384
Литература	386
Глава 16. Нанокompозиты на основе полимолочной кислоты	388
16.1. Введение	388
16.2. Нанокompозиты ПМК на основе глин	391
16.2.1. Структура и свойства глины	391
16.2.2. Получение и определение характеристик нанокompозитов ПМК с глиной	393
16.3. Нанокompозиты ПМК на основе углеродных нанотрубок	396
16.4. ПМК нанокompозиты на основе других наноуполннителей	398
16.5. Свойства нанокompозитов ПМК	399
16.6. Способность к биоразложению	402
16.7. Реология расплава	404
16.8. Переработка пены.	406
16.9. Потенциал для применения и перспективы	408
Литература	409
Глава 17. Преимущества нанокompозитов натурального каучука с монтмориллонитами.	414
17.1. Введение	414
17.2. Материалы и процесс	417
17.2.1. Материалы.	417
17.2.2. Технология и методики.	417
17.3. Определение свойств.	418
17.3.1. Ренгеноструктурный анализ.	418
17.3.2. Динамический механический анализ	418
17.3.3. Просвечивающая электронная микроскопия	418
17.3.4. Испытания механических свойств и стойкости к старению	418
17.3.5. Анализатор переработки каучука	418

17.4. Результаты и обсуждение	419
17.4.1. Твердофазный метод модификации монтмориллонита	419
17.4.2. Нанокмозиты натурального каучука с монтмориллонитом, полученные методом прививки и интеркалирования в латексе	419
17.4.3. Нанокмозиты натурального каучука с монтмориллонитом, полученные методом прививки и интеркалирования в процессе смешения и сшивки	423
17.4.4. Нанокмозиты натурального каучука с монтмориллонитом, полученные методом химической реакции и интеркалирования в процессе смешения и вулканизации	426
17.5. Заключение.	430
<i>Благодарности</i>	431
<i>Литература</i>	431
Глава 18. Многослойная соэкструзия крахмала с биополиэфиром	434
18.1. Введение	434
18.2. Материалы и переработка.	437
18.2.1. <i>Материалы</i>	437
18.2.2. <i>Переработка и методы</i>	438
18.3. Определение характеристик	442
18.3.1. <i>Испытание на расслаивание</i>	442
18.3.2. <i>Поверхностное натяжение</i>	443
18.3.3. <i>Оптическая микроскопия</i>	443
18.3.4. <i>Реология расплава</i>	443
18.4. Результаты и обсуждение	443
18.4.1. <i>Влияние параметров процесса: поведение в состоянии расплава</i>	443
18.4.2. <i>Анализ соэкструзии в твердом состоянии</i>	454
18.5. Заключение.	458
<i>Благодарность</i>	459
<i>Литература</i>	459