



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 073 037** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 08 L 23/08, 3/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 4830150/04, 29.05.1990

(30) Приоритет: 30.05.1989 IT 67413-A/89

(46) Дата публикации: 10.02.1997

(56) Ссылки: Заявка Франции N 2611732, кл. C 08 K 11/00, 1989. Полимеры с регулируемым сроком службы и утилизации отходов пластмасс. - М.: НИИТЭХИМ, 1978, с.25-26.

(71) Заявитель:
Новамонт С.п.А. (IT)

(72) Изобретатель: Катия Бастиоли[IT],
Витторио Беллотти[IT], Лучиано Дель
Джудиче[IT], Роберто Ломби[IT]

(73) Патентообладатель:
Новамонт С.п.А. (IT)

(54) **БИОРАЗЛАГАЕМАЯ ЭКСТРУДИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:

Использование: полимерные материалы, подверженные биодеструкции. Сущность: композиция состоит из сополимера этилена и винилового спирта (содержание этилена 19 - 50 мол.%), деструктурированного крахмала в массовом соотношении от 1: 19 до 4:1 и воды в количестве 1,5 - 6,0% от композиции.

Композиция дополнительно может включать глицерин в количестве 12,2 - 28,4% от крахмала, мочевины в количестве 10,0 - 17,6% и поливиниловый спирт или сополимер этилена и акриловой кислоты в количестве 7,1 - 12,8% на 100% крахмала. Смешение компонентов проводят в экструдере. 2 с.п., 6 з.п. ф-лы, 3 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 073 037** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 08 L 23/08, 3/02**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4830150/04, 29.05.1990

(30) Priority: 30.05.1989 IT 67413-A/89

(46) Date of publication: 10.02.1997

(71) Applicant:
Novamont S.p.A. (IT)

(72) Inventor: Katija Bastioli[IT],
Vittorio Bellotti[IT], Luchiano Del'
Dzhudiche[IT], Roberto Lombi[IT]

(73) Proprietor:
Novamont S.p.A. (IT)

(54) EXTRUDED BIODEGRADABLE POLYMERIC COMPOSITION AND PROCESS FOR PREPARATION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: polymeric materials subjected to biodegradation. SUBSTANCE: composition comprises ethylene-vinyl alcohol copolymer (ethylene content is 13-50 mole%), destructed starch at 1:19 to 4:1 weight ratio, and water in amount of 1.5-6.0% of the composition. The composition further

comprises glycerol in amount of 12.2-28.4% of starch, urea in amount of 10.0-17.6% and polyvinyl alcohol or ethylene-acrylic acid in amount of 7.1-12.8% per 100% of starch. Components are mixed in extruder. EFFECT: improved properties of the biodegradable polymeric composition. 9 cl, 3 tbl

Изобретение относится к полимерным композициям, применяемым для производства изделий из биodeградируемых пластмасс, а также к способам получения таких материалов.

В последние годы предпринималось много попыток для создания новых биodeградируемых полимеров, которые были бы предназначены для замены традиционных пластических материалов, оказывающих отрицательное влияние на окружающую среду. Такие попытки были направлены главным образом на получение композиций, которые могли бы традиционными способами быть превращены в пленки для упаковки или другие упаковочные формы, или на композиции для производства формованных изделий с хорошей механической прочностью. В том, что касается композиций для получения пленок, следует упомянуть патент США N 4133784, в котором описываются композиции из крахмала и сополимера этилена и акриловой кислоты (ЕАА), которые могут быть превращены в гибкие, водно-стойкие, способные к сварке при термическом воздействии и биodeградируемые пленки.

Такие композиции могут быть превращены в пленки путем отливки (намазывания), простой экструзии или вальцеванием (измельчением). Однако такие методы характеризуются очень низкой скоростью и высокой стоимостью. Более того, зависимость между содержанием крахмального компонента, необходимого для достижения желаемых механических свойств, и степенью биodeградируемости и КФ-стабильности продуктов представляется неоднозначной.

В патенте США N 4337181 предлагается добавление композиции из сополимера ЕАА и крахмала в количестве, соответствующем добавлению нейтрализующего агента, такого, как аммиак или амин, которое достаточно для нейтрализации некоторых или всех кислотных групп ЕАА и для дутьевого формования полученных таким образом рецептур при влажосодержании 2 10%

В соответствии с Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 26, стр. 1659 1663, добавление мочевины и/или полиололов к композиции ЕАА сополимер/крахмал, обеспечивает улучшение технологию получения и качество полученной пленки. Присутствие мочевины оказывает влияние на процесс гелеобразования крахмала в присутствии небольшого количества воды, и в результате этого реализуется возможность получения однородной пленки из полусухой композиции (содержание воды около 16%), а также возникает возможность использования смешивания смеси ЕАА сополимер крахмал с большим количеством воды перед процессом экструзии.

Однако, как правило, пленки, полученные согласно описанным выше методам, обладают низким сопротивлением раздиранию, что делает их полностью непригодными для получения из них изделий, таких, как сумки и т.п.

В связи с этим первая цель изобретения заключается в разработке композиций, которые могут быть превращены в пленки в соответствии с традиционными способами, в результате чего получают листовой материал, который помимо таких качеств, как гибкость,

водостойкость и биodeградируемость, обладает хорошей механической прочностью и хорошей устойчивостью к раздиранию и перфорации.

Что касается получения формованных изделий, то этот термин относится к изделиям с толщиной стенки выше 0,2 мм и в патенте США 4591475 описывается способ инъекционного формования, в котором в качестве исходного соединения используют крахмал, не подвергнутый деструктурированию.

Было установлено, что в этом случае процесс очень нестабилен, поскольку вязкость продукта в конденсированном состоянии зависит от скорости режущей деформации, что приводит к большой зависимости процесса формования от скорости движения шнека, температуры и давления и/или содержания воды и понижает качество полученных изделий.

В опубликованной заявке на европейский патент N EP-П-О 304401 описывается способ инъекционного формования капсул из деструктурированного крахмала. В этом случае изделия, полученные таким способом, также обладают плохими механическими свойствами и хорошо растворимы в воде.

В свете сказанного выше еще одна цель изобретения заключается в разработке композиций, пригодных для получения сформованных изделий с хорошими физическими и механическими свойствами.

Исходя из указанных выше целей, первая цель изобретения представляет собой полимерную композицию, которую можно использовать для получения изделий из биodeградируемых пластических материалов, включая сополимер этилена и винилового спирта и деструктурированный крахмал.

Сополимер этилена и винилового спирта, использование которого в композиции, согласно изобретению, обеспечивает желаемые механические, физические и химические свойства, обычно имеет содержание этилена 10 90% вес, предпочтительно 10 40% вес. (15 50% моль), более предпочтительно 30 45% мольн. при индексе текучести расплава (230°C, 2,16 кг) 2 50, предпочтительно 6 20. Другие предпочтительные отличительные признаки сополимера этилена и винилового спирта представлены ниже:

Истинная вязкость (η) 0,50 0,9

(в ДМСО при 30°C) предпочтительно 0,65 0,80

Молекулярно-весовое распределение Mw/Mn (GPC в тетрагидрофуране) 1,3 - 4

Температура плавления <180°C предпочтительно 160 170°C

Степень гидролиза (основной гидролиз и титрование оставшегося основания кислотой) 90 99,9%

Могут использоваться сополимеры производимые компанией "Сольвай" и выпускаемые под торговым наименованием "Кларен" (зарегистрированное торговое наименование).

Термин "крахмал", используемый в описании и формуле изобретения, как правило, охватывает все крахмалы природного или растительного происхождения, которые в основном состоят из амилозы и/или амилопектина. Они могут быть выделены из таких различных растений,

как картофель, рис, тапиока, маис и таких хлебных злаков, как рожь, овес и пшеница. Предпочтительным является маисовый крахмал. Термин "крахмал" охватывает также модифицированный крахмал, индекс активности которого понижают до значения 3 6, а также картофельный крахмал, в котором модифицирован тип и концентрация катионов, связанных с фосфатной группой. В способе изобретения могут также использоваться этоксипроизводные крахмала, ацетаты крахмала, катионные крахмалы, окисленные крахмалы, сшитые крахмалы и т.п.

Термин "деструктурированный крахмал" обозначает крахмал, подвергнутый термообработке при температуре выше температур стеклования и плавления его компонентов, в результате чего компоненты подвергаются эндотермическим переходам с реализацией последующего нарушения молекулярной структуры крахмальных гранул. Методы деструктурирования крахмала и получения композиции, согласно изобретению, более подробно будут описаны ниже.

В композиции изобретения деструктурированный крахмал и сополимер этилена и винилового спирта могут присутствовать в соотношении 1:19 19:1 по весу, предпочтительно 1:4 4:1.

Такая композиция предпочтительно включает высококипящий пластификатор с температурой кипения выше 150 °C, который присутствует в количестве 0,05 - 100% вес. от веса крахмала, предпочтительно 0,05 40% вес.

В качестве пластификаторов могут использоваться такие полиолы, как полиэтиленгликоль с молекулярным весом 200 4000, этиленгликоль, пропилен, гликоль, сорбит и предпочтительно глицерин.

Такая композиция может также включать мочевины в количестве 2 20% вес. от веса крахмального компонента. Использование мочевины не является обязательным, но может быть желательным в качестве агента, деструктурирующего крахмал, в зависимости от используемого метода получения композиции, как это подробно объяснено ниже.

Композиция может также включать другие низкоплавкие полимеры, особенно модифицированные этиленовые полимеры, главным образом сополимеры этилена и акриловой кислоты (EAA), или даже поливиниловый спирт в концентрации до 15% вес. от веса всей композиции.

В случае сополимера EAA используются воднорастворимые сополимеры, например, описанные в патенте США 4133784, содержание которого включено в описание.

Могут также присутствовать такие сшивающие агенты, как формальдегид, параформальдегид, паральдегид и эпихлоргидрин.

Следует отметить, что композиции могут включать другие присадки, пригодные для придания конкретных свойств изделиям, получаемым из композиции. Так, например, для придания изделиям устойчивости к воздействию солнечного света могут добавляться такие УФ-стабилизаторы, как сажа; если для изделий требуется огнестойкость, могут добавляться соответствующие агенты. Другие присадки

включают вещества, традиционно вводимые в композиции формования крахмальной основы или дутьевой экструзии, например фунгициды, гербициды, антиоксиданты, удобрения, вещества, обеспечивающие непрозрачность, стабилизаторы и пластификаторы. Все такие присадки могут использоваться в общепринятых количествах, известных экспертам в данной области или легко устанавливаемых обычными экспериментами, и такие количества могут составлять до 20% от веса конечной композиции.

Композиция имеет содержание воды не выше 6% от всего веса композиции, причем эта цифра включает внутреннее влагосодержание используемого крахмала или воду, добавляемую при необходимости в ходе процесса получения.

Композицию готовят путем смешивания в обогреваемой экструдере с получением экструзионной массы, которая может быть подвергнута грануляции с целью последующего использования в традиционных способах переработки пластмасс.

В соответствии с обычной формой способ получения композиции, составляющей еще одну цель изобретения, включает стадию смешивания сополимера этилена и винилового спирта с крахмалом в соотношении 1:19 19:1 по весу, предпочтительно 1:4 4:1, в присутствии высококипящего пластификатора в количестве 0,05 100% от веса крахмала, иногда в присутствии деструктурирующего агента, выбранного из группы, состоящей из мочевины, гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов, в экструдере, который нагревают до температуры и в течение времени, достаточных для осуществления деструктурирования крахмала.

Такая композиция может быть приготовлена в одну стадию смешивания, и в этом случае деструктурирующий агент используют в количестве 2 20% от веса крахмала и если необходимо, то добавляют воду в количестве 0,05 100% от веса крахмала. Другие деструктурирующие агенты могут представлять собой гидроксиды натрия, калия и кальция. В экструдер можно также добавлять аммиак и используемое количество может быть понижено до величины не более 0,5% от веса композиции в результате осуществления стадии сушки в ходе процесса экструзии или после нее.

Температура внутри экструдера составляет 120 170 °C, предпочтительно 130 160 °C, в зависимости от типа используемого крахмала и его влагосодержания.

В соответствии с предпочтительным воплощением способ получения композиции, согласно изобретению, включает стадию смешивания в обогреваемой экструдере сополимера этилена и винилового спирта с компонентом на основе деструктурированного крахмала, который готовят заранее путем смешивания крахмала в экструдере с высококипящим пластификатором в количестве 0,05 100% от веса крахмала, в присутствии определенного количества деструктурирующего агента, выбранного из группы, состоящей из мочевины, гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов

и их смесей, которые способны эффективно вызывать деструктурирование крахмала при температуре ниже точки кипения пластификатора в интервале 120-170°C, предпочтительно 130-160°C.

Получение деструктурированного крахмала осуществляют заранее в отсутствии добавленной воды, т.е. только при внутреннем влажосодержании крахмала, которое обычно составляет 10-13% вес. В ходе получения деструктурированного крахмала к нему могут добавляться низкоплавкие сополимеры, особенно такие, как ЕАА.

Было установлено, что заблаговременное получение деструктурированного крахмального компонента в присутствии высококипящего пластификатора и в отсутствии добавленной воды обеспечивает композицию, которую можно обрабатывать при температуре выше 120°C без проблем, связанных с образованием пузырьков, и которую можно экструдировать при низком давлении без проблем, связанных с образованием летучих веществ. Такая композиция особенно пригодна для последующего смешивания с сополимером этилена и винилового спирта в экструдере.

Композиция, представляющая цель изобретения, обычно получается в виде гранул с целью последующего превращения в пленки или сформованные продукты с помощью таких приемов, как инжекционное формование, дутье, термоформование и т.д.

Сформованные продукты и пленки, полученные с использованием композиции традиционными методами обработки пластических материалов, охватываются сферой изобретения. Что касается пленок или листовых материалов, то такая композиция позволяет получать пленки с хорошими механическими прочностными характеристиками, особенно в отношении устойчивости к разрезанию и перфорации, и такие пленки могут использоваться в качестве барьерных пленок на кислород и диоксид углерода, а также для упаковки или мульчирования при получении их методом экструзионного дутья.

Дополнительные характеристики и преимущества изобретения станут ясными из следующих примеров.

Пример 1. Соплимер этилена и винилового спирта Кларен R20 (зарегистрированное торговое наименование) и 15% вес. глицерина от веса сополимера экструдировали при 140°C с использованием экструдера Хааке Реомекс, модель 252, при соотношении L/D 19, диаметре шнека 19 мм, соотношении сжатия 1:3 и при скорости вращения шнека 40 об/мин.

50 частей полученного таким образом продукта смешивали с 70 частями Глоб 03401 Церестар (зарегистрированное торговое наименование) крахмала, 50 частями воды и 15 частями мочевины и затем экструдировали в том же экструдере при 120°C. Полученную в результате экструзионную массу превращали в гранулы.

Гранулы помещали в тот же экструдер с использованием насадки для пленочного дутья. Прямоугольные испытательные образцы для испытания на растяжение согласно ASTM 882 получали из пленок толщиной примерно 100 микрон.

Испытуемые образцы кондиционировали при 23±1°C и относительной влажности 55±5% в течение 24 часов.

Испытания на механическую прочность дали следующие результаты, выраженные средними значениями:

Модуль Янга 5285 кг/см²
Деформация текучести 17%
Предел текучести 186 кг/см²
Разрушающая деформация 52,8%
Предел прочности 178 кг/см²
Пример 2.

Получали композицию, содержащую: 63% невымученного крахмала Глоб 03401 Церестар (торговое наименование) с содержанием воды 11% 25% вес. глицерина, 7% вес. мочевины, 5% вес. сополимера ЕАА 5981 компании "Доу Кэмикал", содержащего 20% акриловой кислоты.

Указанные компоненты загружали из дозатора Ликоарбо ДС-10 в экструдер Байкер Перкинс МРС/У-30. Такой экструдер состоял из двухшнековой ячейки, разделенной на две части при диаметре шнека 30 мм и соотношении длина/диаметр (L/D) 10:1 и присоединяли к экструдерному прессу с одним шнеком, снабженным капиллярной головкой при диаметре шнека 30 мм и значении L/D 8:1, который разделен на три участка. Используемое капиллярное сопло имело диаметр 4,5 мм. Конечное содержание воды в экструдере составляло около 4% по массе, в результате потери воды в сопле и в зоне соединения между двойным шнеком и одинарным шнеком.

Температура процесса экструзии составляла 140°C.

Полученная экструзионная масса может быть без труда гранулирована.

В этом же экструдере при 160°C экструдировали 60% деструктурированных крахмальных гранул и 40% вес. сополимера этилена и винилового спирта Кларен R20. Конечную смесь подвергали дутью при 160°C в экструдере Хааке в соответствии с методикой примера 1. Полученный в результате продукт имел точку плавления 135 °C и температуру стеклования 70°C.

Свойства, касающиеся механического изгибания, измеряли на прямоугольных испытательных образцах, кондиционированных и приготовленных в соответствии с методикой примера 1, в результате чего получали следующие средние значения:

Модуль Янга 3861 кг/см²
Деформация текучести 43%
Предел текучести 164 кг/см²
Разрушающая деформация 207%
Предел прочности 210 кг/см²
Сопротивление раздиранию,

определенное на испытываемых образцах, полученных в соответствии со стандартной методикой ASTM D1004, составила 540 г/100 им. Устойчивость к перфорации и энергии разрыва составили 3,3 кг/мкм и 0,13 дж/100 мкм, соответственно.

Примеры 3-8. Готовили композицию, содержащую: 39% вес. невымученного крахмала Глоб 03401 Церестар (торговое наименование) из примера 2, 37% вес. сополимера этилена и винилового спирта со свойствами, указанными в табл. 1, 12,8% вес. глицерина, 3,2% вес. воды, 3% сополимера

ЕАА 5981 (Доу Кэмикал) 5% мочевины.

Указанные компоненты из гравиметрического дозатора загружали в экструдер Бакер Перкинс MPC/Y-30, который использовали в примере 2. В ходе испытаний 3

9 температуру процесса экструзии изменяли в интервале 120 179 °C в зоне экструдера с шнеками и в интервале 170 140 °C в зоне с одним шнеком.

Полученный экструдат гранулировали и подвергали экструзионному дутью в пленки в соответствии с методикой примера 1 при температуре 160°C.

Прочностные механические свойства представлены в табл. 2.

Пример 9. Следующая композиция была питателем Licorbo C-10 в экструдер типа MPC/V-30 Baker Perkins, как описано в примере 2 заявки: 40,2 масс. картофельного крахмала, имеющего собственное влагосодержание 16 масс. 38,2 масс. EVON-сополимера SOARNOL, выпускаемого фирмой "Nippon Gohsei", мольное содержание этилена 44% степень гидролиза <99,9% 13,2 мас. глицерина; 3,3 масс. воды; 5,1 масс. мочевины.

Термический профиль экструдера был следующим: 60 179°C (в двух зонах двойного шнека); 170 165 150°C (в трех зонах одинарного шнека); скорость вращения двойного шнека 180 об/мин; скорость вращения одинарного шнека 80 об/мин; производительность 12 кг/ч; общее время цикла >1 мин.

На выходе из экструдера экструдат имел содержание воды 3 массовых потери воды имели место в зоне соединения двойного шнека и одинарного шнека и на выходе из экструдера.

Материал сразу после экструзии измельчался до частиц, имеющих средний размер около 500 мкм, и вводился в 250 мл колбу, содержащую 150 мл дистиллированной воды, снабженную магнитной мешалкой. Образец кипятился с обратным холодильником в воде при перемешивании в течение 8 часов. Периодически каждая колба переносилась в ультразвуковую ванну и обрабатывалась ультразвуком в течение нескольких минут.

Суспензия охлаждалась, загружалась в предварительно взвешенную пробирку и центрифугировалась при 8000 об/мин в течение 10 мин. Жидкая фаза была удалена, а остаток помещен в дистиллированную воду; эта процедура была повторена еще два раза. После окончательного удаления дистиллированной воды пробирка была высушена в термощкафу под вакуумом до постоянной массы при 80°C, после чего была определена масса сухого остатка.

Был получен остаток, имеющий массу 1,42 г, соответствующую 71% начальной массы образца; эта масса соответствует (с ошибкой менее 2%) начальной массе минус масса глицерина, мочевины и воды, присутствующей в образце; соответственно, было найдено, что EVON и крахмал, содержащиеся в образце, являются неразделимыми.

Примеры 10 12 Повторяя методику, описанную в примерах 3 8, получают композицию, содержащую: 41,7% вес.

маисового крахмала, 41,6% вес. EVON сополимера, 3,4% вес. ЕАА сополимера, содержащего 20% акриловой кислоты, 5,8% вес. глицерина и 7,5% вес. воды.

Содержание этилена в сополимере, содержание воды в конечном продукте и некоторые из свойств конечного продукта указаны ниже.

Пример 13 см. в табл. 2а.

Пример 14 Композицию получают, как описано в примере 12, но используя ЕАА сополимер, содержащий 3% акриловой кислоты.

Изменения в размерах образца типа гантель составляют +0,82%

Пример 15 При помощи методики, описанной в примерах 10 13, получают композицию, содержащую: 70,9% вес. крахмала, 11% вес. EVON сополимера Soarnol 3808, 11% вес. поливинилового спирта Gosehnol KH 17, 0,1% вес. стеарата кальция и вес. воды.

Посредством дегазации содержание воды доводят до 6% вес. от веса композиции.

Пример 16 При помощи методики, описанной в примерах 10 13, получают композицию, содержащую: 95 частей вес. крахмала, 5 частей вес. EVON сополимера, 20 частей вес. воды и 14,25 частей вес. глицерина.

Посредством дегазации содержание воды доводят до 6% вес. от веса композиции. Продукт набухает в воде без солиubilизации, так же, как в такой же композиции без EVON.

Пример 17 При помощи методики, описанной в примерах 10 13, получают композицию, содержащую: 20 частей вес. крахмала, 80 частей вес. сополимера EVON, 4 части вес. воды и 3 части вес. глицерина.

Посредством дегазации содержание воды доводят до 1,5% вес. от веса композиции.

На продукт действуют микробы в отношении всего EVON в большей степени. Предел прочности на растяжение в соответствии с ASTM D 2170 равен 4, а только для EVON он равен 0.

В соответствии с запросом эксперта заявитель представляет табл.3, где приведены все количественные характеристики компонентов композиций, описанных в примерах.

Формула изобретения:

1. Биоразлагаемая экструдированная полимерная композиция, включающая этиленовый полимер, деструктурированный крахмал и воду, отличающаяся тем, что в качестве этиленового полимера она содержит сополимер этилена и винилового спирта с содержанием этилена от 19 до 50 мол. при массовом соотношении сополимера этилена и винилового спирта и деструктурированного крахмала от 1 19 до 4 1 и содержанием воды от 1,5 до 6,0% от массы всей композиции.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит глицерин в количестве от 12,2 до 28,4% от массы деструктурированного крахмала.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит мочевины в количестве от 10,0 до 17,6% от массы деструктурированного крахмала.

4. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит поливиниловый спирт или сополимер этилена и акриловой кислоты, содержащий от 3 до 20 мол.

акриловой кислоты, в количестве от 7,1 до 12,8% от массы деструктурированного крахмала.

5. Способ получения биоразлагаемой экструдированной полимерной композиции смешением этиленового полимера, деструктурированного крахмала и воды в экструдере, отличающийся тем, что в качестве этиленового полимера используют сополимер этилена и винилового спирта с содержанием этилена от 19 до 50 мол. причем процесс проводят при массовом соотношении сополимера этилена и винилового спирта и деструктурированного крахмала от 1 19 до 4 1 и содержанием воды от 4,2 до 31% от массы всей композиции и осуществляют частичную дегазацию смеси в процессе экструзии с доведением количества воды в конечном продукте до 1,5 6% от массы

всей композиции.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии глицерина в качестве дополнительного компонента в количестве от 12,2 до 28,4% от массы деструктурированного крахмала.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии мочевины в качестве дополнительного компонента в количестве от 10 до 17,6% от массы деструктурированного крахмала.

8. Способ по п.5, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии поливинилового спирта или сополимера этилена и акриловой кислоты, содержащего от 3 до 20 мол. акриловой кислоты, в качестве дополнительного компонента в количестве от 7,1 до 12,8% от массы деструктурированного крахмала.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица 1

Свойства полимеров этилена и винилового спирта, используемых в примерах 3–8

№ примера	3	4	5	6	7	8
Содержание этилена (моль. %)	42	38	38	38	44	44
Истинная вязкость (ДМСО, 30°C)	0,79	0,67	0,67	0,67	0,77	0,77
MW/Mn	3,6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Температура плавления (°C)	164	179	169	176	166	162
Степень гидролиза	99,3	99,6	98,5	99,6	99,6	99,7
Индекс текучести расплава (230°C, 2,16 кг)	20	–	–	–	–	–
Индекс текучести расплава (210°C, 2,16 кг)	–	25	25	8	12	3

Таблица 2

Механические свойства пленок, полученных согласно примерам 3–8

№ примера	3	4	5	6	7	8
Прочностные характеристики						
σ_b /МПа/	17,6	10,9	10,4	17,0	18,0	22,0
ε_b (%)	238	206	312	333	334	333
E (МПа)	149	88	64,5	109	110	285
e_b (кДж/м ²)	1550	914	1462	1936	1966	2508

Пример	10	11	12	13
Содержание этилена (%)	19	29	38	50
Содержание H ₂ O	5	3,5	3,2	3
ИТР (г/10')	0,05	0,16	0,23	0,3
Прочностные свойства после обработки при 23°C, 55% RH				
σ_y (МПа)	–	42,5	39,7	33
ε_y (%)	–	7,4	7,7	8,5
σ_b (МПа)	43	41	38,5	31,3
ε_b (%)	7,4	18,1	15,4	25
E (МПа)	2631	2467	2232	1930
E_n (КДж/м ²)	107	265,6	205	412
Прочностные свойства после обработки при 30°C, 80% RH				
σ_b (МПа)	19	18,2	18	19,5
ε_y (%)	632	424	275	173
E (МПа)	164	343	800	1020
E_n (КДж/м ²)	3740	2862	2072	2140
Изменения размеров образца типа гантель (%)	+3,2	+1,64	+1,05	+0,78

Таблица 3

Пример	ЕVОН/крахмал	H ₂ O начальное (% вес.)	H ₂ O конечное (% вес.)	Глицерин (% вес. крахмала)	Мочевина (% вес. крахмала)	ЕАА или рVОН (% вес. крахмала)
1	1:1.65	31	5	28.4	17.6	/
2	1.05:1	4.2	4	"	10	7.3
3-8	1:1.05	7.5	3 ± 0.5	24.7	11.3	7.1
9	1:1.05	12	3	"	12.7	/
10	1:1	12	5	12.2	/	7.5
11	1:1	12	3.5	"	/	"
12	1:1	12	3.2	"	/	"
13	1:1	12	3	"	/	"
14	1:1	12	3.2	"	/	"
15	1:6.5	19.5	6	/	/	12.8
16	1:19	22.7	6	13	/	/
17	4:1	5.6	1.5	13	/	/