



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.073>
УДК 678.54

Т.В. ДМИТРІЄВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-3526-8395

С.К. КРИМОВСЬКА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-9723-4633

Г.Є. ГЛІЄВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-2916-0257

С.В. РЯБОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0003-2996-3794

ТЕРМОПЛАСТИЧНИЙ КРОХМАЛЬ ЯК СКЛАДОВА ПЛІВКОТВІРНИХ КОМПОЗИЦІЙ З ДЕГРАДАБЕЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Проведено огляд літератури з отримання термопластичного крохмалю, який є невід'ємною складовою біодеградабельних полімерних композицій. Проаналізовано пластифікуючі добавки, вплив їхніх функціональних груп, хімічної структури та технологічних параметрів на фізико-механічні властивості композицій крохмалю. Досліджені такі пластифікуючі добавки як: гліцерин, вода, поліетиленгліколь, поліпропіленгліколь. Як структуроутворювальні добавки визначені сорбітол, формамід, ксиліт, диметилсульфоксид, желатин, малеїновий ангідрид, епоксидовані сполуки. Для покращення фізико-механічних характеристик до крохмалю запропоновано додавати такі жируючі агенти як лимонна, борна, або аскорбінова кислоти. Технологічні параметри обробки в процесі екструзії за температури від 115 до 190 °С не визначають оптимізовану технологію отримання термопластичного крохмалю і потребують подальших досліджень.

Ключові слова: термопластичний крохмаль, пластифікуючі добавки, плівкоутворення.

Вступ

Актуальність створення плівкотвірних композицій з використанням відновлюваних природних ресурсів зумовлена, в першу чергу, відсутністю їх негативного впливу на навколишнє середовище.

Крохмаль – один з таких природновідновлюваних полімерів з унікальними властивостями, до яких можна віднести: нетоксичність;

щорічне відновлення сировинного ресурсу; здатність до різних хімічних перетворень і фізичної модифікації; можливість створення на основі крохмалю біодеградабельних матеріалів.

Крохмаль – це природний вуглевод загальної формули $(C_6H_{10}O_5)_n$, який повністю розкладається у навколишньому середовищі. Використання крохмалю для створення плівкотвірних композицій стає можливим після надання

Цитування: Дмитрієва Т.В., Кривовська С.К., Глієва Г.Є., Рябов С.В. Термопластичний крохмаль як складова плівкотвірних композицій з деградабельними властивостями. *Полімерний журнал*. 2021. 43, № 2. С. 73–78. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.073>

йому термопластичності [1] шляхом введення пластифікаторів, термічної і механотермічної обробки.

Фізико-механічні властивості термопластичного крохмалю (ТПК) залежать від хімічної структури, наявності функціональних груп і молекулярної маси пластифікатора.

Найбільш поширене використання гліцерину як пластифікатора. В роботі [2] встановлено співвідношення крохмаль : гліцерин 80 : 20 відповідно. Для покращення фізико-механічних властивостей, а також вологостійкості досліджено введення 1–2 % мас. лимонної та борної кислот, як зшиваючих агентів. Підвищення фізико-механічних властивостей композицій крохмалю, як показали дослідження, досягається шляхом попередньої механічної обробки, яка спричиняє зменшення розміру частинок крохмалю в середньому до 5–20 мкм і зростання кінематичної в'язкості пропорційно збільшенню часу обробки [3].

В роботі [4] досліджували переведення нативного крохмалю в термопластичну форму шляхом додавання гліцерину і сорбітолу, за співвідношення 60/30/10, (змішували протягом 1 год), потім за рахунок екструзування переробляли в стренгу за температури 115 °С з подальшим гранулюванням. Гранули ТПК використовували для створення композицій з поліетиленом. Найкращі деформаційно-міцнісні характеристики мали композиції з відносно низьким вмістом крохмалю (30 %).

Введення гліцерину підвищує показник текучості розплаву (ПТР), а сорбітол завдяки взаємодії гідроксильних груп із крохмалем, в першу чергу, сприяє деструктивним процесам плівкотвірних композицій [5].

У процесі приготування ТПК із додаванням 30 мас.ч. гліцерину, 20 мас. ч. води, аскорбінової та лимонної кислот за температури 160 °С зменшуються молекулярна маса і температура склування, відбувається утворення міжмолекулярного водневого зв'язку між полісахаридними ланцюгами крохмалю і пластифікатором. Як пластифікатор можна використовувати воду, гліцерин, сорбіт, етиленгліколь, пропіленгліколь і діетиленгліколь [6, 7].

У [6] встановлено, що для отримання ТПК, найбільш раціональним співвідношенням крохмалю та пластифікатора є 4:1. Зменшення вмісту крохмалю ускладнює завантаження в

екструдер, призводить до злипання матеріалу в бункері, утворення комків, а готовий продукт характеризується липкістю та недостатньою міцністю. Як пластифікатори досліджені гліцерин, поліетиленгліколь (ПЕГ) і поліпропіленгліколь (ППГ). Збільшення вмісту крохмалю, як показали дослідження, недоцільне, оскільки отримані стренги неоднорідні, матеріал недопластифікований, а на готовому виробі утворюються білі плями. Дослідження структурних характеристик показало, що найбільш однорідний розподіл структур спостерігається для зразка крохмалю, пластифікованого гліце-рином.

Як пластифікатор у плівкотвірній композиції запропоновано використання желатину і полівінілацетату, а також диметилсульфоксиду до 25 % мас. і карбаміду з гліце-рином до 20 % мас. Як структуроутворювач запропонована натрієва сіль карбоксиметилцелюлози в кількості 5–15 % мас. [8]. За цією рецептурою отримані водорозчинні плівки.

В роботі [9] наведені дослідження з удосконалення використання ТПК для деградабельної полімерної плівки. Як оптимальна використана композиція ТПК, що складалася з крохмалю (60 %), гліцерину (30 %) і сорбітолу (10 %). Процес суміщення відбувався протягом 1 год., після чого композицію завантажували в екструдер і переробляли в стренги. Досліджували вплив розміру гранул на фізико-механічні показники плівок. Найбільш ефективний розмір гранул 2 x 3 см. Було встановлено вплив температури при екструзії ТПК на міцнісні показники плівок. Максимальні значення міцності і подовження спостерігали для ТПК, отриманого за температури 190 °С [9]. За результатами відпрацьованої технології отримання ТПК розроблені ТУ "Крахмал термопластичний", як компонента біодеградабельних полімерних плівкових виробів на основі поліетилену [9].

У молекулах крохмалю наявні дуже сильні водневі зв'язки завдяки чому температура плавлення крохмалю близька до температури його розкладання. В процесі приготування термопластичного крохмалю відбувається розрив внутрішньо-молекулярного водневого зв'язку між його полісахаридними ланцюгами і пластифікатором. Цей процес перетворює крохмаль у більш аморфний продукт і, як результат, приводить до зниження температури

плавлення і склування, що дає змогу обробляти крохмаль звичайними методами формування [10].

Завдяки введенню як пластифікуючих компонентів гліцерину, що є трьохатомним спиртом, і сорбітолу – шестиатомного спирту, утворюються сольватні оболонки і спостерігається підвищення в'язкості розчинів.

Крім створення ТПК шляхом додавання пластифікаторів вивчали можливість хімічної модифікації гідроксильних груп крохмалю малеїновим ангідридом і епоксидованою сполукою, що сприяє збільшенню внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків і, таким чином, підвищенню термопластичності [11].

При виборі органічних пластифікаторів для отримання ТПК враховували наявність функціональних груп, що мають активний водень, або утворюються шляхом гідролізу, зв'язуючий агент з молекулярною масою ~ 5000, вибраний з поліолів [12].

У роботах [13, 14] досліджено вплив на фізико-механічні властивості ТПК різних пластифікаторів: гліцерину, ксиліту, сорбіту, формаміду і води. Кількість пластифікатора була фіксованою і становила 33 % від маси крохмалю. Тип пластифікатора має важливе значення при формуванні системи водневих зв'язків і міцнісних властивостей матеріалу [15, 16]. Так, формамід утворює міцнішу систему водневих зв'язків у ТПК ніж гліцерин, що впливає на енергію розриву матеріалу і відносно подовження, підвищуючи їх значення [15, 17]. Кількість пластифікатора у ТПК не повинна перевищувати 40 %.

Для забезпечення плівкотвірних властивостей до крохмалю з пластифікаторами: пропіленгліколь або гліцерин у кількості 10 – 16 % мас. додавали полівініловий спирт до 60 % мас. і ϵ -капролактан до 10–12 % мас. Компоненти змішували за температури 90 °С, а потім формували диски за $T = 160$ °С під тиском 150 кг/см², або суміш піддавали екструзії за $T = 170$ –180 °С, отримуючи полоси плівки [18].

У роботі [19] досліджена пластифікувальна добавка на основі *L*-аспарагінової кислоти, яку додавали до суміші крохмалю і полівінілового спирту та гліцерину. Визначено сорбційні властивості таких композицій і час біодеградації, який становив ~ 180 діб.

Отримання термопластичного крохмалю із картопляного чи кукурудзяного крохмалю за наявності пластифікатора шляхом термічного та зсувного впливу розглянуто як один із варіантів виготовлення упаковки методом термоформування, як із поліетилентерефталату [23]. Завдяки природному походженню упаковка з ТПК повністю розкладається протягом місяця після потрапляння в ґрунт, але автори не вказали за наявності яких пластифікаторів отриманий цей ТПК [23].

У роботі [24] термопластичний крохмаль виготовляли на основі кукурудзяного крохмалю, дистильованої води і гліцерину за співвідношення компонентів 100 : 70 : 30 відповідно. Компоненти перемішували вручну за температури 30–40 °С, потім змішували в одношнековому екструдері за $T = 150$ °С. На виході екструдат гранулювали. Отриманий ТПК використовували для виготовлення зразків із поліетиленом низької густини. Кількість ТПК становила від 10 до 50 % мас. Для кращої сумісності компонентів у композиції додавали 1 % мас. малеїнового ангідриду. Кращі біодеградабельні і експлуатаційні властивості композицій мали за вмісту від 20 до 30 % мас. ТПК [24].

В роботі [25] досліджено процес отримання модифікованого кукурудзяного крохмалю методом термопластичної екструзії за наявності пластифікувальних реагентів. Співвідношення компонентів крохмалю, гліцерину і сорбітолу для отримання жгутів з максимальною міцністю при розтязі становило 60 : 30 : 10 відповідно. Цей процес отримання ТПК оптимізований і розроблена технологічна документація на біодеградабельну композицію з його використанням [25].

У роботі [26] створений ТПК на основі регулярного кукурудзяного крохмалю за вмісту 15 % вологи і 30 % мас. пластифікувального реагента гліцеролу з додаванням від 5 до 15 % мас. коротких (100 μ m) і довгих (1938 μ m) целюлозних волокон. Композиція ТПК із використанням коротких целюлозних волокон більш гомогенна і має кращі механічні властивості.

Крохмаль, як основу повністю біодеградабельних матеріалів, розглянуто в роботі [27]. Компонентами для суміщення з крохмалем було вибрано полігідроксиалканоат, полілактид, полікапролактон і полівініловий спирт. Для покращення суміщення гідрофільного

крохмалю з гідрофобними полімерами використані гліцерол і формамід, для надання термопластичності – вода. Кількість гліцеролу становить 10 – 18 % мас., а води 12 – 16 % мас. [27].

Співвідношення компонентів у роботі [28] при отриманні ТПК з використанням гліцеролу і сорбітолу як пластифікаторів становить 50:25:25, або 50:15:35. Суміщення проводили за температури 150 °С протягом 10 хв. Гранули отриманого термопластичного крохмалю модифікували додаванням ϵ -капролактону за співвідношення компонентів 50:50 за наявності 25 % мас. каталізатора N-метилімідазолу, що дало змогу отримати біодеградабельні матеріали.

Додаванням монтморилоніту, як наповнювача, до термопластичного крохмалю отримували композиційні матеріали, які досліджували на біодеградацію під впливом цвілевих грибів [29]. Термопластичний крохмаль готували з використанням кукурудзяного крохмалю, води і гліцерину за співвідношення компонентів 5:2:3 відповідно. Суміш витримували 1 год. для набрякання крохмалю, потім екструдували за температури 110 °С. Кількість наповнювача в композиціях становила від 1 до 5 % мас. Встановлено, що наповнення термопластичного крохмалю має сенс за вмісту наповню-

вача 1 % мас., при збільшенні його кількості відбувається погіршення фізико-механічних характеристик [29].

Висновки

Отже, згідно з наведеним оглядом літературних джерел можна констатувати, що при створенні термопластичного крохмалю обов'язкове використання пластифікувальних і структуроутворювальних компонентів, що дає змогу переробляти композиції методом екструзії з подальшою грануляцією. Як структуроутворювальні компоненти слід визначити лимонну, аскорбінову та борну кислоти, сорбітол, формамід, малеїновий ангідрид, епоксидовані сполуки, поліоли з Мм ~ 5000.

Термопластифікований крохмаль завдяки різним пластифікувальним добавкам і технологічним параметрам його отримання набуває фізико-механічних характеристик широкого спектра, що сприяє вирішенню завдання зі створення біодеградабельних плівкотвірних матеріалів. Залежно від поставлених цілей складовою таких матеріалів можуть бути синтетичні полімери, а саме: поліетери, полікапролактон, поліолефіни, політерефталати, полівініловий спирт та ін. [20–22].

REFERENCES

1. Bulach V.Yu., Sova N.V., Savchenko B.M., Paharenko V.O. Termoplastichnuy krohmal. Otrumannya, vlastuvosti, pereroblennya. Himichna promuslovist. 2011. no. 3: 28–30.
2. Bulach V.Yu. Rozrobka tehnologiyi oderzhannya ta vlastyvosti termoplastichnogo krohmalyi. Avtoreferat kand. dis. Kyiv. 2015: 24.
3. Zhulyakova E.T., Novikova M.Yu., Popov N.N., Prydachyna D.V., Bondarev A.V. Tverdogaznaya mekhanochimicheskaya obrabotka – perspektivnuy metod modifikatsiyi krachmalov dlya farmatsevticheskoj promushlennosti. Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2012: 2–6.
4. Lukin N.D., Ysachov I.S. Tekhnologiya polucheniya termoplastichnyih krachmalov. Vestnik VGUIT. 2015. no. 4: 156–159.
5. Lukin N.D., Ananiev V.V., Kolpakova V.V., Usachev I.S., Sardzhveladze A.S., Sdobnikova O.A., Solomin D.A., Lukin D.N. Biologicheski razrushaemaya termoplastichnaya kompozitsiya. Patent RU 2645677. Opubl. 27.02.2018. Bul. no. 6.
6. Bulah V.Yu., Zhernova G.V., Budash Yu.O., Sova N.V., Pacharenko V.O. Doslidzhennya morfologiyi kompozitsiyi na osnovi termoplastichnogo krohmalyu. Visnuk KNUTD. 2014, no. 6: 81–87.
7. Bulah V.Yu., Sova N.V., Savchenko B.M. Termoplastichnyi krohmal. Osoblyivosti povtornoj pererobky. Himichna promyslovist Ukrainyi. 2016, no. 5–6: 56–58. <https://doi.org/10.1111/trf.13444>.
8. Patent RU 2606990. Biorazlagaemoe veschestvo na osnove vozobnovlyаемого syriya. Opubl. 2016. Bul. no. 20.
9. Kolpakova V.V., Ysachev I.S., Sardzhveladze A.S., Solomin D.A., Ananiev V.V., Vasiliev I.Yu. Sovershenstvovanie tehnologiyi primeneniya termoplastichnogo krohmala dlya biorazlagaiemoi polimernoj plenki. Pischevaya promyshlennost. 2017, no. 8: 34–38.
10. Ryabikina K.K., Galimzyanova R.Yu. Analiz smesei na osnove termoplastichnogo krohmala i polimolochnoi kisloty. Zhurnal "Alleya Nauki". 2019, no. 6 (33). Alley – science.ru.

11. *Yong Yang, Zhaobin Tang, Zhu Xiong, Jin Zhu.* Preparation and characterization of thermoplastic starches and their blends with poly (lactic acid). *International Journal of Biological macromolecules.* 2015, no. 17: 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.03.053>.
12. *Mantenk Leon, Lanio Didie, Zhymenes Zherom.* Spospb polucheniya termoplastycheskih compozitsiyi na osnove plastyfitsurovanogo krohmala . Patent RU 2524382. Opubl. 2014. Bul. no. 21.
13. *Mathew A.P., Dufresne A.* Plasticized waxy maize starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on material Properties. *Biomacromolecules.* 2002, no. 3: 1101–1108. <https://doi.org/10.1021/bm020065p>.
14. *Zdanowicz M., Spychaj T.* Ionic liquids as starch plasticizers or solvents. *Polimery.* 2011, **56**: 861–864. <https://doi.org/10.14314/polimery.2011.861>.
15. *Poddenezhnyi E.N., Boyko A.A., Alekceenko A.A., Drobyishevskaya N.E., Yretskaya O.V.* Progress v poluchenii bio-raslagaemykh kompozitsionnykh materialov na osnove krahmala. *Vestnik GGTU im.P.O.Suhogo.* 2015. no. 2: 31–41.
16. *Ma X.F., Yu J.G.* Hydrogen Bond of Thermoplastic starch and Effects on its Properties. *Acta Chimica Sinica.* 2004, **62**, no. 12: 1180–1184.
17. *Wilpizewska K., Spychaj T.* Chemiczna modyfikacja skrobi na drodze reaktywnego wytłaczania. *Polimery.* 2008, **53**, no. 4: 268–275. <https://doi.org/10.14314/polimery.2008.268>.
18. *Pavlenok A.V., Davydova O.V., Drobyishevskaya N.E., Poddenezhnyi E.N., Boyko A.A., Shapovalov V.M.* Polucheniye i svoystva bioraslagaemykh kompozitsionnykh materialov na osnove polivinilovogo spirta i krahmala . *Vestnik GGTU im.P.O.Suhogo.* 2018. no. 1: 38–46.
19. *Papkina V.Yu.* Poluchenie, svoystva i biodestruktsiya compositnykh plenok na osnove krahmala, polivinilovogo spirta i L-asparaginovoi kisloty. *Avtoreferat.* 2017: 12.
20. *Wang N., Yu I., Ma X.F.* Preparation and characterization of compatible thermoplastic dry starch / poly (lactid acid). *Polymer Composites.* 2008, no. 29: 551–559. <https://doi.org/10.1002/pc.20399>.
21. *Guohua Z., Ya F., Cui L.* Water resistance, mechanical properties and biodegradability of methylated cornstarch / poly (vinyl alcohol) blend film. *Polym. Degrad. Stab.* 2006, no. 4: 703–711. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.008>.
22. *Dong G.I.* Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *Int. Biodeter. Biodegr.* 2004, no. 2: 69–91. [https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(02\)00177-4](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(02)00177-4).
23. *Sova N.V., Savchenko B.M., Plavan V.L., Biloshenko V.O.* Sposobyi stvorenniya ekologichno bezpechnoi polimernoї upakovky v Ukraini. *Upakovka.* 2017. no. 5: 31–34.
24. *Mishurov D.O., Avramenko V.L., Popova G.O., Prudnikova T.I., Nedilko O.P.* Doslidzhennya biodegradatsiyi polimernykh kompozytsyinykh materialiv na osnovi polietilenu nuzkoyi gustyinyi ta termoplastychnogo krohmalyu. *Voprosy himiyi i himicheskoi tehnologiyi.* 2012, no. 1: 69–72.
25. *Kolpakova V.V., Usachev I.S., Sardzhveladze A.S., Lukin N.D., Ananiev V.V.* Termoplastychnyi krohmal v sostave biorazlagayimoyi polimernoyi plenki. *Konditerskoe i hlebopekarnoe proizvodstvo.* 2018. no. 1–2: 21–25.
26. *Boudjema H.L., Bendaikha H.* Composite materials derived from biodegradable starch polymer and Atriplex halimus fibers. *e-Polymers.* 2015, no. 5(6): 419–426. <https://doi.org/10.1515/epoly-2015-0118>.
27. *Lu D.R., Xiao C.M., Xu S.J.* Starch-based completely biodegradable polymer materials. *express Polymer Letters.* 2009, **3**, no. 6: 366–375. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.46>.
28. *Cuevas-Carballo Z.B., Duarte-Aranda S., Canche-Escamilla G.* Properties and Biodegradability of Thermoplastic starch Obtained from Granular Starches Grafted with Polycaprolactone. *International Journal of Polymer Science.* 2017: 1–13. <https://doi.org/10.1155/2017/3975692>.
29. *Nedilko O.P., Tymchenko K.M., Mishurov D.O.* Doslidzhennya biodegradatsiyi polimernykh kompozytsyinykh materialiv na osnovi termoplastychnogo krohmalu. *Polimernyi zhurnal.* 2017, no. 2: 101–108. <https://doi.org/10.15407/polymerj.39.02.101>.

Received 23.03.2021

T.V. Dmitrieva,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

S.K. Krymowska,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

G.E. Glieva,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

S.V. Riabov,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

THERMOPLASTIC STARCH AS A COMPONENT OF FILM-FORMING COMPOSITIONS WITH DEGRADABLE PROPERTIES

A review of the literature on the production of thermoplastic starch, which is an integral part of biodegradable polymer compositions. The analysis of plasticizing additives, influence of their functional groups, chemical structure and technological parameters on physical and mechanical properties of starch compositions is carried out. The list of plasticizing additives studied should include: glycerin, water, polyethylene glycol, polypropylene glycol. Sorbitol, formamide, xylitol, dimethyl sulfoxide, gelatin, maleic anhydride, epoxidized compounds are defined as structure-forming additives. To improve the physical and mechanical properties of the starch, the addition of crosslinking agents such as citric, boric, or ascorbic acid has been proposed. According to the above review of studies, it can be stated that when creating thermoplastic starch, it is mandatory to use both plasticizing components and structure-forming, which allows the processing of thermoplastic starch by extrusion with subsequent granulation. Thermoplasticized starch due to various plasticizing additives and technological parameters of its production acquires a wide range of characteristics, which solves the problem of creating biodegradable film-forming materials. Depending on the goals, the second component of such materials may be synthetic polymers: polyethers, polycaprolactone, polyolefins, polyterephthalates, PVA and others. Technological parameters of processing in the extrusion process range from 115 °C to 190 °C in the extrusion process, which does not establish an optimized technology for thermoplastic starch and requires further research.

Key words: thermoplastic starch, plasticizing additives, film formation.