



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.203>
UDC 678.54

TETIANA DMYTRIEVA (ORCID: 0000-0002-3526-8395), GALYNA GLIEVA (ORCID: 0000-0002-2916-0257),
VOLODYMYR BORTNYTSKYI (ORCID: 0000-0003-4954-6533), SERGIY RIABOV* (ORCID: 0000-0003-2996-3794)
Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine,
*e-mail: Riabov.S@nas.gov.ua

PHYSICAL-MECHANICAL AND DEGRADATION PROPERTIES OF THERMOPLASTIC STARCH DEPENDING ON THE COMPOSITION OF THE STRUCTURE-FORMING MODIFYING ADDITIVE

The composition of thermoplastic starch (TPS) was prepared using glycerol as a plasticizer, lactic acid and its binary mixture with stearic acid. A number of component concentrations and thermo-mechanical technological parameters were varied during starch processing and formation of film-forming compositions. Physical-mechanical tests of TPS film samples were carried out, and the strength and elasticity properties were determined depending on the concentration of plasticizer and structure-forming additives. The effect of UV irradiation on the degradability of TPS compositions and TPS film samples with synthetic polymer - polyethylene was studied. The optimal composition, loss of strength and elasticity in the range of 80–100% after 90 days of aging in a climate chamber were determined. Mass spectrometric study of TPS films before and after UV irradiation confirmed the influence of structure-forming additives of stearic and lactic acids on the degradability of TPS compositions. The obtained results indicate the possibility of forming plastic materials with the ability of rapid degradation under environmental conditions.

Keywords: thermoplastic starch, structure-forming additives, film formation, lactic acid, stearic acid.

УДК 678.54

Тетяна Дмитрієва, Галина Глієва, Володимир Бортницький, Сергій Рябов*
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна
*e-mail: Riabov.S@nas.gov.ua

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ Й ДЕГРАДАБЕЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРОХМАЛЮ ЗАЛЕЖНО ВІД СКЛАДУ СТРУКТУРОТВІРНОЇ МОДИФІКУВАЛЬНОЇ ДОБАВКИ

Створено композиції термопластичного крохмалю (ТПК) із використанням гліцерину як пластифікатора, а молочної кислоти та її бінарної суміші зі стеариновою кислотою як структуротвірних добавок. Обрано ряд концентрацій компонентів і технологічних параметрів термомеханічної обробки крохмалю при формуванні плівкотвірних композицій. Проведено фізико-механічні випробування плівкових зразків ТПК, отримано характеристики міцності й еластичності залежно від концентрації пластифікатора та структуротвірних добавок. Досліджено вплив УФ-опромінення на деградабельність композицій ТПК і плівкових зразків ТПК із синтетичним полімером – поліетиленом. Встановлено оптимальні варіанти композицій, втрата міцності й еластичності яких після 90 діб витримування в кліматермокамері досягає 70–100 %. Мас-спектрометричне

Цитування: Dmytrieva Tetiana, Glieva Galyna, Bortnytskyi Volodymyr, Riabov Sergii. Physical-mechanical and degradation properties of thermoplastic starch depending on the composition of the structure-forming modifying additive. *Polimernyi Zhurnal*. 2024. **46**, no. 3: 203–208. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.203>

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

дослідження плівкових зразків ТПК до і після УФ-опромінення підтвердило вплив структуротвірних добавок стеаринової та молочної кислот на їх деградабельність. Наведені результати свідчать про можливість формування пластикових матеріалів зі здатністю до швидкої деструкції за умов довкілля.

Ключові слова: термопластичний крохмаль, структуротвірні добавки, плівкоутворення, молочна кислота, стеаринова кислота.

Вступ

Відомо, що термопластичний крохмаль (ТПК) додають до синтетичних полімерів для забезпечення їх біодеградації [1–6]. Основними чинниками при отриманні ТПК є вибір пластифікатора і структуротвірного компонента, а також технологічний режим термомеханічного оброблення [7–9].

Ефективність пластифікатора визначається забезпеченням плівкотвірних властивостей крохмалю при термомеханічному обробленні та його фізико-механічними характеристиками. Досліджено широкий спектр пластифікаторів для отримання ТПК: гліцерин, сорбіт, гліколі, епоксидовані олії, ПАВ-моностеарат гліцерину [10–16].

Вибір пластифікатора визначається цільовими вимогами до подальшого використання ТПК при створенні композицій із синтетичними полімерами: поліетиленом, поліпропіленом, полібутираттерефталатом і полікапролактоном [17].

Додавання структуротвірного компонента до пластифікованого крохмалю забезпечує його міцність та еластичні характеристики [18, 19].

При виконанні попередніх досліджень як структуротвірні добавки були використані цитринова, щавлева, олеїнова та стеаринова кислоти [20]. Встановлено утворення естерних зв'язків із гідроксильними групами гліцерину та крохмалю, що впливає на фізико-механічні характеристики та пришвидшує деградацію композицій.

Метою дослідження було розширення спектра структуротвірних добавок. Отже досліджено доцільність використання молочної кислоти та її бінарної суміші зі стеариновою кислотою за співвідношення компонентів від 1:1 до 1:2.

Експериментальна частина

Предметом дослідження були молочна кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ Мм 90,1, яка містить

одну карбоксильну й одну гідроксильну групу, які за термомеханічного впливу можуть взаємодіяти з гідроксильними групами гліцерину та крохмалю. Стеаринова кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO-OH}$ Мм 284,47 має одну карбоксильну групу, завдяки більшій молекулярній масі забезпечує підвищену міцність ТПК.

Як пластифікувальну добавку обрано гліцерин, концентрація якого в композиціях крохмалю становила 27,0–32,5 мас. %, сумарна концентрація структуротвірного компонента становила 0,7–2,0 мас. %.

Технологія отримання ТПК складалася з кількох етапів: розчинення стеаринової кислоти в гліцерині на водяній бані за температури 90 ± 2 °С, введення крохмалю при перемішуванні під тиском і введення молочної кислоти. Тривалість процесу термомеханічного оброблення композиції за температури 90 ± 2 °С становила 60 хв.

Після витримування композиції через 24 год. формували плівкові зразки ТПК пресуванням за температури 120–140 °С, тиску 100 кг/см^2 протягом 10–15 хв. Якість плівок оцінювали за зовнішнім виглядом (на прозорість) і подальшим випробуванням на міцність (σ_p , МПа) й еластичність (ϵ_p , %) на розривній машині марки 1Р20 за швидкості руху 60 мм/хв.

Композиції ТПК із ПЕ, які за структурою були порошкоподібні, готували шляхом перемішування з розтиранням протягом 10–15 хв.

Деградабельність плівкових зразків композицій ТПК із функціональними добавками молочної та стеаринової кислот і зразків ТПК+ПЕ випробовували методом витримування в кліматермокамері протягом 90 діб під дією УФ-опромінення за температури 38 ± 2 °С і вологості 96 ± 2 %.

Для визначення впливу функціональних добавок як складових деградабельних композицій на структурні характеристики ТПК було виконано мас-спектрометричне дослідження. Зразки плівок ТПК вивчали методом

Таблиця 1. Склад композицій термопластичного крохмалю з функціональними добавками й фізико-механічні характеристики плівок на їх основі та плівкових матеріалів ТПК + ПЕ за співвідношення компонентів 80:20

Номер зразка	Склад композиції	Вміст, мас. %	Термооброблення		Міцність (σ_p), МПа	Еластичність (ϵ_p), %
			T, °C	тривалість, хв.		
1	Гліцерин	32,0	130	15	2,47	28,16
	стеаринова к-та	2,0				
	крохмаль	66,0				
	ТПК + ПЕ	(80:20)	130	15	4,51	20,40
2	Гліцерин	32,0	120	10	2,87	21,60
	стеаринова к-та	1,0				
	крохмаль	67,0				
	ТПК + ПЕ	(80:20)	120	10	3,07	24,40
3	Гліцерин	32,5	120	10	2,10	25,65
	молочна к-та	1,0				
	крохмаль	66,5				
	ТПК + ПЕ	(80:20)	120	10	3,75	15,48
4	Гліцерин	29,0	120	10	2,75	22,35
	молочна к-та	1,0				
	крохмаль	70,0				
	ТПК + ПЕ	(80:20)	120	10	3,82	21,24
			140	10	3,89	15,60
5	Гліцерин	29,0	120	10	4,38	23,88
	молочна к-та	0,5				
	крохмаль	70,5				
	ТПК + ПЕ	(80:20)	120	10	5,44	16,20
6	Гліцерин	29,0	140	10	4,19	26,98
	стеаринова к-та	0,5				
	молочна к-та	0,5				
	крохмаль	70,0				
	ТПК + ПЕ	(80:20)	140	10	3,98	13,07
7	Гліцерин	29,0	140	10	3,98	13,28
	стеаринова к-та	1,0				
	молочна к-та	0,5				
	крохмаль	69,5				
	ТПК + ПЕ	(80:20)	140	10	3,68	10,50

піролітичної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі МХ 1321 у температурному режимі 25–400 °C за швидкості нагрівання 6 ± 1 °C/хв. Обробляли мас-спектри за спеціально розробленою комп'ютерною програмою,

яка дає змогу реєструвати інтенсивність кожного леткого продукту деструкції за інтенсивністю площі під відповідними піками.

Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів

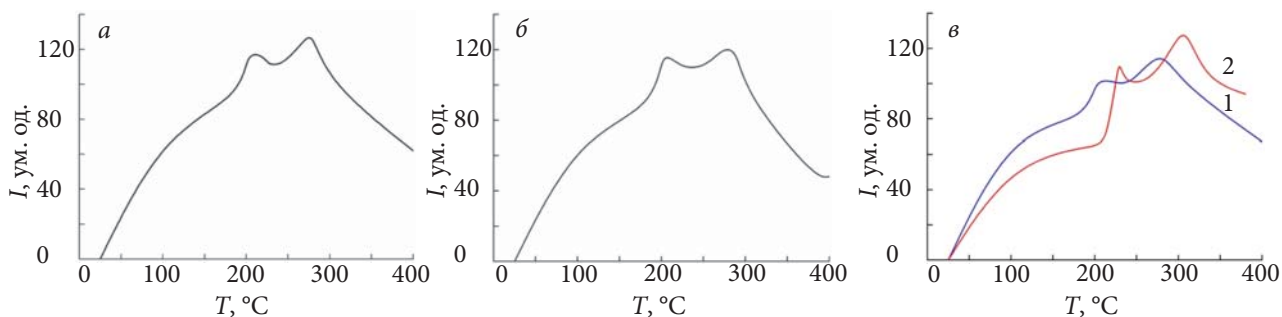


Рис. 1. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків №2 (а), №3 (б), №6 (в, крива 1) до та після УФ-опромінення зразка №6 (в, крива 2) композиції ТПК

(загальний іонний струм (I), ум. од.) термодеструкції досліджуваних зразків, склад іонних фрагментів за різної температури, їхню індивідуальну питому інтенсивність, визначену в умовних одиницях.

Результати досліджень та їх обговорення

У табл.1 наведено вибіркового склад плівкових зразків композицій пластифікованого крохмалю, режим термооброблення та фізико-механічні характеристики зразків. З наведених результатів видно як термооброблення та співвідношення пластифікатора і функціональних добавок впливає на фізико-механічні властивості плівок.

Сформовано плівкові зразки з суміші ТПК і ПЕ за співвідношення компонентів 60:40; 70:30; 80:20 та 90:10, оптимальним з яких обрано 80:20.

Наведений режим термооброблення для кожної композиції ТПК визначався якістю

спресованого зразка плівки – рівномірністю проплавлення та прозорістю і був наслідком кількості введеного пластифікатора та структуротвірної модифікувальної добавки.

Встановлено, що втрата міцності й еластичності після УФ-опромінення композицій ТПК із молочною та стеариновою кислотою залежно від складу становить 70–100 %.

На рис. 1 а, б, в наведено криві температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів термодеструкції зразків композицій ТПК №2 (а), №3 (б), №6 (в) (крива 1) до та після УФ-опромінення зразка №6 (крива 2).

Значення питомої інтенсивності характерних іонних фрагментів зразків ТПК до та після впливу УФ-опромінення наведені в табл. 2. Склад зразків ТПК №2, 3, 6 наведений в табл. 1.

Характеристичні мас-спектри m/z 61, 43, 44, 31, 15, 60, 29, 62, 42 та 45 для наведених зразків ТПК №2, №3, №6 ідентичні, але відрізняються інтенсивністю іонних фрагментів.

Таблиця 2. Питома інтенсивність характерних іонних фрагментів зразків ТПК до та після впливу УФ-опромінення за $T_{\max} = 200$ °C

m/z	Іонний фрагмент	Зразок №2	Зразок №3	Зразок №6	
		$I \cdot 10^4$, ум. од.	$I \cdot 10^4$, ум. од.	$I \cdot 10^4$, ум. од. до УФ-опромін.	$I \cdot 10^4$, ум. од. після УФ-опромін./ ΔI , %
61	$C_2H_5O_2$	18,89	15,15	15,92	6,45/59,5
43	$C_2H_5^+$	13,98	10,82	11,15	4,62/58,4
44	CO_2	9,86	9,34	7,75	3,81/50,8
31	CH_3O	5,48	6,18	3,26	1,93/40,8
15	CH_3^+	4,57	3,66	3,12	1,64/47,4
60	$C_2H_5O_2$	2,94	2,98	2,05	0,77/62,4
29	CHO^+	2,28	2,71	1,61	0,78/51,5
62	$C_2H_5O_2$	1,76	1,91	1,2	0,51/57,5
42	CH_3CO	1,19	1,13	0,82	0,34/58,5
45	C_2H_5O	1,10	1,63	1,19	0,38/68
		$\max m/z$ 97 $n = 33$	$\max m/z$ 98 $n = 37$	$\max m/z$ 129 $n = 32$	$\max m/z$ 74 $n = 26$

Аналізуючи наведені в табл. 2 результати мас-спектрометричних досліджень плівкових зразків ТПК, можна стверджувати, що зменшення кількості іонних фрагментів, питомої інтенсивності й максимального значення m/z (на прикладі зразка №6 до та після УФ-опромінення) свідчать про зміни будови ТПК, які забезпечують істотне підвищення деградабельності зразків.

Висновки

Досліджено доцільність використання молочної кислоти та бінарної суміші її зі стеариноювою кислотою як функціональних добавок до

пластифікованого гліцерином крохмалю, підібрано технологічні параметри термомеханічного оброблення.

Визначено фізико-механічні характеристики плівкових зразків термопластичного крохмалю після УФ-опромінення протягом 90 діб. Залежно від концентрації структуротвірних добавок і пластифікатора втрата міцності становить 70–100 %.

Методом мас-спектрометрії виявлено зміни питомої інтенсивності характерних іонних фрагментів після УФ-опромінення композицій ТПК, які свідчать про інтенсифікацію деструктивних процесів плівкових зразків за такого складу компонентів.

REFERENCES

1. Dmitrieva T.V., Krymovska S.K., Glieva G.E., Riabov S.V. Thermoplastic starch as a component of film-forming compositions with degradable properties. *Polymernyi Zhurnal*. 2021, 43, no 2: 73–77. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.02.073>.
2. Byshko M.V., Seminskyi O.O., Zubriy O.G. Influence of plastificer selection on starch-based polymer properties. *Bulletin of National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Series "Chemical Engineering Ecology and Resource Saving"*. 2022, 1: 9–19. <https://doi.org/10.20535/2617-9741.1.2022.254154>.
3. Kulish B. I., Levytskyi B. V., Masyuk A. S., Levytskyi V. Ye., Zemke V. M. Features of starch modification for the creation of polymer composites. *Technology and Application of Substances*. V. 6, no. 2, 2023. <https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.145>.
4. Masyuk A. S., Kechur D. I., Kysil D. B., Kulish B. I., Levytskyi V. Ye. Physico-chemical interactions in plasticized starch materials. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2023, 6, 1: 124–130 <https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.124>.
5. Bulakh V.Yu. Development of technology for thermoplastic starch and properties– Manuscript. PhD thesis ... Candidate of Technical Sciences: specialty 05.17.06 «Technology of polymeric and composite materials» KNUTD, Kyiv, 2015. <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/385>.
6. Patent US 10.975.213 B2. Composition and method of making Biodegradable Pellets. Dong C., Tyagl K., Siddiqui N. Publ. 13.04.2021.
7. Dang K.M., Yoksan R. Thermoplastic starch blown films with improved mechanical and barrier properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021: 290–299. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.027>.
8. Zaman H.U., Beg M.D.H. Biodegradable Composites manufactured from Low – Density Polyethylene and Thermoplastic Sago Starch: Preparation and characterization. *Progress in Applied Science and Technology*. 2021, 11, 2: 42–49. <https://doi.org/10.14456/past.2021.16>.
9. Chorey O., Ischenko O. Research of properties of films on the modified starch with polysaccharides. *KNUTD Bulletin*. 2014, 6 (80): 50–57 <https://www.knutd.edu.ua/publications/pdf/Visnyk/2014-6/50-57.pdf>.
10. Bulakh V.Yu., Sova N.V., Pakhareno O.V., Savchenko B.M., Matvienko V.S., Pakhareno V.O. Thermoplastic composite materials based on starch. Study of kinetics of retrogradation processes. *Chemical industry of Ukraine*. 2015, 1: 20–24.
11. Chen Y., Wang Z., Jia, L., Niu C., Hu, Z., Wu C., Yang J. Effect of functional groups of plasticizers on starch plasticization. *Colloid and Polymer Science*, 2024, 1–13. <https://doi.org/10.1007/s00396-024-05272-9>.
12. Abdollahi Moghaddam M. R., Hesarinejad M. A., Javidi F. Effect of the sorbitol to glycerol weight ratio and sugarcane bagasse concentration on the physico-mechanical properties of wheat starch-based biocomposite. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, 2023, 10(1), 131. <https://doi.org/10.1186/s40538-023-00504-6>.
13. Castro J. M., Montalbán M. G., Martínez-Pérez N., Domene-López D., Pérez J. M., Arrabal-Campos F. M., García-Quesada J. C. Thermoplastic starch/polyvinyl alcohol blends modification by citric acid–glycerol polyesters. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 244, 125478. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125478>.

14. Wang S., Hao Y., He Q., Gao Q. Biodegradable starch-polyvinyl alcohol composite films by the incorporation of lignin for packaging applications. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2024. <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/08927057241233566>.
15. Gómez-Aldapa C. A., Velazquez G., Gutierrez M. C., Rangel-Vargas E., Castro-Rosas J., & Aguirre-Loredo R. Y. Effect of polyvinyl alcohol on the physicochemical properties of biodegradable starch films. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 239, 122027. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122027>.
16. Sreekumar P. A., Al-Harhi M. A., De S. K. Studies on compatibility of biodegradable starch/polyvinyl alcohol blends. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52(10): 2167–2172. <https://doi.org/10.1002/pen.23178>.
17. Patent WO 2019/138022 A1. Thermoplastic Starch. Publ. 18.07.2019.
18. Patent WO 2023/017085 A1. Thermoplastic Starch forming compositions and uses thereof. Publ. 16.02.2023.
19. Patent US 11.518.860 B1. Biodegradable and waterproof shaped articles based on thermoplastic starch with lower retrogradation and improved mechanical properties. Publ. 6.12.2022.
20. Dmitrieva T.V., Krymovska S.K., Glieva G.E., Bortnitskyi V.I., Riabov S.V. Study of the effectiveness of the influence plasticizers and functional additives in the receiving of thermoplastic starch on its film-forming and destructive properties. *Polimernyi Zhurnal*. 2023, 45, 4: 299-305. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.04.299>.

Received 22.07.2024