

МОДИФІКОВАНІ ПОЛІСАХАРИДИ. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ У ВИРОБНИЦТВІ ПОЛІМЕРІВ

ІЩЕНКО О.В., ЛЯШОК І.О., ОВДІЙЧУК Д.В., КАМАЄВА О.С.
Київський національний університет технологій та дизайну
e_ishchenko@mail.ru; liashok77@gmail.com

Polysaccharides and their derivatives are widely used in biotechnology, food, cosmetics and other industries and are becoming increasingly important in medicine and pharmacy. In this paper, the use of modified polysaccharides and their properties reviewed, and the possibility of their use for the production of plastics that are biodegradable with adjustable decomposition period discussed.

В даний час, застосування матеріалів рослинного походження набуває особливої актуальності у зв'язку із загостренням екологічних проблем, дефіцитом і високою вартістю синтетичних матеріалів, виснаженням запасів мінеральних речовин. У зв'язку з цим, все більшого значення набуває розробка нових хімічних матеріалів на основі поновлюваної рослинної сировини. Основну масу яких складають природні полісахариди, такі як крохмаль, целюлоза, лігнін і його похідні, наприклад лігносульфонати (ЛМР). Істотне поліпшення фізико-хімічних властивостей полісахаридів може бути досягнуто при їх модифікації. Целюлоза та хітин - це структурні полісахариди. Целюлоза служить структурною основою клітинної мембрани рослин та інших мікроорганізмів, це найпоширеніша органічна речовина на Землі. Найширше вона використовується у виробництві паперу і текстильній промисловості [1].

Основними методами модифікації полісахаридів є карбоксиметилювання, нітрування, окислення. Застосування модифікованих полісахаридів дозволяє поліпшити якість продукту, розширити сировинну базу хімічних матеріалів з широким спектром технологічних властивостей, знизити екологічне навантаження. Матеріали на основі ефірів целюлози містять пластифікатори (підвищують засвоюваність), наповнювачі (знижують горючість нітроцелюлози), стабілізатори, мастила, пігменти. Експлуатаційні та технологічні властивості етроли сильно залежать від вмісту пластифікаторів. Збільшення вмісту пластифікаторів підвищує плинність, але знижує жорсткість, міцність, твердість і т.п. Ацетат целюлози, ацетатбутират целюлози, ацетатпропіонат целюлози (Celluloseacetate, Celluloseacetatebutyrate, Celluloseacetatepropionate) - володіють цікавим комплексом властивостей, які забезпечують їх широке застосування. Вони прозорі, добре фарбуються. Одне з типових застосувань - вироби із забарвленням під натуральну кістку [2].

Ацетат целюлози (АЦ, СА), ацетилцелюлоза, ацетил целюлозний етрол (АЦЕ). Ацетат целюлози є природним пластиком, який виготовлений з очищеної природної целюлози. Натуральну целюлозу піддають взаємодії з оцтовим ангідридом з отриманням ацетату целюлози, який виходить у вигляді

пластівців. Ці пластівці потім подрібнюють до тонкодисперсного порошку. Ацетат целюлози в первинному вигляді не може перероблятися як термопласт, може перероблятися тільки шляхом розчинення в розчиннику і формуванням або литтям. За допомогою звичайних методів обробки пластмас, ацетат целюлози повинен бути змішаний з відповідною комбінацією пластифікаторів і добавок і компаундів в розплаві, щоб отримати гранулят ацетат целюлози [3]. Ці гранули можуть бути перероблені за допомогою всіх стандартних методів.

Ацетат целюлози має необхідні властивості: висока прозорість і естетична привабливість, ударостійкість і механічна міцність, висока діелектричність, відмінна оброблюваність, гарний опір до різних хімічних речовин, сумісність з людською шкірою, може бути забарвлений в необмежений діапазон кольорів, має високу хімічну стійкість.

Ефіроцелюлозні пластики відмінно забарвлюються в масі барвниками і пігментами. Велике значення при фарбуванні має дисперсність пігментів: зі збільшенням ступеня дисперсності зростає інтенсивність забарвлення. Хороші результати для отримання прозорих забарвлених виробів дають такі пігменти, як блакитний і зелений, фталоціанінові, пігмент жовтий міцний і деякі інші. Широка кольорова гамма забарвлених пластмас досягається змішуванням барвників у різних співвідношеннях. Готові вироби з пластмас на основі ацетату і ацетилбутирату целюлози можна фарбувати поверхневим способом.

В якості пластифікаторів використовуються диметилфталат, диетилфталат, дибутилфталат, триетиленглікольдіпропіонат, триетилцитрат, дибутилсебацінат, диоктилфталат, трифенілфосфат, трикрезилфосфат. Для поліпшення комплексу властивостей полімеру (водостійкості, морозостійкості, ударної міцності, вогнестійкості та ін.) до складу етрольної композиції вводять суміш пластифікаторів. При розробці рецептур слід враховувати можливість протікання термічної деструкції ефірів целюлози під дією продуктів розпаду пластифікаторів і різних домішок в них. Пластифікатори істотно впливають на температуру переробки етроли. Для формування ливарних виробів з композицій ацетату целюлози, що містять невелику кількість пластифікатора, рекомендується здійснювати переробку безпосередньо з формувальних порошоків, виключаючи стадію отримання етролу. По фізичній структурі вони відносяться до аморфних матеріалів. Щільність ненаповнених марок матеріалу складає 1,16-1,32 г/см³. До складу ефіроцелюлозних пластиків завжди вводять пластифікатори, що представляють собою органічні сполуки, які не вступають в хімічну реакцію з ефірами целюлози, але підвищують рухливість і гнучкість структурних елементів цих жорстколанцюгових полімерів. Одночасно вони надають ефіроцелюлозним пластикам пластичність, розширюють інтервал високоеластичного стану, покращують морозостійкість, але знижують теплостійкість і твердість виробів. Температурний діапазон застосування ефіроцелюлозних пластиків - від -10-50° С до +60-115° С. В якості пластифікаторів застосовують ефіри фталевої кислоти, хлоровані поліфеніли. Експлуатація виробів з високопластифікованого етролу супроводжується міграцією пластифікаторів і зменшенням їх концентрації, тому для зменшення втрати пластифікаторів використовують малолетючі компоненти.

У процесі отримання, переробки та експлуатації макромолекули ефірів целюлози схильні до деструкції під дією тепла, кисню, світла і різних домішок (термічна, термоокислювальна, термогідролітична деструкція і деструкція під дією ультрафіолетового випромінювання). При отриманні високопрозорих виробів з ефіроцелюлозних матеріалів необхідно вживати заходів для запобігання або зменшення потемніння пластика. Для цього до складу матеріалів вводять стабілізатори в кількості 0,001-0,5 мас. ч. на 100 мас. ч. ефіру целюлози. Для підвищення стійкості до дії атмосферних факторів до складу композицій вводять світлостабілізатори кількості 0,5-2,0 мас. ч. Введення стабілізаторів в композиції на основі ефірів целюлози обов'язково. Крохмалі - це полімери глюкози, в яких залишки глюкопіранози утворюють α -з'єднання. Вони містять суміш амілози (15-20%) і амілопектину (80-85%). Амілоза складається з лінійного ланцюжка декількох сотень глюкозних молекул, а амілопектин - це розгалужена молекула, зроблена з кількох тисяч глюкозних залишків (кожна ланцюжок з 24-30 глюкозних залишків - це одна одиниця амілопектину). Крохмалі нерозчинні у воді.

Основною проблемою при застосуванні крохмалю є ретроградація, тобто підвищення в'язкості при старінні водних розчинів, яка відбувається внаслідок часткової кристалізації полімерних ланцюгів. За характером змін крохмалі умовно ділять на дві групи: розщеплені крохмалі і заміщені крохмалі, що включають і сополімери крохмалю. Групу так званих розщеплених крохмалів називають ще низькокиплячими, так як клейстери таких крохмалів мають низьку в'язкість. До групи заміщених крохмалів і сополімерів крохмалю відносяться крохмалі, властивості яких змінені в результаті введення різних заступників або спільної полімеризації з іншими високомолекулярними сполуками.

Основною технологічною властивістю, яку крохмаль проявляє в харчових системах, є здатність крохмалю розчинятися у воді з утворенням в'язких колоїдних розчинів, званих клейстерами. Однак властивості таких клейстерів часто не відповідають необхідним вимогам. У світовій практиці для отримання модифікованих харчових крохмалів дозволені п'ять видів хімічної обробки: етерифікація оцтовим і янтарним ангідридами, сумішню ангідридів оцтової та адипінової кислот, ангідридом янтарної кислоти, фосфорилхлоридом, триметафосфатом і триполіфосфатом натрію, а також однозаміщені ортофосфати натрію з утворенням складноефірних похідних; о-алкілування оксидом пропілену з утворенням простих ефірів; кислотна модифікація хлористоводородної і сірчаною кислотами з утворенням гідролізованих продуктів; відбілювання пероксидом водню, пероцтовою кислотою, перманганатом калію або гіпохлоритом натрію; окислення гіпохлоритом натрію. Модифіковані крохмалі більшою мірою, ніж природні, підвищують міцність паперу і в поєднанні з каніфольним клеєм покращують її проклеюку. Застосовують наступні види модифікованих крохмалів: декстрин; окислений крохмаль; крохмаль, підданий ензиматичній конверсії; катіонний крохмаль і діальдегід крохмаль. У текстильній промисловості крохмаль використовується для шліхтування ниток, волокон і пражі; як загусник фарб для друкування; при апретуванні текстильних матеріалів. Потреба в шліхтових матеріалах у світі становить близько 3 млн т щорічно, з них крохмалі становлять 75% (60% - картопляний і маїсовий, 15% - модифікований) [4].

Серед ефірів крохмалю найбільше значення має ацетильований крохмаль. Він має хорошу водорозчинність, що полегшує приготування технологічних розчинів і вимивання шліхти з тканини. Добра розчинність у воді спостерігається у крохмалів зі ступенем заміщення 0,3-0,5.

Широке застосування на виробництві знайшли препарати, одержувані шляхом модифікації різних крохмалів карбамідом. Модифікацію здійснюють в процесі приготування шліхти наступним чином: готують суспензію крохмалю, а потім вводять розчинений у воді карбамід (5-10%) і суспензія клейстеризується.

Практичну цінність представляють в технології шліхтування катіонні композиції крохмалю, що містять 0,18-0,20% азоту. Ці препарати отримують при взаємодії крохмалю з поліетиленами, поліетиленполіамінами, амонійними солями акрилових кислот.

Загусники для друкування є полімери, розчини яких у воді мають в'язкість до 2000-5000 мПа·с. Вони виконують такі функції:

- ✓ захисного колоїду по відношенню до розчинених інгредієнтів друкарської фарби;
- ✓ компонента середовища, в якому барвник дифундує до волокна;
- ✓ регулятора вологовмісту системи під час фіксації барвника на волокні.

Як загусник для друкування текстильних матеріалів використовується крохмаль. При використанні немодифікованого крохмалю приготування загустки включає нагрівання суспензії крохмалю (70 °C) у присутності невеликих кількостей соляної кислоти (менше 0,1%) до отримання однорідної прозорої маси.

Широко застосовується як загусник модифікований маїсовий крохмаль. Термічне розщеплення, у присутності повітря без добавки кислоти, перетворює маїсовий крохмаль в декстрин - коричневе борошно, яке називають «смажений крохмаль». Він високо цінується у вибиванні тканин з синтетичних волокон, оскільки він дає високу інтенсивність забарвлення, як і карбоксиметильований крохмаль, який зайняв у текстильному виробництві домінуюче положення, і його називають просто ефіром крохмалю.

Крохмаль, також, окислюють пероксидом водню або гіпохлоритом. Одержуваний продукт дає розчини меншою в'язкості, ніж вихідний. Використовують його разом з «смаженим крохмалем», але через меншу інтенсивність одержуваного забарвлення, його рідко застосовують як загущувач для вибивання). Маїсовий крохмаль надає найбільшу жорсткість і добре пов'язує пігменти. Пшеничний крохмаль надає еластичність і наповнюваність аפרетом, найбільш зручний для білих тканин. Рисовий крохмаль надає тканині глянець.

Модифікацію крохмалів зазвичай проводять, застосовуючи соляну або сірчану кислоту, нагріваючи суспензії нижче температури клейстеризації крохмалю. Основною хімічною реакцією в цих умовах буде розщеплення легкодоступних глікозидних зв'язків.

Природні і синтетичні біодеградабельні полімери - суміші крохмалю з полівініловим спиртом, полілактиду, полігідроксибутирату. Серед біодеградабельних полімерів лідируючі позиції займає крохмаль. Так матеріали на основі крохмалю отримують термомеханічної переробкою, змішуванням його з синтетичними полімерами, хімічної модифікації

полісахариду. Змішування крохмалю з синтетичними і природними полімерами дозволяє отримувати матеріали з меншою чутливістю до води.

Суміші крохмалю з синтетичними полімерами використовуються для одержання плівок і литтєвих виробів. Найбільш часто крохмалем модифікують поліетилен з отриманням плівкового матеріалу, призначеного для короткочасного застосування. Крохмаль виступає як наповнювач, забезпечуючи біодеструкцію виробу.

Термопластичні суміші синтетичного полімеру з крохмалем отримують, використовуючи крохмаль, пластифікований гліцерином і водою. Змішування компонентів здійснюють в екструдерах при температурі 150 ° С, що забезпечує хорошу желатинізацію полісахариду.

Також отримують суміш крохмалю (приблизно 60%) з сополімером етилену і акрилової кислоти. Крохмаль добре змішується з полівініловим спиртом (ПВС), даючи повністю біорозкладні, термопластичні матеріали. Вміст ПВС, ступінь гідролізу полівінілацетату і молекулярна маса роблять значний вплив на механічні властивості і водостійкість одержуваних плівок. Тому деякі плівки з КПВС можуть замінити поліетиленові плівки в умовах, де водонепроникність не служить перешкодою.

Використання полікапролактану або поліефірів, отриманих поліконденсацією гліколю з дикарбоновими кислотами, забезпечує матеріалам знижену чутливість до води. На основі композицій, що включає крохмаль і поліефір гідроксикарбонової кислоти (Mater-Bi), пропонується отримувати спінені вироби для упаковки.

Комбінуванням крохмалю з сополімером, отриманим з гідроксимасляної і гідроксивалеріанової кислот, досягається повна біорозщепність матеріалу. Він має хороші механічні властивості і випускається промисловістю, але висока вартість обмежує його застосування.

Екструзією суміші крохмалю з мікрокристалічною целюлозою і метилцелюлозою з добавками пластифікаторів (поліолів) отримані їстівні плівки. Збільшення вмісту целюлозних компонентів підвищує розривну міцність і знижує подовження при розриві і проникність плівок для парів води.

Методом інжекційного формування отримують плівки із сумішей крохмалю і діацетату целюлози. За механічними властивостями вони близькі до плівок з полістиролу, але здатні до біодеградації. Для отримання розщеплюваної бактеріями водорозчинної плівки з суміші крохмалю і пектину до складу композиції вводять пластифікатори (гліцерин і поліоксиетиленгліколь).

Переробку композицій, що містять суміш високоамілозного і звичайного крохмалів, пластифікованих гліцерином, карбамідом та поліетиленгліколем, здійснюють на двухшнековому екструдері. Одержуваний матеріал, що має міцність 10 МПа, використовується в сільському господарстві.

Здатність до біологічного розщеплення мають полімери: крохмаль-поліметилакрилат (Uni-Star), крохмаль-полістирол, крохмаль-поліакрилонітрил, які мають 50-60% ланок з синтетичних фрагментів з молекулярною масою близько 500 г/моль.

Отримують також сополімери крохмалю і вінілового спирту, які являють собою комплекс, утворений амілозою і синтетичним компонентом; матеріал повністю не розчинний у воді. Перспективне виробництво матеріалів на основі хімічно модифікованих крохмалів, наприклад ацетильованого крохмалю.

Ацетилований кукурудзяний крохмаль зі ступень заміщення -2, має термопластичні властивості.

Ацетат крохмалю з додаванням волокон кукурудзи переробляють шляхом екструзії для отримання спінених матеріалів, які за фізико-механічними властивостями на рівні з полістирольними спіненими матеріалами. Також переробляється методом лиття під тиском в композиції з ацетатом целюлози.

Полісахариди та їх похідні знайшли широке застосування в біотехнології, харчової, косметичної та інших галузях промисловості і все більшого значення набувають в медицині та фармації [5-9]. Багато полісахаридів нерідко стимулюють неспецифічну резистентність організму тварин і людини до інфекцій, інгібують ріст злоякісних пухлин, можуть проявляти антикоагулянтну, та інші види активності. Введення в їх молекули карбонільних, карбоксильних, сульфатних, фосфатних та інших функціональних груп і низькомолекулярних фрагментів призводить до створення цінних лікарських препаратів. Крім того, полісахариди становлять інтерес як група неспецифічних транспортних макромолекул, тому покращують доставку лікарських речовин до «біомішені». Модифікація біологічно активних речовин полісахаридами, наприклад, хімічна фіксація лікарських субстанцій на полісахаридні матриці, дозволяє створювати нові препарати пролонгованої дії з низькою токсичністю і необхідним балансом ліпофільними-гідрофільних властивостей. Роботи в галузі використання модифікації полісахаридів в медичних цілях проводяться, як в Україні, так і за кордоном. При цьому значною мірою вони спрямовані на створення нових типів транспортних систем з метою підвищення терапевтичного ефекту існуючих лікарських речовин. Разом з тим, методи хімічної модифікації полісахаридів і методи аналізу цільових продуктів розроблені недостатньо. Більшість раніше запропонованих схем модифікації полісахаридів багатостадійні, складні, вимагають дорогих і часто токсичних реагентів, нетехнологічні, що ускладнює їх впровадження в промислову практику.

Література

1. Манушин В.И., Никольский К.С., Минскер К.С., Колесов С.В. Целлюлоза, сложные эфиры целлюлозы и пластические массы на их основе. -Владимир: Полимерсинтез, 2002. 107 с.
2. Миндлин С.С. Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. -Л.: Химия, 1973. С. 327-334.
3. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. -СПб: СПбЛТА, 1999. 628 с.
4. Strong A.B. *Plastics: Materials and processing*. 3rd edition. New Jersey: Pearson Education Inc., 2006. P. 263-265
5. *Modern plastics handbook* / Ed. by C.A. Harper. McGraw-Hill, 2000. P. 1.10-1.13.
6. <http://chem21.info/info/217665/>
7. <http://agps-2006.narod.ru/konf/2003/sb-2003/sec-2/2.pdf>
8. <http://www.ispm.ru/lab5/polisakharid.html>
9. http://chemanalytica.com/book/novyj_spravochnik_khimiya_i_tekhnologiya_6_syre_i_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv_chast_II/5371