

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Булах Вікторія Юріївна

УДК: 678.552.027.6

**РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ  
ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРОХМАЛЮ**

Спеціальність 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних  
матеріалів

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Київському національному університеті технологій та дизайну Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник:** - доктор технічних наук, професор

Пахаренко Валерій Олександрович, професор кафедри технології полімерів і хімічних волокон, Київський національний університет технологій та дизайну

**Офіційні  
опоненти:**

- доктор технічних наук, професор Скорохода Володимир Йосипович, професор кафедри хімічної технології переробки пластмас (Національний університет «Львівська політехніка» МОН України)

- доктор хімічних наук, професор Рябов Сергій Володимирович, завідувач відділу модифікації полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України

Захист відбудеться «31» березня 2015 р. о 13-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.102.04 у Київському національному університеті технологій та дизайну за адресою: 01011, м. Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, тел. 280-53-25

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Київського національного університету технологій та дизайну за адресою: 01011, м. Київ, вул. Немировича-Данченка, 2.

Автореферат розіслано «23» лютого 2015 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
кандидат технічних наук, професор

Т.С. Шостак

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми** Стан сучасної економіки диктує свої закони розвитку полімерної галузі. Спостерігається тенденція поступового витиснення синтетичних полімерів природними та штучними. Сьогодні в Україні не виробляється жоден синтетичний полімер, імпорт закордонної сировини суттєво збільшує собівартість готової продукції. Тому розробка нових полімерних матеріалів на основі крохмалю є актуальною.

Вибір крохмалю зумовлений, по-перше, практично невичерпною сировинною базою, по-друге, більшість крохмалевмісних матеріалів мають такі ж корисні властивості, як і синтетичні полімери.

Використання термопластичного крохмалю (ТПК) дозволяє вирішити одночасно дві задачі: екологічну - створення матеріалів, які не забруднюють навколишнє середовище, економічну – дешева та доступна первинна сировина. Тому дана тема є актуальною і потребує досліджень.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Основними матеріалами дисертації є результати досліджень і розробок, одержані в Київському національному університеті технологій та дизайну у 2011-2015 роках при безпосередній участі автора в виконанні держбюджетних тем: 16.04.32 ДБ, №<sub>д.р.</sub> 011U000265 «Розроблення складу та технології одержання полімерних композиційних матеріалів з використанням органічних сполук», 16.04.27 ДБ, №<sub>д.р.</sub> 011U000863 «Розроблення складу та технології одержання полімерних композиційних матеріалів на основі поліолефінів, які розкладаються» та госпдоговірної теми № 642 «Одержання мінеральних добрив з контрольним терміном вивільнення в ґрунті».

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є вивчення та дослідження особливостей одержання ТПК екструзійним способом та розробка методів покращення його властивостей під час переробки і експлуатації.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні основні задачі:

- встановити основні закономірності процесу одержання ТПК екструзійним способом;
- дослідити вплив рецептурного складу вихідних компонентів на властивості ТПК;
- вивчити можливість та особливості багаторазової переробки ТПК;
- дослідити способи модифікації ТПК;
- розробити технологічні схеми та обґрунтувати основні стадії технологічного процесу переробки ТПК.

**Об'єкт досліджень:** процеси одержання, модифікації та переробки ТПК.

**Предмет досліджень:** фізико-хімічні перетворення в процесі отримання ТПК, його модифікації та переробки.

**Методи досліджень:** Експериментальні дані було отримано з використанням сучасних стандартних методик та розроблених методів досліджень. Було використано методи капілярної віскозиметрії, ІЧ спектроскопії, оптичної мікроскопії, дослідження водопоглинання зразків. Фізико-механічні властивості досліджували за допомогою стандартних методів. Дослідні зразки та промислові вироби одержували з використанням лабораторного та промислового обладнання різних типів. Результати досліджень оброблялися за допомогою спеціальних комп'ютерних програм. Для проведення окремих досліджень було створено дослідні установки та пристрої.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає в тому, що:

Встановлено технологічні особливості процесу отримання ТПК на екструзійному обладнанні та вперше виявлено та теоретично обґрунтовано існування потенціального бар'єру течії матеріалу, що дозволило підібрати оптимальні технологічні параметри отримання, модифікації та переробки матеріалу. Встановлено, що утворення ТПК відбувається за рахунок деградації амілопектину при певних значеннях напруження зсуву, температури та тиску в присутності пластифікатору.

Обґрунтований механізм пластикації ТПК, який надав можливість встановити основні залежності властивостей матеріалу від складу вихідних компонентів.

Вивчено основні фізико-хімічні перетворення при модифікації ТПК різними добавками, що дозволило розробити основні способи зниження ретроградації ТПК в процесі переробки та застосування.

Встановлені особливості створення полімер-полімерних композитів на основі ТПК та синтетичних полімерів, що дозволило суттєво розширити галузі застосування матеріалу.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає в тому, що:

Обґрунтовано основні стадії технологічного процесу переробки ТПК в плівкові та литтєві матеріали.

Встановлено раціональний режим та параметри переробки ТПК в корм для тваринництва.

Розроблено технологічні схеми для виготовлення полімер-полімерних композитів та мінеральних добрив пролонгованої дії на основі ТПК.

Розроблені технології одержання та переробки ТПК знайшли застосування на різних підприємствах України: ТОВ «Причорноморська сільгоспхімія», ТОВ «Техноком», ТОВ «ФлексоПрінт-Плюс» та ТОВ «РеалПакс».

**Особистий внесок дисертанта** полягає в самостійному аналізі науково-технічної та патентної літератури з даної тематики, виконанні експериментальних досліджень, аналізі та математичній обробці одержаних результатів, формулюванні мети, задач, основних теоретичних положень і висновків роботи, а також підготовці публікацій і доповідей. Автор роботи брала безпосередню участь в напрацюванні дослідних та промислових зразків, проведенні їх випробувань.

Внесок автора в обґрунтуванні положень, що виносяться на захист, є вирішальним. Дослідження проводились у співавторстві з науковцями, що зазначені в спільних публікаціях за темою дисертації, а результати роботи на різних етапах виконання обговорювалися з одним із співавторів д.т.н., доцентом Савченко Б.М.

**Апробація роботи.** Основні результати роботи були викладені та обговорені на Міжнародній науковій конференції «Сучасні тенденції розвитку хімії та технології полімерних матеріалів» (держ. ун-т технології та дизайну «СПГУТД», Санкт-Петербург, Росія, 2012 р.), XI Всеукраїнській науковій конференції молодих учених та студентів КНУТД «Наукові розробки молоді на сучасному етапі» (КНУТД, Київ, 2012, 2013, 2014 рр.), IX науково-практичній конференції молодих вчених «Новітні технології пакування» Додаток до журналу Упаковка, (КиївЕкспоПлаза, Київ, 2013 р.); Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції молодих вчених та студентів «Ресурсозберігаючі технології легкої, текстильної і харчової промисловості» (ХНУ, Хмельницький, 2013 р.); Всеукраїнській конференції молодих учених та студентів «Сучасні технології одержання композиційних матеріалів, хімічних волокон і нанокompозитів», (КНУТД, Київ, 2013 р.)

**Публікації.** Основні результати роботи викладені в 14 наукових друкованих працях: 5 статтях у фахових журналах, 2 патентах та 7 тезах доповідей наукових конференцій.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку літератури та додатків. Робота викладена на 156 сторінках друкованого тексту, що містять 43 таблиць, 48 рисунків, 153 літературних посилань 10 додатків.

## ВИСНОВКИ

1. Вирішена важлива задача для науки та промисловості – розроблена сучасна технологія одержання ТПК та його модифікація шляхом введення зшиваючих агентів, на основі ТПК створені полімер-полімерні композити з використанням модифікуючих добавок для підвищення міцності, еластичності, зменшення водопоглинання та подолання ретроградації, яка має негативний вплив на властивості ТПК.

2. Експериментально доведено особливості одержання ТПК методом поливу та екструзійним способом. Обґрунтовано вибір крохмалю, пластифікатору та різних добавок для отримання ТПК та його модифікації. Показано, що при одержанні ТПК більш раціонально використання картопляного крохмалю. Доведено, що для отримання якісного ТПК необхідно проводити дозрівання крохмалю. В якості пластифікатору обрано гліцерин в кількості 20 % мас.

3. Виявлено існування та встановлено значення потенціального бар'єру течії розплаву для ТПК різного складу. На основі проведених досліджень обґрунтовано технологічні параметри переробки ТПК. Встановлено, що для цього необхідно використовувати екструдер з L/D 16-20 та пазованим циліндром, чітко контролювати параметри: температура переробки (110-120 °C), тиск (60-80 атм.), швидкість обертання шнеку (25-30 об/хв), час перебування в екструдері (5-6 хв).

4. Доведено, що механічні характеристики виробів з ТПК в значній мірі визначаються хімічною природою та вмістом пластифікатору та модифікуючих добавок і досягають оптимальних значень при використанні в якості пластифікатору гліцерину (20 % мас. та ГМС– 1 % мас.)

5. Експериментально встановлено можливість одержання ТПК двома способами: періодичним (премікс процес) та методом неперервного дозування.

6. Встановлено можливість та особливості багаторазової переробки ТПК та її вплив на властивості. Кількість переробок ТПК може складати 2-3 разів. В результаті повторних переробок ТПК спостерігається підвищення міцності майже в 2 рази внаслідок процесів кращого проникнення пластифікатору в зерна крохмалю та додаткової пластикації.

7. Розроблено методи модифікації властивостей ТПК під час переробки. Запропонований механізм та досліджено процеси хімічного зшивання ТПК лимонною та борною кислотами, які дозволили суттєво покращити його механічні властивості, підвищити вологостійкість та стійкість до ретроградації і розширити галузі застосування. Оптимальний вміст кислот 1-2 % мас. Досліджено вплив ПВС на властивості ТПК. Вивчено особливості поєднання ПВС з ТПК. Доведено, що при додаванні 10 % мас. ПВС покращуються фізико-механічні властивості ТПК з 8,5 до 9,6 МПа.

8. Розроблено ефективні способи створення полімер-полімерних композитів шляхом введення ПЕ в ТПК шляхом приготування концентратів на основі ПЕ та різних добавок з використанням для змішування

одночерв'ячного екструдера, що дозволило забезпечити високу продуктивність процесу екструзії.

9. Перевага виробництва ТПК полягає не тільки в тому, що він є більш екологічно безпечним, повністю біодеградабельним, а також економічно вигідний у виробництві (собівартість ТПК майже на 30 % менша, порівняно з ринковою вартістю ПЕ).

10. Розроблено технологічні схеми і режими та обґрунтовано основні стадії технологічного процесу одержання та модифікації ТПК. Виготовлено дослідні партії гранульованих мінеральних добрив з пролонгованою дією на базі екструзійного обладнання в умовах ТОВ «Причорноморська сільгоспхімія».

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В РОБОТАХ**

1. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полисахаридов (крахмала) / С.П. Рыбкина, В.В. Пахаренко, В.Ю. Булах, В.А. Пахаренко // Пластические массы. – 2012. – №2. – С. 61-64.
2. Крохмалевмісні композиційні плівки. Дослідження морфології в процесі біорозкладу / В.Ю. Булах, Ю.О. Будащ, О.В. Барильченко [та інш.] // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 3. – С. 56-63.
3. Поліетиленові композиції з крохмалем та іншими наповнювачами. Подвійний ефект при розкладі / В.Ю. Булах, Т.А. Костінова, В.В. Пахаренко, В.О. Пахаренко // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 5. – С. 34-40.
4. Мінеральні добрива пролонгованої дії. Технологія отримання / Л.О. Рубан, В.Ю. Булах, Н.В. Сова [та інш.] // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 3. – С. 86-90.
5. Отримання біодеградабельних полімерів на основі поліетилену / В.Ю. Булах, А.В. Сидоренко, Н.В. Сова [та інш.] // Хімічна промисловість України. – 2013. – № 6. – С. 27-30.
6. Создание новых пленочных материалов на основе крахмала / В.Ю. Булах, Н.В. Сова, Б.М. Савченко, В.О. Пахаренко // тез. докл. Междунар. науч. конф., С.-Петербургск. гос. ун-т технологии и дизайна. – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2012. – С. 49-51.
7. Булах В.Ю. Розробка технології одержання полімерних композиційних матеріалів з використанням органічних сполук / В.Ю. Булах, Н.В. Сова, В.О. Пахаренко // XI Всеукраїнська наукова конференції молодих учених та студентів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі», тези конф., – Т.1 – К., 2012. – С. 351-352.
8. Розробка нових пакувальних матеріалів природного походження / В.Ю. Булах, Н.В. Сова, Б.М. Савченко, В.О. Пахаренко // IX науково-практична конференція молодих вчених «Новітні технології пакування» Додаток до журналу Упаковка, Київ, 2013. – С. 15-16.
9. Булах В.Ю. Дослідження фізико-механічних властивостей композицій на основі термопластичного крохмалю / В.Ю. Булах, Н.В. Сова, В.О. Пахаренко // Тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції молодих учених та

студентів КНУТД «Наукові розробки молоді на сучасному етапі», Київ, 2013. – С. 25

10. Булах В.Ю. Дослідження структури композицій на основі термопластичного крохмалю, що вміщує полівініловий спирт / В.Ю. Булах, Б.М. Савченко, В.О. Пахаренко // Збірник тез доповідей Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції молодих вчених та студентів, 23-25 жовтня 2013 р., Хмельницький, ХНУ, 2013. – С. 94-95.

11. Булах В.Ю. Біодеградабельні полімерні матеріали на основі поліетилену / В.Ю. Булах, Н.В. Сова, В.О. Пахаренко // Тези доповідей Всеукраїнської конференції молодих учених та студентів «Сучасні технології одержання композиційних матеріалів, хімічних волокон і нанокompозитів», 20 листопада 2013 р., Київ, КНУТД, 2013. – С. 5.

12. Булах В.Ю. Дослідження процесу ретроградації крохмалю / В.Ю. Булах, Н.В. Сова, В.О. Пахаренко // Тези доповідей Всеукраїнської наукової конференції молодих учених та студентів КНУТД «Наукові розробки молоді на сучасному етапі», Київ, 2014. – С. 300.

13. Пат. 84212 UA МПК C08L 67/00 (2013.01). Спосіб виробництва мінеральних добрив з пролонгованою дією / Рубан Л.О., Булах В.Ю., Савченко Б.М. [та інш.] (UA); заявник і патентовласник – Київський національний університет технологій та дизайну (UA). – № у 201305481; заявл. 29.04.2013; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 19. – 3 с.

14. Пат. 89570 UA МПК C08L 67/00 (2014.01). Композиція мінерального добрива пролонгованої дії / Булах В.Ю., Сова Н.В., Савченко Б.М. [та інш.] (UA); заявник і патентовласник – Київський національний університет технологій та дизайну (UA). – № у 201313727; заявл. 26.11.2013; опубл. 25.04.2014, Бюл. № 8. – 2 с.

#### **Особистий внесок автора у працях, які опубліковані в співавторстві:**

[2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 ] - постановка, проведення експериментів, аналіз результатів; [1, 9, 12, 13, 14] – участь у виконанні теоретичних та експериментальних досліджень; [10, 11,] – аналіз експериментальних результатів, складання формули винаходу.

#### **АНОТАЦІЯ**

Булах В.Ю. Розробка технології одержання та властивості термопластичного крохмалю. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – технологія полімерних і композиційних матеріалів. Київський національний університет технологій та дизайну. Київ 2015 р.

Дисертація присвячена вивченню фізико-хімічних перетворень при модифікації термопластичного крохмалю та їх впливу на технологічні процеси переробки модифікованого ТПК у виробі різного призначення.

Розглянуто способи модифікації ТПК шляхом введення лимонної та борної кислот, а також введення полімерів таких як ПВС та ПЕ. Досліджено фізико-хімічні перетворення крохмалю в результаті взаємодії з різними



пластифікаторами та добавками.

На основі отриманих результатів обґрунтовано основні стадії та раціональні технологічні параметри переробки модифікованого термопластичного крохмалю у виробі різного призначення.

*Ключові слова:* крохмаль, гліцерин, модифікація, термопластичний крохмаль, ретроградація, властивості, переробка, екструзія.

## АННОТАЦІЯ

Булах В.Ю. Разработка технологии получения и свойства термопластического крахмала - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.06 - технология полимерных и композиционных материалов. Киевский национальный университет технологий и дизайна. Киев 2015 г.

Диссертация посвящена изучению физико-химических превращений при модификации ТПК их влияния на технологические процессы переработки модифицированного ТПК в изделия различного назначения.

Приведены особенности получения ТПК экструзионным способом. Обоснован выбор крахмала, пластификатора и различных добавок для получения ТПК и его модификации, обоснован выбор содержания компонентов. Доказано, что для получения качественного ТПК крахмал необходимо созреть. Экспериментальным путем доказано рациональность использования картофельного крахмала, за счет содержания амилопектина 79 % мас. В качестве пластификатора избран глицерин в соотношении крахмал: глицерин - 80:20 соответственно.

Выявлено явление потенциального барьера течения расплава полимера, которое заключается в том, что формирование расплава ТПК происходит только при достижении системой определенного значения зсувового напряжение, реализуется только в определенных условиях. Установлено, что для получения ТПК необходимо использовать экструдер с L/D 16-20 и пазовым цилиндром, четко контролировать температуру переработки (110-120 °С), давление (60-80 атм.), Скорость вращения шнека (25-30 об/мин), время пребывания в экструдере 5-6 мин.

Исследовано влияние рецептурного состава исходных компонентов на свойства ТПК. Механические характеристики материала в значительной степени определяются видом и содержанием пластификатора и модифицирующих добавок и достигают оптимальных значений при содержании пластификатора - глицерина – 20 % мас, ГМС- 1 % мас.

Исследованы процессы многократной переработки ТПК. Доказано, что многократная переработка улучшает свойства ТПК. Получены зависимости, позволяющие оценить количество переработок полимера (2-3 раза). В результате многократной переработке ТПК наблюдается улучшение его механических свойств почти в 2 раза, в результате процессов допластичности, лучшего проникновения пластификатора в зерна крахмала.

Рассмотрены способы модификации ТПК путем введения лимонной и борной кислот, а также в введение полимеров как ПВС и ПЭ. Исследованы физико-химические превращения крахмала в результате взаимодействия с различными пластификаторами и добавками.

Разработаны методы улучшения свойств ТПК при переработке. Исследованы процессы сшивки ТПК, что позволяет существенно улучшить механические свойства, влагостойкость и устойчивость к ретроградации и расширить области применения ТПК. В качестве сшивающего агента избраны лимонная и борная кислоты. Оптимальное содержание - 1-2 % мас.

Проведено экономический расчет эффективности производства и посчитано коэффициент эффективности производства, который показывает, что данный проект изготовления ТПК является эффективным. Себестоимость ТПК на 30 % меньше рыночной стоимости ПЭ, поэтому предпочтение производства не только в том, что ТПК обладает определенным комплексом свойств, полностью биоразлагаемые, проявляет свойства термопласта, но и экономически выгоден в производстве. ТПК является ценным сырьевым материалом для изготовления изделий широкого спектра потребления.

На основе полученных результатов обоснованы основные стадии и рациональные технологические параметры переработки модифицированного ТПК в изделия различного назначения.

Ключевые слова: крахмал, глицерин, модификация, термопластичный крахмал, ретроградация, свойства, переработка, экструзия.

## SUMMARY

Bulah V.U. Development of technology for thermoplastic starch and properties– Manuscript.

Dissertation on gaining of scientific degree of candidate of engineering sciences after specialty 05.17.06 – technology of polymeric and composition materials. Kyiv national university of technologies and design. Kyiv 2015.

Dissertation is devoted to the study of transformations physical and chemical at modification of thermoplastic starch and their influence on the technological processes of processing of modified thermoplastic starch in the wares of a different setting.

The methods of thermoplastic starch modified by the introduction of citric and boric acid, and introduced polymers such as PVA and PE. Investigated the physical and chemical transformation of starch in the interaction with different plasticizers and additives.

Based on the results proved the main stage and rational technological parameters modified thermoplastic starch processing into products for various purposes.

Keywords: starch, glycerin, modification, thermoplastic starch, retrogradation, properties, processing, extrusion.

