

УДК 678.552.027.3

Рецензент:
Шостаk Т.С. — к.т.н., професор кафедри
прикладної екології, технології полімерів
та хімічних волокон Київського національного
університету технологій та дизайну

ТЕРМОПЛАСТИЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ КРОХМАЛЮ. ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСІВ РЕТРОГРАДАЦІЇ

*В.Ю. Булах, Н.В. Сова, к.т.н., О.В. Пахаренко, к.т.н., Б.М. Савченко, д.т.н.,
В.С. Матвієнко, В.О. Пахаренко, д.т.н.*

Київський національний університет технологій та дизайну

Проведений аналіз літературних джерел щодо отримання термопластичного крохмалю та його ретроградації. На основі проведених досліджень запропонований пластифікатор, який сприяє підвищенню міцнісних характеристик, а також підвищує здатність до утримання вологи в композиційних матеріалах на основі крохмалю. Наведені особливості властивостей композиційних полімерів на основі крохмалю. Досліджений вплив кількості пластифікатора на властивості композиційних матеріалів. Визначено дію пластифікатора на властивості композицій. Досліджений вплив вологи на зміну властивостей композицій. Досліджена кінетика процесу ретроградації крохмалю.

Проведен анализ литературных источников относительно получения термопластичного крахмала и его ретроградации. На основе проведенных исследований предложен пластификатор, который способствует повышению прочностных характеристик, а также повышает способность к удержанию влаги в композиционных материалах на основе крахмала. Приведены особенности свойств композиционных полимеров на основе крахмала. Исследовано влияние количества пластификатора на свойства композиционных материалов. Определено действие пластификатора на свойства композиций. Исследовано влияние влаги на изменение свойств композиций. Исследована кинетика процесса ретроградации крахмала.

Синтетичні пластмаси широко використовуються в сучасному суспільстві завдяки їхнім ефективним механічним і бар'єрним властивостям [1]. Однак синтетичні пластики стали екологічною загрозою в сучасному світі, оскільки вони практично не розкладаються мікроорганізмами та не завжди можуть бути повторно використаними. Ідея замінити синтетичні полімери біополімерами стала останнім часом привабливою та потребує проведення значної кількості досліджень [2]. Серед біополімерів велика увага приділяється крохмалю, бо він є практично невичерпною базою сировини, конкурентоспроможний у ціні і повністю розкладається в умовах зовнішнього середовища [3–8]. Природний крохмаль не володіє термопластичними властивостями. Однак у разі додавання пластифікаторів, підвищення температури та значних напружень зсуву крохмаль дійсно проявляє термопластичні властивості і стає термопластичним (ТПК). Галузі застосування композицій на основі крохмалю давно відомі: пакувальні матеріали, покриття, плівки, виробництво підгузників. Однак крохмаль, незважаючи на свої позитивні якості, має і суттє-

вий недолік — продукти на основі ТПК з часом, через ретроградацію крохмалю, значно змінюють свої властивості та термін придатності [9]. Автор [10] показав, що желатинізований і пластифікований ТПК характеризується низькою кристалічністю (близько 10%), тобто аморфна область в ТПК складає ~90%. Полімери на основі крохмалю метастабільні, і через це під час зберігання спостерігається ретроградація, яка пов'язана з міжмолекулярними водневими зв'язками між ОН- 2D-глюкозильними залишками молекул амілози і О- 6D-глюкозильних залишків коротких бічних ланцюгів молекули амілопектину (рис. 1). На додаток до міжмолекулярних водневих зв'язків між амілозою і амілопектином можуть відбуватися водневі зв'язки між ущільнювальним 3 і ОН- 3D-глюкозильними залишками різних молекул амілопектину, а також внутрішньомолекулярноводневі зв'язки між ОН- 6 та суміжним атомом кисню напівацеталю D-глюкозилтрансферазних залишків у молекулі амілози (рис. 1 і 2), у той час як внутрішньомолекулярна асоціація в межах молекули амілопектину не була встановлена [11].

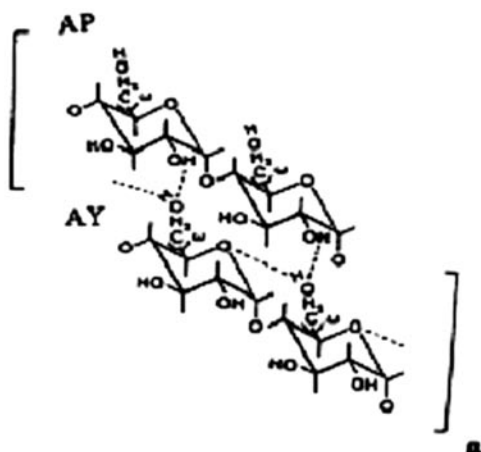


Рис. 1. Водневий зв'язок між молекулами амілози і амілопектину (пунктирні лінії показують водневий зв'язок амілози (AY); AP — короткий бічний ланцюг молекул амілопектину)

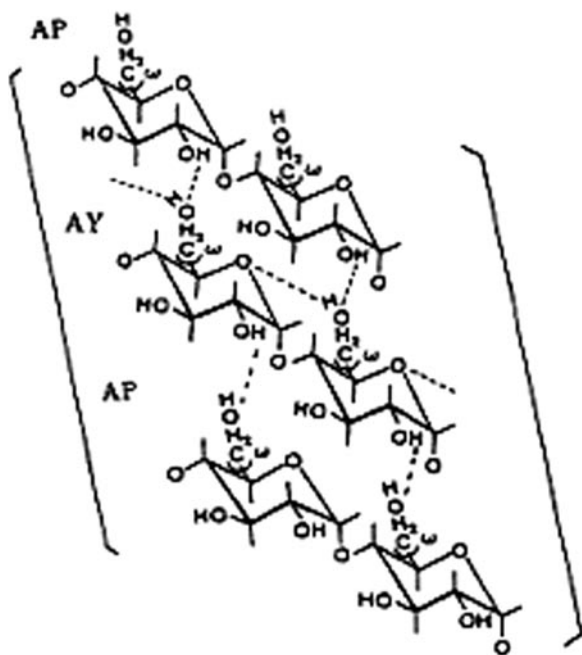


Рис. 2. Механізм ретроградації крохмалю (пунктирні лінії показують водневий зв'язок амілози (AY); AP — короткий бічний ланцюг молекул амілопектину)

Для одержання композицій на основі термопластичного крохмалю були використані: картопляний крохмаль (ДСТУ 4286:2004); кукурудзяний крохмаль; гліцерин фарм (Німеччина).

У лабораторних умовах були отримані стренги на основі крохмалю, пластифікованого гліцерином. Компоненти попередньо змішували на швидкісному змішувачі за підвищеної температури. Це дозволяє покращити проникність пластифікатора в гранулу крохмалю. Повна пластикація крохмалю проходить під дією температури та значних напружень зсуву, що досягається під час екструзії.

Композиції отримували у вигляді гранул на лабораторному екструдері ЧП 25×16. Температура по зонах екструдера коливалася в межах 90–120 °С.

Рецептури зразків представлені в табл. 1.

Для дослідження процесу ретроградації зразки розміщувалися в різних середовищах (в ексикаторах з дистильованою водою, з КОН і СаО) з різним вмістом вологості: 100%, 7 і 0%, а також знаходилися на повітрі з вологістю 65–85 і 70–80%. Залежності зміни маси зразків від різного вмісту вологи представлені на рис. 3–5.

Залежність зміни маси зразків від вологості для композиції крохмаль/гліцерин (у співвідношенні 80/20) підпорядковується рівнянню 1:

$$\Delta m = k_1 \cdot x^2 - k_2 \cdot x - b \quad (1),$$

де: k_1 , k_2 , b — емпіричні коефіцієнти; x — незалежна змінна.

Значення коефіцієнтів, що входять до рівняння 1, наведені в табл. 2, стовпчик А (рис. 3а), а для рис. 3б наведені в табл. 2, стовпчик Б.

Залежність зміни маси зразків від вологості для композиції крохмаль картопляний/гліцерин (у співвідношенні 70/30) підпорядковується рівнянню 1. Значення коефіцієнтів, що входять до рівняння 1, наведені в табл. 2, стовпчик С.

Залежність зміни маси зразків від вологості, що представлена на рис. 5, підпорядковується рівнянню 1. Значення коефіцієнтів, що входять до рівняння, наведені в табл. 3.

Якщо значення $\Delta m > 0$, то йде процес набухання зразків, а якщо $\Delta m < 0$, то йде процес ретроградації, тобто утворення кристалічної структури, амілоза переходить в амілопектин, відбувається процес виштовхування надлишкового пластифікатора, втрачаються властивості композиції. Якщо враховувати, що вода виступає також пластифікатором, то можна сказати, що вода виштовхується (випаровується), а більшість введеного пластифікатора все ж таки залишається в композиції.

Ретроградація відбувається в ТПК з плинном часу і впливає на його властивості.

Таблиця 1

Рецептури зразків

Назва компонента	Вміст компонента в композиції, % мас.		
	1	2	3
Крохмаль картопляний	80	–	70
Крохмаль кукурудзяний	–	80	–
Гліцерин	20	20	30

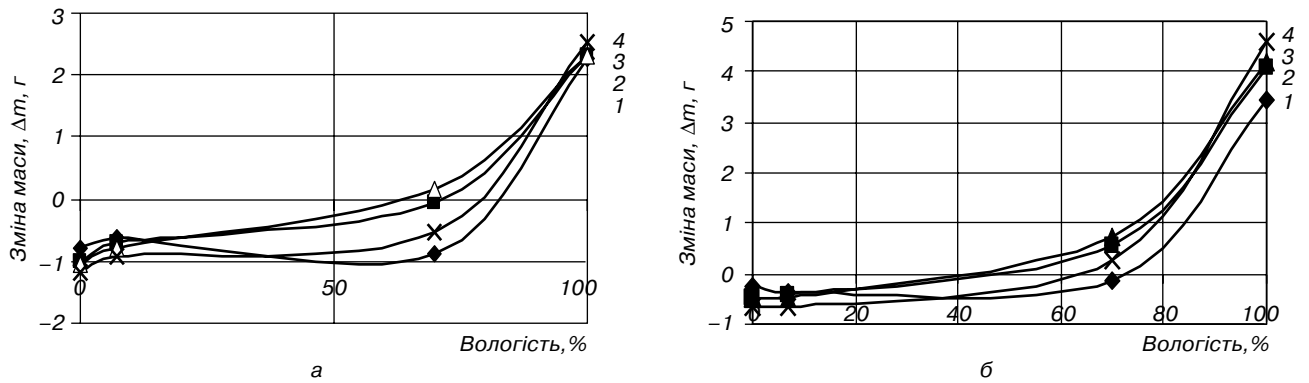


Рис. 3. Залежність зміни маси зразків від вологості для композиції крохмаль/гліцерин (у співвідношенні 80/20): 1 — через 100 год; 2 — через 200 год; 3 — через 400 год; 4 — через 800 год (а — картопляний крохмаль; б — кукурудзяний крохмаль)

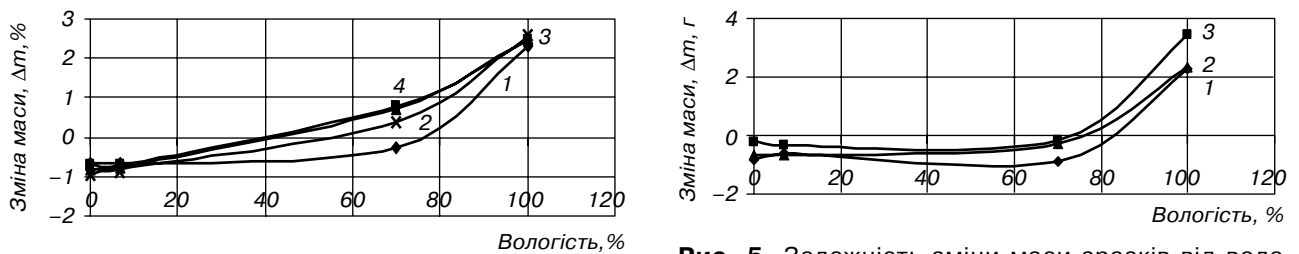


Рис. 4. Залежність зміни маси зразків від вологості для композиції крохмаль картопляний/гліцерин (у співвідношенні 70/30): 1 — через 100 год; 2 — через 200 год; 3 — через 400 год; 4 — через 800 год

Рис. 5. Залежність зміни маси зразків від вологості через 100 год для композицій: 1 — картопляний крохмаль/гліцерин (у співвідношенні 80/20); 2 — картопляний крохмаль/гліцерин (у співвідношенні 70/30); 3 — кукурудзяний крохмаль/гліцерин (у співвідношенні 80/20)

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів в рівнянні (1)

Час витримки, год	Коефіцієнти рівняння	Значення коефіцієнтів		
		А	Б	С
100	k_1	0,0010	0,0021	0,0008
	k_2	0,0755	0,0822	0,0516
	b	0,5013	0,0589	0,5362
	R^{2*}	0,9652	0,9910	0,9910
200	k_1	0,0006	0,0010	0,0004
	k_2	0,0322	0,0568	0,0045
	b	0,7654	0,2855	0,6994
	R^{2*}	0,9801	0,9931	1,0000
400	k_1	0,0005	0,0010	0,0004
	k_2	0,0214	0,0522	0,0062
	b	0,8810	0,3486	0,7682
	R^{2*}	0,9876	0,9965	0,9998
800	k_1	0,0009	0,0013	0,0005
	k_2	0,0554	0,0811	0,0198
	b	0,9025	0,4106	0,8246
	R^{2*}	0,9783	0,9931	0,9974

R^{2*} — коефіцієнт кореляції

Таблиця 3

Значення коефіцієнтів у рівнянні (1)

Рівняння	Композиції під час 100 годинної витримки	Коефіцієнти рівняння	Значення коефіцієнтів
$\Delta m = k_1 \cdot x^2 - k_2 \cdot x - b$	Картопляний крохмаль/гліцерин (у співвідношенні 80/20)	k_1	0,0010
		k_2	0,0758
		b	0,5005
		R^{2*}	0,9650
	Картопляний крохмаль/гліцерин (у співвідношенні 70/30)	k_1	0,0008
		k_2	0,0516
		b	0,5362
		R^{2*}	0,9910
	Кукурудзяний крохмаль/гліцерин (у співвідношенні 80/20)	k_1	0,0012
		k_2	0,0822
		b	0,0589
		R^{2*}	0,9910

R^{2*} — коефіцієнт кореляції

Вміст кристалічної фази в ТПК змінюється в залежності від терміну зберігання, температури навколишнього середовища і його складу, відносної вологості і вмісту пластифікатора.

Пояснити ретроградацію можна нестійкістю крохмальних полісахаридів у розчині, особливо амілози. Якщо ретроградація йде без видимого утворення осаду, то амілоза водневими зв'язками з'єднується з амілопектином. Такий процес є оберненим. Якщо ж процес йде як самоагрегація амілози, то утворюються нерозчинні комплекси. Ретроградація амілози перебігає в декілька стадій: спочатку довільно скручені спіралі амілозних ланцюгів (на рис. 6 наведена структура амілози) витягуються, після чого вони втрачають гідратну оболонку і розташовуються (орієнтуються) одна біля одної. Між гідроксильними групами, розташованими на близькій відстані, утворюються водневі зв'язки, енергія яких покриває витрати енергії на дві

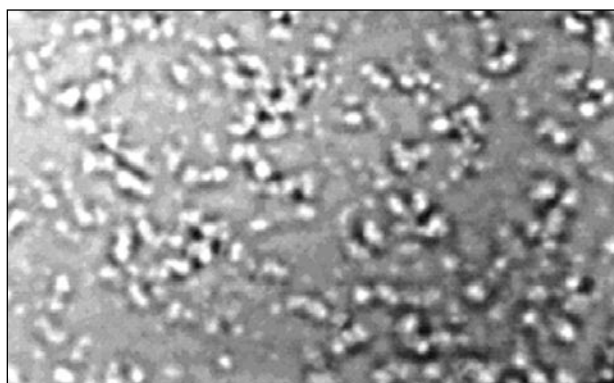
попередні стадії. Утворення великої кількості таких зв'язків між молекулами призводить до опалесценції розчину, а потім до утворення видимих пластівців.

У крохмальному клейстері ретроградації піддається, в основному, амілоза. Глибина процесу залежить від температури, концентрації, наявності добавок, природи крохмалю, часу. Амілопектин ретроградує повільніше і меншою мірою, ніж амілоза, бо структура полісахариду не сприяє цьому процесу.

Ретроградація амілози призводить до зменшення кількості водорозчинних речовин у крохмалевмісних виробках. Вона йде практично слідом за клейстеризацією і починається за температури 70–80 °С. Ретроградація посилюється, якщо зберігати вироби за кімнатної температури. Найбільш інтенсивно цей процес проходить в перші дві години після моменту виготовлення. Надалі процес сповільнюється (рис. 7).

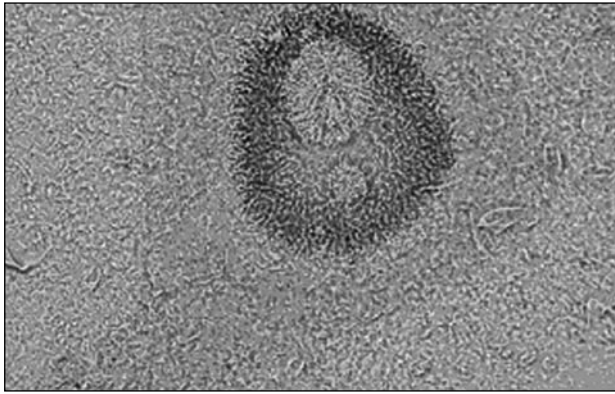


а

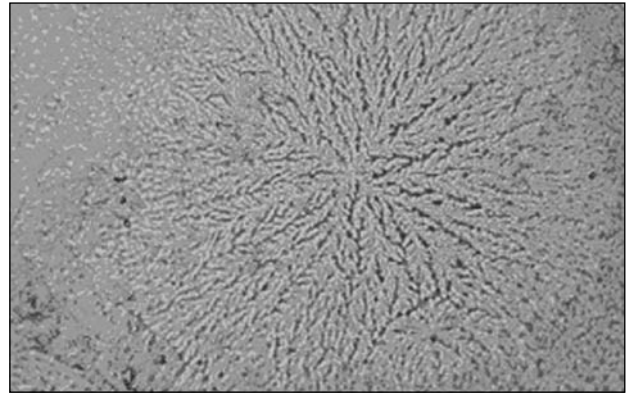


б

Рис. 6. Мікрофотографії плівок амілози (а) та амілопектину (б)



а



б

Рис. 7. Оптичні мікрофотографії ретроградації картопляного крохмалю: а — після 2 годинної витримки; б — після 48 годинної витримки

Висновки

1. Виявлено, що підвищена температура в екструдері стимулює процес ретроградації.
2. Встановлено, що чим вища в'язкість, тим сильніша ретроградація.
3. Виявлено, що чим більша концентрація крохмалю, тим швидше проходить процес ретроградації (але до певної міри).
4. Доведено, що чим довше зразок знаходиться на повітрі, тим більше це сприяє ретроградації.
5. Показано, що під час ретроградації знижується водоутримувальна здатність системи за рахунок як пов'язаної (за місцем виникаючих водневих зв'язків), так і вільної води, структура зразка при цьому грубішає.

ЛІТЕРАТУРА

1. Farris S. Development of polyion-complex hydrogels as an alternative approach for the production of bio-based polymers for food packaging applications: a review / S. Farris, K.M. Schaich, L.S. Liu, L. Piergiovanni, K.L. Yam // *Trends in Food Science & Technology*. — 2009. — Vol. 20. — P. 316–332.
2. Debeaufort F. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review / F. Debeaufort, J.A. Quezada-Gallo, A. Voilley // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. — 1998. — Vol. 38. — P. 299–313.
3. Lai H.M. Properties and microstructure of plasticized zein films / H.M. Lai, G.W. Padua // *Cereals Chemistry*. — 1997. — Vol. 74. — P. 771–775.
4. Mali S. Mechanical and thermal properties of yam starch films / S. Mali, M.V.E. Grossmann, M.A. Garcia, M.N. Martino, N.Z. Zaritzky // *Food Hydrocolloids*. — 2005. — Vol. 19. — P. 157–164.
5. Булах В.Ю. Термопластичний крохмаль. Отримання, властивості, перероблення / В.Ю. Булах, Н.В. Сова, Б.М. Савченко, В.О. Пахаренко // *Хімічна промисловість України*. — 2011. — № 3. — С. 28–30.
6. Булах В.Ю. Крохмалевмісні композиційні плівки. Дослідження морфології в процесі біорозкладу / В.Ю. Булах, Ю.О. Будах, О.В. Барильченко, С.П. Рибкіна, В.О. Пахаренко // *Хімічна промисловість України*. — 2012. — № 3. — С. 56–63.
7. Рыбкина С.П. 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.
8. Булах В.Ю. 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.
9. Kohyama K. A different thermal analysis of the gelatinization and retrogradation of wheat starches with different amylose chain lengths / K. Kohyama, J. Matsuki, T. Yasui, T. Sasaki // *Carbohydrate Polymers*. — 2004. — Vol. 58. — P. 71–77.
10. Zhang Y. Crystallization of high-amylose starch by the addition of plasticizers at low and intermediate concentrations / Y. Zhang, J.H. Han // *Journal of Food Science*. — 2010. — Vol. 75. — P. 8–16.
11. Tako M. Gelatinization mechanism of potato starch / M. Tako, S. Hizukuri // *Carbohydrate Polymers*. — 2002. — Vol. 48. — P. 397–401.