

УДК 678.4:547.458.6

ЧОРЕЙ О.М., ПЩЕНКО О.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК З ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРОХМАЛЮ З ДОДАВАННЯМ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ

**Мета.** Отримати плівку на основі термопластичного крохмалю з додаванням модифікованих полісахаридів (Na-КМК, Na-КМЦ), та дослідити фізико-механічні властивості плівок, визначити оптимальний технологічний процес отримання еко-плівки, що буде руйнуватись під дією світла, тепла, мікроорганізмів.

**Методика.** Використано метод фізико-механічних випробувань, мікроскопічний аналіз та досліджено процес біодеструкції.

**Результати.** В процесі досліджень встановлено, що в зразках з додаванням Na-КМК, міцнісні характеристики погіршуються. Для поліпшення міцності, але зменшення еластичності у композицію вводили Na-КМЦ.

**Наукова новизна.** Плівку отримано з застосуванням сучасного полімерного обладнання. Додавання полісахаридів збільшує розривну міцність, зменшує подовження при розриві, знижує проникність плівок до парів води.

**Практична значимість.** Розширено спектри використання плівки у пакуванні та сільськогосподарській сфері, та подовжено термін деструкції порівнюючи з плівками на основі крохмалю.

**Ключові слова:** полісахариди, целюлоза, крохмаль, полівініловий спирт, біодеградабельна плівка.

Використання полімерних матеріалів, які біологічно розкладаються для виробів короткочасного або одноразового використання (пакувальні, побутові і сільськогосподарські плівки, різні вироби медичного призначення, гігієнічні та косметичні товари тощо) стає все більш необхідним у великих містах економічно розвинених країнах у зв'язку з проблемами забруднення навколишнього середовища полімерними відходами. Одним із шляхів рішення проблеми є застосування виробів з матеріалів, які самовільно розкладаються в ґрунті під час захоронення після їх використання на безпечні для людини і природи речовини. Такі матеріали можливо отримати із суміші синтетичних полімерів і з різних видів рослинних полісахаридів, які поширені у природі.

**Постановка завдання.** В даному дослідженні створювалась плівка, стійка до дії води, тому запропоновано виготовлення біодеградабельної плівки на базі екструзійного обладнання.

**Результати дослідження.** Полісахариди – одна з найважливіших груп біополімерів. Вони входять до складу тканин тварин, рослин і мікроорганізмів. Загальна формула –  $C_nH_{2m}O_n$ .

**Целюлоза** - це полісахарид, що утворюється в рослинах в результаті складних фото- та біохімічних процесів, початком яких служить фотосинтез вуглекислого газу та води. Хімічна формула целюлози -  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , елементарною ланкою макромолекули

якої є ангідро-D-глюкоза або глюкозний залишок з молекулярною масою, що дорівнює 162. Молекулярна маса целюлози в залежності від способів її виділення з рослинної сировини та очистки коливається у широких межах – від 6 млн. (ступінь полімеризації 36000) для льону до 130-180 тис. (ступінь полімеризації 800-1100) для технічної деревинної целюлози, що застосовується для виробництва віскозних волокон.

Використовують похідні целюлози: ксантогенат целюлози, ацетат і триацетат, нітроцелюлоза. Ефіри целюлози це продукти заміщення гідроксильних груп залишками органічних чи неорганічних кислот та спиртів. Метил, етил-, оксиетил-, оксипропіл-, **карбоксиметилцелюлоза (Na-КМЦ)**, ацетобутират і ацетопропіанат целюлози – широковідомі її ефіри. [1]

**Крохмаль** – природна органічна речовина, займає друге місце по використанню після целюлози. Він утворюється в листях та стеблах рослин в результаті важких біохімічних процесів, початком яких виступає фотосинтез з вуглецевого газу та води, акумулюється та відкладається в коренях, бульбах у вигляді зерен. Промислове значення має крохмаль з кукурудзи, картоплі, пшениці, рису та корені маніюки. Останнім часом зріс інтерес до крохмалю, тому як і целюлозу піддають модифікації і розширюють сфери використання. Найбільш розповсюджений представник модифікованого крохмалю - **карбоксиметильований крохмаль (Na-КМК)**.

У чистому вигляді крохмаль не є плівкоутворюючою речовиною, тому його переробка на стандартному технологічному обладнанні (екструдерах та ін.) можлива лише спільно з пластифікаторами. Так як крохмаль являється типовим гідрофільним полімером, він може містити до 30-40 % зв'язаної вологи. Ця властивість дозволяє використовувати воду, як один з найбільш доступних пластифікаторів крохмалю. Такого роду пластифікація проводиться за одночасної дії температури та механічної напруги. У результаті відбуваються значні зміни фізичних і механічних властивостей крохмалю. Пластифікуючу дію на крохмаль здійснюють також гліцерин і олігомерні полігліколи. Зазвичай їх використовують з водою. З крохмалю, пластифікованого водою або іншими гідроксилвмісними речовинами, методами компресійного пресування і екструзії формують термопластичні матеріали. [2]

Для подолання механічних недоліків термопластичного крохмалю додають синтетичні полімери. Було досліджено вплив ПВС (полярний і гідрофільний синтетичний полімер) на властивості плівки та додавання лимонної кислот, як зшиваючий агент. Від додавання агентів залежить в'язкість композиції та водорозчинність.

Біодеградуєчі вироби для упаковки харчових продуктів з покращеною стійкістю до зволоження отримують з суміші ПВС, крохмалю, целюлози з додаванням протеїнів, природних барвників, лимонної кислоти та гліцерину. [3]

*Технологія полягає в наступних стадіях:*

– приготування сухої суміші в змішувачі з сухих компонентів (ПВС, кукурудзяний крохмаль, Na-КМК, Na-КМЦ, лимонна кислота);

– додавання води і гліцерину, перемішування протягом 15 хв., вміст води 28%;

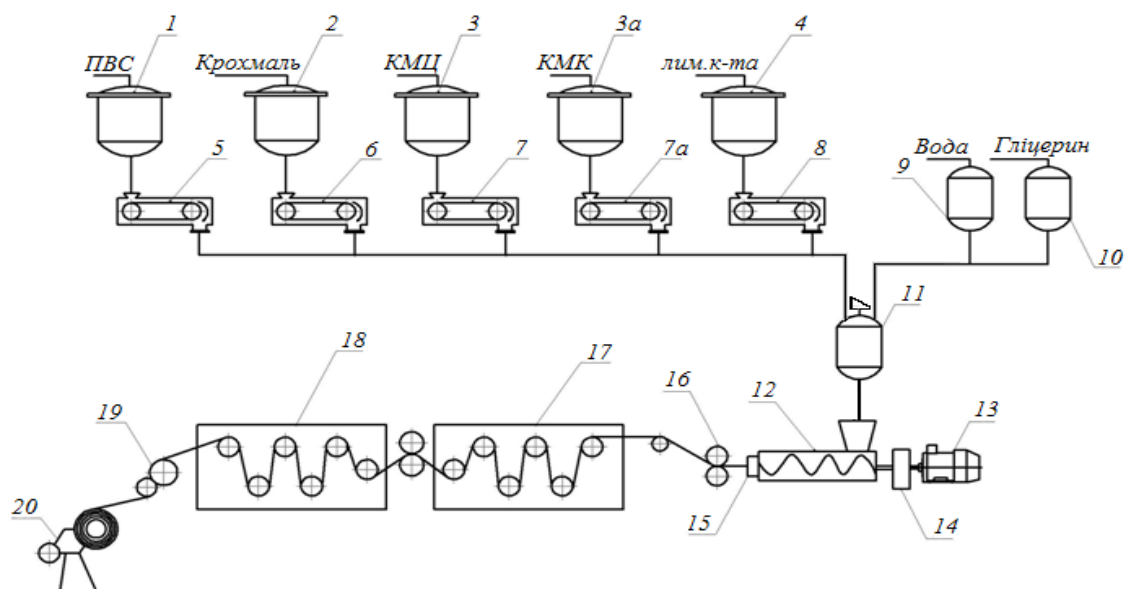
– екструзія.

Отримана плівка потрапляє безперервно на намотувальну машину, сушиться на роликівому механізмі ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ). Потім плівка відстоюється протягом 14 днів при температурі  $23^{\circ}\text{C}$ , відносній вологості приміщення 50 %.

Для визначення впливу мікроорганізмів на полімерні плівки необхідно було вивчити здатність мікроорганізмів рости на них. Для цього були вирізані зразки плівок, які відрізнялися за своїм складом. Біологічний розклад в ґрунті визначався при витримуванні одержаних зразків в ґрунті протягом 40 діб. Тип ґрунту: сірий лісовий і світло-сірий лісовий. Попередньо були виміряні ґрунтові характеристики: ємкість поглинання 25-30 мг-екв/100г ґрунту, рН (водяна витяжка) = 6,5; (солена витяжка) = 6; гумус = 3,5. Температура атмосфери  $23-25^{\circ}\text{C}$  (кімнатна) та вологість більше 55%. Зміни, що відбулися з плівками, були виявлені мікроскопічним методом за допомогою мікроскопу MXS-136В. [4]

Були проведені якісні реакції: реакція з барвником Кумасі Ж-25, з жовтою кров'яною сіллю, з бромкрезоловим зеленим, з фталатом натрію, трьохосновним фосфатом.

Зразок отримували методом пресування таблетки з КВг. Цей метод полягає в ретельному перемішуванні тонкоподрібненого зразка з порошком КВг з наступним пресуванням суміші в прес-формі, в результаті чого виходить напівпрозора таблетка.[5] Дослідження проводили на спектрофотометрі «ІЧС-24». [6]



**Рис.1. Технологічна схема отримання полімерної плівки з композиції на основі полісахаридів методом екструзії:**

1, 2, 3а, 4, 9, 10 – бункер; 5, 6, 7, 7а, 8 – стрічковий дозатор; 11 – змішувач; 12 – одночерв'ячний екструдер; 13 – двигун екструдера; 14 – редуктор екструдера; 15 – пласкощілинна головка; 16 – тягнучі валки; 17 – охолоджувальна камера; 18 – камера стабілізації; 19 – натяжні валки; 20 - двопозиційний намотувальний пристрій.

Для отримання плівок, що біологічно розкладаються, було досліджені композиції з різним складом (табл.1).

Таблиця 1

Склад композиції

Найменування зразків	Вміст інгредієнтів, %					
	ПВС	крохмаль	Na-КМК	Na-КМЦ	Лимонна кислота	Гліцерин
Зразок № 1	10	40	9	20	1	20
Зразок № 2	10	50	9	10	1	20
Зразок № 3	20	40	8	10	2	20
Зразок № 4	20	40	15	5	2	20

Зразки досліджували за фізико-механічними показниками, розчинністю та перевіряли ступінь пошкодження мікроорганізмами.

При введенні у композицію добавок, тобто зменшення частки ПВС, міцнісні характеристики не істотно покращуються. Для поліпшення міцності (від 22,8 МПа до 28 МПа), але зменшення еластичності (від 96,2% до 89%) у композицію вводили Na-КМЦ. Зразки досліджувалися на розривній машині «P20» [7, 8].

На рис. 2 показано, що додавання ПВС та лимонної кислоти забезпечує менше водопоглинання.

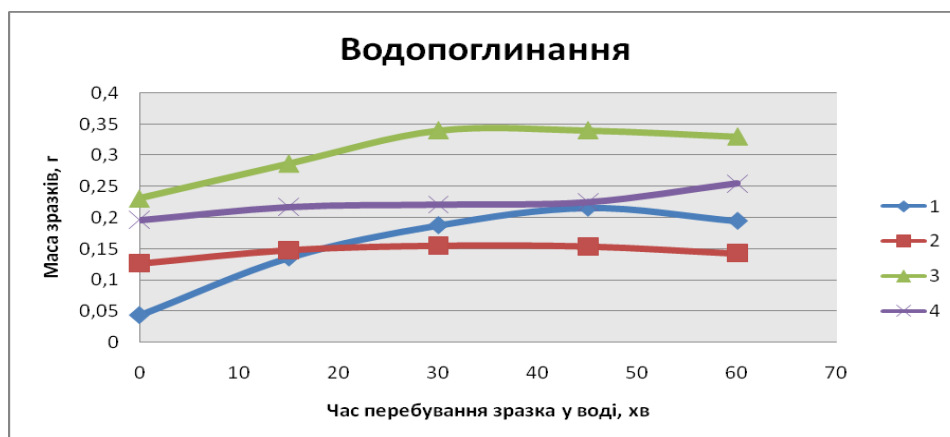
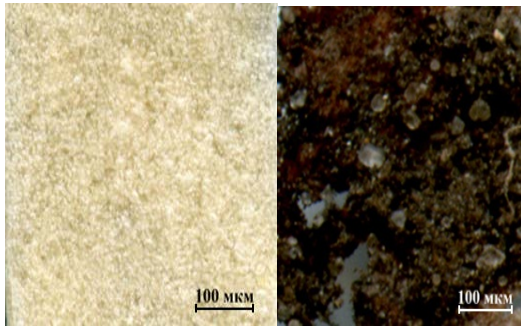


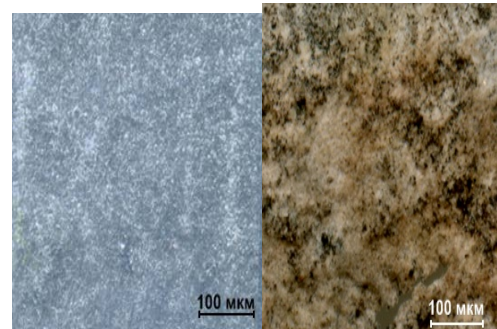
Рис. 2. Водопоглинання плівок з термопластичного крохмалю

Мікробіологічні пошкодження залежать від властивостей, стану матеріалу, агресивності мікроорганізма-деструктора, тривалості, умов взаємодії, температури та вологості. До мікроорганізмів-деструкторів полімерів відносять наступні види грибів: *Aspergillus wamori*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Trichoderma sp.*, *Penicillium sp.*

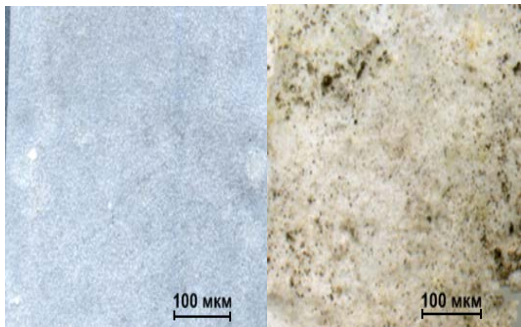
Для виявлення росту мікроорганізмів на матеріалі був проведений візуальний аналіз, в результаті якого встановлені видимі неозброєним оком признаки біомаси мікроскопічних грибів і бактерій – наліт у вигляді тонкої плівки, войлочного сітчасто-переплетеного росту. Мікроскопічним методом виявлені плями у вигляді помутніння.



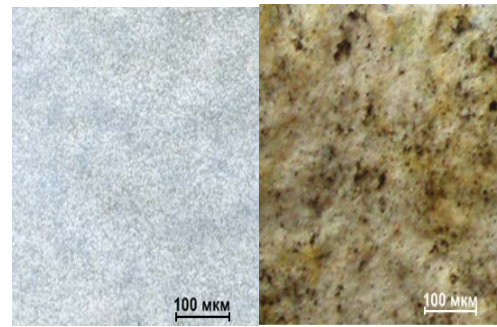
**Рис.3 Зразок 1 до і після компосту**



**Рис.4 Зразок 2 до і після компосту**



**Рис.5 Зразок 3 до і після компосту**



**Рис.6 Зразок 4 до і після компосту**

За допомогою якісних реакцій були виявлені білкові з'єднання. Барвник Кумасі Ж-25 дає синє забарвлення в результаті утворення комплексу барвник-білок у кислому розчині; при осадженні білка жовтою кров'яною сіллю з подальшою взаємодією утвореного з'єднання з трьохвалентним залізом спостерігали яскраво-блакитний колір (реакція берлінської лазурі).

В результаті обробки бромкрезоловим зеленим з'являлись плями жовтого кольору, що свідчать про наявність карбонових кислот. Присутність фосфатази виявили взаємодією з фталатом натрію – утворились фіолетові і пурпурні плями.

Карбонові кислоти і ферменти є найбільш агресивними до матеріалів з'єднаннями, що продукуються мікроорганізмами. Наявність таких речовин свідчить не лише про мікробний ріст, але й характеризує деструктивні по відношенню до матеріалу властивості мікроорганізмів, що ростуть [9].

Провівши аналіз ІЧ-спектрів зразка № 2 до і після компостування, видно відмінності на рисунках. Про наявність речовин, що продукуються мікроорганізмів свідчать утворені нові піки на ІЧ-спектрах зразків, що підлягали компостуванню. Так, в діапазоні частот  $1370-1400\text{ см}^{-1}$  з'явилися піки, що показують наявність NH-груп, а поглинання в області  $3100-3300\text{ см}^{-1}$  відбувається за рахунок C=O груп (рис. 7). Тому можна говорити, про присутність білкових з'єднань. Область частот  $2500-2860\text{ см}^{-1}$  і  $800-880\text{ см}^{-1}$  характеризується піками, обумовленими наявністю карбонових кислот.

В ході візуального та мікроскопічного аналізу виявлено наявність росту мікроорганізмів. Результати спектрального аналізу свідчать про наявність у зразках аміно- і карбоксильних груп, що вказують на появу білкових з'єднань і карбонових кислот, які продукуються мікроорганізмами.

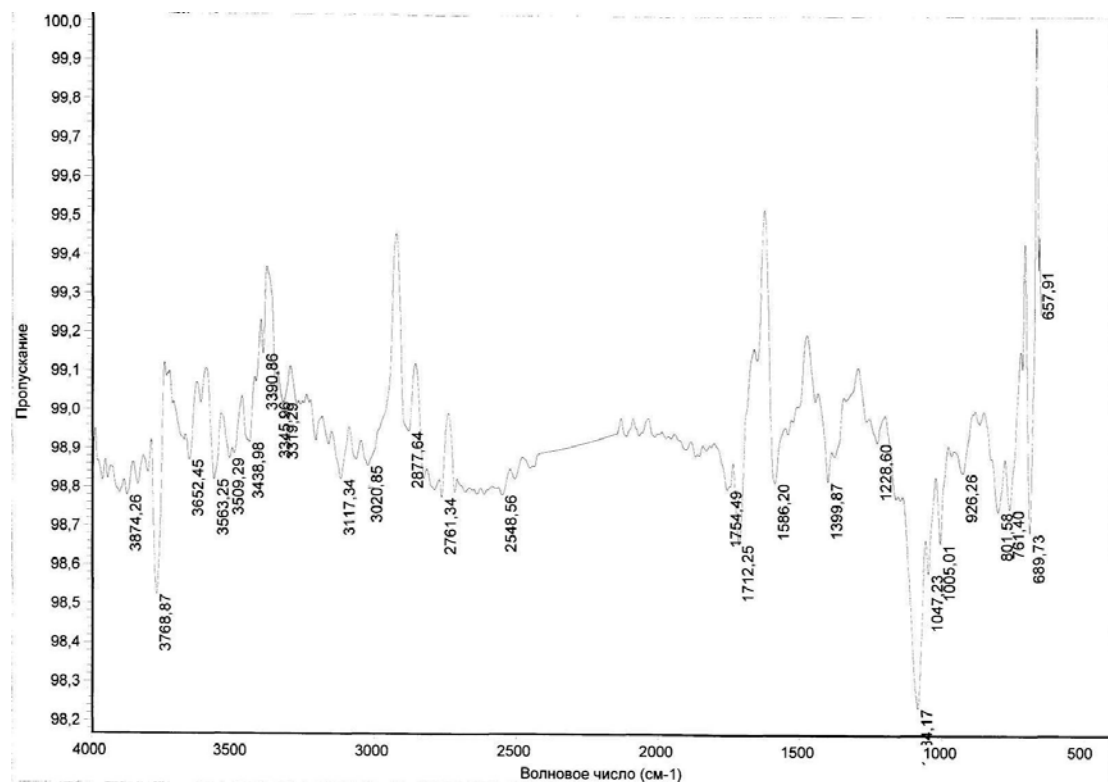
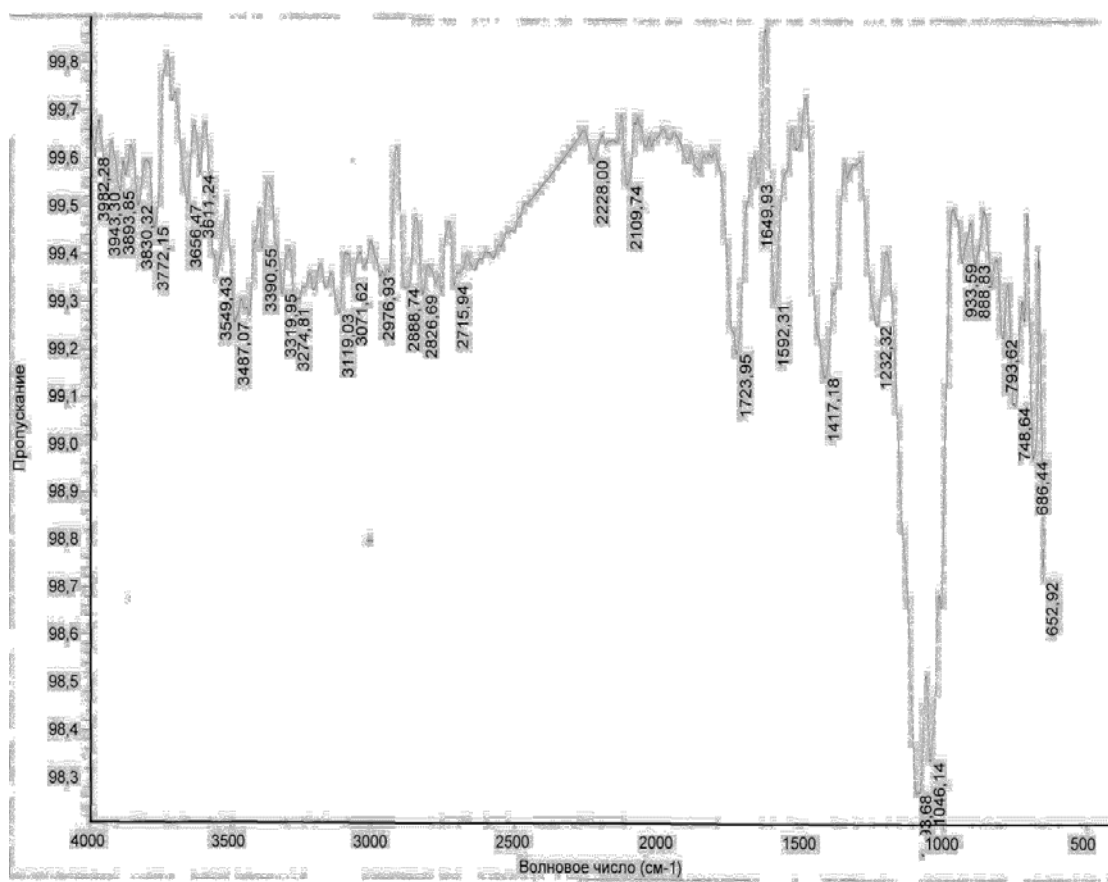


Рис.7. ІЧ-спектри зразка № 2 до і після компостування

Було виявлено, що бактерії проявляють тим більшу активність, чим менше додається Na-КМЦ, Na-КМК в композиції.

**Висновки.** В результаті досліджень встановлено, що комбіноване використання Na-КМК з Na-КМЦ, що обумовлює поліпшення просторового структуроутворення матеріалу за рахунок термодинамічної спорідненості компонентів. Використання Na-КМЦ та Na-КМК необхідно для подовження терміну використання і покращення властивостей плівки, додавання синтетичного полімеру ПВС можливе, якщо необхідно отримати плівку з заданими властивостями. При введенні у композицію лимонної кислоти відбувається естерифікація між карбоксильними групами лимонної к-ти і гідроксильними групами ПВС та крохмалю. Така естерифікація покращує водостійкість. Крім того, лимонна кислота виступає у ролі зшиваючого агента. Поперечне зшивання покращує механічні властивості.

#### Список використаної літератури

1. Chaplin M. Cellulose // Water structure and behavior. – 2006. – №3.
2. Leon P.B.M. Janssen, Leszek Moscicki Thermoplastic starch as packaging material. – Acta Sci. Pol., Technica Agraria 5(1), 2006.
3. Буряк В. П. Биополимеры – настоящее и будущее / В. П. Буряк // Полимерные материалы. – 2005. – №12 (79). – С.
4. Устинов М. Ю. Состав и свойства биodeградируемых материалов / М. Ю. Устинов, С. Е. Артеменко, Г. П. Овчинникова // Химические волокна. - 2004. - № 3. – С.
5. Баженов А. В. Образец для инфракрасной спектроскопии и способ его приготовления / А. В. Баженов, Т. Н. Фурсова // Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, 2007.
6. ГОСТ 8.657-2009.
7. ГОСТ 28840-90.
8. ГОСТ 14236-81. –
9. Суворова А. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А. И. Суворова, И. С. Тюкова, О. И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 5. – С.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК С ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРАХМАЛА С ДОБАВЛЕНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ЧОРЕЙ О.М., ИЩЕНКО О.В.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

**Цель.** Получить пленку на основе термопластичного крахмала с добавлением модифицированных полисахаридов (Na-КМК, Na-КМЦ), и исследовать физико-механические свойства пленок, определить оптимальный технологический процесс получения эко-пленки, которая будет разрушаться под действием света, тепла, микроорганизмов.

**Методика.** Использован метод физико-механических испытаний, микроскопический метод и исследован процесс биодеструкции.

**Результаты.** В процессе исследований установлено, что в образцах с добавлением Na-КМК, прочностные характеристики ухудшаются. Для улучшения прочности, но уменьшение эластичности в композицию добавляли Na-КМЦ.

**Научная новизна.** Пленку получено с применением современного полимерного оборудования. Расширен спектр ее использования в упаковке и сельскохозяйственной сфере, продлен срок деструкции по сравнению с пленками на основе крахмала.

**Практическая значимость.** Добавление полисахаридов увеличивает разрывную прочность, уменьшает удлинение при разрыве, снижает проницаемость пленок к парам воды.

**Ключевые слова:** *Полисахариды, целлюлоза, крахмал, поливиниловый спирт, биоразлагаемая пленка.*

## RESEARCH OF PROPERTIES OF FILMS ON THE MODIFIED STARCH WITH POLYSACCHARIDES

CHOREY O., ISCHENKO O.

*Kyiv National University of Technologies and Design*

**Purpose.** Get a film from thermoplastic starch with the addition of modified polysaccharides (Na-CCM, Na-CMC), and explore the physical and mechanical properties of the films, to determine the optimal technological process for eco-film, which will break down under the action of light, heat and microorganisms.

**Methods.** The method of physical and mechanical tests, microscopic method was applied and the biodegradation process was investigated.

**Findings.** During the studies was found that the samples with the addition of Na-CCM strength characteristics deteriorate. To increase the strength, but reduce the elasticity Na-CMC was added.

**Originality.** The film obtained on modern polymer equipment. Advanced the range of its use in packaging and agricultural industry, and the term of degradation increase compared to films based on starch.

**Practical value.** Adding polysaccharides increases tensile strength, elongation at break decreases, reducing the permeability of films to water vapor.

**Keywords:** *Polysaccharides, cellulose, starch, polyvinyl alcohol, biodegradable film.*

УДК 661.17

БОРНЯ Ю.Г., НОВАК Д.С.

Київський національний університет технологій та дизайну

## ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛЕВОНАПОВНЕНИХ ПОЛІОЛЕФІНОВИХ КОМПЗИЦІЙ

**Мета.** Дослідити властивості композицій на основі поліолефінів, які наповнені металевими наповнювачами порошками алюмінію та міді, вплив вмісту наповнювачів на зміну фізико-механічних властивостей композицій та на закономірності виникнення їх електропровідності.

**Методика.** З попередньо приготованих сумішей полімерів та металевих порошоків отримувались зразки композицій методом гарячого пресування на змішувачі типу «диск-диск». Щоб дослідити властивості отриманих композицій було проведено