

Б. І. Куліш, Б. В. Левицький, А. С. Масюк, В. Є. Левицький, В. М. Земке  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас  
andrii.s.masiuk@lpnu.ua

## ОСОБЛИВОСТІ МОДИФІКУВАННЯ КРОХМАЛЮ ДЛЯ СТВОРЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.145>

Досліджено фізико-хімічні закономірності взаємодій в системі крохмаль-гліцерин-епоксидована соєва олива під дією ультразвуку. На підставі реологічних кривих виявлено вплив пластифікаторів на в'язкість систем гліцерин-крохмаль залежно від швидкості зсуву, часу витримки за певної температури та природи крохмалю. На підставі ІЧ спектроскопічних досліджень підтвержено наявність взаємодій між компонентами системи. За допомогою вологопоглинання визначено вплив природи пластифікатора на гідрофільність модифікованого крохмалю.

**Ключові слова:** крохмаль; гліцерин; епоксидована соєва олива; пластифікування; ультразвук.

### Вступ

Зменшення ресурсів викопного палива та екологічні проблеми сприяли розробленню сполук на основі природних полімерів, які можуть замінити традиційні нафтохімічні полімери. Вчені шукають дешеві, нетоксичні та біологічно розкладані матеріали. Найбільше зацікавлення привертають біодеградабельні полімери, зокрема ПЛА [1–4]. Також одним з перспективних матеріалів є термопластичний крохмаль та його суміші з іншими полімерами [5–7]. Однак основними недоліками крохмалю як потенційного полімерного матеріалу є його сильна гідрофільність, висока чутливість до зовнішніх факторів, передусім вологи, крихкість і дуже погана змішуваність з гідрофобними синтетичними полімерами.

Як правило, крохмаль складається переважно з двох гомополімерів, а саме лінійної молекули амілози та сильно розгалуженої молекули амілопектину, і має напівкристалічну структуру [8]. Відповідно до розміщення цих двох біологічних полімерів, структури агрегації крохмалю можна розділити на зернисту структуру, кристалічну структуру, структуру ближнього порядку та структуру подвійної спіралі, яка може визначати фізико-хімічні властивості крохмалю. Однак фізико-хімічні властивості нативного

крохмалю не ідеально підходять для безпосередньої обробки харчових продуктів і зазвичай потребують модифікації із обробленням харчових продуктів або методів модифікації, щоб відповідають вимогам високої якості промислового застосування. Модифікований крохмаль демонструє чудові фізико-хімічні властивості з бажаними характеристиками порівняно з природним крохмалем [9, 10].

Фізична модифікація (ультразвукова обробка, гіротермічна обробка і мікрохвильова обробка), хімічна модифікація (етерифікація, етерифікація та зшивання) і ферментативна модифікація є основними методами, які застосовують для того, щоб природний крохмаль відповідав промисловим стандартам [11].

**Метою роботи** є встановлення фізико-хімічних закономірностей одержання пластифікованих крохмальмісних матеріалів.

### Матеріали і методи досліджень

Реологічні дослідження виконували за допомогою ротаційного віскозиметра “Rheomat-30” за швидкостей зсуву 5–30 с<sup>-1</sup> з використанням системи коаксимальних циліндрів згідно з ISO 3219. За отриманими результатами будували реологічні криві залежності в'язкості композиції від часу пластифікування.

Пластифіковані матеріали досліджували за допомогою ІЧ спектроскопії в інтервалі 400–2000  $\text{cm}^{-1}$  на приладі “SPECORD 70”.

Сорбційне вологопоглинання крохмалю визначали за формулою:

$$W = \frac{m_{\text{вол.}} - m_{\text{сух.}}}{m_{\text{сух.}}} \times 100 \%, \quad (1)$$

де  $m_{\text{вол.}}$  – маса крохмалю після вологопоглинання, г;  
 $m_{\text{сух.}}$  – маса сухого крохмалю, г.

Вологопоглинання крохмалю досліджували в посудині над розчином натрій дигідрофосфату із сталою вологістю середовища 98 %.

Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН-4-07 з опроміненням лампою з Cu-анодом і Ni-фільтром (довжина опромінювального світла  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15418$  нм). Параметри роботи лампи:  $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА. Дослідження здійснено для кутів  $2\theta$  від  $6^{\circ}$  до  $58^{\circ}$  з кроком  $0,1^{\circ}$ , час вимірювання імпульсів 8 с.

### Результати досліджень та їх обговорення

Для розроблення оптимального технологічного режиму пластифікування крохмалю і одержання на його основі біодеградабельних полілактидних матеріалів здійснено дослідження для встановлення впливу пластифікатора гліцерину і компатибілізатора – епоксидованої соєвої оливи на фізико-хімічні властивості як нативного крохмалю, так і пластифікованого, зокрема під дією ультразвуку.

Під час досліджень було встановлено, що ультразвукове оброблення розчинів гліцерину з додаванням картопляного крохмалю у концентраціях 5 %, 10 % і 15 % тривалістю 5, 10, 15 і 20 хв дало декілька важливих наслідків. По-перше, спостерігалось підвищення температури розчину під час ультразвукового оброблення. Це явище можна пояснити тим, що ультразвукові хвилі спричиняють механічні коливання молекул у розчині, а це призводить до збільшення енергії руху цих молекул. Зростання температури розчину – результат збільшення кінетичної енергії молекул. По-друге, за допомогою ультразвуку досягають розрідження розчину протягом короткого періоду. Цей ефект можна пояснити явищем кавітації, під час якого утворюються зони з високим тиском і температурою, що призводить до розрідження розчину. По-третє, спостерігалось

налипання набряку картопляного крохмалю на елемент ультразвукового апарата, який випромінював ультразвук. Це явище можна пояснити наслідками акустичної кавітації, яка створила високий тиск і температуру в місцях зіткнення молекул крохмалю з вібрвальним елементом, тобто головкою ультразвукового апарата.

Під час ультразвукової дії спостерігалися механічні коливання, які можуть розривати водневі зв'язки у ланцюжкових молекулах крохмалю. Це призводить до зміни конформації молекул крохмалю, зменшення розмірів та кількості кристалічних областей амілози, дезорганізації структури та розривання ланцюгових зв'язків. Все це може призвести до підвищення поверхневої енергії молекул крохмалю та підвищення їхньої здатності до гідролізу, оскільки зменшення розмірів кристалічних областей збільшує доступність поверхні крохмалю для взаємодії з розчинником, що також може збільшити його здатність до набрякання [12].

Зміни характеристик розроблених матеріалів, очевидно, зумовлені наявністю фізико-хімічних та хімічних взаємодій між компонентами системи, насамперед між ЕСО, гліцерином та крохмалем. Виконані ІЧ спектроскопічні дослідження розроблених матеріалів частково підтвердили вказані взаємодії між ЕСО і крохмалем (рис. 1).

Як бачимо, в ІЧ спектрах крохмалю спостерігаються широкі смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп в області 3000–3700  $\text{cm}^{-1}$ , а також кілька смуг у низькочастотній області від 2000 до 500  $\text{cm}^{-1}$ . Зокрема, в області 1300–850  $\text{cm}^{-1}$  є смуги, що відповідають валентним коливанням С-О, С-С зв'язків та деформаційним коливанням  $-\text{CH}_2$  та  $-\text{CH}_3$  груп. А прояв усіх типів поглинання гідроксильної групи залежить від того, до якого атома вуглецю елементарної ланки крохмалю приєднана гідроксильна група, чи є ця група “вільною”, чи пов'язана внутрішньомолекулярними або міжмолекулярними водневими зв'язками. Зауважимо, що для модифікованого крохмалю спостерігається деяке зміщення смуг поглинання. Проте ультразвукове оброблення фактично не впливає на вигляд смуг поглинання модифікованого крохмалю [13].

Вплив модифікатора та ультразвуку підтверджується отриманими даними рентгеноструктурного аналізу одержаних матеріалів (рис 2).

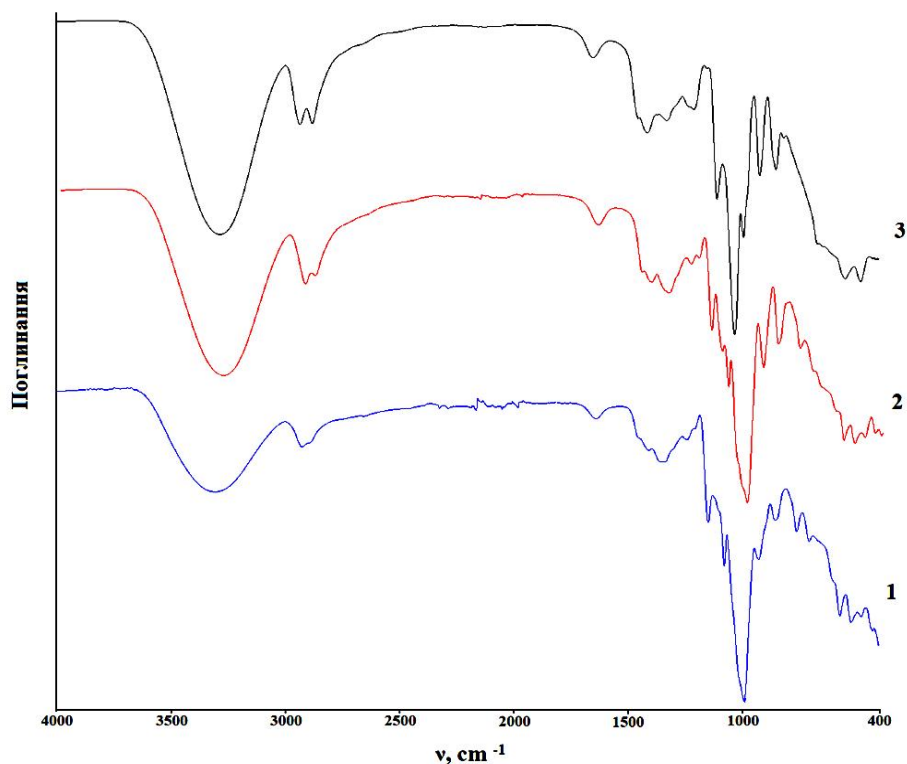


Рис. 1. ІЧ спектри досліджуваних матеріалів: 1 – сухий крохмаль; 2 – крохмаль, модифікований гліцерином; 3 – крохмаль, модифікований гліцерином з ультразвуковим обробленням

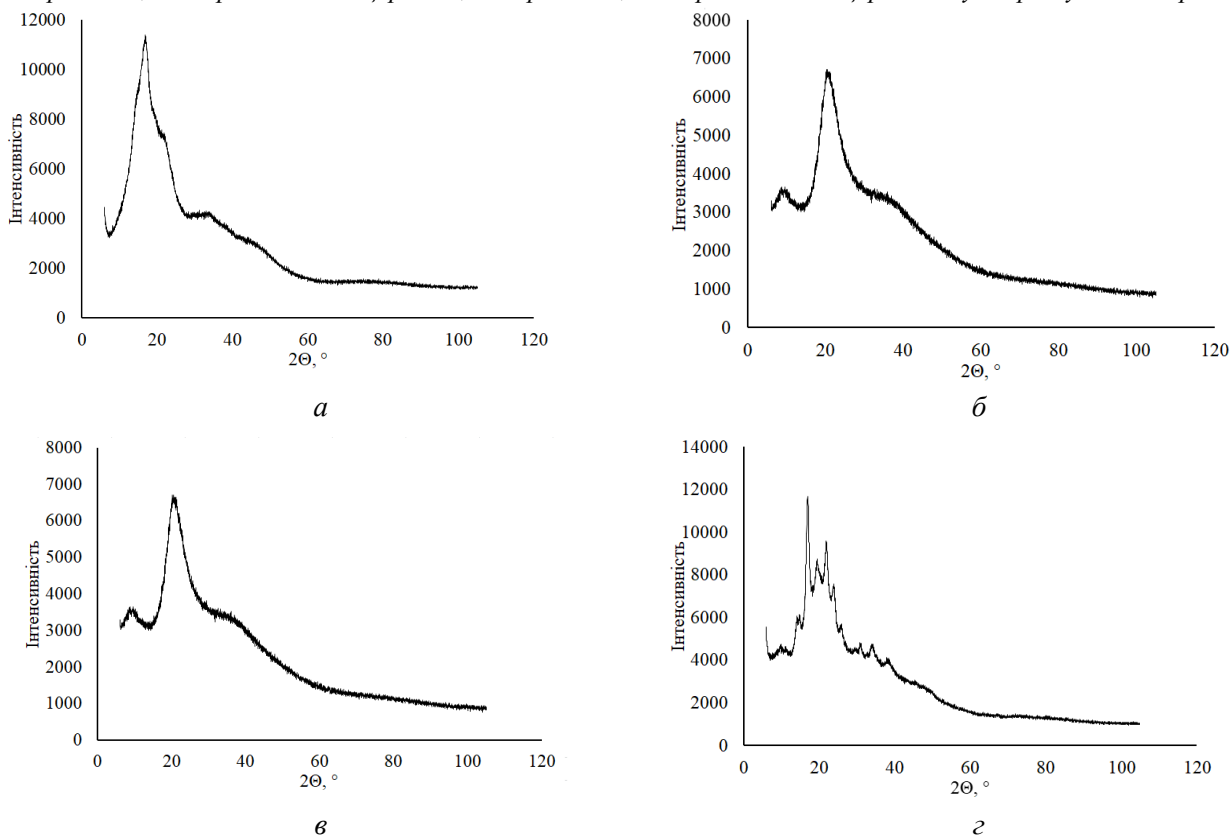


Рис. 2. Рентгеноструктурний аналіз модифікованого крохмалю до та після ультразвукового оброблення: а – вологонасичений вихідний крохмаль; б – модифікований гліцерином крохмаль після ультразвукового оброблення; в – висушений крохмаль; г – модифікований гліцерином крохмаль без ультразвукового оброблення

Всі досліджувані зразки проявляють дифракційну картину В-типу. Дифракція В-кристалічної структури з'являється на всіх діаграмах, з незначними відмінностями в інтенсивності піків. Усі діаграми демонструють вміст аморфної фази з малою кристалічною часткою (що вища аморфна зона, то нижча кристалічність зразка), що узгоджується з результатами, наведеними в літературі. Оскільки амілоза є майже лінійною, тоді як амілопектин сильно розгалужений, кристалічна однорідність матеріалів крохмалю переважно пов'язана з амілозою, навіть якщо амілопектин відповідає за кристалічні області в нативних гра-

нулах крохмалю. Отже, крохмальні матеріали, що містять більше амілози, повинні демонструвати вищу кристалічність. Оскільки молекулярний порядок у гранулах руйнується, коли крохмаль змішують із пластифікаторами та здійснюють ультразвукове оброблення, відбувається перетворення молекулярної структури на термопластичний крохмаль, і більша частина крохмалю змінюється із кристалічної на аморфну структуру.

Щоб оцінити, як додавання гліцерину та ЕСО може вплинути на гідрофільно-гідрофобний баланс крохмалю, виконано дослідження із вологопоглинання модифікованого крохмалю (рис. 3).

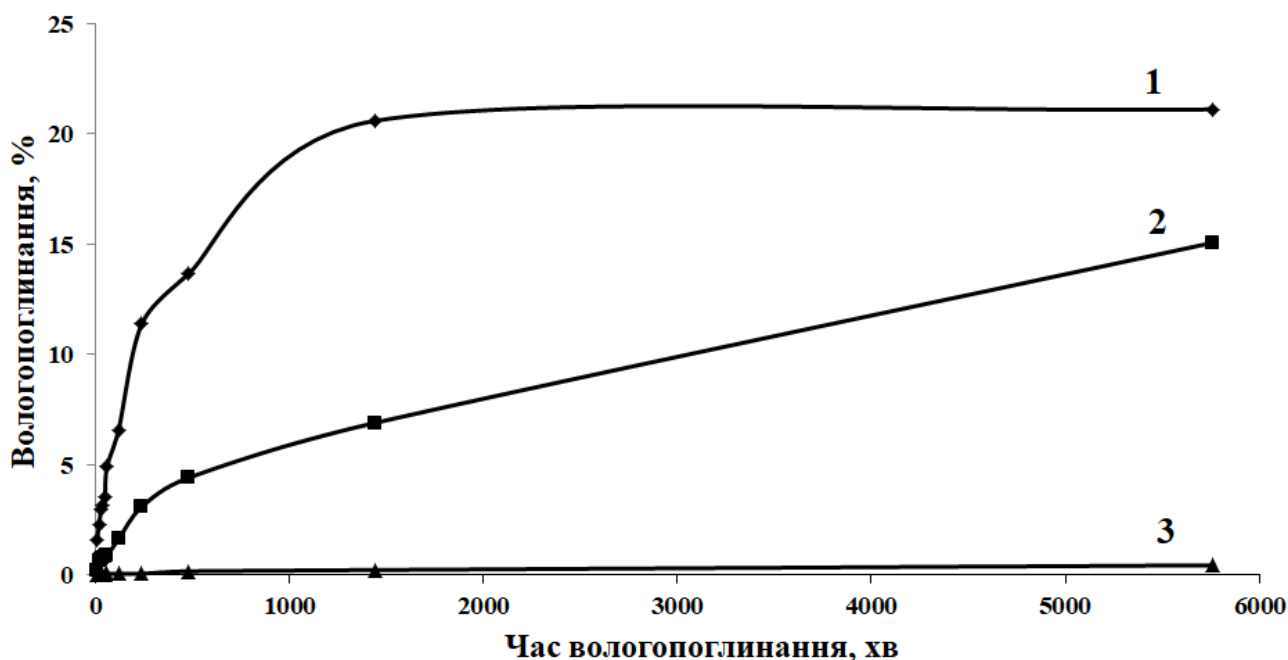


Рис. 3. Вологопоглинання модифікованого крохмалю: 1 – вихідний крохмаль; 2 – крохмаль, модифікований гліцерином; 3 – крохмаль, модифікований ЕСО

Як бачимо, найбільші значення вологопоглинання у немодифікованого висушеного крохмалю – до 25 % вологи, до того ж цей зразок характеризується найвищою швидкістю сорбції вологи. Крохмаль, модифікований ЕСО, практично не поглинає вологу, що підтверджує високу модифікувальну здатність ЕСО до поверхні крохмалю, підвищуючи його гідрофобність. У матеріалів, модифікованих гліцерином, теж високі значення вологопоглинання, але протягом тривалішого часу, що, очевидно, пов'язано із процесами

взаєморозчинення води та гліцерину і міграції води в структуру крохмалю.

#### Висновки

Встановлено фізико-хімічні закономірності модифікування сухого і вологонасиченого картопляного крохмалю пластифікаторами різної природи – гліцерином та епоксидованою соєвою оливою під дією ультразвуку. На основі реологічних кривих виявлено вплив пластифікаторів на в'язкість систем гліцерин – крохмаль залежно від швидкості зсуву і часу витримки за певної температури.

На підставі ІЧ спектроскопічних досліджень підтверджено вплив модифікатора на фізико-хімічні взаємодії в системі гліцерин – крохмаль.

За допомогою вологопоглинання визначено вплив природи пластифікатора на гідрофільно-гідрофобний баланс крохмалю. Виявлено, що матеріал, модифікований ЕСО, проявляє найбільші гідрофобні властивості.

### Reference

1. Lee Tin Sin, Bee Soo Tuen *Polylactic Acid 2nd Edition. A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA*. Oxford: William Andrew, 2019. 422 p.
2. Maria Laura, Di Lorenzo RenéAndrosch *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*. Cham:Springer, 2018. 228 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75459-8>
3. Ranakoti, L.; Gangil, B.; Mishra, S. K.; Singh, T.; Sharma, S.; Ilyas, R. A.; El-Khatib, S. (2022) Critical Review on Polylactic Acid: Properties, Structure, Processing, Biocomposites, and Nanocomposites. *Materials*, 15, 4312. <https://doi.org/10.3390/ma15124312>
4. Casalini T., Rossi F., Castrovinci A. and Perale G. (2019). A Perspective on Polylactic Acid-Based Polymers Use for Nanoparticles Synthesis and Applications. *Front. Bioeng. Biotechnol.*, 7:259. DOI: 10.3389/fbioe.2019.00259
5. Kotiba Hamada, Mosab Kaseemb, Muhammad Ayyoobd, Jinho Jooa, Fawaz Deric (2018). Polylactic acid blends: The future of green, light and tough. *Progress in Polymer Science*, 85, 83–127. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.001>
6. Jayarathna, S. Andersson, M.; Andersson, R. (2022). Recent Advances in Starch-Based Blends and Composites for Bioplastics Applications. *Polymers*, 14, 4557. <https://doi.org/10.3390/polym14214557>
7. Yu M., Zheng Y. and Tian J. (2020). Study on the biodegradability of modified starch/poly(lactic acid) (PLA) composite materials, *RSC Adv.*, 10, 26298 DOI: 10.1039/D0RA00274G
8. Farahnaky, A., Saberi, B. and Majzoobi, M. (2013). Glycerol on Properties of Wheat Starch Films. *J. Texture Stud.*, 44: 176–186. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12007>
9. Zhu Xiong, Yong Yang, Jianxiang Feng, Xiaomin Zhang, Chuanzhi Zhang, Zhaobin Tang, Jin Zhu (2013). Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil. *Carbohydrate Polymers*, 92, 810–816. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.007>
10. Muller J, González-Martínez C, Chiralt A. (2017). Combination of Poly(lactic) Acid and Starch for Biodegradable *Food Packaging*. *Materials* (Basel), 10(8), 952. DOI: 10.3390/ma10080952.
11. Kulish B. I., Kechur D. I., Masyuk A. S., Levytskyi V. E. (2022). Peculiarities of the effect of epoxidized soybean oil on the properties of polylactide materials, *Chemistry, technology of substances and their application*, 5, (2), 202–207.
12. Masyuk A., Kechur D., Levytskyi V., Kulish B. (2022). Starch-containing polylactide nanocomposites, Nanomaterials: applications & properties : proceedings of the 2022 IEEE 12th International conference, Krakow, 11–16 September 2022. C. NEE15-1–NEE15-4.
13. Masyuk A. S., Levytskyi V. E., Kechur D. I., Kulish B. I., Katruk D. S. (2022). Influence of calcium carbonate on the operational properties of polylactide composites, *Chemistry, Technology and Application of Substances substances and their application.*, 5 (1), 180–185.

**B. I. Kulish, B. V. Levytskyi, A. S. Masyuk, V. Ye. Levytskyi, V. M. Zemke**

Lviv Polytechnic National University,

Department of chemical technology of plastics processing

### FEATURES OF STARCH MODIFICATION FOR THE CREATION OF POLYMER COMPOSITES

The physicochemical regularities of interactions in the starch-glycerol-epoxidized soybean oil system under the influence of ultrasound were investigated. On the basis of rheological curves, the effect of plasticizers on the viscosity of glycerin-starch systems was revealed, depending on the shear rate, time of exposure at temperature, and the nature of starch. On the basis of IR spectroscopic studies, the existence of interactions between the components of the system was confirmed. With the help of moisture absorption, the influence of the nature of the plasticizer on the hydrophilicity of the modified starch was determined.

**Key words:** starch; glycerin; epoxidized soybean oil; plasticization; ultrasound.