

ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ ТА (НАНО)КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ

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

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЗАЄМОДІЇ В ПЛАСТИФІКОВАНИХ КРОХМАЛЬНИХ МАТЕРІАЛАХ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.124>

Досліджено фізико-хімічні закономірності взаємодій в системі крохмаль-гліцерин-епоксидована соєва олива. На підставі реологічних кривих виявлено вплив пластифікаторів на в'язкість систем гліцерин-крохмаль, залежно від швидкості зсуву, часу витримки при температурі та природи крохмалю. Виявлено вплив епоксидованої соєвої оливи на в'язкість систем гліцерин-вологонасичений крохмаль. На підставі ІЧ спектроскопічних досліджень та значень показника заломлення підтверджено наявність взаємодій між компонентами системи. За допомогою крайового кута змочування, визначено вплив природи пластифікатора на здатність змочувати поверхню пластифікованого крохмалю.

Ключові слова: крохмаль; гліцерин; епоксидована соєва олива; пластифікування; кут змочування.

Вступ

На сьогодні в галузі полімерних і композиційних матеріалів активно розвивається напрям біодеградабельних полімерів і матеріалів на їх основі [1–3]. Використання біодеградабельних полімерів привернуло значну увагу в останні роки через занепокоєння щодо впливу пластикових відходів на навколишнє середовище. Ці матеріали пропонуються як альтернатива звичайним пластмасам у різноманітних сферах застосування, враховуючи упаковку, сільське господарство, медичні матеріали та споживчі вироби одноразового використання [4, 5].

Біодеградабельні полімери можуть розкладатися на природні сполуки під впливом певних умов, таких як тепло, сонячне випромінювання, волога або мікроорганізми. Ці матеріали отримують із відновлюваних ресурсів, таких як рослини та мікроорганізми. Існує кілька типів полімерів, які здатні до біодеградації, найпоширенішими є полілактид (ПЛА), полігідроксіалканоати та полімери на основі крохмалю.

Термопластичний крохмаль (ТПК) – це біодеградабельний полімер на основі відновлюва-

ної сировини, який отримують із природних джерел, таких як кукурудза, картопля, маніок, пшениця, рис та ін. ТПК одержують шляхом змішування його з пластифікаторами під дією температури та зсувних навантажень. Отриманий матеріал можна переробляти за допомогою найпоширеніших методів: екструзії, лиття під тиском і роздувного формування [6, 7].

Пластифікація крохмалю – це процес, у якому крохмаль перетворюється з жорсткого та крихкого матеріалу на більш гнучкий та придатний для переробки. Це досягається шляхом додавання пластифікаторів, таких як гліцерин, сорбіт, поліетиленгліколь та ін., які можуть руйнувати кристалічну структуру крохмалю та збільшити його аморфність. Пластифікація крохмалю покращує його технологічність і підвищує механічні властивості [8]. Процес пластифікації може бути досягнутий різними методами, враховуючи екструзію, пресування та лиття з розчину. Вибір пластифікатора та умов обробки може мати істотний вплив на властивості одержуваного крохмального матеріалу. Однією з проблем пластифікації крохмалю є досягнення балансу між технологіч-

ністю та механічними властивостями; збільшення вмісту пластифікатора може покращити технологічність, але може погіршити механічні властивості матеріалу. Тому оптимізація вмісту пластифікатора та умов обробки має вирішальне значення для досягнення бажаних властивостей крохмального матеріалу.

Водночас, найбільшого поширення, з боку промислового використання, набувають суміші ТПК із іншими біодеградабельними полімерами. Суміші ТПК із полілактидом привертають увагу як матеріали з покращеними експлуатаційними властивостями та регульованою здатністю до біодеградації [9, 10]. Змішування ТПК із ПЛА може покращити механічні властивості, такі як міцність і ударна в'язкість отриманого матеріалу.

Однак змішування ТПК із ПЛА відзначається рядом проблем: ТПК має відносно низьку температуру склування, що може обмежити термічну стабільність і механічні властивості суміші; низька сумісність призводить до поділу фаз і погіршення властивостей; міграція пластифікатора з ТПК в ПЛА може погіршувати його властивості. Додавання компатибілізатора, такого як епоксидована соєва олива (ЕСО), може покращити міжфазну адгезію між двома полімерами та підвищити їх технологічну сумісність [11–13].

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

Матеріали і методи досліджень

Реологічні дослідження проводили за допомогою ротаційного віскозиметра “Rheomat-30” за швидкостей зсуву $5\text{--}30\text{ сек}^{-1}$ із використанням системи коаксіальних циліндрів згідно ISO 3219. За отриманими результатами будували реологічні криві залежності в'язкості композиції від часу пластифікування.

Для визначення кута змочування досліджувані зразки поміщали на столик та за допомогою мікропіпетки наносили краплю рідини об'ємом 0,1 мл. Як рідину для дослідження використовували дистильовану воду, гліцерин та ЕСО, а також їх суміші. Розміри краплі фіксували за допомогою цифрової камери. Кут визначали для краплі, що була одразу нанесена на поверхню досліджуваного матеріалу, а також через 10 сек після нанесення. Отримані зображення обробляли за допомогою програмного забезпечення ImageJ додаткового

розширення “Contact angle measurements”, що обраховує кут після визначення двох точок дотику краплі з досліджуваним зразком та від трьох до п'яти точок, що розмішувалися по контуру краплі. Для кожного зразка проводили 4–6 вимірювань та визначали кут як середнє значення.

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

Результати досліджень та їх обговорення

Для розроблення оптимального технологічного режиму пластифікування крохмалю і одержання на його основі біодеградабельних полілактидних матеріалів були проведені дослідження з встановлення впливу пластифікатора гліцерину і компатибілізатора епоксидованої соєвої оливи на фізико-хімічні властивості як нативного крохмалю, так і пластифікованого.

Для підтвердження фізико-хімічних взаємодій крохмалю з гліцерином та ЕСО були проведені віскозиметричні дослідження. Результати віскозиметричних досліджень системи крохмаль/гліцерин і крохмаль/ЕСО, із використанням ротаційного віскозиметра Rheomat – 30, наведені на рис. 1. Для досліджень були використані два типи крохмалю: висушений крохмаль та вологонасичений промисловий.

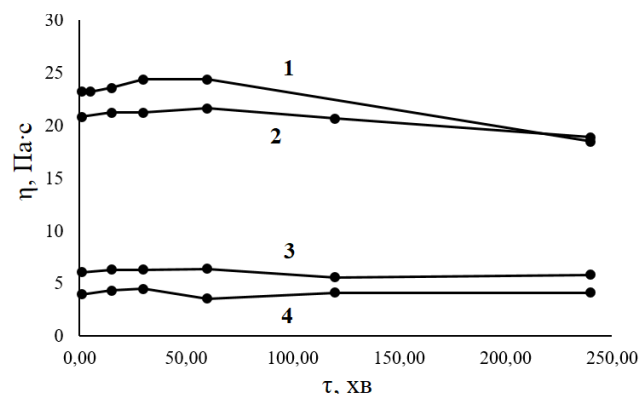
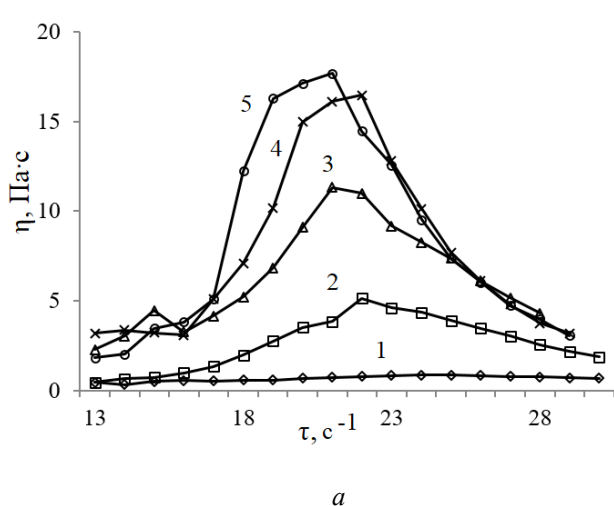


Рис. 1. Кінетичні залежності в'язкості сумішей крохмалю з різним вмістом пластифікатора:
 1 – 50 % мас. гліцерину (безводний крохмаль);
 2 – 50 % мас. гліцерин (вологонасичений крохмаль);
 3 – 50 % мас. ЕСО (безводний крохмаль);
 4 – 50 % мас. ЕСО (вологонасичений крохмаль).
 Швидкість зсуву $28,5\text{ сек}^{-1}$

Як бачимо, для гліцеринвмісних систем в'язкість є вищою, ніж для ЕСО вмісних, що, очевидно, пов'язано з процесом пластифікації

крохмалю і переходом його у передтермопластичний стан. При цьому, на перших етапах процесу пластифікації відбувається незначне зростання в'язкості з наступним її падінням, що, очевидно, обумовлено проходженням процесів ретроградації крохмалю.

У випадку використання ЕСО зміни в'язкості майже не відбуваються, що свідчить про низьку здатність епоксидованої соєвої оливи до пластифікації крохмалю, зокрема через гідрофобну природу молекул ЕСО. Очевидно, в даних системах частинки крохмалю диспергуються в середовищі ЕСО і може відбуватися часткова адсорбція ЕСО на поверхні крохмальних гранул.



Відомо, що пластифікація крохмалю гліцерином може бути досягнута тільки при нагріванні суміші до температури, що перевищує температуру склування крохмалю. Під час цього процесу молекули гліцерину дифундують у крохмальну матрицю та розривають водневі зв'язки між молекулами крохмалю. Водночас, ступінь пластифікації крохмалю гліцерином залежить від ряду факторів, включаючи концентрацію гліцерину, температуру і час обробки. Як правило, вищі концентрації гліцерину та довший час обробки можуть призвести до вищих рівнів пластифікації.

Було досліджено вплив швидкості зсуву та часу витримки за температури на в'язкість сумішей крохмаль-гліцерин (рис. 2).

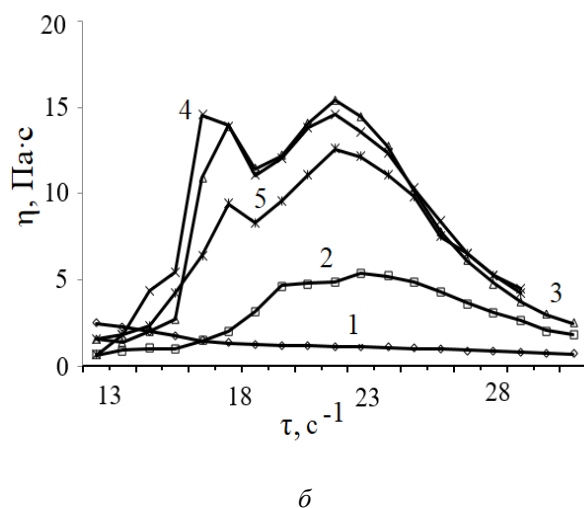


Рис. 2. Вплив швидкості зсуву на в'язкість суміші крохмаль-гліцерин (50:50 % мас.) за температури 50 °С: а – вологонасичений крохмаль; б – висушений крохмаль. Час витримки: 1 – 10 хв; 2 – 20 хв; 3 – 30 хв; 4 – 40 хв; 5 – 50 хв

Як бачимо, вологонасичений крохмаль і висушений ведуть себе дуже подібно в даній системі, зокрема найбільша в'язкість характерна для швидкостей зсуву в діапазоні 18–25 сек⁻¹. Слід відзначити також значне зростання в'язкості системи із збільшенням часу витримки, що очевидно, викликано процесами пластифікації крохмалю і його набуханням у гліцерині.

Цікавим із технологічного боку було дослідити вплив додатку ЕСО на зміну в'язкісних характеристик системи крохмаль-гліцерин (рис. 3).

Виявлено, що наявність у системі ЕСО призводить до суттєвого зменшення в'язкості системи при всіх швидкостях зсуву. При цьому, час витримки практично не впливає на в'язкість системи, що можна пояснити блокуванням молекулами ЕСО пастифікуючої дії гліцерину.

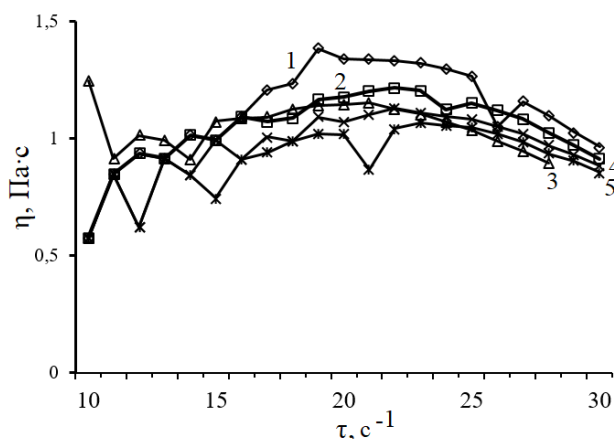


Рис. 3. Вплив швидкості зсуву на в'язкість суміші крохмаль-гліцерин-ЕСО (50:45:5 % мас.) за температури 50 °С. Вологонасичений крохмаль. Час витримки: 1 – 10 хв; 2 – 20 хв; 3 – 30 хв; 4 – 40 хв; 5 – 50 хв

Зміни характеристик розроблених матеріалів, очевидно, обумовлені наявністю фізико-хімічних та хімічних взаємодій між компонентами системи, насамперед між ЕСО, гліцерином та

крохмалем. Проведені ІЧ спектроскопічні дослідження розроблених матеріалів певною мірою підтвердили вказані взаємодії між ЕСО і крохмалем (рис. 4).

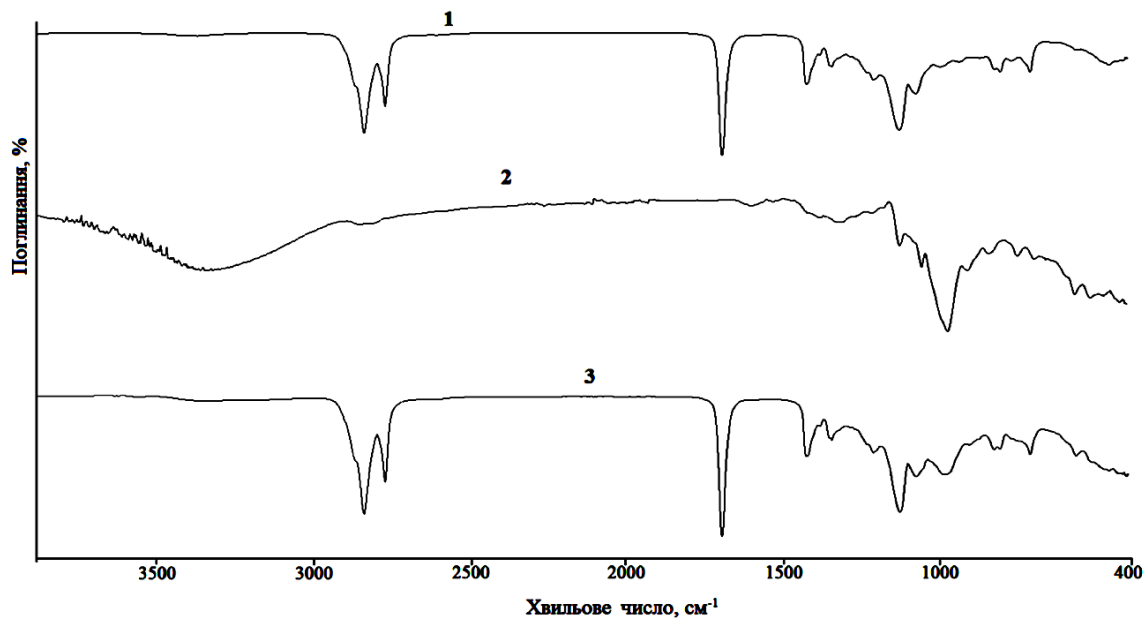


Рис. 4. ІЧ спектри досліджуваних матеріалів: 1 – вихідна ЕСО; 2 – вихідний крохмаль; 3 – суміш ЕСО 25 % мас і крохмалю 75 % мас

Як бачимо, в ІЧ спектрах крохмалю спостерігаються широкі смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп в області 3000–3700 cm^{-1} , а також ряд смуг у низькочастотній області від 2000 до 500 cm^{-1} . Зокрема, в області 1300–850 cm^{-1} смуги, що відповідають валентними коливаннями С–О, С–С зв'язків та деформаційним коливанням $-\text{CH}_2$ та $-\text{CH}_3$ груп. При цьому, прояв усіх типів поглинання гідроксильної групи залежить від того, до якого атома вуглецю елементарної ланки крохмалю приєднана гідроксильна група, чи є ця група “вільною” або пов'язаною внутрішньомолекулярними або міжмолекулярними водневими зв'язками. Слід відзначити, що для суміші крохмаль-ЕСО спостерігається деяке зміщення смуг поглинання та зміна інтенсивності в області 1100–800 cm^{-1} , що, очевидно, пов'язано із взаємодією епоксидного циклу ЕСО з гідроксильними групами крохмалю.

Досліджено вплив сорбованої вологи (до 25% мас) на закономірності модифікування крохмалю, оскільки сушіння крохмалю передбачає введення додаткової технологічної стадії під час виробництва полімерних композиційних матеріа-

лів. Загалом, виявлено, що вологонасичений крохмаль, має менші значення в'язкості, порівняно з безводним. Це, на нашу думку, пов'язано з частковим процесом проходження пластифікації крохмалю молекулами води. Доцільність проведення досліджень із вологонасиченим крохмалем підтверджується даними кінетики сушіння крохмалю до постійної маси. Виявлено, що для висушування крохмалю необхідно мінімум 5 год, що здорожчує технологію одержання і сам крохмальвмісний полілактидний матеріал.

Вплив сорбованої вологи на закономірності модифікування крохмалю пластифікаторами також підтверджено дослідженнями показника заломлення гліцерину з крохмалем (рис. 5).

Як бачимо, для всіх суспензій, не залежно від вмісту крохмалю, відбувається зростання показника заломлення з часом, що, очевидно, пов'язано з набряканням мікрогранул крохмалю з утворенням перехідних сорбційних шарів і частковим розчиненням амілози в гліцерині. При цьому, чим більша концентрація крохмалю, тим вищий показник заломлення. Зокрема, з часом показник заломлення системи зменшується. На

нашу думку, це пов'язано з міграцією води в середовище гліцерину і заміщення молекулами гліцерину молекул води в мікрогранулах крохмалю.

Щоб оцінити, як додавання гліцерину може вплинути на гідрофільно-гідрофобний баланс крохмалю, проведено вимірювання крайового кута змочування крохмалю різними рідинами (рис. 6).

Як бачимо, кут контакту з водою пластифікованого крохмалю досягав приблизно 61° , що вказує на гідрофільну поверхню. Гідрофільний тип спостерігається через наявність високої щільності гідроксильних груп у крохмальному ланцюзі, а також через включення пластифікатора – гліцерину. При цьому, для гліцерину і ЕСО кут

змочування є суттєво більший, ніж для води, очевидно, це пов'язано із особливостями будови цих молекул і їх фізико-хімічними взаємодіями із пластифікованим крохмалем. Відзначається, що для ЕСО кут змочування з часом значно зменшується, що є підтвердженням здатності довгих вуглеводневих ланцюгів соєвої оливи блокувати поверхневі гідроксильні групи крохмалю.

Оскільки, з технологічного боку актуальним є введення пластифікаторів гліцерину і ЕСО на одній стадії змішування, було досліджено вплив співвідношення пластифікаторів на крайовий кут змочування пластифікованого крохмалю (табл. 1).

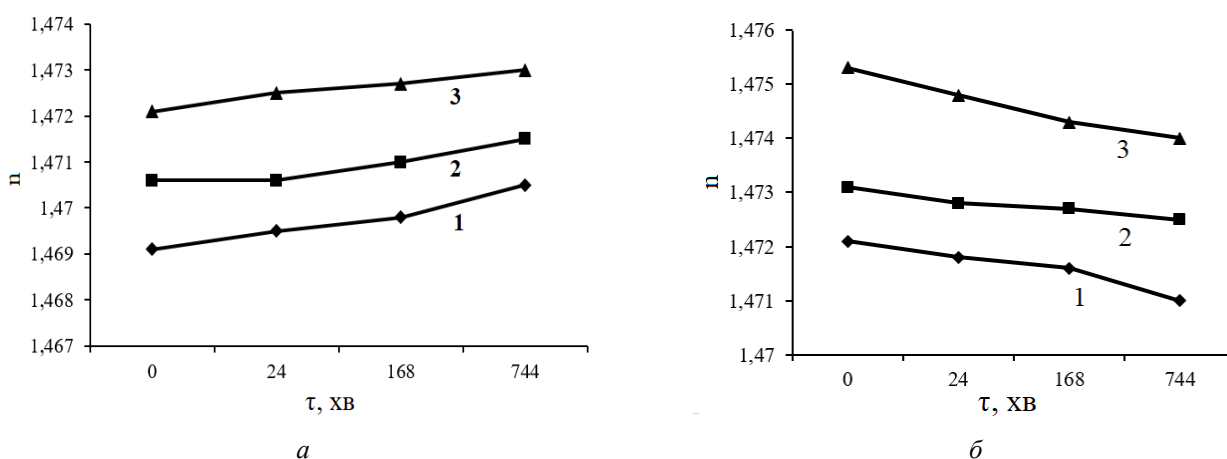


Рис. 5. Показник заломлення суспензій крохмалю в гліцерині, вміст крохмалю: 1 – 1 % мас; 2 – 5 % мас; 3 – 10 % мас; а – безводний крохмаль, б – вологонасичений крохмаль

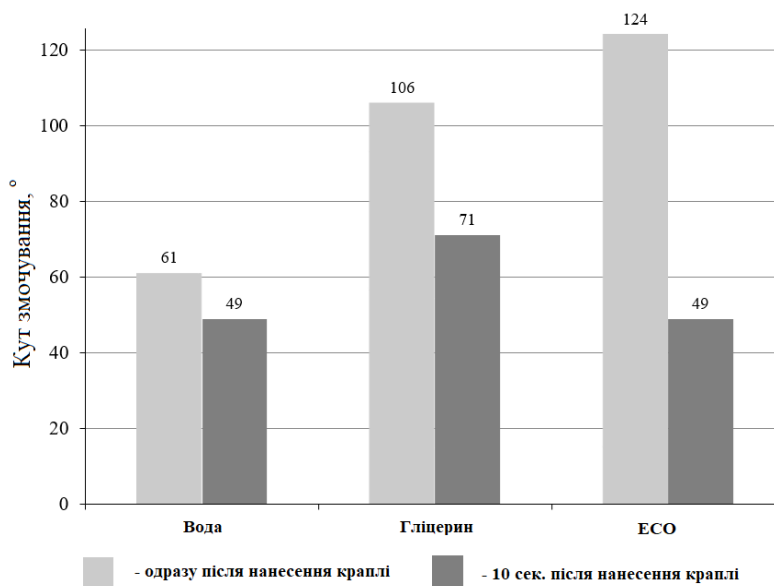


Рис. 6. Крайовий кут змочування пластифікованого крохмалю, вміст гліцерину 30 %

Залежність крайового кута змочування пластифікованого крохмалю сумішами пластифікаторів

Співвідношення гліцерин/ЕСО									
4/1		3/2		2,5/2,5		2/3		1/4	
114	85*	110	71*	109	67*	114	68*	105	65*
гліцерин/вода									
91	65*	95	72*	94	59*	98	62*	98	62*

* 10 с після нанесення краплі.

Виявлено, що для сумішей гліцерин – ЕСО змочуваність є значно меншою, ніж для сумішей гліцерин – вода, і знаходиться на рівні змочування досліджуваних матеріалів чистим гліцерином. Отримані дані дозволяють розглядати модифікування крохмалю гліцерином і ЕСО під час стадії пластифікації і одержання термопластичного крохмалю.

Висновки

Встановлені фізико-хімічні закономірності модифікування сухого і вологонасиченого картопляного крохмалю пластифікаторами різної природи – гліцерином та епоксидованою соєвою оливою. На основі реологічних кривих виявлено вплив пластифікаторів на вязкість систем гліцерин – крохмаль, залежно від швидкості зсуву і часу витримки при температурі.

На підставі ІЧ спектроскопічних досліджень та значень показника заломлення підтвержено наявність взаємодій між компонентами системи.

За допомогою крайового кута змочування визначено вплив природи пластифікатора та їх сумішей на змочуваність поверхні пластифікованого крохмалю. Виявлено, що найкраща змочуваність спостерігається для води, а найгірша для епоксидованої соєвої оливи.

Reference

1. Lee, Tin Sin, Bee, Soo Tuen. (2019). *Polylactic Acid 2nd Edition. A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA*. Oxford: William Andrew, 422.
2. Maria, Laura, Di, Lorenzo, René, Androsch. (2018). *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 228. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75459-8>.
3. Ranakoti, L., Gangil, B., Mishra, S. K., Singh, T., Sharma, S., Piyas, 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., 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., Tian, J. (2020). Study on the biodegradability of modified starch/polylactic acid (PLA) composite materials. *RSC Adv.*, 10, 26298. DOI: 10.1039/D0RA00274G.

8. Farahnaky, A., Saberi, B., Majzooobi, 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, Chuazhi, 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. Guo J., Wang J., He Y., Sun H., Chen, X., Zheng, Q., Xie, H. (2020). Triply Biobased Thermoplastic Composites of Poly(lactide)/Succinylated Lignin/Epoxidized Soybean Oil. *Polymers (Basel)*, 12, 632–639.

12. 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.

13. 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, NEE15-1–NEE15-4.

14. 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.

**A. S. Masyuk, D. I. Kechur, D. B. Kysil,
B. I. Kulish, V. Ye. Levytskyi**

Lviv Polytechnic National University,
Department of chemical technology of plastics processing

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTIONS IN PLASTICIZED STARCH MATERIALS

The physicochemical patterns of interactions in the starch-glycerol-epoxidized soybean oil system were studied. 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. The effect of epoxidized soybean oil on the viscosity of glycerin – moist starch systems was revealed. On the basis of IR spectroscopic studies and refractive index values, the existence of interactions between the system components was confirmed. The influence of the nature of the plasticizer on the ability to wet the surface of the plasticized starch was determined using the marginal wetting angle.

Key words: starch; glycerin; epoxidized soybean oil; plasticization; wetting angle.