УДК 678.552.027.5

БУЛАХ В.Ю., ЖЕРНОВА Г.В., БУДАШ Ю.О., СОВА Н.В., ПАХАРЕНКО В.О.
Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ МОРФОЛОГІЇ КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРОХМАЛЮ

Мета. *Дослідження морфологічних характеристик композицій ТПК різного складу, які одержували методом екструзії.*

Методика. *Плівки виготовляються методом екструзії на екструдері ЧП - 25*16. Щоб дослідити морфологію отриманих плівок були зроблені мікрофотографії зразків з різним співвідношенням компонентів. Дослідження проводились з використанням методу поляризаційної мікроскопії та методом цифрової обробки та аналізу зображення. Було досліджено структуру та однорідність отриманих зразків.*

Результати. *Доведена можливість створення плівок, які біологічно розкладаються під впливом факторів навколишнього середовища. Досліджена рівномірність розподілу компонентів та встановлено вплив природи пластифікатора на екструдат.*

Наукова новизна. *Для композицій на основі термопластичного крохмалю запропонований метод дослідження морфології з використанням цифрових зображень. Вивчено структурні зміни плівок з різним вмістом компонентів.*

Практична значимість. *Розроблені композиції на основі термопластичного крохмалю прискореного розкладу, які наповнені домішками. Показано, що отримані композиції можуть використовуватись як матеріали, що біологічно розкладаються, тим самим допомагають вирішити проблеми переробки полімерного сміття.*

Ключові слова: *термопластичний крохмаль, біорозклад, мікрофотографії.*

Вступ. В сучасних умовах кліматичних змін, викликаних парниковим ефектом і глобальним потеплінням, зростає тенденція до підвищення цін на сировинні матеріали, зокрема нафту, з якої виготовляють пластики. Це вказує на актуальність створення нових композицій з відновлювальних природних ресурсів, які є конкурентоспроможними, не мають негативного впливу на навколишнє середовище і є настільки ж високоефективними, як і полімери, отримані з нафти [1-3].

Постановка завдання. Завдання дослідження полягає у створенні композицій ТПК, що мають здатність біологічно розкладатися під впливом факторів навколишнього середовища.

Результати дослідження. Крохмаль є природним полімерним матеріалом, який отримують з відновлювальних природних ресурсів. Він, здатний до біорозкладу і доступний у великих кількостях [3-5]. Це обумовило велику кількість досліджень по використанню крохмалю, як функціональної добавки до звичайних великотоннажних полімерів з метою надання останнім здатності до біорозкладу в умовах компостування [6-8].

Форма частинок нативного крохмалю залежить частково від тонкої структури і співвідношення амілози і амілопектину. Будова гранул в свою чергу, визначає доступність крохмальної структури до води та хімічних реагентів, що впливають на властивості модифікованих крохмалів. Крохмаль належить до аморфно-кристалічних полімерів, що проявляють виражену оптичну анізотропію.

В чистому вигляді переробка крохмалю на екструзійному обладнанні неможлива, але при здійсненні попередньої підготовки, можлива його фізична модифікація, в результаті якої крохмаль набуває здатності до екструзійної переробки [10,11].

В загальному випадку, метод отримання термопластичного крохмалю (ТПК) полягає в додаванні до нього різних пластифікаторів. При певній температурі та напруженнях зсуву проходить процес екструзії для отримання готових композицій. В результаті відбувається набрякання і руйнування окремих зерен крохмалю та клейстеризація (желатинізація) вихідного продукту [12, 13].

Метою роботи було дослідження морфологічних характеристик композицій ТПК різного складу, які одержували методом екструзії.

Композиції отримували на лабораторному екструдері ЧП 25х16. Температура по зонах екструдера коливалась в межах: 90-125ºС, швидкість обертання шнеку – 15-25 об/хв.

Для пластифікації крохмалю з метою надання йому здатності до переробки на екструзійному обладнанні можуть бути використані різні типи пластифікаторів, такі як, гліцерин, сорбіт, вода, поліетиленгліколь, поліпропіленгліколь, глюкоза та інші. При загальному механізмі дії, кожний із пластифікаторів має свою специфіку впливу на крохмаль та ефективність.

В роботі досліджена структура екструдованих зразків на основі картопляного крохмалю (Кр), що вміщують три типи пластифікаторів: гліцерин (Гл), поліетиленгліколь (ПЕГ), поліпропіленгліколь (ППГ). Вміст пластифікатора складав 20 % мас. до маси вихідного сухого крохмалю.

Для дослідження структури композицій, в роботі використовували метод поляризаційної мікроскопії. Визначення кількісних показників структури зразків, виконували методом кластерного аналізу отриманих зображень. Для цього вихідне зображення піддавали операції порогового розділу (Thresholding) із показником 128. Отримане бінарне зображення розбивали на визначене число кластерів (25). Далі, визначали відносну долю анізотропних структур у кожному кластері, а також середню концентрацію таких структур на зображеннях зразків. Отримані значення концентрації використовували для розрахунку коефіцієнтів однорідності та неоднорідності розподілу оптично анізотропних структур у зразку. Використовували два способи розрахунку: коефіцієнт неоднорідності Ластовцева, який враховує середню концентрацію ключового компонента, та коефіцієнт однорідності Розе, який заснований на порівнянні стандартного відхилення концентрації в пробах від середнього значення, з дисперсією абсолютно незмішаної системи еквівалентної концентрації.

Коефіцієнт неоднорідності Ластовцева (1):

$$S/P_{ср}*100\% \quad (1)$$

Коефіцієнт однорідності Розе (2):

$$(1-S^2/S_0^2)*100\%, \quad (2)$$

де: S- стандартне відхилення концентрації в пробах від середнього значення; $P_{ср}$- середня концентрація ключового компоненту в пробах; S^2- експериментальна дисперсія проб. S_0^2 - дисперсія абсолютно незмішаної системи, визначається як (3):

$$S_0^2 = p\cdot(1-p) \quad (3)$$

де p - доля частинок ключового компоненту у пробах.

Для кількісної характеристики структури композицій за результатами поляризаційної мікроскопії, в роботі запропоновано використовувати показник оптичної анізотропії. Він являє собою відносну долю структур (у %), які проявляють оптичну активність при спостереженні матеріалу в поляризованому світлі через схрещені поляроїди.

В результаті попередньо проведених досліджень було встановлено, що для отримання ТПК, найбільш раціональним співвідношенням Кр та пластифікатору є 4:1. Зменшення вмісту крохмалю призводить до збільшення собівартості композиції, складності її завантаження в бункер екструдера, злипання матеріалу в бункері, налипання на шнек в завантажувальній зоні, утворення комків. При цьому, готовий продукт характеризується липкістю та недостатньою міцністю. Збільшення вмісту крохмалю є недоцільним, оскільки отримані стренги неоднорідні, матеріал недопластифікований, утворюються білі плями на готовому виробі через недостатню кількість пластифікатору.

Склад композицій наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

Склад композицій на основі картопляного крохмалю з різними пластифікаторами

Картопляний крохмаль	Гліцерин	ПЕГ	ППГ
80	20		
80		20	
80			20

Мікрофотографії в поляризованому світлі (поляроїди схрещені) структури поперечних зрізів екструдатів Кр/пластифікатор представлені на рис. 1. Із мікрофотографій видно, що структура екструдатів істотно залежить від типу пластифікатору. Для всіх досліджуваних систем характерна наявність окремих частинок нативного крохмалю, які мають сферолітну структуру. В найменшій мірі це виражено для композицій, що вміщують гліцерин, в найбільшій – для композицій, які вміщують ПЕГ. Це може свідчити про недостатню величину зсувних зусиль, які реалізуються в процесі екструзії таких композицій.

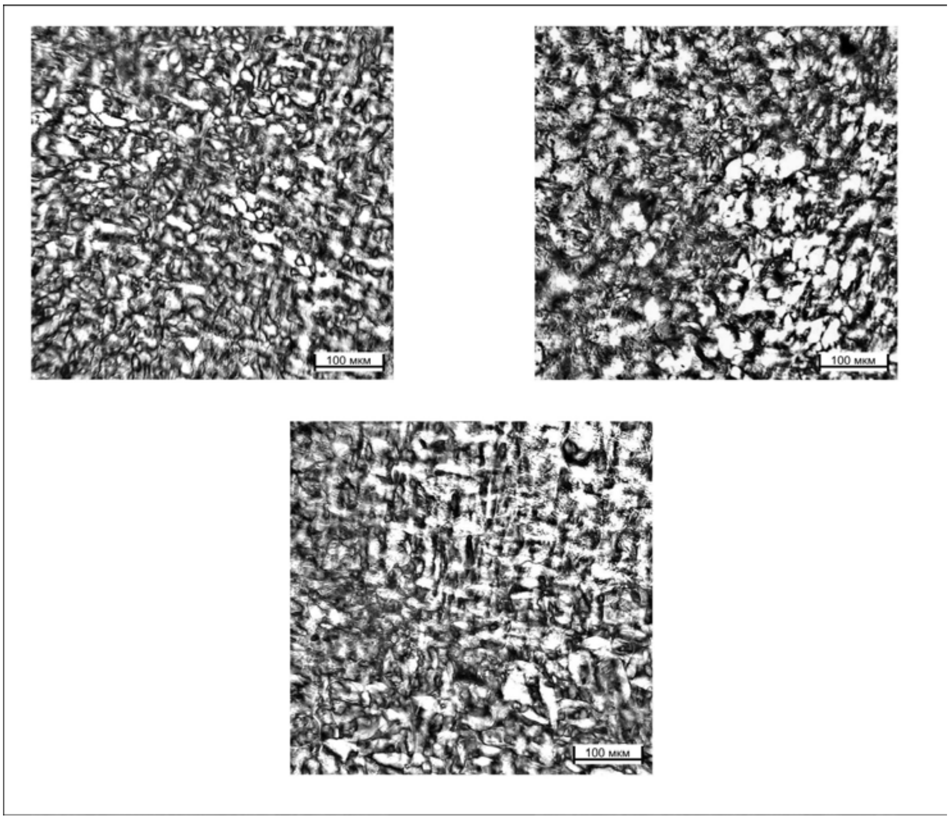

Рис.1. Мікрофотографії в поляризованому світлі структури поперечних зрізів екструдатів Кр/пластифікатор (4:1) відповідно: а) Кр/Гл; б) Кр/ПЕГ; в) Кр/ППГ.

Кількісні результати структурних характеристик зразків наведені на рис. 2. З них видно, що найбільший показник оптичної анізотропії спостерігається для композицій, які вміщують ППГ. Для композицій, які вміщують інші пластифікатори, значення приблизно однакові та дещо менші, чим для системи Кр/ППГ.

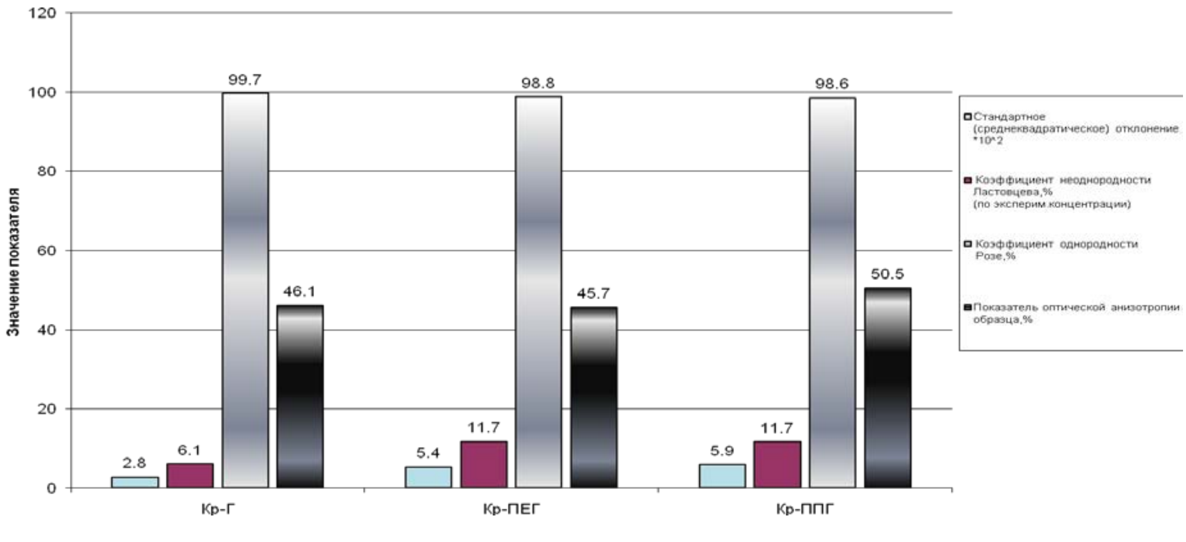

Рис.2. Вплив хімічної природи пластифікатора на структурні показники екструдатів Кр/пластифікатор (4:1)

Із отриманих даних також видно, що найбільш однорідний розподіл оптично анізотропних структур спостерігається для зразку Кр/Гл. При використанні інших типів пластифікаторів, коефіцієнт неоднорідності розподілу суттєво (приблизно в 2 рази) вищий.

Подібні закономірності спостерігалися і для коефіцієнта однорідності порівнюваних зразків. Найбільше значення коефіцієнта однорідності спостерігалося для композицій Кр-Гл. Для композицій Кр/ПЕГ і Кр/ППГ, коефіцієнт однорідності приблизно однаковий і менший, ніж для першого випадку.

Для дослідження впливу хімічної природи мінеральних добрив на структурні особливості композицій на основі ТПК використовували зразки, які вміщують однакову кількість (50%) різних мінеральних добрив: а) карбамід; б) нітроамофоска; в) амофос; г) сульфат амонію. ТПК отримували попередньою пластифікацією картопляного крохмалю гліцерином при співвідношенні 4:1. Склад композицій наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Склад композицій на основі термопластичного крохмалю

ТПК	Нітроамофоска	Амофос	Сульфат амонію
50	50		
50		50	
50			50

Мікрофотографії в поляризованому світлі (поляроїди схрещені) поперечних зрізів екструдатів композицій представлені на рис. 3.

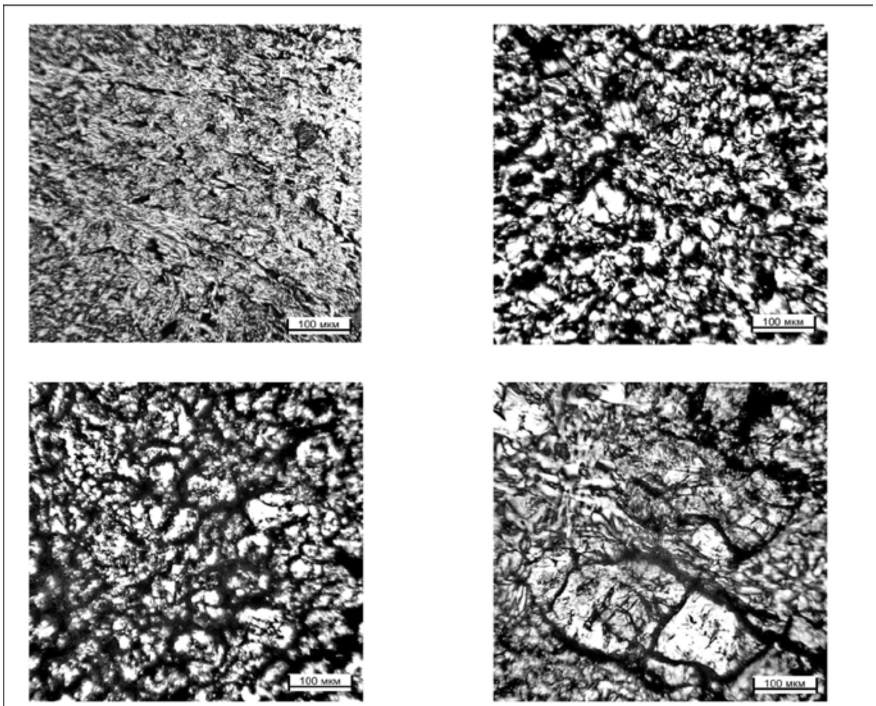

Рис. 3. Мікрофотографії в поляризованому світлі структури поперечних зрізів екструдатів ТПК/мінеральне добриво при співвідношенні компонентів 1:1 відповідно: а) карбамід; б) нітроамофоска; в) амофос; г) сульфат амонію.

З них видно, що хімічна природа добрив істотно впливає на морфологію екструдатів. Структури отриманих зразків відрізняються як по кількості оптично анізотропних структур, так і по візуальній оцінці однорідності їх розподілу. Для зразків ТПК/нітроамофоска і ТПК/амофос на мікрофотографіях спостерігаються цілі та подрібнені нативні зерна вихідного крохмалю сферолітної структури. Це може свідчити, про недостатність зсувних зусиль, що реалізуються в процесі екструзії, для руйнування частинок Кр і утворення однорідної структури.

На рис. 4 представлено порівняльне значення структурних характеристик досліджених композицій.

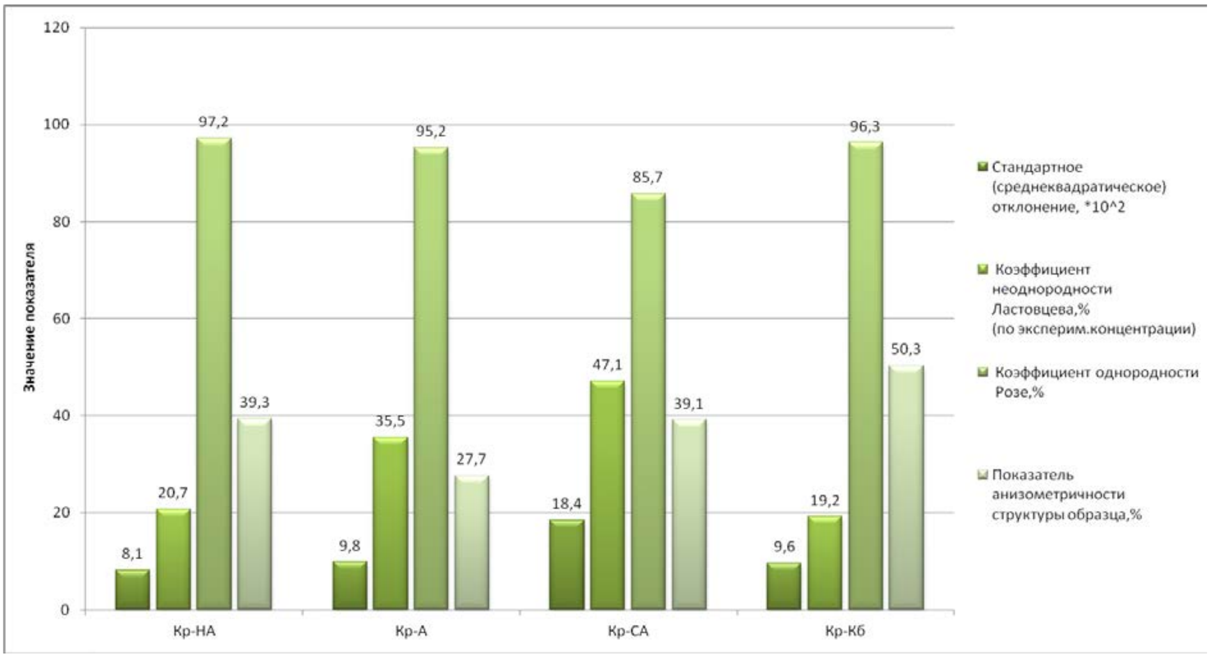

Рис. 4. Вплив хімічної природи мінеральних добрив на структурні показники екструдатів ТПК/ мінеральні добрива: а) ТПК/нітроамофоска; б) ТПК/амофос; в) ТПК/сульфат амонію; г) ТПК/карбамід.

Із них видно, що найбільше значення показника оптичної анізотропії спостерігається для композиції ТПК/карбамід, а найменше - для композиції ТПК/амофос. Величини цього показника для композицій ТПК/нітроамофоска і ТПК/сульфат амонію мають проміжне значення. Композиція ТПК/карбамід має найменший коефіцієнт неоднорідності із всіх досліджуваних систем. Найбільше значення коефіцієнта неоднорідності спостерігається для системи ТПК/сульфат амонію. Водночас, для цієї композиції характерний і найменший коефіцієнт однорідності. Стандартне відхилення концентрації в пробах для композиції ТПК/сульфат амонію в 2 рази більше, ніж для інших досліджуваних систем.

Висновки. Досліджена морфологія та визначені структурні характеристики композицій на основі ТПК, які вміщують різні наповнювачі. Встановлено вплив типу пластифікатору на морфологію екструдатів ТПК. На основі кількісного аналізу структурних характеристик екструдатів, обґрунтовано вибір пластифікатору для отримання ТПК.

Для аналізу екструдатів композицій на основі ТПК, запропоновано показник, що характеризує відносну долю оптично-активних структур, при спостереженні матеріалу в поляризованому світлі через схрещені поляроїди.

Визначено вплив хімічної природи добавок, які вводяться, на морфологію та структурні характеристики ТПК композицій.

Методом кластерного аналізу визначено характер зміни однорідності структури композицій на основі ТПК, які вміщують різні типи добавок.

Список використаної літератури

1. Roully, Rigal L. «Agro-Materials bibliographic review» // J. Macromolecular Science. 2002. V. 42. №4. P. 441-479.
2. Термопластичний крохмаль. Отримання, властивості, перероблення / В. Ю. Булах, Н. В. Сова, Б. М. Савченко [та ін.] // Хімічна промисловість України. – 2011. – № 3. – С. 28-30.
3. Крохмалевмісні композиційні плівки. Дослідження морфології в процесі біорозкладу / В. Ю. Булах, Ю. О. Будаш, О. В. Барильченко [та ін.] // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 3. – С. 56-63.
4. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полисахаридов (крахмала) / С. П. Рыбкина, В. В. Пахаренко, В. Ю. Булах [та ін.] // Пластические массы. – 2012. – № 2. – С. 61-64.
5. Поліетиленові композиції з крохмалем та іншими наповнювачами. Подвійний ефект при розкладі / В. Ю. Булах, Т. А. Костінова, В. В. Пахаренко [та ін.] // Хімічна промисловість України. – 2012. – № 5. – С. 34-40.
6. Godman J. Thermoplastic starch as packaging. – 2005. – P. 74-80.
7. Platt David K. Biodegradable Polymers. – 2010. – P. 135-146.
8. Van den Einde Rene. Molecular modification of starch during thermomechanical treatment. – P. 78-85.
9. Krogars Karin. Aqueous-based amylose-rich maize starch solution and dispersion: a study on free films and coatings. Helsinki, 2003. - 46 p.
10. Bertolini Andrea C. Starches Characterization, Properties, and Applications. London: CRC Press. - 2010. – 276 p.
11. Viplox Oliver, Averous Luc. Starch-based plastics - 2009 – 152 p.
12. Janssen Leon, Moscicki Leszek. Thermoplastic Starch A Green Material for Various Industries. Wiley – VCH Verlag. - 2009. – 242 p.
13. Auras Rafael, Loong-Tak Lim, Selke Susan E.M., Tsuji Hideto. Poly (lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. - 2010. - 499 p.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО КРАХМАЛА

БУЛАХ В.Ю., ЖЕРНОВА Г.В., БУДАШ Ю.О., СОВА Н.В., ПАХАРЕНКО В.О.
Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование морфологических характеристик композиций ТПК разного состава, которые получили методом экструзии.

Методика. Плёнки изготовляют методом экструзии на экструдере ЧП- 25*16. Чтобы исследовать морфологию полученных плёнок были сделаны микрофотографии образцов с разным соотношением компонентов. Исследования проводили с использованием метода поляризационной микроскопии и метода цифровой обработки и анализа изображения. Исследована структура и однородность полученных образцов.

Результаты. Доказана возможность создания плёнок, которые биологически раскладываются под действием факторов окружающей среды. Исследовано равномерность распределения компонентов и установлено влияние природы пластификатора на экструдат.

Научная новизна. Для композиций на основе термопластичного крахмала предложен метод исследования морфологии с использованием цифровых изображений. Изучено структуру изменения плёнок с разным количеством пластификатора.

Практическая значимость. Изготовлены композиции на основе термопластичного крахмала ускоренного разложения, которые наполненные добавками. Показано, что полученные композиции могут использоваться как материалы, что биологически раскладываются, тем самым помогают решить проблемы переработки полимерного мусора.

Ключевые слова: *термопластичный крахмал, биорозлажение, микрофотографии.*

PREPARATION AND STUDY OF THE MORPHOLOGY COMPOSITE FILMS BASED THERMOPLASTIC STARCH

BULAH V., ZHERNOVAYA A., BUDASH Y., SOVA N., PAHARENKO V.
Kiev National University of Technology and Design

Purpose. To study the morphological characteristics of the compositions TPK different composition, which were prepared by extrusion.

Methodology. The films are produced by extrusion in an extruder CHP- 25 * 16. To examine the morphology of the films were made micrographs of samples with different ratios of components. Investigations were carried out using the method of polarization microscopy and the method of digital image processing and analysis. The structure and uniformity of the obtained samples.

Findings. Proven ability to create films that are biologically decomposed under the influence of environmental factors. Investigated the uniformity of components and established the influence of the nature of the plasticizer in the extrudate.

Originality. For compositions based on thermoplastic starch is provided a method for investigating the morphology of the use of digital images. Studied changes in the structure of films with varying amounts of plasticizer.

Practical value. Made of a thermoplastic composition based on the accelerated degradation of starch, which are filled with additives. It is shown that the resulting compositions can be used as materials that decompose biologically, thereby helping to solve the problem of processing waste polymer.

Keywords: *thermoplastic starch, biorozlazhenie, photomicrographs.*