

## **ВПЛИВ КИСЛОТНОГО ГІДРОЛІЗУ КРОХМАЛЮ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК**

Іщенко О.В., Кучинська Д.А., Ляшок І.О., Калінчук О.О., Давидов Д.

*Київський національний університет технологій та дизайну  
[e.ishchenko5@gmail.com](mailto:e.ishchenko5@gmail.com)*

Studied the effect of citric acid concentration and the treatment duration of native starch on the starch modification process. During the modification, the degree of polymerization of starch decreases from 120 to 51. Studied the physical and mechanical characteristics of films based on modified starch, depending on the moisture of the environment. Developed a laboratory technique for producing PVA-based compositions and polysaccharides. The results of the study can be used to obtain films for medical applications.

### **Вступ**

Завдяки своїм властивостям природні полісахариди широко використовуються в біологічній, медичній і фармацевтичній сферах [1]. Це пов'язано з наявністю в полісахаридах гідрофільних гідроксильних груп.

Широке застосування в цих галузях також мають матеріали на основі модифікованих полісахаридів (целюлоза, крохмаль), які відрізняються високою сорбційною ємністю, повітропроникністю та іншими цінними якостями, в залежності від умов процесу модифікації.

Існують фізичні, хімічні та фізико-хімічні методи модифікації. Це дозволяє отримати специфічні властивості крохмалю за рахунок зміни просторової структури, вибіркової зміни гідроксильних груп на карбонільні або карбоксильні та ін. [2].

Модифіковані крохмалі суттєво відрізняються від властивостей нативного крохмалю ступенем гідрофільності, здатності до клейстеризації і драглеутворення, вологутримуючою здатністю, уповільненням процесу ретроградації.

Завдяки своїм покращеним властивостям його можна використовувати в медичних цілях для створення виробів санітарно-гігієнічного і лікувального

призначення. Матеріал на основі модифікованого крохмалю з додаванням інших природних полімерів та медичних препаратів будуть мати пролонговану дію, легко піддаватися регулюванню їх еластичних властивостей; з регулюючою кінетикою вивільнення й всмоктування діючих речовин. Це відкриває перспективи отримання біосумісних плівок та нетканих матеріалів з антисептичними та фунгіцидними властивостями [3].

Мета роботи – дослідження закономірностей впливу кислотного гідролізу на властивості крохмалю, та встановлення фізико-механічних властивостей плівок на його основі.

### **Експериментальна частина**

Реакцію кислотного гідролізу крохмалю широко використовують при виробництві розщеплених крохмалів, які утворюють клейстери, що мають низьку в'язкість при високому вмісті сухих речовин [4]. Основним недоліком фізично модифікованих крохмалів, які отримують шляхом екструзійного сушіння, є пошкодження крохмальних зерен у процесі тонкого подрібнення, що призводить до подальшого нерівномірного перебігу клейстеризації.

Гідроліз крохмалів – стехіометрично бімолекулярна реакція, але оскільки вона відбувається за великого надлишку води, то швидкість реакції підпорядковується рівнянню першого порядку. Швидкість гідролізу крохмалю залежить головним чином від концентрації та виду кислоти, температури та тривалості обробки [5]. Кислота в цьому випадку є каталізатором, що прискорює даний хімічний процес. Кислотна модифікація крохмалю проходить при температурі нижче точки клейстеризації крохмалю. Використовуючи різні види крохмалю та змінюючи умови гідролізу (реагенти, температура, час обробки, рН суспензії) можна одержувати продукти модифікації, які відрізняються за властивостями та мають практичну цінність [2-4], в промислових умовах застосовують соляну чи сірчану кислоти [3].

Під час гідролізу крохмалю під дією кислот спочатку має місце послаблення і розрив асоціативних зв'язків між макромолекулами амілози і амілопектину. Це супроводжується порушенням структури крохмальних зерен

і утворенням гомогенної маси. Далі відбувається розрив  $\alpha$ -D-(1,4)- і  $\alpha$ -D-(1,6) - зв'язків з приєднанням за місцем розриву молекули води. Введення поперечних зв'язків призводить до зміцнення тривимірної сітки клейстерів крохмалю, що сприяє підвищенню їх стійкості до механічної дії, до теплового оброблення, знижує розчинність. Збільшення кількості поперечних зв'язків може зробити крохмаль нерозчинним у воді при нагріванні. Введення поперечних зв'язків в крохмаль восковидної кукурудзи запобігає виникненню тягучості її клейстеру, стабілізує в'язкість, підвищує стійкість продуктів, стабілізованих цим крохмалем, до зміни температури, заморожування і розморожування [6].

Порівняно з нативним, гідролізований крохмаль утворює низьков'язкі розчини, покращує прозорість розчинів та плівок на його основі та знижує здатність до ретроградації [7].

В роботі проводили модифікацію кукурудзяного крохмалю лимонною кислотою. Досліджували вплив концентрації лимонної кислоти (1 і 0,5 моль/л) та часу обробки (1,5; 2,0; 2,5 годин) на процес модифікації кукурудзяного крохмалю. Зразки кукурудзяного крохмалю на початку обробляли кислотою та витримували у сушильній шафі при температурі 50-55 °С. Вміст лимонної кислоти визначали методом титрування, для чого відбирали пробу розчину об'ємом 5 мл і титрували її 0,1 н розчином NaOH.

Ступінь полімеризації досліджували віскозиметричним методом, зразки крохмалю розчиняли у кадоксені (кадмійетилендіаміну).

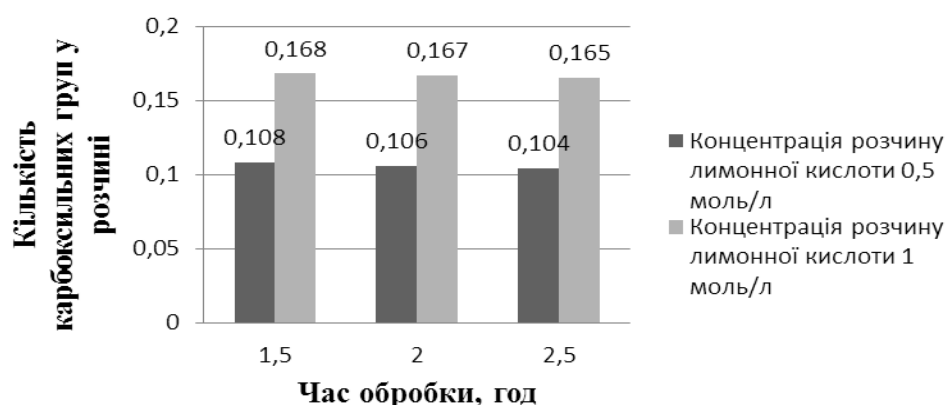
*Методика отримання композицій на основі ПВС і полісахаридів в лабораторних умовах.* Спочатку готували 10% розчин ПВС, який перемішували протягом 40 хвилин на водяній бані і поступово додавали інші компоненти: підготовлений 10 % розчин крохмаль (модифікований крохмаль) і гліцерин. Змішування проводили до досягнення однорідності суміші протягом 1 години. Процес проходили при безперервному нагріванні на водяній бані при температурі 90 °С. Отримана суміш має вигляд в'язкого

розчину, який наносили на скляну поверхню. Потім висушували зразки при 90°C протягом 20 – 30 хв. та термостабілізували в сушильній шафі при 110°C.

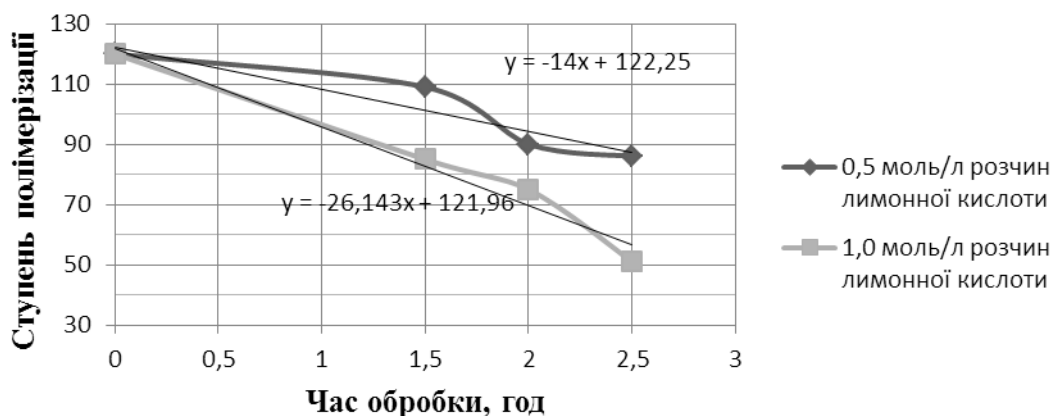
Плівки мали змінну концентрацію 10 % розчину крохмалю (модифікованого крохмалю) – 25; 50; 75 мас.%. Отримані зразки було розміщено в ексікатори зі сталою вологістю 45, 65 та 80%.

Межа міцності при розтягуванні ( $\sigma_r$ ) та відносне видовження при розриві ( $\epsilon_r$ ) визначали за ГОСТ 14236-81 на розривній машині.

*Вплив концентрації лимонної кислоти на процес модифікації та ступінь полімеризації крохмалю.* З дослідження розчинів (рис. 1), якими обробляли крохмаль, встановили, що кількість карбоксильних груп знижується і це показує що відбувається приєднання їх до крохмалю. Таким чином відбувається гідроліз і це впливає на ступінь полімеризації модифікованого крохмалю (рис. 2).



**Рисунок 1** - Зміна кількості карбоксильних груп у розчині в залежності від концентрації лимонної кислоти та часу обробки крохмалю

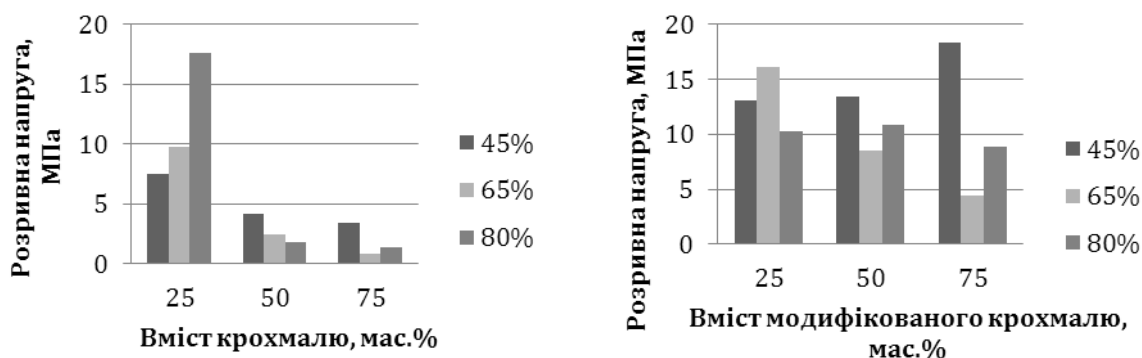


**Рисунок 2** - Зміна ступеня полімеризації крохмалю від концентрації лимонної кислоти та часу обробки

В результаті математичної обробки одержаних експериментальних даних представлено рівняння для прогнозування ступеня полімеризації від часу обробки ( $\tau$ , год) крохмалю та концентрації розчину лимонної кислоти ( $C$ , моль/л):

$$СП = 149,86 - 20,07 \cdot \tau - 37 \cdot C$$

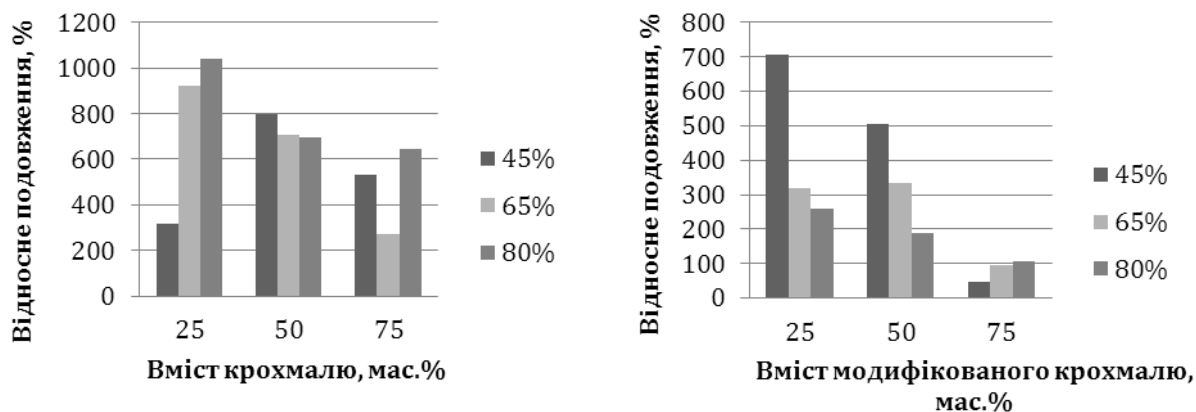
*Фізико-механічні властивості плівок на основі крохмалю та модифікованого крохмалю.* Порівнювали фізико-механічні властивості (рис.3, 4) плівок на основі крохмалю : ПВС та модифікованого крохмалю : ПВС. Модифікований крохмаль – оброблений розчином лимонної кислоти 1 моль/л, час обробки 2,5 годин, ступінь полімеризації – 51.



**Рисунок 3** - Розривна напруга для зразків плівок на основі крохмалю та модифікованого крохмалю

Встановили, що модифікований крохмаль збільшує розривну напругу плівок, для зразків із складом крохмаль (модифікований крохмаль) : ПВС (50:50 мас. %) від 4 до 13 МПа, найбільша - 17 МПа для складу модифікований крохмаль : ПВС (75:25 мас.%) при вологості 45%. Також, плівки по різному себе поведуть в залежності від вологи, вважаємо, що в цьому випадку може відбуватися конкуренція взаємодії полімер-полімер та полімер-розчинник, утворюватися гідрофобні зв'язки, а у суміші водорозчинних полімерів утворюватися змішана система зв'язків.

З приведених даних (рис. 4) можна зробити висновок про те, що зі збільшенням вмісту модифікованого крохмалю у складі композиції і вологи, знижується відносне подовження плівок з 700 до 50 %.



*Рисунок 4- Відносне подовження зразків плівок на основі крохмалю та модифікованого крохмалю*

Сумісність крохмалю та модифікованого крохмалю з полівініловим спиртом (ПВС) призводить до утворення міжмолекулярних водневих зв'язків і це впливає на зміну властивостей та структуру плівок. Карбоксильні групи у модифікованому крохмалі відіграють роль зшиваючого агента для макромолекул ПВС, це призводить до одержання структурної сітки. Плівки на основі модифікованого крохмалю більш однорідні та прозорі та потребують подальших досліджень, для одержання матеріалів зі спеціальними властивостями.

В композиціях крохмаль : ПВС, при введенні ПВС зменшується рухомість макромолекул крохмалю, підвищується структурованість системи. Система переходить з пружно-крихкої до пружно-пластичної, а ПВС виступає у ролі пластифікатора і це підвищує еластичність плівок.

## **Висновки**

Визначено, що ступінь полімеризації, залежно від концентрації та часу обробки крохмалю лимонною кислотою, зменшуються від 120 до 51. Отримано математичну залежність ступеня полімеризації від часу обробки крохмалю та концентрації розчину лимонної кислоти, це надає можливості отримання модифікованого крохмалю з прогнозованими властивостями.

Встановлено фізико-механічні властивості плівок на основі модифікованого крохмалю в залежності від вологи середовища. Вплив

процесу модифікації крохмалю лимонною кислотою на властивості плівок на їх основі потребує подальших досліджень.

### Література

1. Demirbas A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review // J. Hazard. Mater. 2008 Vol. 157 P. 220 – 229
2. Kelly-Vargas K., Cerro-Lopes M., Reyna-Tellez S. et al. Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex // Physics and Chemistry of the Earth. 2012 Vol. 37 P. 26 –28
3. Захаров И.В. Влияние сшивателей на температуру размягчения биоразлагаемых пленочных материалов на основе крахмала [Электронный ресурс] / Захаров И.В. – 2016. – Режим доступа до ресурсу: <https://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-sshivately-na-temperaturu-razmyagcheniya-biorazlagaemyh-plenochnyh-materialov-na-osnove-krahmala> .
4. Карпунин И. И. Классификация биологически разлагаемых полимеров [Электронный ресурс] / Карпунин И.И. – 2015. – Режим доступа до ресурсу: <https://cyberleninka.ru/article/v/klassifikatsiya-biologicheskii-razlagaemyh-polimerov> .
5. Подденежный Е.Н. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала (обзор) / Подденежный Е.Н. // Общие и комплексные проблемы естественных и точных наук. – 2015.
6. Технология крахмала и крахмалопродуктов / под ред. Н. Н. Трегубова. - М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983 – 200 с.
7. Разработка нового состава для шлихтования хлопчатобумажной пряжи // Universum: Технические науки : электрон. научн. журн. Исмадова Р.А. [и др.]. 2019. № 11(68).