

ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ ПЛІВОК НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІСАХАРИДІВ

**О. В. ЩЕНКО, Р. А. ВЕСЕЛОВСЬКИЙ, А. І. МЕЛЬНИК,
А. А. КИРИЧЕНКО**

*Київський національний університет технологій та дизайну, вул. Мала Шияновська
(Немировича-Данченка), 2, Київ, 01011, e.ishchenko5@gmail.com*

Доведена можливість одержання плівки, що біологічно розкладається, з полімерної композиції на основі полівінілового спирту та модифікованих полісахаридів. Розроблено рецептурний склад полімерної композиції на основі модифікованих полісахаридів, досліджено фізико-механічні властивості плівок.

Вступ

Проблема захисту навколишнього середовища в даний час набуває глобального характеру, зокрема серйозну проблему викликає швидке та некероване зростання споживання синтетичних пластмас у багатьох галузях економіки, що призводить до різкого збільшення відходів. Одним з найбільш прийнятних способів вирішення цих важливих питань є створення біодеградуючих матеріалів і композитів. Тому розробка і дослідження нових біодеградуючих полімерних матеріалів – важливе і актуальне завдання, яке можливо вирішити хімією і технологією макромолекулярних систем. В останні роки інтенсивно, ведуться роботи зі створення нового класу біодеградуючих, компостних пластиків на основі природних матеріалів, які не приносять шкоди навколишньому середовищу і здоров'ю людини.

Поширений спосіб придання біологічного руйнування синтетичних полімерів є введення в полімерну композицію різних наповнювачів, зокрема крохмалю, хітозану, полімолочної кислоти та інших інгредієнтів. Але таким способом залишається проблема розкладання синтетичної полімерної складової.

Найбільш відомим і багатотоннажним синтетичним продуктом, що випускається і який містить в якості активного наповнювача, що біологічно розкладається, крохмаль – це матеріал Mater-Vi фірми Novamont S.p.A. (Італія). Така унікальна властивість цих матеріалів, як

здатність поглинати і пропускати деякі рідини, зараз використовується у виробництві так званих «дихаючих плівок». З таких полімерів випускають лотки для продуктів харчування, одноразовий посуд для системи швидкого харчування fast-food та ін., плівкові матеріали з низькою кисневою проникністю [1].

Серед інших виробників, що пропонують нестандартні розробки матеріалів для біоупаковки, вирізняються такі компанії як італійська фірма Novamont SpA і англійська компанія Environmental Polymers Group (EPG). Італійці створили і запустили у виробництво чотири композиції матеріалу марки Mater-Bi, нетоксичного поліацеталу на основі крохмалю. Англійці працюють над створенням особливого типу полівінілового спирту, який здатен біологічно розкладатися в гарячій і холодній воді. Цей матеріал пропонується використовувати для виробництва пакувальної плівки методом екструзії з роздувом. Запропонована компанією EPG технологія два моменти: запатентовану технологію екструзії і власні розробки біодеградантів на основі полівінілового спирту. Дослідники університету Кампинас, Сан-Паулу, розробили матеріал для плівки – борошно амаранту (поживний хлібний злак, який вирощують в Південній Америці), яка переробляється біологічними методами, тобто може розкладатися під дією мікроорганізмів, має високий вміст білку. Вона прозора і володіє властивостями, які дозволяють зберігати овочі і фрукти свіжими значно довше, ніж звичайно, та не має залишків свого смаку.

Крохмаль – мабуть, найпоширеніша сировина для біорозкладних матеріалів, з ним працюють понад 30% спеціалізованих підприємств. Звичайно, сам він досить крихкий, але якщо в нього додати рослинні пластифікатори (гліцерин, сорбітол), волокна льону, коноплі або полілактид, отриманий з кукурудзи або буряку, то це збільшить механічну міцність і пластичність. Модифікація гідрофільних ОН-груп зробить його стійким до вологи. Таким чином, крохмаль використовують не тільки в якості наповнювача, але і модифікують його, після чого виходить полімер,

який розкладається в навколишньому середовищі, але при цьому має властивості комерційно корисного продукту. Вироби з модифікованого крохмалю виробляють на тому ж обладнанні, що і синтетичні полімери, його можна фарбувати, але технологічні властивості поки поступаються поліетилену і поліпропілену. З крохмалю вже роблять піддони для харчових продуктів, сільськогосподарські плівки, пакувальні матеріали, столові прилади, сіточки для зберігання овочів, фруктів і багато іншого [2].

Методологія досліджень

В роботі використовується кукурудзяний крохмаль, який пластифіковано гліцерином. Для покращення властивостей отриманих плівок додавали модифіковані полісахариди карбоксиметильований крохмаль (Na-КМК), карбоксиметильовану целюлозу (Na-КМЦ), також проводили дослідження з додаванням синтетичного полімеру – полівінілового спирту (ПВС) і як зшиваючого агента лимонну кислоту. Для отримання плівок, що біологічно розкладаються було досліджені композиції, які відрізнялися за своїм складом (табл.1)

Таблиця 1 – Рецептний склад зразки

Найменування зразків	Вміст інгредієнтів, %						
	ПВС	Крохмаль	КМК	КМЦ	Лимонна кислота	гліцерин	Вода
Зразок № 1	5	-	3,5	3,5	1,5	1,5	87
Зразок № 2	6	5	-	-	2	1	86
Зразок № 3	4	3	6	-	1	2	84
Зразок № 4	4	6	1	-	1,5	1,5	86
Зразок № 5	9	-	9	-	1	2	79
Зразок № 6	10	-	1	-	1	2	86
Зразок № 7	5	4,5	4,5	-	1	2	79
Зразок № 8	20	-	-	-	-	-	80
Зразок № 9	3	2,5	2,5	7	2	2	81

Розроблена технологія одержання плівок на основі полімерної композиції з ПВС і модифікованих полісахаридів. Спочатку готують розчин ПВС, який перемішують протягом 15 хвилин і поступово додають інші компоненти: крохмаль, КМК, КМЦ, лимонну кислоту і гліцерин. Змішування проводиться до досягнення однорідності суміші протягом

2 годин. Процес проходить при безперервному нагріванні на водяній бані при температурі 90°C. Для зменшення розчинності плівок, в якості зшиваючого агента використовували лимонну кислоту, що дає можливість скоротити технологічний процес. Готові зразки висушують і використовують в подальших дослідженнях.

Результати дослідження

Плівки на основі чистого ПВС характеризуються меншим ступенем водопоглинання 210%, ніж плівки до складу яких входить лише крохмаль. З рис.1 видно, що цей показник водопоглинання 710% для плівок, де вміст ПВС (3%) є більшим, ніж для чистих ПВС плівок.

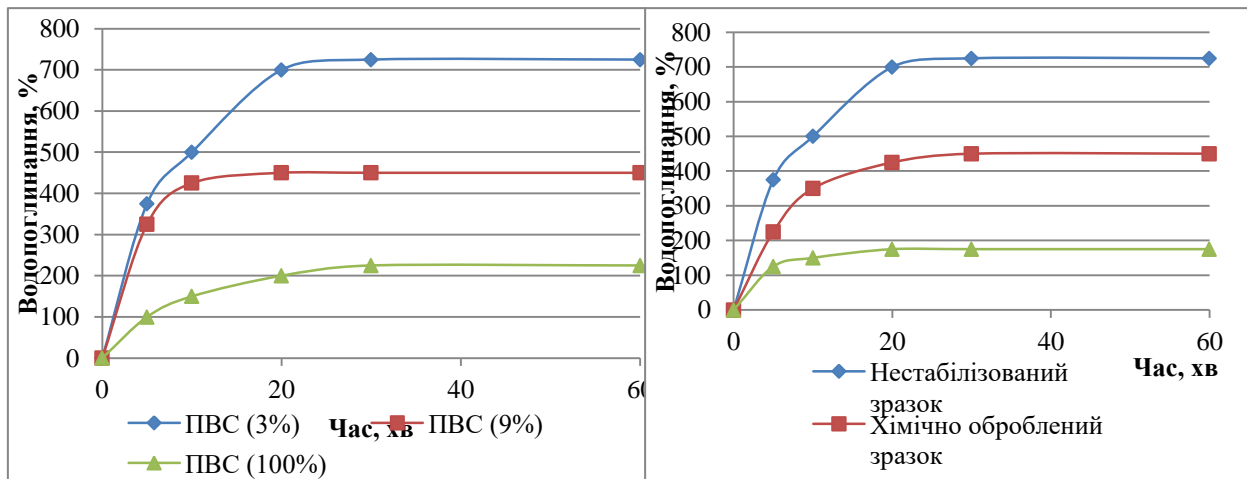


Рисунок 1 – Кінетика водопоглинання плівок на основі полімерних композицій з додаванням модифікованих полісахаридів (Зразок 9, Зразок 5) та на основі ПВС (Зразок 8)

Рисунок 2 – Кінетика водопоглинання стабілізованих плівок на основі полімерних композицій з додаванням модифікованих полісахаридів (Зразок 9)

Це пов'язано з наявністю у композиції полісахаридів (крохмалю, КМК, КМЦ), які сорбують значну кількість вологи. Композиція, де вміст ПВС складає 9% водопоглинання 450%. Причиною цьому є зменшений вміст крохмалю і КМК та відсутність КМЦ, тобто співвідношення ПВС до полісахаридів складає 1:1.

В процесі формування плівки вона характеризується високою розчинністю. Для зменшення її набухання і уникнення злипання проводили дослідження впливу стабілізацію зразків хімічним

(осаджувальна ванна) і термостабілізаційним методами. Зразок 9 знаходився в осаджувальній ванні з розчином Na_2SO_4 , який виконує роль коагулюючого агента (концентрація 350-400 г/л, рН 4-5 і температура 40-50°C). Термостабілізацію проводили при температурі 180-200°C протягом 3 хвилин (рис. 2).

Зниження розчинності плівки в результаті її термостабілізації можна пояснити релаксаційними і кристалізаційними процесами, що відбуваються у плівці.

Висновки

Лимонна кислота, в свою чергу, зшиває гідроксильні групи гліцерину і ПВС та карбоксильні групи лимонної кислоти, внаслідок чого утворюється просторово зшитий полімер. Таким чином, використання лимонної кислоти забезпечує підвищення фізико-механічних властивостей полімерної плівки.

Використання модифікованих полісахаридів підвищує фізико-механічні властивості плівок та термін біорозкладу.

Проаналізовані дані доводять необхідність застосування біодеградувальних полімерних матеріалів для виготовлення упаковки. Запропоновано доступний з економічної і технологічної точки зору в реаліях України спосіб виготовлення біодеградувального матеріалу.

Література

1. R. Scaffaro, M. Morreale, G. Lo Re, F.P. La Mantia, Degradation of Mater-Bi®/wood flour biocomposites in active sewage sludge, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 94, Issue 8, 2009, Pages 1220-1229.
2. Masayuki Shima, Biodegradation of plastics, *Current Opinion in Biotechnology*, Volume 12, Issue 3, 2001, Pages 242-247.