



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.01.035>
УДК 678.54

Т.В. ДМИТРІЄВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
ORCID: 0000-0002-3526-8395

С.К. КРИМОВСЬКА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-9723-4633

В.І. БОРТНИЦЬКИЙ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0003-4954-6533

Г.Є. ГЛІЄВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
ORCID: 0000-0002-2916-0257

С.В. РЯБОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
e-mail: sergii.riabov@gmail.com
ORCID: 0000-0003-2996-3794

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПОДВІЙНОЇ МОДИФІКАЦІЇ КРОХМАЛЮ ЯК ПРИРОДНОГО ПОЛІМЕРУ НА РЕОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦІЙ ТА ЇХНІ ПЛІВКОТВІРНІ ВЛАСТИВОСТІ

Методом піролітичної мас-спектрометрії досліджена структура двох видів кукурудзяного крохмалю та визначені їхні характеристичні мас-спектри. Досліджено вплив фізичної модифікації шляхом ультразвукового та мікрохвильового опромінення кукурудзяного крохмалю з використанням пластифікуючих добавок на основі модифікованих соєвої та ріпакової олій на реологічні властивості композицій, їх розчинність і набухання. Встановлено, що модифікація крохмалю з використанням ультразвукового опромінення призводить до істотного зниження динамічної в'язкості, в той час як після мікрохвильового опромінення в'язкість підвищується. Подвійно модифікований кукурудзяний крохмаль досліджений щодо утворення плівкотвірних матеріалів з додаванням NaКМЦ та полівінілового спирту. Визначені міцнісні характеристики плівок композицій.

Ключові слова: кукурудзяний крохмаль, фізична модифікація, пластифікуючі добавки.

Вступ

Крохмаль є природним полімером, що має унікальні властивості, які полягають у щорічному відновленні сировинного ресурсу і можливості створення на основі крохмалю біодеградельних матеріалів [1].

Модифікація крохмалю призводить до змін в його хімічній структурі, що пов'язано як з методом модифікації, так і з введенням у його структуру активних хімічних речовин [2 – 4]. Подвійна модифікація відбувається за рахунок одночасного використання фізичного або

Цитування: Дмитрієва Т.В., Кримовська С.К., Бортницький В.І., Глієва Г.Є., Рябов С.В. Дослідження впливу подвійної модифікації крохмалю, як природного полімеру на реологічні характеристики композицій та їхні плівкотвірні властивості. *Полімерний журнал*. 2021. № 1. С. 35—40. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.01.035>

механічного методу з додаванням необхідних хімічних речовин.

До фізичних методів модифікації крохмалю відносяться мікрохвильове та ультразвукове опромінення [5 – 8].

Мета роботи полягала в дослідженні фізико-хімічних властивостей кукурудзяного крохмалю після подвійної модифікації і застосуванні його у створенні плівкотвірних зразків.

Актуальність цієї роботи викликана необхідністю того, що з метою захисту навколишнього середовища основою технологічних композицій, які використовуються в промисловості, повинні бути природні полімери. Це дасть змогу мінімізувати негативний вплив на довкілля і розробити екологічно безпечні композиції та функціональні системи різного призначення.

Експериментальна частина

За основу взяті два види кукурудзяного крохмалю регулярний "Reg corn" і "Waxy".

Для визначення структурних особливостей цих видів крохмалю були проведені мас-спектрометричні дослідження термостабільності та визначення характеристичних мас-спектрів.

Зразки досліджували методом піролітичної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі МХ 1321. Піроліз зразків проводили в діапазоні

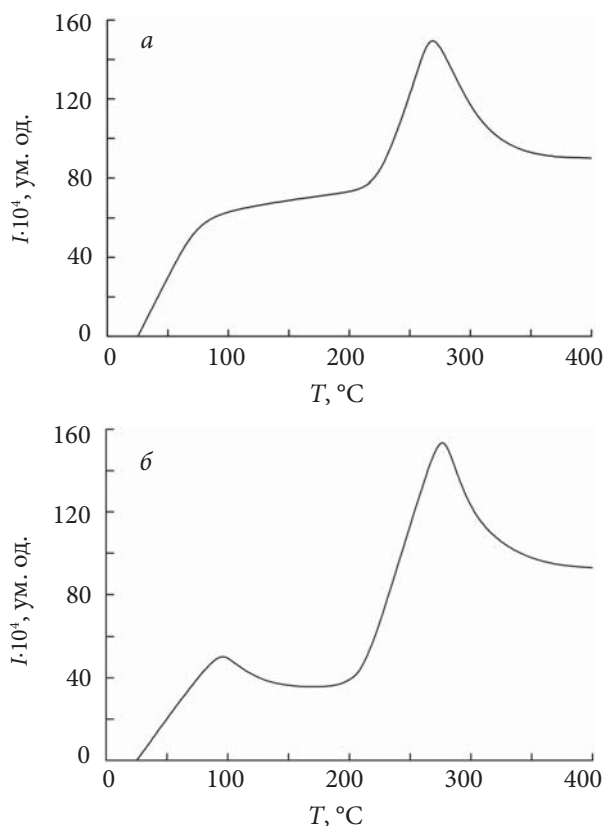


Рис. 1. Температурна залежність загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції крохмалів "Reg corn" (а) та "Waxy" (б) від температури

температур 25 – 400 °С зі швидкістю нагрівання 6 ± 1 °С/хв. Обробку мас-спектрів здійснювали за спеціально розробленою комп'ютерною

Таблиця 1. Склад характеристичних мас-спектрів летких продуктів деструкції та їх інтенсивність в області максимуму 270 °С зразків крохмалю "Reg corn" і "Waxy"

m/z	Іонний фрагмент	I · 10 ⁴ , ум. од.	
		крохмаль "Reg corn"	крохмаль "Waxy"
18	H ₂ O	4,76	5,48
28	CO; C ₂ H ₄	1,48	1,32
29	CHO	2,16	2,58
31	CH ₂ OH	2,35	2,84
42	C ₃ H ₆	1,18	1,35
43	CH ₃ CO	3,02	3,69
44	CO ₂ ; CH ₃ CHO	2,91	3,17
55	CH ₂ CHCO	1,52	1,34
56	C ₄ H ₈	1,27	1,24
57	C ₄ H ₉ ; C ₂ H ₅ CO	2,92	2,71
60	CH ₃ COOH	6,24	5,184
73	CH ₃ CH ₂ OCO	3,77	2,78

програмою, яка реєструє інтенсивність кожного леткого продукту деструкції за інтенсивністю площі під відповідними піками.

Вивчали температурну залежність зміни інтенсивності виділення летких продуктів (загальний іонний струм (I), ум. од.) термодеструкції досліджуваних зразків, склад іонних фрагментів за різної температури, їхню індивідуальну питому інтенсивність, визначену в умовних одиницях.

Результати дослідження та їх обговорення

На рис. 1а, б наведені температурні залежності I виділення летких продуктів термодеструкції зразків крохмалю "Reg corn" (а) та крохмалю "Waxy" (б).

З наведених температурних залежностей видно, що крохмаль "Reg corn" більш придатний до розкладання в діапазоні температур 50–200 °С. У табл. 1 наведений склад характеристичних

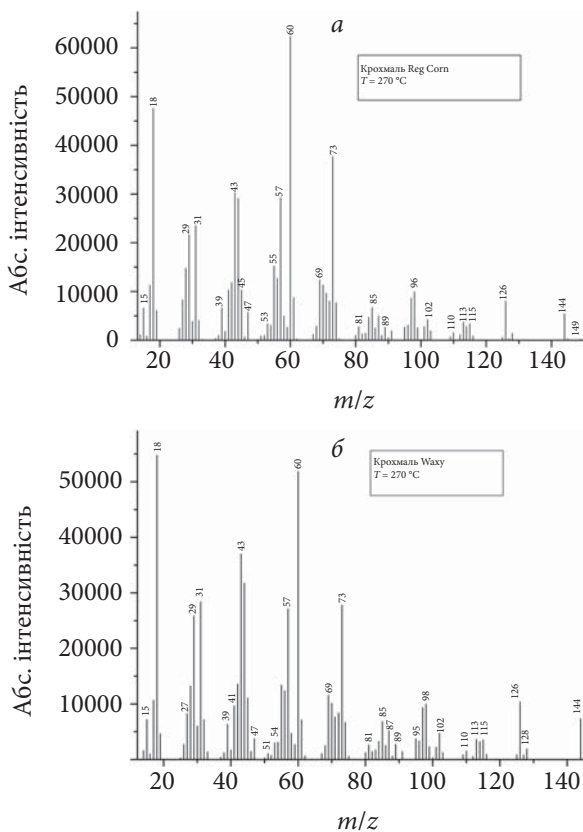


Рис. 2. Характеристичні мас-спектри летких продуктів деструкції крохмалів "Reg corn" (а) та "Waxy" (б) за температури максимуму 270 °С

мас-спектрів летких продуктів деструкції та їх інтенсивність в області максимуму 270 °С зразків крохмалю "Reg corn" і "Waxy".

На рис. 2а, б наведені характеристичні мас-спектри летких продуктів деструкції крохмалів "Reg corn" (а) та "Waxy" (б) за температури максимуму 270 °С.

Фізичну модифікацію крохмалів досліджували після дії ультразвукового та мікрохвильового опромінення. Обробку ультразвуком проводили на приладі УЗДН-1 за частоти 22 КГц і вихідної потужності 400 Вт. Час УЗ обробки становив 5, 10, 15 хв. Отримані зразки після обробки підлягали вимірюванню динамічної в'язкості і визначенню набухання. В'язкість вимірювали на ротаційному віскозиметрі Rheotest II з градієнтом швидкості зсуву Dr 3,0–1312,0 s^{-1} . Концентрація крохмалю у воді при вимірюванні в'язкості становила 5 %.

На рис. 3 наведені залежності динамічної в'язкості (η) водного розчину крохмалю "Reg corn" після УЗ модифікації від швидкості зсуву (γ) і часу опромінення 5, 10 і 15 хв. З наведених даних видно, що внаслідок ультразвукового опромінення відбувається активація деструктивних процесів і відповідне зниження η крохмалю.

В табл. 2 наведені кінцеві значення динамічної в'язкості крохмалю після УЗ модифікації (УЗМ).

З наведених результатів видно, що за рахунок УЗМ в'язкість нативного крохмалю, залежно від часу, знижується в 7–14 разів.

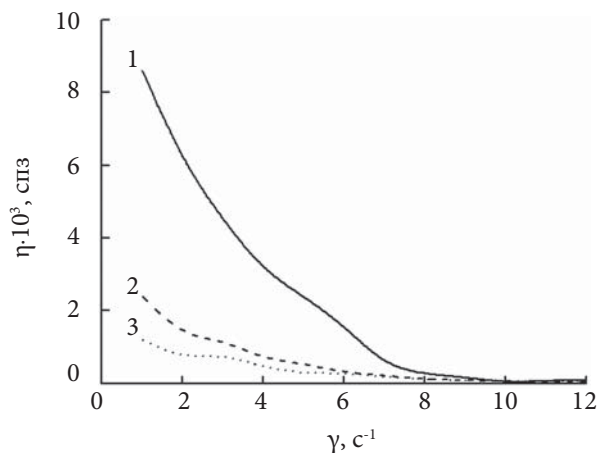


Рис. 3. Залежність динамічної в'язкості 5 %-вого розчину крохмалю "Reg corn" після УЗМ протягом: 1 – 5; 2 – 10 і 3 – 15 хв. від швидкості зсуву

Таблиця 2. В'язкісні характеристики 5 %-вого водного розчину крохмалю "Reg corn" після УЗМ

Зразок	Кількість, %	Час УЗМ, хв..	В'язкість динамічна, спз.	Примітка
Крохмаль	5	-	1769,0	
Крохмаль	5	5	252,7	Після УЗМ зразок
Крохмаль	5	10	126,3	прогрівали 30 хв.
Крохмаль	5	15	126,3	на водяній бані.

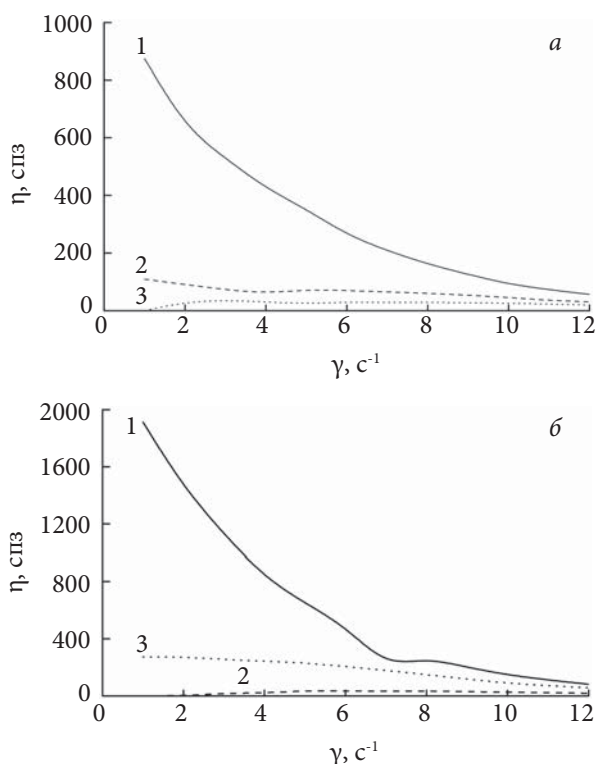


Рис. 4. Залежність в'язкості 5 %-вого розчину крохмалю "Reg corn" з функціональними добавками МРО (а) та МСО (б) після УЗМ протягом: 1 – 5; 2 – 10 і 3 – 15 хв. від швидкості зсуву

Мікрохвильова обробка базується на використанні електромагнітних хвиль дециметрового діапазону і застосуванні принципу дипольного зсуву, який є механізмом перетворення енергії електромагнітного випромінювання в теплову енергію матеріалу.

Отже, дипольний зсув – це механізм перетворення енергії електромагнітного випромінювання в теплову енергію матеріалу. Нагрівання матеріалу в мікрохвильовій печі у результаті дипольного зсуву під дією електричного поля залежить від характеристик молекул і міжмолекулярної взаємодії в середовищі. За рахунок регулювання частоти змінного електричного поля відбувається управління ступенем нагрівання матеріалу. Крохмаль належить до неіонізованих полісахаридів. У той же час у порошок крохмалю міститься приблизно 15 % води. Вода і є тією полярною складовою крохмалю, за рахунок якої відбувається молекулярний дипольний зсув.

Для обробки крохмалю використовували побутову мікрохвильову піч. Відпрацьовували час впливу електромагнітного випромінювання, кількість проб, наявність і кількість функціональних добавок.

Таблиця 3. Склад плівкотвірних композицій та їхні міцнісні характеристики

Ч.ч.	Зразок крохмалю	Функціональна добавка	Кількість, %	Фізична модифікація	Полімерна добавка	Кількість, %	Міцність (σ _r), МПА
1	"Reg corn"	МСО	2	МХО	NaKMЦ	2	7,18
2	"Reg corn"	МРО	2	МХО	NaKMЦ	2	7,07
3	"Waxy"	МСО	2	МХО	NaKMЦ	2	5,38
4	"Waxy"	МРО	2	МХО	NaKMЦ	2	6,38
5	"Waxy"	МСО	2	МХО	ПВС	2	6,62
6	"Waxy"	МРО	2	МХО	ПВС	2	4,00
7	"Reg corn"	МСО	2	МХО	ПВС	2	3,25
8	"Reg corn"	МРО	2	МХО	ПВС	2	2,84

Результати мікрохвильової модифікації (МХМ) досліджували шляхом визначення в'язкості, набухання та розчинності. Режим МХМ становив М-Low і Med, час обробки становив: 4, 8, 12, 16, 20 і 30 хв.

Об'єктами дослідження були кукурудзяний крохмаль "Reg corn" і крохмаль "Waxy". Динамічна в'язкість водного розчину крохмалю "Reg corn" без обробки становила 1769 спз., а крохмалю "Waxy" – 909,6 спз. Після МХМ у режимі Low протягом 4 хв. в'язкість крохмалю "Reg corn" становила 2324 спз., крохмалю "Waxy" – 1768 спз.

Таким чином зафіксовано, що під дією МХМ відбуваються структурні зміни крохмалю, що впливає на істотне збільшення в'язкості.

З метою зміни в'язкісних показників композицій на основі крохмалю та їх розчинності досліджували ефективність впливу функціональних добавок.

Подвійну модифікацію крохмалю досліджували шляхом одночасного впливу функціональних добавок і ультразвукового або мікрохвильового опромінення.

Як функціональні добавки використовували модифіковані соєву (МСО) і ріпакову (МРО) олії. Модифікували олії шляхом обробки кожної 30 %-вим водним розчином NaOH за масового співвідношення 4 : 1, за температури 50 ± 2 °С упродовж 30 хв.

Подвійна модифікація з використанням ультразвукового опромінення протягом 10 хв. призводить до зниження динамічної в'язкості за концентрації 10 % мас. МСО до 32,6 спз., а з МРО до 29,2 спз.

На рис. 4а, б наведена динамічна в'язкість 5%-вогорозчинукрохмалю"Regcorn"зфункціональною добавкою МРО та МСО після УЗМ опромінення від швидкості зсуву (γ).

Отже, з наведених результатів видно, що за рахунок УЗМ динамічна в'язкість крохмалю знижується з 1769 до 126,3 спз. за 10 хв. обробки. Додаткове введення функціональних добавок МСО і МРО в композиції крохмалю "Reg corn" після фізичної модифікації УЗ забезпечує істотне зниження в'язкості, а за характером

залежностей в'язкості від швидкості зсуву водні композиції наближаються до ньютонівських рідин (рис. 4а, б). Введенням 3 % пероксиду водню в композиції крохмаль – МСО і крохмаль – МРО досягається високий ступінь набухання. Так, для композиції крохмаль – МРО 10 % після УЗМ набухання становить від 0,4 до 10,0 мл з підвищенням розчинності.

Подвійно модифікований крохмаль досліджено на можливість утворення плівкотвірних матеріалів із водних розчинів. Крохмаль з додаванням МСО та МРО до 10 % мас. піддавали впливу УЗМ або МХО протягом 10 і 4 хв. відповідно. Отримані зразки розчинялись у воді з наступним додаванням NaKMЦ або ПВС до повної розчинності. Плівки утворювали наливанням на фторопластову поверхню з подальшим висихання за кімнатної температури. Якість плівок оцінювали за міцнісними характеристиками за ГОСТ 14236. У табл. 3 наведений склад композицій і фізико-механічні характеристики плівок на їх основі. Міцність контрольних зразків крохмалю без подвійної модифікації з добавкою NaKMЦ становила 0,21 МПа, а з добавкою ПВС – 0,69 МПа.

З наведених результатів видно, що найбільшу міцність і еластичність мають плівки на основі крохмалю "Reg corn", пластифікованого МСО та МРО, після мікрохвильового опромінення з полімерною добавкою NaKMЦ.

Як функціональні добавки до крохмалю, які забезпечили створення еластичних плівок слід відмітити NaHSO₄ у кількості 0,05 % мас. і Na₂HPO₄ з крохмалем "Reg corn". Плівки мали високу еластичність і міцність. Кількість полімерної добавки становила 0,25 % мас. NaKMЦ або ПВС.

Висновки

Отже, подвійна модифікація крохмалю з використанням модифікованих соєвої або ріпакової олій, як пластифікуючих добавок, забезпечує його структурні перетворення і плівкотвірні властивості композицій.

REFERENCES

1. Tasekeev M.S., Ereteeva L.M. Proizvodstvo biopolimerov kak odin iz pytei reshenia problem ekologii i APK. Analiticheskii obzor. 2009: 200.

2. Ruskina A.A., Popova N.V., Naumenko N.V., Ruskin D.V. Analiz sovremennih sposobov modifikatsii krahmala instrumenta povisheniya ego tehnologicheskikh svoistv. Bulletin of the South Ural State University, Ser. Food and Biotechnology. 2017, 5, no. 3: 12–20. <https://doi.org/10.14529/food170302>.
3. Litvyak V.V., Lovkil Z.V. Fundamentalnye i prikladnye issledovaniya krahmala i krahmaloproduktov. Trudy BGU. 2014, 9, ch. 2: 152–163.
4. Kryazhev V.N., Romanov V.V., Shirokov V.A. Poslednie dostizheniya himii i tehnologii proizvodnyh krahmala . Himiya rastitelnogo sirya. 2010, no. 1: 5–12.
5. Dixit O., Treppe K., Mollenkopf N. Energy Composition during Vacuum Microwave Treatment of Potato Starch: A Phenomenological Model. Chemical Engineering and Technology. 2011, 18: 1245–1251. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100034>.
6. Lewandowicz G., Blaszcak W., Voelkel E. Ionic starch derivatives obtained in microwave assisted reactions-structure and functionality. Zywnosc. 2000, no 2: 126–128.
7. Ruskina A.A., Popova N.V., Naumenko N.V., Ruskin D.V. Analiz sovremennyih sposobov modifikatsii krahmala kak instrumenta povysheniya ego tehnologicheskikh svoistv. Bulletin of the South Ural State University. Ser. Food and Biotechnology. 2017, 5, no. 3: 12–20. <https://doi.org/10.14529/food170302>.
8. Potoroko I.Yu., Malinin A.V., Tsaturov A.V., Ruskina A.A., Shabana Shayk. Razrabotka tehnologii modifikatsii krahmala. Chast I: Ultrazvukovoe vozdeistvie v ohlazhdayuschei sisteme. Bulletin of the South Ural State University. Ser. Food and Biotechnology. 2018, 6, no. 4: 83–92.

Received 11.11.2020

T.V. Dmitrieva,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

S.K. Krymova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

V.I. Bortnytsky,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

G.E. Glieva,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

S.V. Riabov,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: sergii.riabov@gmail.com

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DOUBLE MODIFICATION OF STARCH AS OF NATURAL POLYMER, ON RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITIONS AND THEIR FILM-PRODUCING PROPERTIES

Starch is a natural polymer that has unique properties, which consist of the annual renewal of raw materials and the ability to create biodegradable materials based on starch. Modification of starch leads to changes in its chemical structure, which is associated with both the method of modification and the introduction of active chemicals into its structure. Double modification occurs due to the simultaneous use of physical or mechanical method with the addition of the necessary chemicals. Physical methods of starch modification include microwave and ultrasonic irradiation. The aim of the work was to study the physicochemical properties of corn starch after double modification and its use in the creation of film-forming samples. The urgency of this work is due to the need that in order to protect the environment the basis of technological compositions used in industry should be natural polymers, this will minimize the negative impact on the environment and develop environmentally friendly compositions and functional systems for various purposes. The structure of two types of corn starch was studied by pyrolytic mass spectrometry and their characteristic mass spectra were determined. The influence of physical modification by ultrasonic and microwave irradiation of corn starch using plasticizing additives based on modified soybean and rapeseed oils on the rheological properties of the compositions, solubility and swelling was studied. It was found that the modification of starch using ultrasonic irradiation leads to a significant decrease in dynamic viscosity, while after microwave irradiation the viscosity increases. Double-modified corn starch was investigated for the formation of film-forming materials with the addition of NaKMC and polyvinyl alcohol. The strength characteristics of the films of the compositions are determined.

Key words: corn starch, physical modification, plasticizing additives.