



<https://doi.org/10.15407/polymerj.47.04.208>

УДК 678.54

Тетяна ДМИТРІЄВА

ORCID: 0000-0002-3526-8395

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Галина ГЛІЄВА

ORCID: 0000-0002-2916-0257

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Володимир БОРТНИЦЬКИЙ

ORCID: 0000-0003-4954-6533

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Петро ЛОГВИНЕНКО

ORCID: 0000-0003-0721-8128

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

Сергій РЯБОВ

ORCID: 0000-0003-2996-3794

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна

E-mail: Riabov.S@nas.gov.ua

ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ ТА ДЕГРАДАБЕЛЬНІСТЬ ПЛІВКОТВІРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ТЕРМОПЛАСТИЧНИЙ КРОХМАЛЬ — ПОЛІЕТИЛЕН

Досліджено композиції термопластичного крохмалю (ТПК) з використанням стеаринової, молочної, буриштинової кислот як структуротвірних функціональних добавок і пластифікатора гліцерину. Визначено технологічні аспекти отримання ТПК та їхні фізико-механічні характеристики. Отримано композиції ТПК із поліетиленом за співвідношення компонентів 80:20 і випробувано на деградабельність під дією УФ-опромінення. Зміни у структурі плівкотвірних композицій з введенням ТПК виявлено методами ІЧ-Фур'є-спектроскопії та мас-спектрометрії. З аналізу ІЧ-спектрів встановлено утворення естерних груп у ТПК за рахунок додавання кислоти до крохмалю й термомеханічного оброблення. Встановлено ефективність впливу ТПК на деградабельність композицій ТПК+ПЕ методом мас-спектрометрії за складом іонних фрагментів та їх інтенсивністю.

Ключові слова: термопластичний крохмаль, структуротвірні добавки, плівкотвірність, молочна кислота, стеаринова кислота, буриштинова кислота, поліетилен.

Цитування: Дмитрієва Т., Глієва Г., Бортницький В., Логвиненко П., Рябов С. Вплив функціональних добавок на структуру та деградабельність плівкотвірних композицій термопластичний крохмаль — поліетилен. *Полімерний журнал*. 2025. № 4. С. 208—214. <https://doi.org/10.15407/polymerj.47.04.208>

© Publisher PH "Akademperiodyka" of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article distributed under the [CC BY-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/) licence

Вступ

Сировинна доступність крохмалю та його здатність до біологічного розкладання ініціюють як хімічну модифікацію його, так і вдосконалення технологічних аспектів. У роботах [1, 2] діелектричним методом встановлено найефективнішу послідовність поєднання пластифікатора з крохмалем при нагріванні з використанням зв'язувальних агентів та ефірних олій як пластифікаторів. Підвищення міцності композитних плівок зафіксовано при армуванні термопластичного крохмалю нанокристалами целюлози з пластифікацією 30 % сорбіту [3]. В роботі [4] біокомпозитний матеріал отримували на основі пальмового крохмалю методом екструзії з використанням гліцерину і стеаринової кислоти. Термогравіметричний аналіз показав, що додавання гліцерину та стеаринової кислоти знижує термічну стабільність. Наявність стеаринової кислоти в ТПК сприяє пришвидшенню течії розплаву і зниженню в'язкості.

Питання надання деградабельних властивостей синтетичним полімерам за рахунок добавок природних полімерів й досі залишається актуальним [5–7]. За основу взято крохмаль з урахуванням його доступності і здатності до біологічного розкладання. Термопластичні властивості крохмалю для створення плівкових матеріалів забезпечуються введенням пластифікаторів, структуротвірних функціональних добавок (епоксидованої соєвої олії, ефірних олій, цитринової та борної кислот), наповнювачів (бентоніту) й термомеханічного оброблення [8–15]. У попередніх роботах як структуротвірні функціональні добавки при отриманні композицій ТПК були досліджені щавлева, цитринова й олеїнова кислоти, як індивідуально, так і в сумішах, за наявності гліцерину як пластифікатора [16, 17]. Досліджені зразки відзначалися підвищеною липкістю й високою адгезією до металу, що було небажаним при подальшому використанні їх у процесі екструзії.

Очевидно, такі негативні властивості пов'язані з малою молекулярною масою щавлевої та цитринової кислот і наявністю відповідно двох і трьох карбоксильних груп, які при термомеханічному обробленні крохмалю утворюють з ним естерні зв'язки.

Метою дослідження було розширення спектра структуротвірних добавок у ТПК і визначення їхнього впливу на структуру й деградабельність композицій ТПК + поліетилен.

Експериментальна частина

Як структуротвірні добавки при утворенні термопластичного крохмалю було досліджено бінарні суміші за різного співвідношення стеаринової $C_{17}H_{35}COOH$ (ММ 284), молочної $CH_3CH(OH)COOH$ (ММ 90) і бурштинової $HOOC(CH_2)_2COOH$ (ММ 118) кислот, сумарна концентрація сумішей становила 1–3 мас.%. Як пластифікатор використовували гліцерин.

Технологія отримання ТПК складалася з розчинення бурштинової або стеаринової кислот у гліцерині за температури 90 ± 2 °С, введення крохмалю під термомеханічним впливом перемішування на водяній бані і введення молочної кислоти за тривалості термомеханічного оброблення 60 хв з подальшим витриманням отриманої композиції протягом 24 год.

Плівкові зразки ТПК завтовшки 10 мкм формували пресуванням за температури 120–130 °С, тиску 100 кг/см² протягом 10–15 хв. Якість плівок оцінювали за зовнішнім виглядом, на прозорість і однорідність. Отримані плівки випробували на міцність (σ_r , МПа) і еластичність (ϵ_r , %) на розривній машині марки 1Р20 за швидкості руху 60 мм/хв. Композиції ТПК+ПЕ готували шляхом механічного суміщення (розтирали) протягом 10–15 хв.

Деградабельність композицій синтетичного полімеру з ТПК досліджували за співвідношення ТПК:ПЕ = 80:20 після витримання в кліматермокамері протягом 90 діб під дією УФ-опромінення за температури 30–35 °С і вологості 90 %.

Для встановлення впливу функціональних добавок як складових деградабельних композицій на структурні характеристики ТПК було проведено мас-спектрометричне дослідження. Зразки плівок ТПК вивчали методом піролітичної мас-спектрометрії на мас-спектрометрі МХ 1321 в температурному режимі 25–400 °С за швидкості нагрівання 6 ± 1 °С/хв. Мас-спектри обчислювали за спеціально розробленою комп'ютерною програмою, яка дає змогу реєструвати 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

Склад композицій ТПК та їхні фізико-механічні характеристики наведені у табл. 1.

Наведені результати фізико-механічних характеристик плівкових зразків ТПК свідчать, що введення вибірково молочної і бурштинової кислот сприяє підвищенню еластичності до 32,7 % і міцності до 6 МПа.

Склад композицій ТПК і ТПК + ПЕ та їхні фізико-механічні характеристики наведені в табл. 2.

Зміни структурних характеристик композицій ТПК + ПЕ досліджували методом ІЧ-Фур'є-спектроскопії. На рис. 1 наведені ІЧ-спектри зразків ТПК1 і ТПК1 + ПЕ. Широка смуга поглинання в інтервалі $3000\text{--}3626\text{ см}^{-1}$ належать до валентних коливань ОН-груп. Поглинання при 2929 см^{-1} відповідає валентним коливанням, а смуги в діапазоні $1335\text{--}1414\text{ см}^{-1}$, деформаційним коливанням С-Н зв'язків. Смуги поглинання в діапазоні $1150\text{--}1077\text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням С-О-С естерних груп, а 1648 см^{-1} — карбонільним групам, які утворюються при додаванні кислоти до гліцерину та її взаємодії з гідроксильними групами крохмалю в процесі термомеханічного оброблення.

Таблиця 1. Склад композицій термопластичного крохмалю з функціональними добавками

Склад композиції	Номер зразка							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Крохмаль, %	67,0	67,5	68,0	68,3	68,6	68,5	69,0	70,0
Гліцерин, %	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	29,0
Молочна к-та, %	1,0	0,5	1,0	1,0	0,7	1,0	—	0,5
Бурштинова к-та, %	2,0	2,0	1,0	0,7	0,7	0,5	0,5	—
Стеаринова к-та, %	—	—	—	—	—	—	0,5	0,5
Міцність, σ_r , МПа	2,9	1,7	3,2	3,6	3,9	6,0	2,7	4,2
Еластичність, ϵ_r , %	25,2	32,7	24,4	23,5	18,2	11,8	37,0	27,0

Таблиця 2. Фізико-механічні характеристики композицій ТПК + ПЕ

Номер зразка ТПК	Склад композиції	Вміст, мас. %	Міцність (σ_r), МПа	Еластичність (ϵ_r), %	Втрата міцності після УФ, %
1	Крохмаль	67,0	2,87	21,60	100,0
	Гліцерин	32,0			
	Стеаринова к-та	1,0	3,07	24,40	42,0
	ТПК1	80,0			
	ПЕ	20,0			
2	Крохмаль	69,5	3,07	23,32	63,7
	Гліцерин	29,0			
	Стеаринова к-та	1,0	3,68	29,40	50,8
	Молочна к-та	0,5			
	ТПК2	80,0			
3	ПЕ	20,0	2,75	22,35	100,0
	Крохмаль	70,0			
	Гліцерин	29,0	3,82	15,60	33,0
	Молочна к-та	1,0			
	ТПК3	80,0			
	ПЕ	20,0			

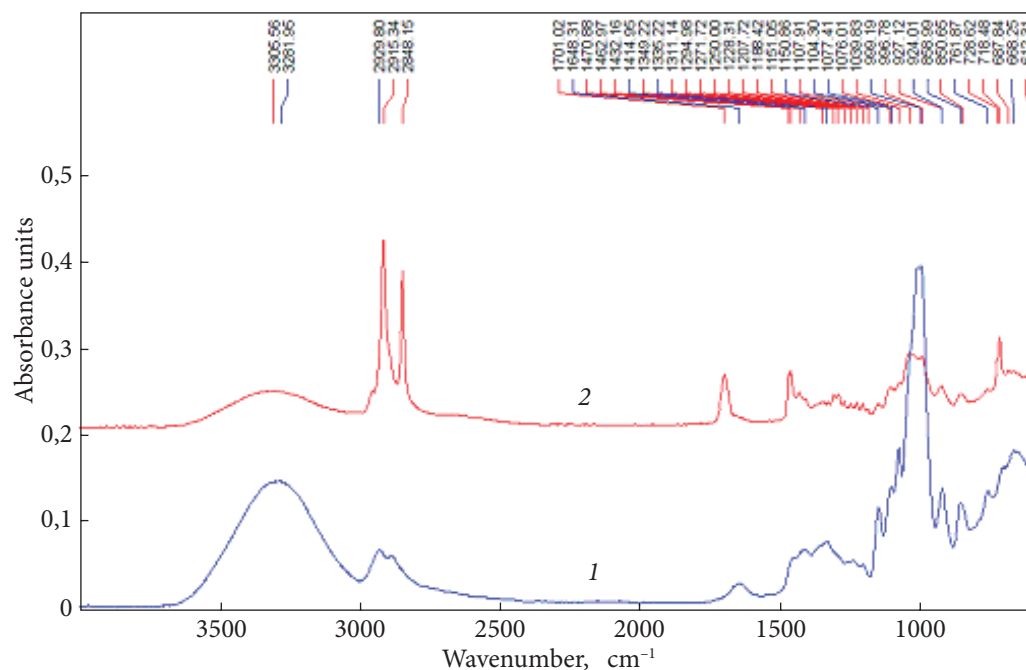


Рис. 1. ІЧ-спектри композицій: ТПК1 (1); ТПК1 + ПЕ (2)

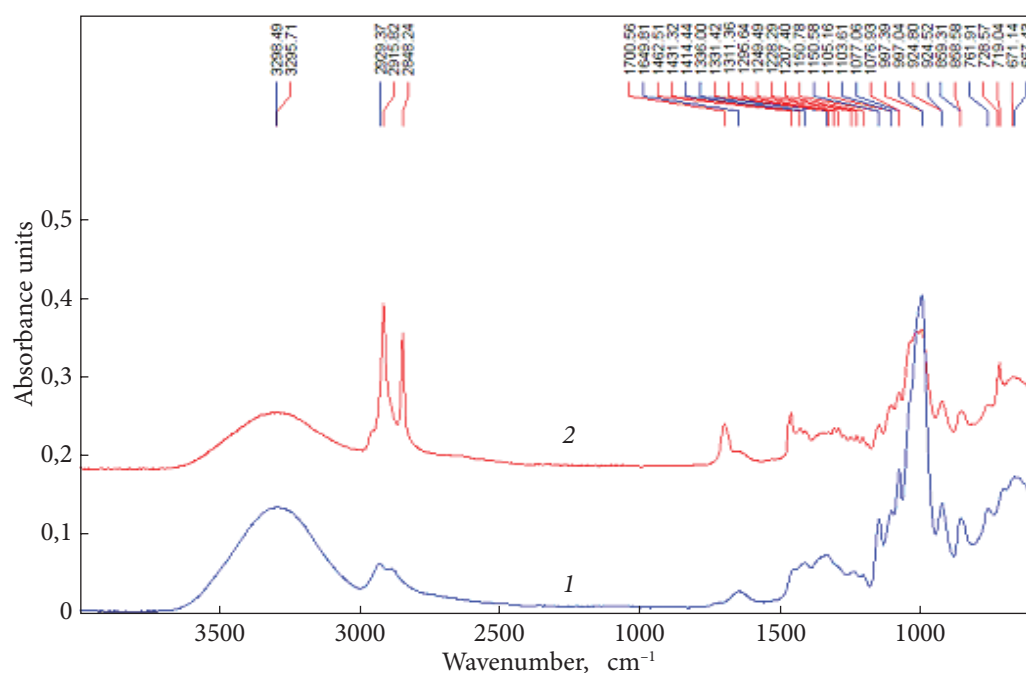


Рис. 2. ІЧ-спектри композицій: ТПК2 (1); ТПК2 + ПЕ (2)

В ІЧ-спектрах композицій ТПК + ПЕ смуги поглинання 2915 і 2848 cm^{-1} відносяться до асиметричних і симетричних валентних коливань С–Н зв'язків CH_2 -груп, а смуга за 719 cm^{-1} до маятникових коливань метиленової групи. Смуги поглинання в зразку ТПК від 668 до 1648 cm^{-1} в композиції ТПК + ПЕ внаслідок термомеханічного оброблення зміщуються до 687 і 1701 cm^{-1} відповідно, що вказує на зміни у структурі композиції.

Наведені ІЧ-спектри зразків ТПК2 і ТПК2 + ПЕ (рис. 2) та ІЧ-спектри зразків ТПК3 і ТПК3 + ПЕ (рис. 3) аналогічні спектрам зразків ТПК1 і ТПК1 + ПЕ.

Для встановлення ефективності впливу ТПК на деградабельність полімерних композицій ТПК + ПЕ проведено мас-спектрометричне дослідження на мас-спектрометрі МХ 1321 у температурному діапазоні 25–400 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Реєстрували інтенсивність виділення летких продуктів,

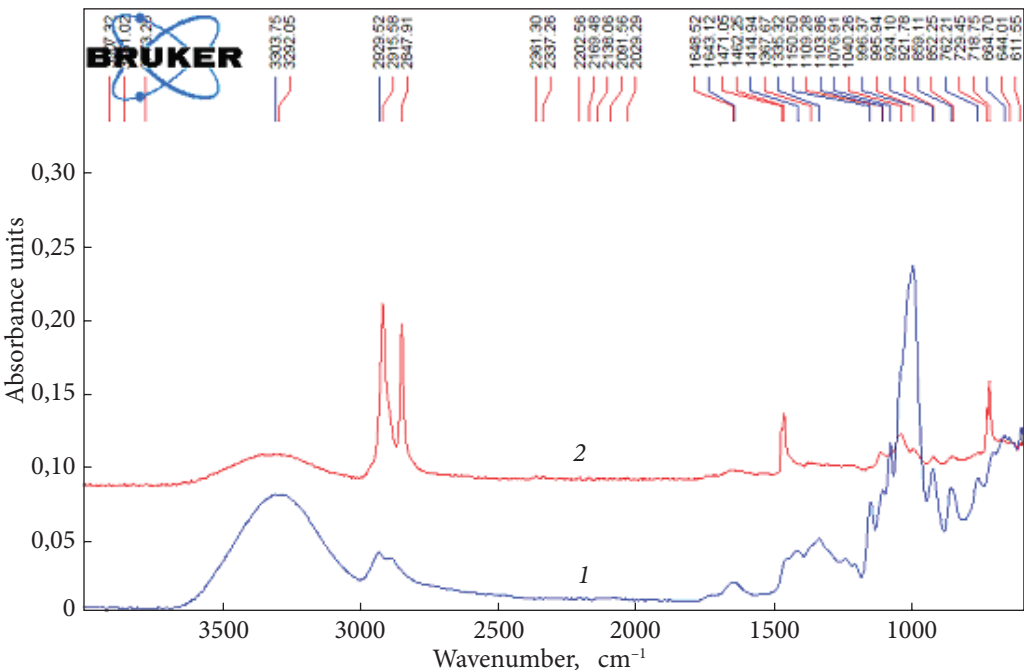


Рис. 3. ІЧ-спектри композицій: ТПК3 (1); ТПК3 + ПЕ (2)

Таблиця 3. Питома інтенсивність характерних іонних фрагментів композиції ТПК1 + ПЕ до та після впливу УФ-опромінення

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$ ум. од. до УФ-опромінення	$I \cdot 10^4$ ум. од. після УФ-опромінення/ ΔI , %
18	H ₂ O	8,24	5,82/29,4
44	CO ₂	7,78	4,34/44,2
60	C ₄ H ₄ O ₂	6,47	3,17/51,0
43	C ₃ H ₇	6,08	4,32/28,9
57	C ₄ H ₉	3,89	2,15/44,7
29	CHO	3,25	2,37/27,1
31	CH ₃ O	3,24	2,16/33,3
61	C ₂ H ₅ O ₂	3,02	1,32/56,3
73	C ₃ H ₅ O ₂ ; C ₄ H ₉ O	2,96	1,19/59,8
17	OH	2,94	1,53/47,9
		max m/z 256, n = 86	max m/z 259, n = 79

загальний іонний струм термодеструкції (I , ум. од.) і склад іонних фрагментів за різної температури. Для деталізації отриманих результатів наведемо характеристичні мас-спектри поліетилену до та після УФ-опромінення і непласифікованого крохмалю. Характеристичний мас-спектр ПЕ_{вих.} за $T_{max} = 390^\circ\text{C}$ — m/z 57, 55, 43, 41, 71, 83, 97, 29, 39, 111, max m/z 139. Характеристичний мас-спектр ПЕ після УФ-опромінення за тієї самої температури — m/z 43, 41, 57, 55, 56, 71, 83, 69, 70, 85, max m/z 139.

Характеристичний мас-спектр непласифікованого кукурудзяного крохмалю Reg Corn за

$T_{max} = 270^\circ\text{C}$ — m/z 18, 60, 73, 43, 57, 44, 31, 29, 55, 28, 56, max m/z 149.

У табл. 3 наведена питома інтенсивність характерних іонних фрагментів зразка ТПК1 + ПЕ до та після впливу УФ-опромінення за $T = 270^\circ\text{C}$.

З аналізу наведених у табл. 3 даних можна зробити висновок/припущення, що іонні фрагменти композиції ТПК+ПЕ m/z 18, 60 і 73 є наслідком термодеструкції крохмалю, фрагменти m/z 44, 29, 31, 61 і 17 — результатом модифікації крохмалю функціональними добавками, а фрагменти m/z 43 та 57 — наслідком термодеструкції ПЕ. На ефективність складу композиції вказує збільшення масового числа іонного фрагмента з m/z 149 для крохмалю до m/z 259 для композиції ТПК+ПЕ, тобто збільшення деградабельності.

Наведені результати мас-спектрометричних досліджень плівкових зразків ТПК + ПЕ свідчать, що зменшення кількості іонних фрагментів і питомої інтенсивності після УФ-опромінення є наслідком впливу ТПК на деградабельність композиції ТПК + ПЕ.

Висновки

Досліджено вплив карбонових кислот як функціональних добавок при утворенні термопластичного крохмалю на структуру і деградабельність композицій ТПК + поліетилен.

Як структуротвірні добавки обрано бінарні суміші молочної, бурштинової та стеаринової кислот, від концентрації та співвідношення яких залежать фізико-механічні характеристики композицій ТПК і ТПК + ПЕ. Встановлено

вплив ТПК на деградабельність синтетичного полімеру після УФ-опромінення. Методами мас-спектрометрії та ІЧ-спектроскопії виявлено зміни хімічної будови композицій ТПК + ПЕ після термомеханічного оброблення.

REFERENCES

1. Surendren A., Mohanty A.K., Lin Q., Misra M. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives. *Green Chemistry* 2022, **24**: 8606—8636. <https://doi.org/10.1039/D2GC02169B>
2. Drakopoulos S.X., Vryonis O., Spitalsky Z., Peidayesh H. Thermoplastic Starch Processed under Various Manufacturing Conditions: Thermal and Electrical Properties. *Biomacromolecules*. 2024, V. 25, 9: 5938—5948. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.4c00602>
3. Csiszar E., Kun D., Fekete E. The Role of Structure and Interactions in Thermoplastic Starch — Nanocellulose Composites. *Polymers*. 2021, **13**: 3186. <https://doi.org/10.3390/polym13183186>
4. Ghozali M., Meliana Y., Fatriasari W., Antov P., Chalid M. Preparation and characterization of Thermoplastic Starch from Sugar Palm by Extrusion Method. *Journal of Renewable materials*. 2023, **11**(4): 1963—1976. <http://doi.org/10.32604/jrm.2023.026060>
5. Stelescu M. D., Oprea O. C., Motelica L., Fikai A., Trusca R. D., Sonmez, M., Georgescu, M. Obtaining and characterizing new types of materials based on low-density polyethylene and thermoplastic starch. *Journal of Composites Science*, 2024, **8**(4), 134. <https://doi.org/10.3390/jcs8040134>
6. Dewi R., Sylvia N., Riza M. Melt flow index (MFI) analysis of sago based thermoplastic starch blend with polypropylene and polyethylene. *Materials Today: Proceedings*, 2023, **87**, 396-400. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.173>
7. Yoksan R., Dang K. M. The effect of polyethylene glycol sorbitan monostearate on the morphological characteristics and performance of thermoplastic starch/biodegradable polyester blend films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, **231**, 123332. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123332>
8. Tian Y., Lei Q., Yang F., Xie J., Chen C. Development of cinnamon essential oil-loaded PBAT/thermoplastic starch active packaging films with different release behavior and antimicrobial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, **263**, 130048. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130048>
9. Staker, J., Schott, S., Singh, R., Collier, K., Druschel, G., Siegel, A. P., & Tovar, A. (2024). Influence of choline chloride/urea and glycerol plasticizers on the mechanical properties of thermoplastic starch plastics. *Polymers*, 16(6), 751. <https://doi.org/10.3390/polym16060751>
10. Lai D.S., Adnan S.A., Osman A.F., Ibrahim I., Haq H. Mechanical Properties of Thermoplastic Starch Biocomposite Films with Hybrid Fillers. *Journal of Physics: Conference Series* ICOGMPAC. 2021, 1: 2011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2080/1/012011>
11. Masyuk A.S., Kechur D.I., Kysil D.B., Kulish B.I., Levytsky V.E. Physico-chemical interactions in plasticized starch materials. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2023, 6, 1: 124—130 <https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.124>
12. Diah S. B. M., Abdullah S. H. Y. S., Seok Y. B., Fatah I. Y. A., Rahman N. I. A., Hafizulhaq F., Alias N. N. Towards sustainable Food Packaging: A review of Thermoplastic Starch (TPS) as a Promising Bioplastic material, its Limitations, and Improvement Strategies With Bio-fillers and Essential Oils. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Science*. 2024: 80—104. <https://doi.org/10.37934/arfmts.119.1.80104>
13. Rybkina, S. P., Pakhareenko, V. V., Bulakh, V. Y., Pakhareenko, V. A. (2013). Biodegradable packaging materials based on polysaccharides (starch). *International Polymer Science and Technology*, 2013, 40(6): 43—48. <https://doi.org/10.1177/0307174X1304000609>
14. Bulakh V.Yu. Development of technology for the production and properties of thermoplastic starch. Thesis for a Candidate Degree in engineering sciences in specialty 05.17.06 — technology of polymeric and composition materials. Kyiv National University of Technologies and Design. Kyiv, 2015: 22 p. <https://er.knutd.edu.ua/handle/123456789/385>
15. Bulakh V., Sova N., Savchenko B., Sleptsov O. Degradation properties study of LDPE and plasticized starch composite blown film. *Fibers and Textiles*, 2018, 3: 13—23. http://vat.ft.tul.cz/2018/3/VaT_2018_3_3.pdf
16. Dmitrieva T.V., Glieva G.E., Krymovska S.K., Bortnytskyi V.I., Riabov S.V. Film-forming and destructive properties of compositions based on modified natural polymers. *Polimernyi Zhurnal*. 2022, **44**, 4: 290—296. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.290>
17. Dmitrieva T.V., Krymovska S.K., Glieva G.E., Bortnytskyi V.I., Riabov S.V. Research on the effectiveness of the influence of plasticizing and functional additives in the production of thermoplastic starch on its film-forming and degradable properties. *Polimernyi Zhurnal*, 2023, **45**, 4: 299—305. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.04.299>

Received 20.05.2025

Tetiana Dmytrieva

ORCID: 0000-0002-3526-8395

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155 Ukraine

Galyna Glieva

ORCID:0000-0002-2916-0257

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155 Ukraine

Volodymyr Bortnytskyi

ORCID: 0000-0003-4954-6533

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155 Ukraine

Petro Lohvynenko

ORCID: 0000-0003-0721-8128

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155 Ukraine

Sergii Riabov

ORCID:0000-0003-2996-3794

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske Highway, Kyiv, 02155 Ukraine

e-mail: Riabov.S@nas.gov.ua

INFLUENCE OF FUNCTIONAL ADDITIVES ON THE STRUCTURE AND DEGRADABILITY OF FILM-FORMING COMPOSITIONS THERMOPLASTIC STARCH — POLYETHYLENE

Thermoplastic starch (TPS) compositions were studied using stearic, lactic, and succinic acids as structural functional additives, with glycerol acting as a plasticizer. The technological aspects of TPS production and their physical and mechanical characteristics were determined. The production of TPS compositions with polyethylene in an 80:20 ratio was investigated, and their degradability under UV irradiation was tested. Structural changes in film-forming compositions with added TPS were analyzed using IR-Fourier spectroscopy and mass spectrometry. Based on the IR spectra, the formation of ester groups in TPS was confirmed due to the addition of acid to starch and thermomechanical treatment. The effect of TPS on the degradability of TPS+PE compositions was assessed using mass spectrometry, focusing on the composition of ion fragments and their intensities.

Keywords: *thermoplastic starch, structuring additives, film formation, lactic acid, stearic acid, succinic acid, polyethylene.*