

Биодеградируемый композиционный материал на основе привитого сополимера крахмала с винилацетатом

Biodegradable composite material based on the starch-g-vinyl acetate copolymer

А.П. МОНИНА, К.В. АПРЯТИНА, О.Н. СМЕРНОВА, Л.А. СМЕРНОВА

A.P. MONINA, K.V. APRYATINA, O.N. SMIRNOVA, L.A. SMIRNOVA

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», г. Нижний Новгород, Россия
National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia
mon.alina99@mail.ru

Нативный картофельный крахмал был модифицирован путём привитой полимеризации винилацетата в щелочной среде с pH 10 в режиме изменения температуры от 70 до 80°C в течение 4 часов. Инициатором процесса выступил персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Глубина превращения винилацетата составила 91,5%. Химическая структура привитого сополимера (Крахмал:Винилацетат) была подтверждена методом ИК-спектроскопии. На основе модифицированного крахмала и триэтилцитрата были получены композиционные материалы с величиной разрывного напряжения 24 МПа. В условиях природной среды материалы претерпевают биологическое разложение на 96% за 28 дней.

Ключевые слова: полисахариды, крахмал, модифицированный крахмал, привитая полимеризация, упаковочный материал, биоразлагаемая упаковка

A native potato starch was modified with vinyl acetate by graft polymerization in alkaline medium with pH 10 in the mode of temperature change from 70 to 80°C for 4 hours. The initiator of the process was ammonium persulfate $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. The conversion of vinyl acetate was 91,5%. The chemical structure of graft copolymer (Starch:Vinyl acetate) was confirmed by IR-spectroscopy. Composite materials of modified starch and triethyl citrate with tensile strength of 24 MPa were obtained. Under natural environmental conditions, materials undergo biodegradation of 96% in 28 days.

Keywords: polysaccharides, starch, modified starch, grafted polymerization, packaging material, biodegradable packaging

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-20-22

Введение

Изобретение пластика в двадцатом веке стало огромным прорывом в развитии науки и производства. За несколько десятилетий полимеры приобрели статус незаменимых материалов и в корне изменили нашу повседневную жизнь.

Ежегодно в мире выпускается более 250 миллионов тонн пластмассовых изделий [1]. Благодаря таким свойствам, как лёгкость, стойкость и долговечность, полимеры находят своё применение в самых различных областях – авиа- и автомобильной промышленности, строительстве, медицине, сельском хозяйстве и многих других.

За минувшие 70 лет мировое производство пластика возросло более чем в 200 раз [2]. Широкое распространение полимерных материалов создало серьёзную угрозу для окружающей среды в связи с их высоким сроком биодеградации. Из-за отсутствия отработанного механизма переработки и утилизации произошло значительное накопление пластмассовых отходов по всей планете. Главным источником загрязнения окружающей среды являются упаковочные материалы, составляющие значительную часть от всех выпускаемых полимерных изделий [3].

В последние годы проблема пагубного влияния пластических масс на окружающую среду стала предметом пристального внимания науки и общественности. На сегодняшний день всё большее внимание уделяется использованию природных полимеров, главным образом – полисахаридов [4], в качестве перспективной альтернативы синтетическому сырью. Наиболее распространенным и коммерчески доступным среди полисахаридов является крахмал (КР).

КР – аморфный порошок, добываемый из растительного сырья (картофель, пшеница, рис, кукуруза, маниока). Структурной единицей КР является α -D-глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, которая, соединяясь с глюкозными остатками посредством гликозидной связи, образует полимерную цепочку полисахарида.

КР состоит из двух фракций: линейной амилозы и разветвленно-амилопектина (рис. 1). Обычно в КР содержится около 20–30% амилозы и 70–80% амилопектина.

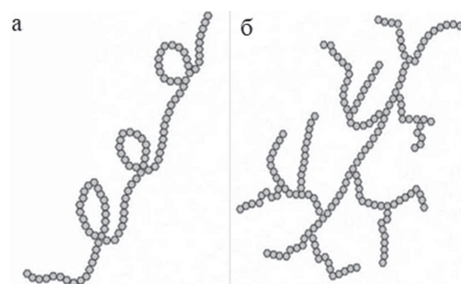


Рис. 1. Структура амилозы (а) и амилопектина (б).

КР не растворяется в органических веществах, частично и полностью растворим в щелочах и растворах некоторых солей (например, CaCl_2). При нагревании водной суспензии КР происходит изменение структуры его зёрен, сопровождаемое увеличением вязкости раствора. Это явление называется желатинизацией, или клейстеризацией. Вследствие длительного хранения суспензии КР система претерпевает разделение на фазы.

Несмотря на такие преимущества КР, как доступность, дешевизна и способность к биоразложению, его широкое применение на мировом рынке ограничено вследствие ряда недостатков. К ним относятся нерастворимость в холодной воде, потеря вязкости при хранении, синерезис, последующая ретроградация, и самое главное – плохие механические свойства материалов на основе КР [5].

Для преодоления этих недостатков и достижения желаемых свойств КР модифицируют физическими, химическими, ферментативными методами [6]. В настоящее время постоянно разрабатываются новые способы модификации КР, в особенности химические.

Одним из самых распространённых способов химической модификации КР является привитая полимеризация [7]. За счёт активных гидроксигрупп КР возможно образование боковых цепей из мономерных звеньев различной природы (рис. 2).

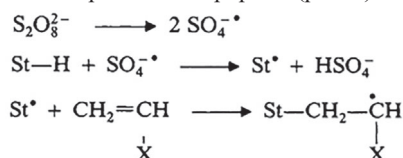


Рис. 2. Схема привитой полимеризации виниловых мономеров на крахмал [7].

В результате привитой полимеризации образуется сополимер, сочетающий в себе свойства как исходного КР, так и полимера, использованного в качестве модификатора. Обычно это виниловые мономеры, такие как винилацетат (ВА), полимером которого является поливинилацетат (ПВА). Это бесцветный аморфный термопласт, не имеющий вкуса и запаха. В отличие от многих синтетических полимеров, ПВА способен к биологическому разложению в окружающей среде [8].

Модифицированный КР находит своё применение в самых различных областях. На его основе изготавливают одноразовые столовые приборы. Модифицированные формы КР широко применяются в бумажной промышленности для проклейки бумаги и картона с целью повышения прочности этих материалов. Модифицированный КР является превосходным адсорбентом для очистки воды от тяжелых металлов [9].

Одним из самых перспективных направлений использования модифицированного КР является упаковочная отрасль, где его сочетание с привычным полиэтиленовым сырьём позволяет ускорить процесс биодegradации синтетической упаковки.

Целью настоящей работы является модификация крахмала путем привитой полимеризации винилацетата и изучение свойств композита на его основе.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

В работе использовали КР производства ОАО «Верховичский крахмальный завод» ГОСТ 7699-78. ВА был поставлен Sigma-Aldrich Chemical Company. Были приобретены гидроксид натрия производителя ОАО «Башкирская содовая компания» ГОСТ 4328-77, ацетон производства ООО «ХлоренХима» ГОСТ 2603-79, триэтилцитрат производителя Mamta Polycoats. Кроме этого, для работы был использован пероксидисульфат аммония.

Модификация крахмала винилацетатом

Привитую полимеризацию ВА на КР проводили в трехгорлой колбе, помещенной в термостат, при постоянном перемешивании. В колбу загружали КР (6%) и раствор гидроксида натрия (рН 10–11). Реакционную систему интенсивно перемешивали в течение 30 минут при 60°C. После этого вводили ВА (3%). Температуру реакции повышали до 70°C и вносили навеску инициатора (персульфата аммония) концентрацией $1,10 \times 10^{-2}$ моль/л. Синтез проводили 3,5 ч при 70°C, затем ещё 30 минут при 80°C со скоростью перемешивания 180 оборотов/мин.

Отделение гомополимера

Аликвоту раствора сополимера КР:ВА массой 10 г сушили под вакуумом до постоянной массы и после взвешивали. Для удаления гомополимера сухой остаток помещали в ацетон на 36 часов. Образец очищенного сополимера сушили под вакуумом до постоянного веса для определения массы гомополимера ПВА и вычисления степени и эффективности прививки.

Характеристика продукта

Параметры привитой полимеризации ВА на КР определяли следующим образом.

Процент превращения мономера в полимер Q (%) рассчитывали по формуле (1):

$$Q(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} * 100, \quad (1)$$

где M_1 – масса загруженного ВА, M_2 – масса непрореагировавшего ВА.

Степень и эффективность прививки вычисляли согласно уравнениям (2) и (3):

$$\text{СП (\%)} = \frac{M_3 - M_4}{M_4} * 100, \quad (2)$$

$$\text{ЭП (\%)} = \frac{M_3 - M_4}{M_1 - M_2} * 100, \quad (3)$$

где M_3 – масса сополимера КР:ВА, M_4 – масса загруженного КР.

На ИК-Фурье-спектрометре Infracum FT-801 снимали спектры исходного КР и привитого сополимера КР:ВА.

Получение композитов на основе КР:ВА

Плёночные материалы на основе КР:ВА были получены методом полива из раствора на лавсановую подложку с помощью машины для получения плёнок Xiamen TMAX-CN при температуре 50°C. Для пластификации материалов в дисперсию модифицированного КР был добавлен триэтилцитрат [10].

Прочностные характеристики полученных материалов были изучены на разрывной машине Zwick/Roell Z005. Эксперимент проводили в режиме растяжения образцов со скоростью 50 мм/мин.

Исследование биodeградации

Плёночные материалы на основе КР:ВА были изучены на способность к биоразложению под действием плесневого гриба *Aspergillus niger*. Эксперимент проводили в течение 28 дней с фиксацией начального и конечного веса образцов для определения убыли массы за указанный период.

Результаты и их обсуждение

Синтез привитого сополимера КР:ВА

Привитую полимеризацию ВА на КР проводили в присутствии персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в качестве инициатора. Наряду с этим процессом происходило образование гомополимера ПВА. Таким образом, продукт представляет собой смесь привитого сополимера КР:ВА и гомополимера ПВА. На основании их различной растворимости в ацетоне ПВА был отделён путём экстракции.

Конверсия ВА составила 91,5%. Степень и эффективность прививки равны 34 и 75%, соответственно.

ИК-спектр модифицированного КР

ИК-спектры нативного и модифицированного КР представлены на рис. 3.

На ИК-спектре привитого сополимера КР:ВА хорошо видна полоса поглощения при 1743 см^{-1} , которая отсутствовала в спектре исходного картофельного КР. Это значение соответствует валентным колебаниям карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ привитого ПВА. Наличие новых полос поглощения при 1244 и 1375 см^{-1} можно отнести к колебаниям связи $\text{C}-\text{O}$ и метильной группы CH_3 , присутствующих в ацетатном фрагменте ПВА.

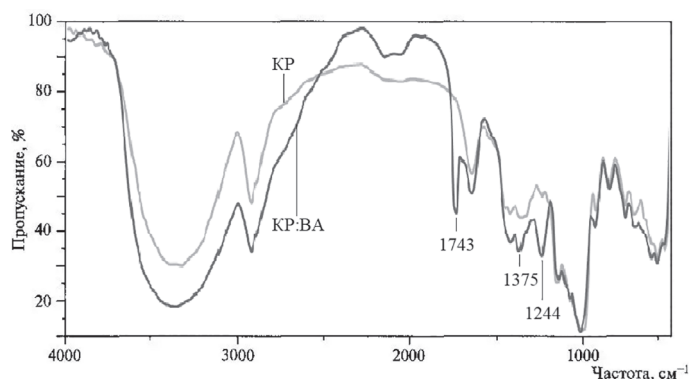


Рис. 3. ИК-спектры исходного КР и сополимера КР:ВА.

Результаты ИК-спектроскопии подтверждают образование привитого сополимера КР с ВА.

Физико-механические свойства композитов

Данные о прочностных характеристиках плёночных материалов собраны в табл. 1.

Из данных таблицы видно, что введение триэтилцитрата в количестве 0,05% от массы сухого сополимера повышает прочность плёнок модифицированного КР более, чем в 2 раза, обеспечивая величину разрывного напряжения 24 МПа. Дальнейшее повышение концентрации пластификатора приводит к эффекту «антипластифици-

кации», характеризующийся ухудшением прочностных свойств материала. Эта зависимость наглядно прослеживается на рис. 4.

Таблица 1. Механические свойства плёночных композиций.

СТРИЭТИЛЦИТРАТ, %	Разрывное напряжение $\sigma \pm \Delta\sigma$, МПа	Деформация $\varepsilon \pm \Delta\varepsilon$, %
0	$10,40 \pm 0,52$	$1,40 \pm 0,11$
0,01	$4,45 \pm 0,63$	$0,96 \pm 0,07$
0,03	$6,52 \pm 1,44$	$0,69 \pm 0,22$
0,05	$24,00 \pm 1,20$	$2,18 \pm 0,11$
0,25	$9,00 \pm 0,45$	$1,20 \pm 0,06$
1,00	$11,83 \pm 0,59$	$1,90 \pm 0,09$
3,00	$12,73 \pm 0,64$	$1,44 \pm 0,07$

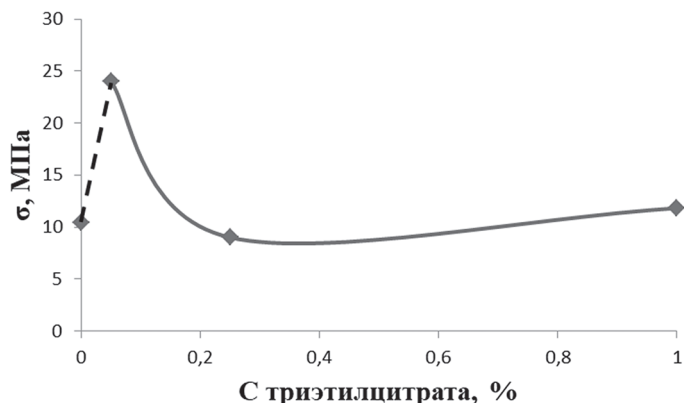


Рис. 4. Влияние пластификатора на прочностные характеристики материалов.

Анализируя данные зарубежных источников по похожей тематике (табл.2), можно сказать, что полученный нами пленочный материал не уступает по прочностным свойствам и превосходит результаты, представленные в литературе.

Таблица 2. Литературные данные о свойствах материалов на основе КР:ВА.

Источник	Прочность на разрыв σ , МПа	Удлинение ε , %
[11]	2,2	144
[12]	15,0	6,0
[13]	15,4	14,2
[14]	11,6–22,4	28,9–211,4

Таким образом, на основе привитого сополимера КР:ВА были получены композиционные плёночные материалы, обладающие достаточными прочностными характеристиками для их использования в качестве упаковочного материала.

Биодеструкция материалов

Результаты исследования биологического разложения плёночных композиций приведены в табл. 3.

Таблица 3. Данные о биодеградациии материалов.

Состав материала	Среда	Исходная масса образца, г	Конечная масса образца, г	Степень разложения, %
КР:ВА	Выщелоченный агар	0,1792	0,0094	95
	—	0,1858	0,1326	29

Эксперимент показал, что за 28 дней образцы плёнок модифицированного КР подверглись биологическому разложению на 95% по сравнению со своей первоначальной массой.

Заключение

Был синтезирован модифицированный КР путем привитой полимеризации ВА с конверсией мономера 91,5%. Эффективность прививки составила 75%. Образование привитого сополимера КР:ВА было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Плёночные материалы на основе сополимера КР:ВА были пластифицированы триэтилцитратом. Введение 0,05% пластификатора позволило получить материал с величиной разрывного напряжения 24 МПа. Исследование биодегградации полученного композита показало, что в условиях, аналогичных природным, материалы являются биоразлагаемыми (95% за 28 дней).

Проведённое исследование показывает, что композит на основе модифицированного КР является перспективным материалом для изготовления биодegradируемой упаковки.

Литература

- Haider Tobias P., Völker C., Kramm J., Landfester K., Wurm F. R. // *Angewandte Chemie*. – 2018. – Vol. 58. – №1. – P. 50–62.
- Dris R., Agarwal S., Laforsch Ch. Plastics: From a Success Story to an Environmental Problem and a Global Challenge // *Global Challenges*. – 2020. – Vol. 4. – №6.
- Gomiero A. Plastics in Environment. – Books on Demand, 2019.
- Teixeira-Costa B. E., Andrade C. T. // *Polysaccharides*. – 2022. – Vol. 3. – №1. – P. 32–58.
- Vilar M. Starch-Based Materials in Food Packaging: Processing, Characterization and Applications. – Academic Press, 2017.
- Ashogbon A. O., Akintayo E. T. // *Starch*. – 2014. – Vol. 66. – №1–2. – P. 41–57.
- Khalil M.I., Mostafa Kh.M., Hebeish A. // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1993. – Vol. 213. – №1. – P. 43–54.
- Amann M., Minge O. Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers // *Advances in Polymer Science*. – 2012. – Vol. 245.
- Haroon M., Wang L., Yu H., Abbasi N.M., Abidin-ul-Z., Saleem M., Khan R.U., Ullah R.S., Chen Q., Wu J. // *RSC Advances*. – 2016. – №82. – P. 78264–78285.
- Pang Ch., Shanks R.A., Daver F. // *Composites: Part A*. – 2015. – Vol.70. – P. 52–58.
- Lin D., Huang Y., Liu Y., Luo T., Xing B., Yang Y., Yang Z., Wu Z., Chen H., Zhang Q., Qin W. // *LWT – Food Science and Technology*. – 2018. – Vol. 96. – P. 704–712.
- Le Bolay N., Molina-Boisseau S. // *Powder Technology*. – 2013. – Vol. 255. – P. 36–43.
- Junlapong K., Boonsuk Ph., Chaibundit Ch., Chantarak S. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2019. – Vol. 137. – P. 521–527.
- Ali S. S., Tang X., Alavi S., Faubion J. // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 2011. – Vol. 59. – №23. – P. 12384–12395.