

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Львівська політехніка»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Куліш-Пеленська Божена Ігорівна

УДК 678.675'126:746.222:746.523

ДИСЕРТАЦІЯ

**Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних
матеріалів**

102 Хімія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____Куліш-Пеленська Б.І.

Науковий керівник Левицький Володимир Євстахович доктор технічних наук,
професор

Львів - 2025

АНОТАЦІЯ

Куліш-Пеленська Б.І. Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 –Хімія. – Національний університет «Львівська політехніка», Міністерство освіти і науки України, Львів, 2025.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуального науково-технічного завдання, що полягає у встановленні фізико-хімічних закономірностей і технологічних особливостей одержання модифікованих пластифікованих матеріалів на основі крохмалю та полілактиду з контрольованими експлуатаційними та біодеградабельними властивостями. Запропоновано способи направленого регулювання властивостей нативного крохмалю методом його ацетилювання, а також пластифікації гліцерином і епоксидованою соєвою оливою, що забезпечує покращення сумісності з ПЛА-матрицею, зменшення гідрофільності та кристалічності, а також покращення технологічних та експлуатаційних властивостей.

У **першому** розділі проаналізовано актуальний стан наукових досліджень, щодо методів хімічного, біохімічного і фізичного модифікування нативного крохмалю. Проаналізовано сучасні хімічні (естерифікація, окиснення, прищеплена полімеризація) і фізичні (пластифікування, дія ультразвуку та мікрохвильового випромінювання, дія підвищених температур і тисків) методи впливу на структуру крохмалю, які сприяють зміні його гідрофільності, сорбційних, поверхневих та реологічних властивостей. Розглянуто основні підходи до одержання пластифікованих крохмальних матеріалів та модифікованих ними полілактидних композитів з направленим впливом на їх морфологію та підвищеними технологічними і експлуатаційними характеристиками. На основі огляду сформульовано наукові завдання, мету та обрано об'єкт і предмет досліджень дисертаційної роботи.

У **другому** розділі описано основні характеристики вихідних речовин та матеріалів. Наведено методики проведення модифікування крохмалю та

одержання полілактидних матеріалів на його основі. Наведено методики визначення технологічних, фізико-хімічних, реологічних та сорбційних характеристик модифікованого крохмалю. Подано обладнання та умови проведення інструментальних методів аналізу, зокрема сканувальної електронної мікроскопії, ІЧ спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу. Наведено методи визначення фізико-механічних та теплофізичних характеристик модифікованих матеріалів.

У **третьому** розділі дисертаційної роботи проведено дослідження фізико-хімічних закономірностей пластифікування крохмалю гліцерином та епоксидованою соєвою оливою залежно від вологовмісту крохмалю, температури та часу модифікування. Виявлено, що введення епоксидованої соєвої оливи до крохмалю сприяє структурним перетворенням та змінам конформацій макромолекул крохмалю і надмолекулярних утворень завдяки перерозподілу міжмолекулярних взаємодій в системі і частковому руйнуванню амілозо-амілопектинової структури крохмалю. На підставі ІЧ-спектроскопічного аналізу (зміщення та зміна інтенсивності характеристичних смуг поглинання крохмалю та епоксидованої соєвої оливи), підтверджено характер міжмолекулярних взаємодії (утворення водневих та Вандер-ваальсових зв'язків) між гідроксильними групами крохмалю та епоксидними групами ЕСО.

Проведено дослідження впливу природи пластифікатора і умов модифікування на фізико-хімічні властивості крохмалю. Відзначено підвищення гідрофобності (зменшення вологопоглинання на 5-10 %), зміну кута змочування різними речовинами, зміну реологічних характеристик (зменшення динамічної в'язкості системи, зміна індексу течії в діапазоні 0,75-1,5, зменшення енергії активації течії, зміна границі текучості та коефіцієнта Кесона) і морфологічні перетворення, що підтверджено рентгеноструктурним та ІЧ спектроскопічним аналізами. Виявлено, що пластифіковані системи відзначаються змінами динамічної в'язкості залежно від температури, часу модифікування, вологовмісту крохмалю та швидкості зсуву, зокрема найбільша динамічна в'язкість 20-35 Па·с характерна для системи ЕСО - вологонасичений крохмаль за

20 °C та часу модифікування 60 хв. Зі збільшенням швидкості зсуву для всіх систем відзначається суттєве зменшення динамічної в'язкості.

Встановлено вплив ультразвукової обробки на особливості процесу пластифікування крохмалю, зокрема відзначено структурні зміни крохмалю та складний характер реологічної поведінки залежно від умов обробки. Відзначено особливості поверхневих та енергетичних характеристик полілактидних матеріалів на основі пластифікованого крохмалю залежно від часу, компонентного складу, гідрофобно-гідрофільної природи змочувальних речовин.

У четвертому розділі проведено дослідження фізико-хімічних і технологічних особливостей модифікування крохмалю методом ацетилювання та одержання на його основі полілактидних матеріалів. Досліджено кінетичні закономірності ацетилювання крохмалю за механізмом нуклеофільного заміщення гідроксильної групи глюкопіранозного кільця та встановлено раціональні умови проведення процесу. Встановлено, що ступінь заміщення зростає зі збільшенням як часу реакції так і співвідношенням оцтового ангідриду до крохмалю. Ефективність реакції модифікування збільшувалася зі збільшується із зростанням часу реакції та знижується зі збільшенням співвідношень оцтового ангідриду до крохмалю. При цьому, як ступінь заміщення, так і ефективність реакції модифікування незначно зростаються зі збільшенням кількості каталізатора. На підставі результатів сорбційних, ІЧ спектроскопічних та рентгеноструктурних досліджень виявлено, що модифікування сприяє зменшенню гідрофільності крохмалю, збільшенню коефіцієнта набрякання внаслідок зростання сегментальної рухливості його макромолекул завдяки частковому руйнуванню водневих зв'язків між макромолекулами та змін в структурі надмолекулярних утворень. Проведено оцінку сумісності ацетилюваного крохмалю з полілактидом на основі теорії Флорі–Хагінса–Крігбаума, встановлено що утворення міжмакромолекулярних асоціатів є найбільш ймовірним ЗА співвідношення ПЛА:крохмаль $\sim 1:1$, що відповідає підвищеній сумісності компонентів системи. Встановлено, що саме за

таких співвідношень показник сумісності набуває додатних значень, що свідчить про формування змішаних асоціатів і підвищення міжмолекулярних взаємодій модифікований крохмаль-ПЛА. На підставі досліджень фізико-механічних та теплофізичних властивостей одержаних крохмальвмісних полілактидних матеріалів встановлено збільшення модуля пружності на 10-20%, модуля деформації на 20-30%, теплостійкості за Віка на 25°C та коефіцієнта структури на 15-25%.

У п'ятому розділі досліджено вплив складу та природи модифікаторів на морфологічні, структурні та експлуатаційні властивості композитів на основі модифікованого крохмалю й полілактиду. За результатами рентгеноструктурного аналізу встановлено зменшення кристалічності полілактидної матриці за введення наповнювачів, зокрема крохмалю та крейди, про що свідчить розширення піку ПЛА на $2\theta \approx 16,5^\circ$. Модифікований і пластифікований крохмаль впливає на надмолекулярну структуру полілактиду, знижуючи ступінь кристалічності та сприяючи дезорганізації впорядкованих кристалічних областей. Під час дослідження біодеградації в умовах компостування встановлено, що зі зростанням вмісту епоксидованої соєвої оливи до 20% швидкість втрати маси композитів підвищується до 17,35% протягом 150 діб, що свідчить про активізацію проникнення вологи та ініціацію гідролізу естерних зв'язків у полімерній матриці. Отже, модифікатори не лише знижують кристалічність ПЛА, а й сприяють структурній дезорганізації, підвищуючи гідролітичну чутливість системи. Варіювання композиційного складу, зокрема застосування амфифільного пластифікатора — епоксидованої соєвої оливи, яка містить реакційноздатні епоксигрупи та має помірну полярність, дозволяє регулювати як міжфазну взаємодію, так і ступінь проникності матриці. Збільшення концентрації ЕСО до 20% обумовлює інтенсифікацію деструктивних процесів за рахунок підвищення вільного об'єму, мобільності макромолекул і здатності матеріалу до поглинання вологи. Таким чином, природа пластифікатора (полярність, функціональні групи) та його вміст

є ключовими параметрами, що визначають баланс між механічними властивостями, стабільністю структури й швидкістю деградації композиту.

Результати наукової роботи були використані у навчальному процесі на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «ЛП» під час підготовки студентів за спеціальностями 161 “Хімічні технології та інженерія” та 163 “Біомедична інженерія”. Зокрема, матеріали з досліджень щодо впливу хімічної та фізичної модифікації крохмалю на експлуатаційні властивості полілактидних композитів використовуються під час лекційних і лабораторних занять із навчальних дисциплін «Технологічні процеси синтезу і модифікування полімерів» та «Основи хімії і фізико-хімії полімерів» з підтвердженням відповідним актом впровадження. Розроблені методи одержання модифікованого крохмалю та матеріалів на його основі з полілактидом, а також принципова технологічна схема і тимчасовий технологічний регламент з виготовлення експериментальної партії модифікованого крохмалю (пластифікованого епоксидованою соєвою оливою) впроваджені у виробництво. Модифікований крохмаль продемонстрував задовільні експлуатаційні характеристики під час промислових випробувань, що підтверджено результатами промислових випробувань на ТОВ «Репласт» (акт від 23.01.2025).

Ключові слова: полілактид, тестування матеріалів, сорбційні властивості, механічні властивості, SEM, біодеградація, синтез, кінетика, композити, термічний аналіз, полісахарид, поліестери, кислота, суміш, деградація, гідроліз, термічні властивості, модифікація, структура.

Kulish-Pelenska B.I. Development of Plasticized Polylactide-Starch Materials.
– Qualification Scientific Work in Manuscript Form.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 – Chemistry.
– Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2025.

This dissertation addresses an urgent scientific and technical issue: establishing the physicochemical patterns and technological features of obtaining modified plasticized materials based on starch and polylactide with controlled performance and biodegradation properties. Methods are proposed for the targeted regulation of the properties of native starch through acetylation, as well as plasticization using glycerol and epoxidized soybean oil (ESO), ensuring enhanced compatibility with the PLA matrix, reduced hydrophilicity and crystallinity, and improved processing and performance characteristics.

Chapter 1 presents a comprehensive review of current scientific research on the chemical, biochemical, and physical modification methods of native starch. The study analyses modern chemical (esterification, oxidation, graft polymerization) and physical (plasticization, ultrasound and microwave treatment, elevated temperatures and pressures) approaches for altering starch structure, affecting its hydrophilicity, sorption, surface, and rheological properties. The main approaches for producing plasticized starch materials and PLA composites modified with starch are considered, with attention to their morphology and improved processing and operational performance. Based on the review, the scientific problem, research objective, and main tasks of the dissertation are defined.

Chapter 2 describes the raw materials used and the methodologies for starch modification and the preparation of PLA-based materials. Methods for determining the technological, physicochemical, rheological, and sorption properties of the modified starch are presented. Equipment and conditions for instrumental methods such as scanning electron microscopy (SEM), FTIR spectroscopy, and X-ray diffraction are detailed. Methods for evaluating the physical-mechanical and thermophysical characteristics of the developed materials are also provided.

Chapter 3 investigates the physicochemical principles of starch plasticization with glycerol and ESO, depending on the starch moisture content, temperature, and processing time. The introduction of ESO facilitates structural transformations and conformational changes in starch macromolecules and supramolecular assemblies by redistributing intermolecular interactions and partially disrupting the amylose-amylopectin structure. FTIR analysis (shifts and changes in band intensities for starch and ESO) confirmed the nature of intermolecular interactions (hydrogen and van der Waals bonding) between hydroxyl groups of starch and epoxy groups of ESO.

The influence of nature of plasticizer and modification conditions on starch properties was studied. An increase in hydrophobicity (reduction in moisture absorption by 5–10%), contact angle variation with different liquids, changes in rheological parameters (reduction in dynamic viscosity, flow index variation from 0.75 to 1.5, reduction in flow activation energy, yield stress, and Kesson coefficient), and morphological transformations were observed, supported by XRD and FTIR analysis. Dynamic viscosity variations were recorded depending on temperature, modification time, moisture content, and shear rate; for instance, the highest viscosity (20–35 Pa·s) was recorded for the ESO–moist starch system at 20 °C after 60 minutes of modification. An increase in shear rate resulted in a significant decrease in dynamic viscosity for all systems.

The impact of ultrasonic treatment on the plasticization process was also evaluated, revealing structural alterations in starch and complex rheological behavior under varying conditions. Surface and energy characteristics of PLA materials based on plasticized starch were found to vary depending on time, component composition, and the hydrophilic–hydrophobic nature of test liquids.

Chapter 4 explores the physicochemical and technological aspects of starch modification by acetylation and the synthesis of PLA materials based on acetylated starch. The kinetics of acetylation via nucleophilic substitution of hydroxyl groups in the glucopyranose ring were studied, and optimal reaction conditions were determined. The degree of substitution increased with both reaction time and acetic anhydride-to-starch ratio. However, the modification efficiency decreased at higher anhydride ratios

but slightly increased with greater catalyst amounts. Sorption, FTIR, and XRD studies revealed that modification reduces starch hydrophilicity and increases its swelling capacity due to enhanced segmental mobility caused by partial disruption of hydrogen bonding and changes in supramolecular structure.

Compatibility of acetylated starch with PLA was assessed using the Flory–Huggins–Krigbaum theory, demonstrating that intermacromolecular association is most probable at a PLA:starch ratio of $\sim 1:1$, corresponding to increased compatibility. At this ratio, the compatibility parameter becomes positive, indicating mixed association and enhanced intermolecular interactions between PLA and modified starch. Based on studies of physical-mechanical and thermophysical properties, PLA–starch materials showed increases in modulus of elasticity by 10–20%, deformation modulus by 20–30%, Vicat softening point by 20–25 °C, and structural coefficient by 15–25%.

Chapter 5 investigates the influence of composition and nature of modifiers on the morphology, structure, and performance of composites based on modified starch and PLA. XRD results confirmed a reduction in PLA matrix crystallinity upon the addition of starch and chalk, indicated by peak broadening at $2\theta \approx 16.5^\circ$. Modified and plasticized starch altered the supramolecular structure of PLA, reducing crystallinity and disrupting ordered crystalline regions. Composting studies revealed that increasing ESO content to 20% led to a mass loss of up to 17.0% over 150 days, indicating enhanced moisture penetration and initiation of ester bond hydrolysis in the polymer matrix. Thus, modifiers not only reduce PLA crystallinity but also promote structural disorganization and increase the system's hydrolytic sensitivity. Variation in composition—particularly using amphiphilic ESO with reactive epoxy groups and moderate polarity—enables control over interfacial interaction and matrix permeability. Increasing ESO content to 20% intensifies degradation through enhanced free volume, molecular mobility, and moisture absorption capacity. Hence, plasticizer nature (polarity, functional groups) and concentration are key factors in balancing mechanical properties, structural stability, and degradation rate.

The outcomes of the present study have been integrated into the educational process at the Department of Chemical Technology of Plastics Processing, Lviv Polytechnic National University. They are utilized within training curricula for specialties 161 “Chemical Technologies and Engineering” and 163 “Biomedical Engineering.” Educational materials concerning the impact of chemical and physical modification of starch on the functional characteristics of PLA-based composites are incorporated into lecture content and laboratory sessions of the courses “Technological Processes of Polymer Synthesis and Modification” and “Fundamentals of Chemistry and Physicochemistry of Polymers,” as documented in the certificate of implementation. The proposed techniques for obtaining modified starch and its composites with PLA, along with a process flow diagram and a draft technological regulation for pilot-scale production of starch plasticized with ESO, were applied in industrial settings. The performance of the modified starch under production conditions was deemed satisfactory, as verified by the test report issued by “Replast” LLC on 23.01.2025.

Keywords: polylactide, material testing, sorption properties, mechanical properties, SEM, biodegradation, synthesis, kinetics, composites, thermal analysis, polysaccharides, polyesters, acid, blend, degradation, hydrolysis, thermal properties, modification, structure.

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних науко метричних базах даних (Scopus та Web of Science):

1. Катрук Д.С., Левицький В.Є., Масюк А.С., Куліш-Пеленська Б.І., Кисіль Х.В., Ларук Ю.В. Вплив водних середовищ на стійкість модифікованих полілактидних матеріалів. Питання хімії та хімічної технології-2025-№1-С.4-12 <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2025-158-1-4-12> (*Scopus та Web of Science*). Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні впливу модифікаторів на

сорбційні властивості композитів, аналізі кінетики водопоглинання, а також інтерпретації ІЧ-спектрів і механізмів міжмолекулярної взаємодії.

2. Masiuk, A.S., Levitskyi, V.Y., **Kulish, B.I.**, D. I. Kechur, T. V. Humenetskyi & L. M. Bilyi. Physicomechanical and Thermophysical Characteristics of Starch-Containing Polyactide Materials for 3D Printing. Mater Sci. - 2023. Vol. 58, - P. 554 – 559. <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00698-y> (*Scopus та Web of Science*).

Особистий внесок полягає в участі у підборі модифікуючих компонентів для створення композитів, проведенні випробувань на водопоглинання та хімічну стійкість композиційних матеріалів, аналізі кінетичних кривих і розрахунку коефіцієнтів дифузії.

Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Куліш Б. І.**, Левицький Б., Масюк А. С., Левицький В. Є., Земке В. Особливості модифікування крохмалю для створення полімерних композитів. Хімія, технологія речовин та їх застосування. –2023. – Том 6, № 2. С. 145–149. <https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.145> (*фахове видання*). *Особистий внесок полягав у дослідженні впливу пластифікаторів на в'язкість крохмальних систем, також брала участь в аналізі сорбційних і спектроскопічних даних.*

2. Масюк А. С., Кечур Д. І., Кисіль Д. Б., **Куліш Б. І.**, Левицький В. Є. Фізико-хімічні взаємодії у пластифікованих крохмальних матеріалах. Хімія, технологія речовин та їх застосування. –2023. – Том 6, № 1. С. 124–130. <https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.124> (*фахове видання*). *Особистий внесок здобувача полягав у експериментальних дослідженнях впливу гліцерину та епоксидованої соєвої оливи на реологічні та змочувальні властивості крохмальних матеріалів та активній участі в інтерпретації ІЧ спектроскопічних даних.*

3. Левицький В. Є., Масюк А. С., Кечур Д. І., **Куліш Б. І.**, Тараненко Б. П. Особливості переробки полілактидних композитів з використанням у 3D-друці: огляд. Хімія, технологія речовин та їх застосування. –2022. – Том 5, № 1. С. 147–159. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.147> (*фахове видання*). *Особистий внесок*

здобувача полягав у активній участі в аналітичному опрацюванні наукових джерел щодо переробки полілактидних композитів, зокрема щодо впливу типів наповнювачів на властивості матеріалів.

4. **Куліш Б. І.**, Кечур Д. І., Масюк А. С., Левицький В. Є. Особливості впливу епоксидованої соєвої олії на властивості полілактидних матеріалів. Хімія, технологія речовин та їх застосування. –2022.– Том 5, № 2. С. 202–207. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.202> (фахове видання). *Особистий внесок здобувача полягає у підготовці зразків, проведенні досліджень впливу епоксидованої соєвої оливи на властивості полілактидних композицій з крохмалем, а також участі в аналізі їх теплофізичних та реологічних характеристик.*

Розділи у колективних монографіях

1. Masyuk A., Kechur D., **Kulish B.**, Levytskyi V. Polylactide starch-containing composites: preparation and properties. Advanced polymer materials and technologies: recent trends and current priorities. Collective Monograph / eds.: V. Levytskyi, V. Plavan, V. Skorokhoda, V. Khomenko. Lviv: Lviv Polytechnic National University, 2022. P. 184–191. *Особистий внесок полягає проведенні досліджень впливу модифікованого крохмалю на структуру та сорбційні властивості композитів.*
2. **Kulish-Pelenska B.**, Levytskyi V., Katruk D., Masyuk A., Kysil K., Spišák E. Biodegradable polylactide materials containing starch: regularities of obtaining, structure and properties. Development and Testing of Innovative Solutions for the Processing of Hybrid Materials and Nanomaterials Using Artificial Intelligence Algorithms. Volume I. Collective Monograph / eds.: Ľudmila Dulebová, Volodymyr Krasinskyi. Košice: Technical University of Košice, 2024. P. 201–223. ISBN 978-80-553-4741-7. *Особистий внесок здобувача полягає у дослідженні кінетики водопоглинання та аналізі структурних особливостей модифікованого крохмалю в композиційній системі.*

Тези доповідей та матеріали конференцій

1. **Куліш Б. І.**, Масюк А. С., Катрук Д. С., Кисіль Х. В., Левицький В. Є. Вплив природи середовища і температури на стійкість полілактидних матеріалів. Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції, 29 квітня 2020 р., Житомир. 2020. С. 207. *Особистий внесок здобувача полягав у підготовці до досліджень та опрацюванні одержаних результатів.*
2. **Куліш Б. І.**, Катрук Д. С., Масюк А. С., Кисіль Х. В., Левицький В. Є. Особливості водопоглинання полілактидних матеріалів. Сучасні проблеми хімії: тези доповідей XXI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, 20–22 травня 2020 р., Київ. 2020. С. 238. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень та участі в обробці результатів.*
3. **Kulish B. I.**, Masyuk A., Kechur D., Levytskyi V. Starch-Containing Polylactide Nanocomposites. Proceedings of the 2022 IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties", NAP 2022. 2022. *Особистий внесок здобувача полягає в участі у проведенні досліджень та обробці результатів*
4. Masyuk A., **Kulish B.**, Kechur D., Levytskyi V. Polylactide-starch composites: obtaining, structure and properties. Innowacje w praktyce: abstrakty IX Ogólnopolskiej konferencji naukowej, Arena Lublin, 20–21 października 2022. 2022. С. 28. *Особистий внесок здобувача полягає в участі у проведенні досліджень та обробці результатів.*
5. **Куліш Б. І.**, Кечур Д. І., Кисіль Х. В., Масюк А. С., Левицький В. Є. Пружно-пластичні властивості полілактидних композитів з неорганічними наповнювачами. XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», 16–20 травня 2022 р., Львів. С. 317. *Особистий внесок здобувача полягає в участі у проведенні досліджень та обробці результатів.*
6. **Куліш-Пеленська Б. І.**, Левицький Б. В., Масюк А. С. Закономірності використання ультразвуку для модифікування крохмалю. Proceedings of I

International Scientific and Practical Conference, Vancouver, Canada, 19–21 October 2023. С. 137–140. *Особистий внесок здобувача полягає в участі у проведенні досліджень та обробці результатів.*

7. **Куліш-Пеленська Б. І.,** Левицький Б. В., Масюк А. С., Катрук Д. С. Полімерні матеріали на основі полілактидних матриць та крохмалю. XII Міжнародна науково-практична конференція “Modern Problems of Science, Education and Society”, 5–7 лютого 2024 р., Київ, Україна. С. 219–221. *Особистий внесок здобувача полягає в участі у проведенні досліджень та обробці результатів.*

8. **Куліш-Пеленська Б. І.,** Кечур Д. І., Катрук Д. С., Масюк А. С., Левицький В. Є. Біодеградабельні полілактидні матеріали як інноваційне рішення для зниження негативного антропогенного впливу на навколишнє середовище. Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування: матеріали VIII Міжнародного конгресу, 16–18 жовтня 2024 р., Львів, Україна. 2024. С. 196. *Особистий внесок здобувача полягає в участі у проведенні досліджень та обробці результатів.*

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ	18
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. НАПРЯМИ СТВОРЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАТИВНОГО КРОХМАЛЮ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ	28
1.1. Хімічні і біохімічні методи модифікування нативного крохмалю	29
1.2. Фізичні методи модифікування нативного крохмалю	36
1.2.1. Особливості пластифікування крохмалю	36
1.2.2. Фізичне модифікування крохмалю під дією високоенергетичних чинників	41
1.3. Особливості модифікування крохмалем полілактидних матеріалів	45
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ	52
2.1. Вихідні речовини і матеріали та їх властивості	52
2.2. Методики проведення експериментів і досліджень	54
2.2.1. Методика модифікування нативного крохмалю додатками різної природи	54
2.2.2. Методика синтезу ацетильованого крохмалю	54
2.2.3. Методика ультразвукової обробки крохмальовмісних матеріалів	56
2.2.4. Методика одержання полілактидних композитів наповнених модифікованим крохмалем	56
2.2.5. Методика дослідження реологічних властивостей	57
2.2.6. Методика визначення крайового кута змочування	57
2.2.7 Методика визначення біодеградабельності композитів	58
2.2.8. Методика дослідження хімічної стійкості	59
2.2.9. Методика визначення вологопоглинання	59
2.2.10. Методика визначення водопоглинання	60
2.2.11. Методика дослідження віскозиметричних властивостей	61
2.2.12. Методика визначення поверхневої твердості	62
2.2.13. Методика дослідження пружно-пластичних характеристик	62

2.2.14. Методика визначення твердості за Шором D	63
2.2.15. Методика дослідження теплостійкості за Віка	63
2.2.16. Методика дослідження термомеханічних властивостей	63
2.2.17. Методика визначення показника текучості розтопу	64
2.2.18. Методика проведення СЕМ досліджень	64
2.2.19. Методика проведення ІЧ спектроскопічних досліджень	65
2.2.20. Методика проведення термогравіметричного аналізу	65
2.2.21. Методика проведення рентгеноструктурних досліджень	65
РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ НАТИВНОГО КРОХМАЛЮ	67
3.1. Фізико-хімічні особливості міжмолекулярних взаємодій в крохмальвмісних пластифікованих системах	67
3.2. Вплив природи модифікатора на реологічні властивості крохмальвмісних матеріалів	79
3.3. Фізико-хімічні і технологічні особливості одержання матеріалів на основі модифікованого крохмалю та полілактиду	93
РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АЦЕТИЛЮВАННЯ КРОХМАЛЮ ТА ЙОГО СУМІЩЕННЯ З ПОЛІЛАКТИДОМ	101
4.1. Закономірності одержання хімічно модифікованого крохмалю реакцією ацетилювання	102
4.2. Особливості фізико-хімічних і технологічних властивостей ацетильованого крохмалю	113
4.3. Дослідження сумісності ацетильованого крохмалю з полілактидом на підставі теорії Флорі – Хагінса - Крігбаума	119
4.4. Закономірності впливу ацетильованого крохмалю на експлуатаційні властивості полілактиду	127
РОЗДІЛ 5. ВСТАНОВЛЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ	140

ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО КРОХМАЛЮ СУМІЩЕНОГО З ПОЛІЛАКТИДОМ	
5.1. Особливості впливу модифікованого крохмалю на структуру полілактиду	140
5.2. Закономірності впливу пластифікованого крохмалю на хімічну стійкість та водопоглинання полілактиду	145
5.3. Експлуатаційні властивості полілактидних композитів з модифікованим крохмалем	153
5.4. Вплив модифікованого крохмалю на закономірності біодеградації полілактиду	159
5.5. Розроблення принципової технологічної схеми суміщення хімічно і фізико-хімічно модифікованого крохмалю з полілактидом	167
ВИСНОВКИ	175
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	179
ДОДАТКИ	197

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

ПЛА-полілактид
ЕСО - епоксидована соєва олива
ПТР- показник текучості розтопу
СЕМ- сканувальна електронна мікроскопія
УФ-ультрафіолетове випромінювання
МА-малеїновий ангідрид
ПЛА-g-МА - полілактид з прищепленим малеїновим ангідридом
ПБАТ- полібутиленадипаткотерефталат
ТПК- термопластичний крохмаль
FDM (Fused deposition modelung) - метод пошарового плавлення
Tg-температура склування
ДМСО- диметилсульфоксид
 n_D - показник заломлення
 τ - час, год / хв
 θ - крайовий кут змочування, град.
 θ - інтенсивність піків
 η - динамічна в'язкість, Па·с
 γ - швидкість напруження зсуву, с⁻¹
 $\tau_{гр}$ - границя текучості, Па
k- кесоновий коефіцієнт, Па·с
Ea-енергія активації, кДж/моль
Wc - робота когезії
Wa - робота когезії, Дж/м²
W_м- рівноважне водопоглинання
E_д - модуль деформації
E_{ув} - рівноважний модуль пружності
E_о - умовно-миттєвий модуль пружності
E_{вс} - границя високоеластичності

К-коефіцієнт структури

Е -відносне розм'якшення (термомех), %

ВСТУП

Актуальність теми. Питання модифікування крохмалю з метою надання комплексу необхідних технологічних і експлуатаційних характеристик полімерним матеріалам набуває особливої ваги у контексті розширення сфер їх конкретного практичного використання. Крохмаль, як перспективний природний полімер, у нативному стані має обмежену сумісність із термопластичними матрицями через високу гідрофільність, амілозно-амілопектинову структуру та схильність до ретроградації.

Серед відомих підходів до регулювання властивостей крохмалю найефективнішими є методи хімічного та фізико-хімічного модифікування. Зокрема, ацетилювання забезпечує зниження полярності та гідрофільності крохмалю завдяки заміщенню гідроксильних груп ацетильними, що сприяє підвищенню його сумісності з гідрофобними полімерними системами. Додаткове модифікування введенням пластифікаторів різної природи — гліцерину (гідрофільного) та епоксидованої соєвої оливи (гідрофобного) — дозволяє впливати на конформаційні характеристики макромолекул і міжмолекулярні взаємодії в системі.

Комбіноване використання хімічно та фізично-хімічно модифікованого крохмалю у складі полілактидних композицій сприятиме підвищенню технологічної сумісності компонентів, зниженню кристалічності, покращенню комплексу технологічних та експлуатаційних характеристик. Введення модифікованого крохмалю до ПЛА впливатиме на морфологію, а також активуватиме процеси гідролізу естерних зв'язків у полімерній матриці, що дозволяє керувати інтенсивністю та глибиною деструкційних процесів.

Окрему увагу становить використання мінеральних дрібнодисперсних наповнювачів, що забезпечуватиме можливість цілеспрямованого впливу на дифузійні характеристики, сорбційні властивості та параметри хімічної стійкості систем. У контексті комплексного підходу до створення сучасних матеріалів та композитів на основі крохмалю та полілактиду актуальними є дослідження хімізму модифікаційних процесів, механізмів взаємодії компонентів та

параметрів сумісності, зокрема із використанням моделей Флорі–Хагінса–Крігбаума. Це забезпечує підґрунтя для розроблення нових композиційних систем з регульованими структурними, фізико-хімічними і функціональними характеристиками, що відповідають сучасним вимогам для їх одержання та експлуатації.

Зв'язок роботи з науковими програмами.

Зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та тематиками. Дисертаційне дослідження виконано на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «ЛП» відповідно до наукового напрямку «Теоретичні і прикладні аспекти одержання, модифікування, суміщення і переробки полімерних (нано)композитів; розроблення технологій одержання виробів зі спеціальними властивостями». Роботу здійснено в рамках прикладних наукових тем: «Основи технологій біосумісних термопластичних композитів із регульованою біодеградабельністю та виробів з них» (0122U000953, 2022-2023р.) і «Високоадгезивні полімер-композитні покриття для захисту військової і цивільної техніки та конструкцій» (0124U000827, 2024-2026р.).

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є встановлення фізико-хімічних закономірностей і технологічних особливостей одержання модифікованих пластифікованих матеріалів на основі крохмалю та полілактиду з регульованими експлуатаційними і біодеградабельними характеристиками.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

- встановлення впливу вмісту ацетилюючого агенту і умов проведення процесу на ефективність ацетилювання крохмалю та його фізико-хімічні властивості;
- встановлення зв'язку між особливостями міжмолекулярних і міжфазних взаємодій в системі пластифікатор (епоксидована соєва олива, гліцерин)-крохмаль та морфологією пластифікованого крохмалю;
- встановлення хімічних, фізико-хімічних та технологічних закономірностей модифікування крохмалю методами пластифікування та ацетилювання;

- визначення впливу умов модифікування на фізико-хімічні, сорбційні і реологічні характеристики, параметри сумісності та структуру крохмалю;
- встановлення впливу модифікованого крохмалю на технологічні, фізико-механічні, деформаційні, теплофізичні, сорбційні та біодеградаційні властивості полілактиду;
- розроблення принципової схеми та основ технологій одержання модифіковано крохмалю методами ацетилювання та пластифікування епоксидованою соєвою оливою.

Об'єкт дослідження — модифіковані пластифіковані крохмальні матеріали та їх композити з полілактидом.

Предмет дослідження — фізико-хімічні, структурні, реологічні та експлуатаційні властивості крохмаль-полілактидних композицій залежно від способу модифікування крохмалю.

Методологія досліджень. У дослідженні застосовано сучасні методи фізико-хімічного аналізу та модифікування полімерних систем на основі полілактиду і крохмалю. Ацетилювання крохмалю проводили за стандартизованими методиками з визначенням ступеня заміщення та вмісту ацетильних груп. Сумісність компонентів оцінювали за допомогою змочування, в'язкісного та реологічного аналізу. Фізико-механічні та термомеханічні властивості визначали за показниками твердості, теплостійкості за Віка, пружно-пластичних характеристик і поверхневої твердості. Структуру й морфологію зразків досліджували методами ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного аналізу та СЕМ. Окрім цього, визначали водо- й вологопоглинання, біодеградацію, показник текучості розплаву та хімічну стійкість до дії кислот і лугів.

Наукова новизна полягає у встановленні фізико-хімічних закономірностей процесів одержання хімічно модифікованого (ацетильованого) і фізико-хімічно модифікованого (пластифікованого гліцерином та епоксидованою соєвою оливою) крохмалю, що дало можливість направлено регулювати їх структурні особливості та поверхневі характеристики. Виявлено, що введення епоксидованої соєвої оливи до крохмалю сприяє гідрофобізації

поверхні та змінам конформацій макромолекул крохмалю і надмолекулярних утворень завдяки перерозподілу міжмолекулярних взаємодій в системі і частковому руйнуванню амілозо-амілопектинової структури крохмалю.

Для надання необхідного комплексу властивостей крохмалю в контексті його подальшого суміщення з полілактидом обґрунтовано метод хімічного модифікування крохмалю ацетилюванням за механізмом нуклеофільного заміщення гідроксильної групи глюкопіранозного кільця, зі ступенем заміщення в діапазоні 0,12–0,31, з наступною пластифікацією епоксидованою соєвою оливою. На підставі результатів сорбційних, реологічних, ІЧ спектроскопічних та рентгеноструктурних досліджень виявлено, що модифікування сприяє зменшенню гідрофільності крохмалю, збільшенню сегментальної рухливості його макромолекул внаслідок часткового руйнування водневих зв'язків між макромолекулами та змін в структурі надмолекулярних утворень.

На підставі результатів віскозиметричних досліджень системи ацетильований крохмаль-полілактид-ДМСО згідно з теорією Флорі–Хагінса – Крігбаума визначено особливості процесів, що ґрунтуються на міжмолекулярних взаємодіях (сольватація, формування гомо- та гетероасоціатів макромолекул, набрякання, утворення водневих та Вандер-ва-альсових) та параметри сумісності компонентів системи залежно від їх співвідношення та концентрації у розчиннику. Виявлено, що параметр сумісності модифікованого крохмалю з ПЛА в значній мірі залежить від співвідношення компонентів. Переважаючі взаємодії між різнорідними макромолекулами спостерігаються за співвідношення ПЛА:ацетильований крохмаль 1:1 мас. ч., що підтверджують додатні значення параметра сумісності у цьому діапазоні.

Вперше встановлено закономірності впливу фізико-хімічних (параметр сумісності полімерів, характер міжмолекулярних і міжфазних взаємодій, гідрофобно-гідрофільні властивості, волого- та водопоглинання) та технологічних чинників на процес модифікування крохмалем полілактидних композитів у присутності епоксидованої соєвої оливи, що дало можливість одержати модифіковані термопластичні матеріали з необхідними

теплофізичними, пружно-пластичними і фізико-механічними і властивостями та збільшеним ступенем біодеградації; основи технологій одержання модифікованого крохмалем пластифікованого полілактидного матеріалу та виробів на їхній основі.

Встановлено вплив вмісту модифікованого крохмалю і пластифікатора на сорбційні властивості, закономірності вологопоглинання та біодеградації матеріалів на основі модифікованого крохмалю з полілактидом у взаємозв'язку з структурними змінами у модифікованому крохмалі, насамперед з його пластифікуванням і розрихленням амілозно-амілопектинової структури під впливом ацетилювання. Виявлено, що біодеградація матеріалу в присутності модифікованого крохмалю та епоксидованої соєвої оливи відбувається за механізмом гідролізу естерних зв'язків, при цьому залежно від складу композиту відзначаються змінами коефіцієнта дифузії, водопоглинання, хімічної стійкості, швидкості та глибини біодеградації.

На підставі інструментальних методів аналізу (сканувальна електронна мікроскопія, енергодисперсійний елементний, ІЧ спектроскопічний, дериватографічний і рентгеноструктурний) обґрунтовано вплив модифікованого крохмалю на зміни у морфології полілактиду та сорбційні, реологічні, поверхневі, теплофізичні і фізико-механічні характеристики розроблених полілактидних композитів.

Практичне значення одержаних результатів. Обґрунтовано ефективні методи хімічного (ацетилювання оцтовим ангідридом) і фізичного-хімічного (пластифікування гліцерином та епоксидованою соєвою оливою) модифікування крохмалю і одержання на його основі композитів з полілактидом з регульованою здатністю до біодеградації, водопоглинання і необхідними експлуатаційними характеристиками.

Визначено фізико-хімічні чинники впливу на процеси хімічного модифікування крохмалю ацетилюванням за механізмом нуклеофільного заміщення гідроксильної групи глюкопіранозного кільця та фізико-хімічного - пластифікацією епоксидованою соєвою оливою і гліцерином та обґрунтовано

параметри процесів. Модифіковані крохмальні матеріали, залежно від природи пластифікатора і умов модифікування, відзначаються зміною фізико-хімічних властивостей: підвищеною гідрофобністю (зменшення вологопоглинання на 5-10 %), реологічними характеристиками (зменшення динамічної в'язкості системи, зміна індексу течії в діапазоні 0,75-1,5, зменшення енергії активації течії), підвищеною технологічною сумісністю з ПЛА (зростання показника сумісності з -1,2 до 1,5), і структурними перетвореннями, що підтверджено ІЧ спектроскопічними (зміщення та зміна інтенсивності характеристичних смуг поглинання крохмалю) та рентгеноструктурними (зменшення ступеня кристалічності).

Розроблені композити на основі модифікованого крохмалю і ПЛА завдяки направленому впливу на морфологію, залежно від компонентного складу, мають: підвищену здатність до водопоглинання, зменшений ступінь кристалічності та регульовану хімічну стійкість, що впливає на швидкість і ефективність процесів біодеградації. При цьому, розроблені матеріали характеризуються підвищеними: модулем пружності на 10-20%, модулем деформації на 20-30%, теплостійкістю за Віка на 25°C та коефіцієнтом структури на 15-25%.

Розроблено методи одержання модифікованого крохмалю та матеріалів на їх основі з полілактидом. Розроблено принципову технологічну схему і тимчасовий технологічний регламент на одержання експериментальної партії модифікованого епоксидованою соєвою оливою крохмалю та встановлені технологічні параметри виробництва модифікованого крохмалю на стандартному промисловому обладнанні методами пластифікації та ацетилювання. Промисловими випробуваннями підтверджена ефективність одержання пластифікованого модифікованого крохмального матеріалу і його композиту з полілактидом (акт промислових випробувань від 23.01.2025 на ТОВ Репласт).

Результати досліджень були впроваджені в навчальний процес, зокрема дослідження із встановлення впливу хімічного та фізичного модифікування

крохмалю на експлуатаційні характеристики полілактидних композитів використовуються у лабораторних та лекційних заняттях із дисциплін: «Технологічні процеси синтезу і модифікування полімерів» для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія та «Основи хімії і фізико-хімії полімерів» для студентів спеціальності 163 Біомедична інженерія.

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні аналізу науково-технічної літератури за тематикою дисертації, участі у формулюванні наукової проблеми, визначенні мети та завдань дослідження, розробленні експериментального підходу та виконанні практичної частини. У співпраці з науковим керівником обґрунтовано методичні засади, визначено послідовність проведення досліджень, здійснено аналіз результатів, сформульовано основні положення, висновки та підготовлено наукові публікації.

Апробація результатів роботи

Основні науково-практичні положення дисертації, викладені в дисертації, були оприлюднені та обговорені на міжнародних і всеукраїнських конференціях, зокрема на таких: IV Всеукраїнській науковій конференції «Актуальні задачі хімії» (м. Житомир, 2020), XXII Міжнародної конференції студентів, IX Ogólnopolskiej konferencji naukowej «Innowacje w praktyce» (м. Люблін, 2022), XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафто газопереробні та нафтохімічній промисловості» (м. Львів 2022), Proceedings of the 2022 IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties" (2022), Proceedings of I International Scientific and Practical Conference (м. Ванкувер, 2023), XII Міжнародна науково-практична конференція “Modern problems of science, education and society” (м. Київ, 2024), збірник матеріалів VIII Міжнародного конгресу «Сталий розвиток: захист навколишнього середовища. Енергоощадність. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2024).

Публікації. Результати, одержані під час виконання дисертаційного дослідження, відображено у 16 наукових публікаціях. З них 2 статті опубліковано у виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах даних Scopus та Web of Science, 4 — у фаховому науковому журналі

України, 2 розділи у колективних монографіях, а також представлено 8 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

Структура та об'єм дисертаційної роботи.

Дисертація включає вступ, п'ять основних розділів, підсумкові висновки, список використаних літературних джерел і додатки. Загальний обсяг роботи становить 204 сторінки. У тексті представлено 16 таблиці та 55 ілюстративних матеріалів. Бібліографічний список містить 156 джерел. На ілюстративні матеріали, таблиці, додаткові матеріали та перелік літератури припадає 29 сторінка загального обсягу.

РОЗДІЛ 1. НАПРЯМИ СТВОРЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАТИВНОГО КРОХМАЛЮ ТА ЇХ ВИКОРИСТАННЯ

У хімії високомолекулярних сполук і технології полімерних матеріалів крохмаль відзначається значним науковим і практичним інтересом, оскільки має ряд переваг порівняно з традиційними полімерними матеріалами - низька вартість, доступність вітчизняної сировини та повна біодеградабельність. Крохмаль являє собою суміш двох гомополімерів α -D(1,4')-глюкози: амілози та амілопектину [1]. Фізико-хімічні і хімічні властивості крохмалю, в значній мірі, зумовлені наявністю гідроксильних груп, що забезпечують здатність до утворення водневих зв'язків, етерів та естерів, а також беруть участь в окисно-відновних реакціях. У промисловості крохмаль отримують з відновлюваних джерел, зокрема з таких промислових культур як кукурудза, тапіока, маїс та картопля [2]. Щорічно світове виробництво крохмалю перевищує 50 млн. тон [3, 4].

Вміст амілопектину (70-85%) в нативних крохмалях переважає над амілозою (15-30%). Структура амілопектину характеризується розгалуженістю, обумовленою α -1,6-глікозидними зв'язками між ланцюгами, тоді як амілоза має переважно лінійну будову. При цьому, в амілопектині переважають короткі ланцюги, що формують складну просторову конфігурацію, значно більшу за розміром, ніж у амілози. Саме амілопектин відіграє ключову роль у кристалізації гранул крохмалю [5]. Ступінь кристалізації крохмалю залежить від молекулярної маси та вмісту фосфат-моноестерів, які впливають на здатність ланцюгів до перегрупування [6, 7]. Відомо, що крохмаль з високим вмістом амілози, маючи меншу молекулярну масу та більш лінійну структуру, краще кристалізується, на відміну від крохмалю з високим вмістом амілопектину. Ботанічне походження крохмалю визначає його молекулярну масу та, як наслідок, впливає на кінцеві властивості матеріалів на його основі [8]. У цей же час, фізико-хімічні характеристики крохмалю в основному залежать від генетичних особливостей,

видів і сортів рослин, з яких він виділений, а також від умов культивування цих рослин [9].

Незважаючи на те, що крохмаль є природним, відновлюваним та біодеградабельним полімером, його широке застосування в різних галузях промисловості обмежується низкою негативних властивостей. Серед них — підвищена крихкість, несумісність з гідрофобними полімерами через високу гідрофільність, труднощі переробки внаслідок значної в'язкості, а також низька стійкість до впливу зовнішніх факторів, зокрема вологи, та явища ретроградації під час зберігання.

Для усунення цих недоліків та розширення сфер використання крохмалю активно досліджуються та впроваджуються різні методи його модифікування.

Серед методів модифікування крохмалю найбільше використання отримали такі методи як хімічні, біохімічні, фізичні та генетичні (біотехнологічні) [10].

При цьому, особливий інтерес викликають комбіновані методи модифікування, що передбачають паралельне або послідовне використання кількох підходів. [11] Зокрема, значна увага приділяється модифікуванню крохмалю для потреб полімерної промисловості, спрямованої на підвищення його пластичності, сумісності з гідрофобними полімерами та стійкості до зовнішніх впливів, не зменшуючи при цьому його здатність до біодеградації їхнього застосування [10].

1.1. Хімічні і біохімічні методи модифікування нативного крохмалю

Хімічні методи модифікування ґрунтуються на введенні однієї або кількох функціональних груп в молекули крохмалю, що призводить до змін фізико-хімічних властивостей та розширення можливих сфер його застосування. Хімічні методи передують або поєднуються з фізичними методами, такими як опромінення, ультразвук або мікрохвильова обробка, а також механохімічні методи, як у випадку з так званою реактивною екструзією [12].

Хімічні властивості крохмалю тісно пов'язані з його реакційною здатністю та функціональними групами. Крохмаль – це природний полімер, який має більшість характеристик спиртів, альдегідів або естерів. Реакційна здатність нативного крохмалю є відносно низькою і в основному пов'язана з гідроксильними групами одиниць глюкози (реакції заміщення та окиснення), а також глікозидними зв'язками між окремими полісахаридними елементами (реакції деполімеризації, такі як декстринізація). Головними чинниками, які впливають на це, є тип конформації кільця, міжмолекулярні зв'язки, електронна густина на атомах Оксигену та реакції циклізації з сусідніми хімічними групами [13].

Серед реакцій, в які вступає крохмаль, виділяють дві основні групи: реакції, які призводять до повної структурної дезінтеграції, включаючи розрив глікозидних зв'язків та деградацію гранул; реакції, що призводять до невеликого, часткового розподілу зерен, головним чином через розрив міжмолекулярних водневих зв'язків.

У зв'язку зі складною структурою гранул крохмалю та ускладненим доступом до гідроксильних груп та глікозидних зв'язків, зазвичай використовуються реакції у середовищі розчинників або на початковій стадії желатинізації крохмалю. [14]. Ефективні реакції відбувались також без розчинників - в твердій фазі, з нагрівом у звичайних умовах або за допомогою мікрохвильового випромінювання [15, 16].

Для хімічного модифікування залежно від властивостей використовуваних реагентів, розрізняють монофункціональні та біфункціональні реагенти. Монофункціональні реагенти вводять у молекулу полімеру гідрофобну, нейонну, катіонну або ковалентну реакційноздатну групу-замісник, тоді як біфункціональні реагенти містять більше однієї такої групи [17]. Монофункціональні групи використовуються, наприклад, під час етерифікації або естерифікації, тоді як біфункціональні реагенти, завдяки взаємодії з більш ніж однією гідроксильною групою, сприяють структуруванню полімеру [18, 19]. Зокрема, для структрування крохмалю використовують такі реагенти як

епіхлоргідрин, фосфор оксихлорид, натрій триметилфосфат і натрій триполіфосфат. Це дозволяє формувати тривимірну мережеву структуру, покращуючи термічну стабільність, стійкість до кислого середовища та стабільність при циклах замерзання-розмерзання крохмалю [20, 21, 22].

Крохмаль також може вступати в реакції полімер аналогічних перетворень з використанням різних мономерів. Розгалужені кополімери мають інші бічні ланцюги, ніж основний ланцюг крохмалю. Механізми модифікування включають йонну конденсацію або вільнорадикальний механізм [23, 24]. Солі церію, перманганат калію, персульфат калію, бензиловий спирт і пероксид бензоїлу є ефективними ініціаторами кополімеризації з мономерами, такими як акриламід, акрилонітрил, метакриламід, вініловий спирт, L-лактид і акрилова кислота [17]. Прищеплена кополімеризація покращує абсорбцію води, термостабільність, компатибілізацію та біодеградабельність.

Крохмаль добре піддається окисненню такими окиснювачами, як калій перманганат, сполуки йоду(VII), натрій хлорат, перекис водню або персульфати, залежно від необхідних характеристик кінцевого продукту. Під час окиснення крохмаль деполімеризується, що обумовлено гідролізом глікозидних зв'язків. Спочатку гідроксильні групи окиснюються до карбонільних, а згодом – до карбоксильних груп [5, 25]. Встановлено, що застосування сильних окисників, таких як йодна(VII) кислота, здатне призвести до прямого окиснення сусідніх гідроксильних груп з утворенням діальдегідних похідних крохмалю. Цей процес модифікування дозволяє покращити термічну стабільність, розчинність, в'язкість, температуру желювання та механічні властивості крохмалю, одночасно знижуючи його гігроскопічність, що робить його цінним матеріалом для різних галузей промисловості, зокрема пакувальної [25].

Хімічне модифікування, в яких гідроксильні групи крохмалю замінюються на карбоксиметильну, гідроксипропілову або гідроксиетильну групу через утворення простого етерного зв'язку, називається «етерифікацією» [26, 27]. Карбоксиметилування завдяки швидкості та простоті, є популярним методом етерифікації, що замінює гідроксильні групи крохмалю на аніонні

карбоксиметильні групи. Карбоксиметилкрохмаль відзначається підвищеною гідрофільністю та здатністю до водопоглинання [28, 29].

Лужнокаталізована естерифікація крохмалю пропіленоксидом утворює гідроксипропілкрохмаль через нуклеофільне заміщення полімерних гідроксильних груп. Порівняно з карбоксиметилпохідними, гідроксипропілкрохмалі мають більш дезінтегровану напівкристалічну структуру і поглинають більше води [27, 30]. Гідроксиетилпохідні крохмалю, розчинні у воді, отримують аналогічно, але з етиленоксидом як естерифікуючим агентом [31]. Ці крохмалі відзначаються кращою термостабільністю, збільшеною розчинністю та довговічністю.

Досліджено синтез естерів крохмалю, яким передувало фізичне гідротермальне модифікування з використанням ферментативного каталізу, а також інноваційні методи, новий тип реакційних середовищ, таких як йонні рідини, надкритичний карбон (IV) оксид, синтез в умовах мікрохвильового випромінювання, використання ультразвуку або механохімії [11,32].

Встановлено, що на ефективність модифікування крохмалю естерифікацією впливає кілька чинників, зокрема його сорт, концентрація реагентів, час реакції та температура, рН реакційної системи, наявність каталізаторів, активаторів та інгібіторів [33]. Відповідний контроль умов естерифікації дозволяє синтезувати естери крохмалю з різним ступенем заміщення, отже різними фізико-хімічними, технологічними та функціональними властивостями. Естерифікація може відбуватися безпосередньо, коли агентом є неорганічна або органічна кислота або опосередковано реакцією з ангідридами кислот або похідними кислот.

За нагрівання крохмалю з карбамідом (або формаїдом, диціандіамідом) та сумішшю фосфорної кислоти, сульфату магнію й амідів отримують карбамати та фосфати крохмалю з сильними зв'язуючими властивостями, які використовуються в паперовій промисловості та як адгезиви (клеї) [34].

Монофосфати крохмалю формуються за допомогою гідроген та дигідроген фосфатів як реагентів за 120–170 °С, а дикрохмальні за допомогою агенту

зшивання, такого як POCl_3 (фосфорилхлорид), де фрагменти ортофосфату виступають як зв'язок між сусідніми полімерними ланцюгами.

Сульфати крохмалю синтезуються за реакціями з сіркою, сульфур (VI) оксидом, сульфатною або хлорсульфоною кислотою та її похідними [17,34]. Ксантогенати крохмалю одержували в реакціях із сірковуглецем у лужному середовищі.

Неорганічні естери картопляного крохмалю також синтезовані реакціями не лише з відповідними кислотами, але й ангідридами, солями та гідрозолями цих кислот, серед яких сульфати, силікати, селенати, цинкати, купрати крохмалю. [16, 35–41].

З'ясовано, що гідрофобні похідні крохмалю також були отримані бензилюванням з бензилхлоридом за допомогою одного з двох методів, тобто поверхневого бензилювання зерен крохмалю в гетерогенному модифікуванню або гомогенного модифікуванню в лужному середовищі [42].

Для синтезу органічних естерів крохмалю використовують реакцію з коротколанцюговими карбоновими кислотами (C-1 - C-6), включаючи масляну, капронову, валеріанову кислоти, а також ангідриди, такі як оцтовий та октенілсукциновий [33, 43]. Отримані продукти характеризуються термопластичними властивостями.

Роль розчинників під час естерифікації полягає в сприянні релаксації структури полімеру (розриві водневих зв'язків), таким чином збільшуючи доступність реагентів для вільних ОН-груп. Проте, класичні органічні розчинники, такі як ДМСО, ДМФ, піридин або 2-метилпропан-2-ол, мають деякі недоліки та обмеження, а саме токсичність і підвищену горючість, що призвело до пошуку нових середовищ і технік реакцій, які були б більш екологічно безпечними та відповідали принципам сталого розвитку. Прикладами таких середовищ можуть бути надкритичний карбон (IV) оксид, йонні рідини, методи біокаталізу та реакції, що проводяться під мікрохвильовим опроміненням, у присутності ультразвуку або механохімії [11]. Крім того, естерифікацію крохмалю здійснювали методом діалізу або реактивної екструзії [44, 45]. Синтез

естерів крохмалю у середовищі без розчинників проводиться з використанням октану, октадекану, декану у присутності мурашиної кислоти, яка ініціює розрив водневих зв'язків та естерифікацію [33, 46].

Також, естерифікацію крохмалю проводять в присутності біокатализаторів як методами з розчинником, так і без нього, зі звичайним або мікрохвильовим нагріванням. Естерифікація крохмалю з використанням ферментів, як катализаторів, є екологічним методом завдяки м'яким умовам синтезу, відсутності утворення важких побічних продуктів і можливості проведення стереоселективних реакцій [47]

Використання ліпаз як катализаторів естерифікації крохмалю жирними кислотами є новою альтернативою для його гідрофобізації. Ліпази мають унікальні каталітичні властивості: у водному середовищі вони катализують гідроліз триацилгліцеринів до діацилгліцеринів, моноацилгліцеринів або жирних кислот і гліцерину, а в безводних умовах — синтез складних естерів. [11,33].

Ферментативну естерифікацію крохмалю проводять на водяній бані без розчинників або в органічних розчинниках, таких як ДМСО, ДМФА, трет-бутанол або ацетон, а також у лужному середовищі або з поверхнево-активними речовинами [32,33].

Ацетати крохмалю також отримують за допомогою мікрохвильового випромінювання із використанням ангідриду кислоти та оцтової кислоти як розчинника, а реакції катализуються молекулярним йодом. Високозаміщені похідні крохмалю одержуються під час йод-каталізованої естерифікації кукурудзяного крохмалю сумішшю ангідриду та оцтової кислоти за допомогою мікрохвильового випромінювання [48,49].

Естери з різним ступенем заміщення отримано у водному середовищі за допомогою хімічних катализаторів, таких як калій карбонат і натрій гідроксид, або біокатализаторів, зокрема бактеріальної ліпази зі золотистого стафілокока.

Також застосовуються інші біокатализатори електромагнітної індукції мікрохвилями, зокрема для кукурудзяного та тапіокового крохмалю. У реакціях

гідролізовані олії та вільні жирні кислоти використовували як донори ацилів, а грибкові та бактеріальні ліпази як каталізатори, отримуючи продукти з різними властивостями залежно від ступеня заміщення [33]. Для порівняння, картопляний крохмаль етерифікували олеїною кислотою без розчинника при мікрохвильовому нагріванні та з використанням ДМСО на водяній бані. В обох випадках каталізатором була іммобілізована грибкова ліпаза *Candida Antarctica* [50].

Перспективним підходом є застосування йонних рідин для процесів естерифікації та етерифікації Йонні рідини, а також інші розчинники використовуються в модифікувальних процесах крохмалю, щоб послабити його макроструктуру завдяки розриву між- і внутрішньомолекулярних зв'язків, тим самим підвищуючи його реакційну здатність [51].

Ультразвук також застосовується для етерифікації крохмалю та синтезу його похідних, а механохімічні методи успішно використовуються для модифікації маніюки та воскоподібного рисового крохмалю [52, 53].

1.2. Фізичні методи модифікування нативного крохмалю

Фізичне модифікування дозволяє одержати крохмалі для конкретних потреб і вимог у виробництві, що відображається у змінах в його морфології та тривимірній структурі під впливом таких чинників, як помол, вологонасичення, температура, тиск, рН, ультразвукові хвилі тощо. Цей метод модифікування змінює розмір частинок, поверхневі властивості, індекс розчинності та функціональні характеристики крохмалю, такі як здатність до водопоглинання, об'ємного набрякання, гелеутворення та пастоутворення. У зв'язку з тим, фізичне модифікування безпосередньо впливає на функціональні властивості крохмалю і його придатність для різних сфер застосувань.

1.2.1. Особливості пластифікування крохмалю

Пластифікування є одним з найпоширеніших способів фізичного модифікування крохмалю оскільки дозволяє регулювати фізико-хімічні та технологічні властивості крохмалю у широких межах природою пластифікатора та умовами пластифікування. Додавання пластифікаторів призводить до зменшення міжмолекулярних взаємодій між макромолекулами, збільшення вільного об'єму та рухливості ланцюгів крохмалю, що супроводжується підвищенням пластичності, гнучкості та здатності до переробки отриманих матеріалів. У цей же час, може спостерігатися зниження жорсткості та міцності на розрив через порушення упорядкованих структурних фрагментів [54, 55–59].

Механізм дії пластифікаторів може бути реалізований як через міжмолекулярну пластифікацію, що передбачає розрив водневих зв'язків між різними макромолекулами та введення низькомолекулярних сполук у міжланцюговий простір, так і через внутрішньомолекулярну пластифікацію, за якої пластифікатор взаємодіє з функціональними групами однієї макромолекули, змінюючи її конформацію та збільшуючи аморфність матеріалу. Механізм пластифікації передбачає дифузію пластифікатора у внутрішню структуру

полісахаридних гранул, з подальшим набряканням, клейстеризацією та частковим плавленням упорядкованих доменів.

До типових речовин, що діють як міжмолекулярні пластифікатори крохмалю, належать гліцерин, сорбітол, аміни та амід, які здатні до утворення водневих зв'язків з гідроксильними групами глюкозних ланок [60–63,64,65]. Внутрішньомолекулярна пластифікація спостерігається під час використання йонних рідин [66,67], амфіфільних амінокислот (ізолейцин) [68], а також глибоких евтектичних розчинників [69], які здатні проникати в надмолекулярні області крохмалю та змінювати його локальні конформаційні стани без суттєвого руйнування кристалічних доменів.

Серед поліолів сорбітол формує сильніші міжмолекулярні взаємодії з крохмалем порівняно з гліцерином, ефективно знижуючи рухливість ланцюгів [70, 71]. Водночас, гліцерин завдяки меншій молекулярній масі, вищій дифузійній здатності та низькій в'язкості забезпечує глибше проникнення в структуру полімеру та сприяє не лише міжмолекулярній, а й частковій внутрішньомолекулярній пластифікації, що особливо важливо при коротких циклах переробки та в умовах підвищеної вологості.

До амідних пластифікаторів належать сечовина, формамід та ацетамід, які мають вищу здатність до міжмолекулярної взаємодії з крохмалем порівняно з поліолами. Це зумовлено високою електронегативністю атома кисню в карбонільній групі, що забезпечує інтенсивне утворення водневих зв'язків з гідроксильними групами полісахариду [64,65,72–74]. Такі сполуки діють переважно як міжмолекулярні пластифікатори, однак їх застосування обмежене токсичністю та потенційною участю в утворенні шкідливих похідних (нітрозамінів і нітрамінів) [75].

Особливу увагу привертають новітні системи пластифікаторів, зокрема глибокі евтектичні розчинники і низькотемпературні евтектичні суміші, які характеризуються високою термостабільністю, низькою гігроскопічністю та здатністю до внутрішньомолекулярного впливу на структуру крохмалю завдяки утворенню водневого зв'язку з кількома ділянками полімерного ланцюга

[69,76,77,78]. Їх використання сприяє формуванню більш аморфної структури та дозволяє зберігати властивості пластифікованого матеріалу протягом тривалого часу.

Серед природних модифікаторів, що поєднують пластифікуючі та компатибілізуючі властивості, важливе місце займає епоксидована соєва олива (ЕСО). Завдяки наявності функціональних епоксигруп ЕСО здатна не лише зменшувати жорсткість полісахаридної структури внаслідок дестабілізації міжланцюгових водневих зв'язків, але й утворювати нові хімічні зв'язки з гідроксильними і карбоксильними групами полісахаридів, діючи як комбінований внутрішньо- та міжмолекулярний пластифікатор. Окрім того, гідрофобна природа алкільних ланцюгів ЕСО знижує загальну полярність системи, сприяючи зменшенню гігроскопічності матеріалу, а також покращує взаємодію зі слабополярними полімерними матрицями. Це робить ЕСО ефективним пластифікатором у системах на основі крохмалю, які передбачають подальше суміщення з гідрофобними або амфіфільними компонентами.

Відомі також системи із співпластифікаторами, зокрема гліцерин–сорбітол [79,70,80], сечовина–етаноламін [81], сечовина–формамід [82], або комбінації цукрів і поліолів [76], які забезпечують синергічний ефект і поєднують властивості різних механізмів пластифікації. У таких системах одні компоненти проникають у кристалічні ділянки, змінюючи локальну конфігурацію макромолекул (внутрішньомолекулярна дія), тоді як інші знижують жорсткість системи через міжланцюгову сегментацію (міжмолекулярна дія). Такий підхід дозволяє одночасно досягати зниження ретроградації, підвищення еластичності та зменшення гігроскопічності.

Комбіновані системи, що включають сорбітол, гліцерин або лимонну кислоту, утворюють розгалужену мережу водневих зв'язків з макромолекулами крохмалю, сприяючи зменшенню температури склування, стабілізації аморфного стану та покращенню сумісності з іншими полімерними фазами [83,84,85,86,87].

Серед амфіфільних пластифікаторів, цікавим є ізoleyцин, який здатний ефективно взаємодіяти як з гідрофільними, так і з гідрофобними ділянками макромолекул, що дозволяє йому діяти за комбінованим механізмом впливу: структурна гнучкість досягається через дестабілізацію кристалічних областей (внутрішньомолекулярна дія), а стабілізація вологи – завдяки блокуванню зовнішніх міжланцюгових зв'язків [68]. Його поєднання з яблучною або масляною кислотою дозволяє направлено регулювати механічні властивості системи, компенсуючи надмірну жорсткість і покращуючи деформаційну здатність.

Йонні рідини є ефективними інтенсивними внутрішньомолекулярними пластифікаторами, які завдяки своїй будові можуть проникати в щільні зони надмолекулярної структури крохмалю, порушуючи локальні міжланцюгові асоціати та стабілізуючи нову конформацію [66,67,88]. Вони дозволяють отримувати матеріали з підвищеною стабільністю, низькою гігроскопічністю та підвищеною технологічною сумісністю до інших полімерів.

Окремо слід відзначити системи, що поєднують органічні солі (натрієва сіль адіпінової кислоти, натрієвий цитрат) з поліетиленгліколем. Такі системи демонструють механізм подвійної дії: сіль порушує міжмолекулярні взаємодії внаслідок йон-дипольного зв'язування, тоді як ПЕГ забезпечує гнучкість та знижує ретроградацію в обох часових масштабах – як короткотривалому, так і довготривалому [89].

Таким чином, вибір пластифікатора та його здатність реалізовувати той чи інший механізм (міжмолекулярний, внутрішньомолекулярний або комбінований) є визначальним фактором у формуванні необхідних властивостей модифікованого крохмалю, а співпластифікація відкриває нові перспективи для оптимізації структури та властивостей таких систем.

Важливу роль у пластифікації відіграє і вибір температурно-вологісного режиму, що впливає на глибину пластифікування, характер водневих зв'язків та ступінь аморфізації структури. Для зниження втрат пластифікатора під час термічної обробки доцільним є використання сполук із нижчим тиском пари,

таких як сорбітол або лимонна кислота, що також демонструють здатність до естерифікації, підвищуючи структурну стабільність [90].

Таким чином, ефективне пластифікування крохмалю потребує цілісного підходу, який враховує тип пластифікатора, умови його введення, хімічний склад крохмалю та потенційну здатність до ретроградації. Застосування комбінованих систем на основі амідів, поліолів і карбонових кислот дозволяє розширити функціональність крохмалю як компонента полімерних композицій.

Слід відзначити, що вода також може виступати як пластифікатор та співпластифікатор крохмалю. Вода є пластифікатором або антипластифікатором, впливаючи на крохмальні матеріали, надаючи їм різноманітні характеристики. Пластифікуюча дія води сприяє зниженню температури склування, збільшенню лінійного розширення, зменшенню модуля пружності та підвищенню проникності водяної пари. З іншого боку, антипластифікуючий вплив води сприяє збільшенню міцності матеріалів під час розтягування. Нативний крохмаль нерозчинний у холодній воді, що перш за все, пов'язано з наявністю нерозчинної або малорозчинної фракції амілози. Процес пластифікування крохмалю водою супроводжується набряканням - екзотермічним процесом, під час якого молекули води дифундують в аморфну зону, де вони зв'язуються водневими зв'язками з вільними гідроксильними групами глюкози в полімерних ланцюгах. Однак, якщо водна суспензія крохмалю нагрівається вище певної температури, то крохмальні зерна набувають сферичної форми і стають аморфними за тих же умов. Вищевказаний термічний перехід називається желюванням крохмалю, температура якого є температурою желювання. Цей параметр залежить від ботанічного походження крохмалю. Здебільшого застосовують термін «діапазон температур желювання», оскільки желювання зерен напряду залежить від їх розміру та відбувається поступово з його зменшенням [91], так, для картопляного крохмалю цей діапазон становить 50–70°C. Желювання супроводжується явищами або процесами, такими як втрата подвійного променезаломлення, збільшення в'язкості та електропровідності. При цьому, крохмальні зерна можуть збільшувати кількість

вмісту води внаслідок так званого оборотного набрякання і збільшення їх об'єму до 30% [92].

Таким чином, гідратаційний вплив також виступає як потужний інструмент для налаштування та оптимізації властивостей крохмальних матеріалів, що дозволяє розширити сфери їхнього застосування у різноманітних хіміко-технологічних, харчових та біотехнологічних процесах та матеріалознавчих дослідженнях [93].

1.2.2. Фізичне модифікування крохмалю під дією високоенергетичних чинників

Серед фізичних методів направленого впливу на структуру і властивості крохмалю найпоширенішим є дія високих температур. Встановлено, що нагрівання крохмалю за температур 45–65°C призводить до незначних змін у структурі крохмалю та співвідношенні амілопектину до амілози, що не суттєво впливає на фізико-механічні властивості крохмалю [94]. У цей же час, нагрівання крохмалю за відносно високої температури (180–220°C) зумовлює утворення розподіленого гелевого матеріалу з пастоподібною текстурою під час охолодження. Це покращує процеси желювання і пастоутворення та властивості крохмалю [95]. Термічна обробка за допомогою екструзії, що полягає в застосуванні механічних зсувних навантажень в низькотемпературному середовищі спричиняє розкладання амілози та амілопектину в крохмалі завдяки випадковому розриву ланцюгів, що призводять до високого ступеня руйнування гранул з повністю втраченою кристалічністю, що, в свою чергу, знижує в'язкість і покращує розчинність у воді [96, 97]. Заморожування (кріогенне модифікування) є процесом, який має значний вплив на властивості крохмальних зерен. Така температурна дія призводить до зворотних структурних перетворень крохмалю, що суттєво змінює його текстуру та властивості гелеутворення, а також спричиняє зростання процесів ретроградації. Таким чином, розуміння впливу заморожування на крохмаль є ключовим для оптимізації процесів його зберігання [98]. Відзначається, що нагрівання крохмалю за підвищених

температур, в межах від 59 до 79°C, з наступним заморожуванням і розморожуванням, значно впливає на його реологічні властивості [99]. Такі цикли підвищують здатність крохмалю до набрякання, його в'язкість та термічну стабільність. Крім цього, вони змінюють поверхневі властивості гранул крохмалю, що може мати значний вплив на можливість його застосування в різних галузях [96, 100].

Досліджено, що застосування теплової обробки при обмеженому рівні вологості (22–27%) і високій температурі (100–120°C) протягом певного часу (1–24 год) призводить до змін у розмірі і формі зерен, гранулярній та кристалічній структурі крохмалю [101, 102]. Це спричиняє часткове або повне перетворення кристалічного крохмалю типу В у кристалічний крохмаль типу А, а також руйнування спіральних структур у гранулах крохмалю [103, 104]. Внаслідок цього відбувається розклад крохмалю, збільшується ступінь поляризації, зменшується вимивання амілози, пікова в'язкість і здатність до набрякання. Проте, покращується розчинність, термічна стабільність, змінюється температура желювання, температура і час пастоутворення та стійкість крохмалю до хімічної і ензимної атаки α -амілазою або кислотного гідролізу [98, 105, 106].

Використання мікрохвильового випромінювання за різних рівнів вологості крохмалю та температур покращує кристалічну структуру гранул та їх поверхневу морфологію [107, 108]. Цей процес сприяє підвищенню здатності крохмалю утримувати воду, його емульгуючої активності, здатності до набрякання, розчинності та желатинізації. Мікрохвильова обробка призводить до зростання температури желювання та загальної в'язкості системи, тоді як зменшуються - пікова в'язкість та ступінь кристалічності [109, 110].

Досліджено, що під впливом ультрафіолетового (УФ) випромінювання гранули крохмалю зазнають значних структурних змін, серед яких перехресне зв'язування та деполімеризація, зумовлені вільнорадикальними процесами, окиснювальною фотодеградацією та декстринізацією [111]. УФ випромінювання

значно впливає на фізичні, хімічні та функціональні властивості крохмалю, що викликає інтерес для подальших досліджень [112-114].

Зміна рівня рН є важливою складовою фізичної модифікації крохмалю, оскільки вона значно впливає на його структурні властивості та хімічну активність, регулюючи процеси розпаду, гідролізу та інші фізико-хімічні перетворення. Встановлено, що додаткове введення кислот або лугів змінює рН середовища, що також має значний вплив на поведінку крохмальних зерен. Високий рівень рН спричиняє частковий розпад зерен крохмалю, зменшуючи їх молярний розмір та радіус гірації [115]. Навпаки, низький рН індукує гідроліз крохмалю, зокрема в аморфній області зерен, що знижує його молекулярну масу. Варто зазначити, що підвищення рН покращує розчинність крохмалю, у той час як зниження рН сприяє покращенню властивостей желатинізації. Таким чином, модифікація рН середовища дозволяє цілеспрямовано регулювати технологічні характеристики крохмалю для різноманітних промислових і харчових застосувань [112-114].

Виявлено, що під час помолу, що включає в себе подрібнення крохмалю за допомогою механічних сил, спостерігаються значні структурні зміни в матеріалі. Ця процедура зменшує пропорцію кристалічних та аморфних областей, а також знижує загальний вміст подвійних геліксів у крохмалі. Зазначені зміни призводять до зниження в'язкості крохмалю та підвищення його чутливості до подальшої фізичної та хімічної обробки, насамперед до зростання його водозв'язуючої здатності, адсорбційної активності та реактивності [116].

Мікронізація крохмалю, яка полягає в обробці зерен ІЧ випромінюванням з довжиною хвилі 1500-3500 нм, та подрібнення у вакуумному кульовому млині викликає пошкодження крохмальних зерен типу В, порушення впорядкованої структури гранул та зниження вмісту подвійних геліксів, що сприяє деструкції молекул крохмалю [117]. Як наслідок, помітно змінюються реологічні властивості крохмалю: збільшується адсорбція води, підвищується здатність до зв'язування з йодом, спостерігаються набрякання гранул, підвищення розчинності та збільшення чутливості крохмалю до дії амілаз [118, 119].

Перетворення, що відбуваються в ході цих процесів, значно розширюють потенціал застосування крохмалю в різних технологічних та промислових сферах.

Модифікування крохмалю за допомогою тиску є перспективною і широко вживаною технологією через її ефективність у зміні структури і функціональних властивостей крохмалю, екологічну безпеку та здатність точно контролювати процес, що робить її підходящою для різних промислових застосувань. Цей метод дозволяє досягати бажаних результатів без використання токсичних реагентів, забезпечуючи стабільність і повторюваність результатів. Обробка крохмалю під високим тиском (менше 400 МПа) веде до плавлення кристалів амілопектину та втрати їхньої двозаломності. Такий механічний вплив змінює реологічні властивості крохмалю, підвищуючи його твердість та покращуючи стійкість крохмальних гелів до процесів заморожування і розморожування [120, 121].

У свою чергу, обробка ультрависоким тиском (понад 400 МПа) викликає спотворення кристалічної області та переводить крохмаль з А-типової у В-типову кристалічну структуру [120]. Ці зміни призводять до збільшення набрякання крохмальних зерен та обмеження вимивання амілози, а також знижують температуру желювання, що суттєво впливає на подальші властивості та застосування модифікованого крохмалю [117, 122].

Встановлено, що даний вид модифікування спричиняє підвищення температури та ентальпії гелеутворення, одночасно знижуючи розчинність [123]. Зокрема, високотискова ультразвукова обробка, що включає обробку зерен крохмалю за частоти від 24 кГц до 360 кГц, призводить до деформації зерен у кристалічній області. На противагу, така обробка зменшує ентальпію гелеутворення, коефіцієнт консистентності, кристалічність та молекулярну масу зерен крохмалю [124, 125].

1.3. Особливості модифікування крохмалем полілактидних матеріалів

Модифікування крохмалем інших полімерів викликає підвищений інтерес у зв'язку з впливом на їх морфологію і властивості, насамперед на біодеградабельність. Серед таких полімерів слід відзначити полілактид, який є аліфатичним поліестером отриманий з відновлюваних джерел, зокрема поліконденсацією молочної кислоти. Його температура склування становить $\approx 55^{\circ}\text{C}$, а температура топлення $\approx 175^{\circ}\text{C}$.

ПЛА переробляється відомими методами на стандартному промисловому обладнанні: литтям під тиском, екструзією, 3Д друком, термоформуванням тощо. Мономер ПЛА - молочна кислота, будучи хіральною, існує у двох оптичних ізомерах: L-молочна кислота та D-молочна кислота яка є менш поширеною через особливості одержання. Відповідно, для полімеру також розрізняють L- і D-полілактид. Зазвичай комерційні марки ПЛА є сумішшю L- і D-полілактидів, причому частіше зустрічається L-ПЛА, залежно від співвідношення L і D ізомерів, властивості ПЛА можуть значно варіюватися в широких межах.

Відомо, що ПЛА має період напіврозпаду під час біодеградації в навколишньому середовищі від 6 місяців до 2 років, залежно від розміру та форми виробу, наявності додатків різної природи, ступеня кристалічності, а також його ізомерного співвідношення. У цей же час, одним з найважливіших питань широкого застосування ПЛА та матеріалів на його основі є регулювання процесів його гідролітичної деградації. Відомо, що гідролітична деградація полілактиду призводить до гідролізу ланцюгів макромолекул, зменшення молекулярної маси внаслідок гідролітичного розщеплення естерних зв'язків і утворення водорозчинних олігомерних сполук [7].

Однак, не зважаючи на біодеградабельні властивості промислове використання ПЛА обмежене його недостатніми фізико-механічними характеристиками, низькою теплостійкістю і пластичністю та повільною біодеградацією, особливо в умовах навколишнього середовища.

Одним із ефективних способів покращення властивостей ПЛА є його модифікування іншими полімерами, зокрема крохмалем, а також додатками різної природи зокрема технологічними та наповнювачами. Серед наповнювачів здатних до біодеградації та направленої впливу на структуру ПЛА підвищений інтерес має модифікований крохмаль. Модифікування ПЛА крохмалем дозволяє розширити його використання у біомедичній, пакувальній сферах та 3Д друці завдяки покращенню біосумісності, біодеградації, підвищенню теплостійкості, механічної міцності та бар'єрних властивостей.

Модифіковані крохмалем полімерні матеріали мають багато переваг, зокрема можливість направленої зміни їх морфології, технологічних і експлуатаційних властивостей, а також нижчу вартість, оскільки крохмаль є відновлюваним матеріалом на основі вітчизняної сировини. При цьому, компаундування полімерних матеріалів із крохмалем можна проводити на стандартних промислових змішувачах і грануляторах, а кінцевий матеріал характеризується термопластичними властивостями.

У цей же час, підвищена увага приділяється фізико-хімічним особливостям одержання сумішей ПЛА з іншими біодеградабельними модифікаторами, зокрема технологічній сумісності. Дослідження кількох змішаних композицій ПЛА з різними біодеградабельними поліестерами, такими як полі(ϵ -капролактон), полі(бутиленсукцинат) та полі(гідроксибутират) показали, що отримані матеріали відзначаються низькою сумісністю і як наслідок пониженими фізико-механічними, теплофізичними та бар'єрними властивостями [145].

Серед технологічних чинників що визначають властивості полілактид-крохмальовмісних матеріалів значний вплив має вміст води. Хоча початкова вологість крохмалю не спричиняє суттєвих змін у механічних характеристиках ПЛА, вона суттєво впливає на поглинання води сумішшю, що може негативно впливати на експлуатаційні властивості, але у цей же час сприяти процесам біодеградації. Важливо зазначити, що за промислових умов переробки суміші на

основі ПЛА та крохмалю відзначаються незначною схильністю до деградації у присутності води.

З'ясовано, що спосіб перероблення сумішей також є не менш важливим, зокрема лиття під тиском призводить до меншої кристалічності, але вищої міцності під час розтягування та меншого поглинання води порівняно з компресійним формуванням. При цьому, термічна обробка за температури другої кристалізації ПЛА (155 °C) сприяє значному зростанню кристалічності сумішей. Додавання тальку як нуклеуючого агента (1% мас.) підтвердило здатність крохмалю підвищувати кристалічність ПЛА. Збільшення концентрації крохмалю від 1 до 40% призводило до прискорення кристалізації ПЛА, що також впливало на його температуру плавлення та ступінь кристалічності [146].

Проте, оскільки крохмаль є гідрофільним матеріалом, який погано взаємодіє з гідрофобними поліестерами, зокрема ПЛА, суміщення призводить до одержання термодинамічно і технологічно несумісного продукту. Розроблено кілька підходів для подолання проблеми несумісності сумішей крохмалю та ПЛА. Підвищена сумісність ПЛА та сумішей крохмалю була досягнута за допомогою прищеплення ПЛА до малеїнового ангідриду (МА). За допомогою сканувальної електронної мікроскопії підтверджено що МА є ефективним компатибілізатором таких систем, а суміші ПЛА та крохмалю характеризуються збільшеною кристалічністю та покращеними властивостями. У цей же час, суміші ПЛА та крохмалю, які були компатибілізовані за допомогою МА, відзначалися вищою біодеградабельністю, ніж звичайні суміші ПЛА та крохмалю при тому ж самому вмісті полілактиду. [147].

Найпоширенішими крохмальовмісними ПЛА матеріалами на основі модифіковані пластифікованим крохмалем. Дослідження показали, що концентрація пластифікаторів відіграє ключову роль у визначенні як в'язкості пластифікованого крохмалю у розплавленому стані, так і його механічних властивостей у твердому. Виявлено, що низький вміст пластифікаторів призводить до жорсткості та крихкості крохмалю, тоді як високий вміст сприяє підвищенню його гнучкості та еластичності, підкреслюючи важливість

пластифікації у регулюванні фізичних характеристик крохмалю в контексті створення його сумішей з ПЛА [148]. Порівняння сумішей пластифікований крохмаль-ПЛА та ПЛА з прищепленим малеїновим ангідридом (ПЛА-g-МА)-пластифікований крохмаль показало, що остання характеризується значно вищою пластичністю: відносне видовження модифікованих сумішей становило 100–200%, тоді як для немодифікованих та вихідного ПЛА цей показник не перевищував 5-20%.

Використання малеїнового ангідриду як компатибілізатора у присутності DCP для сумішей ПЛА/пластифікований крохмаль призвело до помітного підвищення міцності під час розтягування порівняно з вихідними сумішами. Дослідження впливу лимонної кислоти та формаміду на властивості сумішей пластифікований гліцерином крохмаль-ПЛА, показало, що збільшення їх кількості сприяє зниженню в'язкості суміші, покращуючи дисперсію між крохмалем та ПЛА, а також підвищуючи термічну стійкість [149, 150]. Аналіз сорбітолу та гліцерину як пластифікаторів у сумішах крохмаль-ПЛА, де зерна крохмалю були пластифіковані за допомогою цих речовин окремо та у суміші, виявив, що співвідношення гліцерин/сорбітол суттєво впливає на властивості суміші. Суміші, пластифіковані сорбітолом, продемонстрували вищу міцність під час розтягування порівняно з тими, де використовувався лише гліцерин [151].

У науковій літературі описано матеріали на основі сумішей полілактиду та крохмалю з додаванням інших біополімерів. Зокрема, одним із підходів є введення полібутиленадипаткотерефталату (ПБАТ) до системи, що складається з ПЛА та пластифікованого крохмалю. Цей кополіестер біорозкладного типу відзначається високою гнучкістю та міцністю, що обумовлено як його значною молекулярною масою, так і розгалуженою будовою макромолекул. У складі композиту частка крохмалю сягала 50 мас. % [129]. Під час термічної обробки таких трикомпонентних систем (ТПК/ПЛА/ПБАТ) в умовах підвищеної температури та вологості відбувається руйнування полімерних ланцюгів, що спричиняє зменшення молекулярної маси та зміну реологічної поведінки матеріалу. Порівняно з чистим ПЛА, у цих композитах спостерігається зниження

температури кристалізації (T_c) та температури плавлення (T_m), що зумовлено міграцією пластифікатора та підвищеною рухливістю ланцюгів макромолекул. Також відзначено покращення механічних характеристик матеріалу [129].

В іншій роботі було здійснено всебічну характеристику біокомпозиту, адаптованого для технології FDM 3D-друку. Зокрема, встановлено, що додавання до 40 % пластифікованого крохмалю до ПЛА сприяє підвищенню гідрофільних властивостей композиції, а також її чутливості до гідролізу й біодеградації в умовах компостування. Як реактивний компатибілізатор і одночасно як пластифікатор застосовувалась епоксидована соєва олія. На основі отриманого матеріалу були виготовлені анатомічні моделі та складні пористі структури. Показник текучості розплаву змінювався в діапазоні від 11 г/10 хв при 180 °C до 47 г/10 хв при 200 °C, демонструючи нестабільну залежність у порівнянні з комерційним зразком. Підвищені значення текучості можуть вказувати на зменшену молекулярну масу або часткове термодеструктивне розщеплення полімеру, що свідчить про складну природу міжмолекулярних і міжфазних взаємодій у подібних композиціях.

У цей же час, суттєвий вплив на властивості ПЛА будуть мати процеси міграції пластифікатора у його структуру під час одержання і експлуатації матеріалів на основі сумішей ПЛА та пластифікованого крохмалю. Модифікування ПЛА різними біодеградабельними та не біодеградабельними пластифікаторами які використовуються для пластифікування крохмальовмісних матеріалів та мають низьку молекулярну масу, але високу точку кипіння і низьку леткість, призводять до зниження T_g і збільшення пластичності та здатності до розм'якшення ПЛА, що досягається за допомогою зміни молекулярної маси та полярності функціональних груп пластифікаторів. Біокомпатибільні сполуки, зокрема олігомерна молочна кислота, цитрату етеру та гліцерину теж застосовуються в ролі пластифікаторів для систем ПЛА-крохмаль [132]. Наприклад, суміш ПЛА з п'ятьма пластифікаторами (триацетин, трибутил цитрат, триетил цитрат, ацетилтрибутил цитрат та ацетилтриетил цитрат)

показала, що триацетин та трибутил цитрат були ефективнішими пластифікатори, ніж інші, для значного зниження T_g для ПЛА.

Дослідження матеріалів на основі модифікованого крохмалю та його сумішей з ПЛА відкривають перспективи створення композитів які будуть відзначатися регульованою здатністю до біодеградації в умовах навколишнього середовища, направленим впливом на морфологію, експлуатаційні та технологічні властивості.

Отже, проаналізовано фізичні і хімічні методи модифікування крохмалю. Встановлено, що на процес модифікування значний вплив має ботанічне походження крохмалю, вміст амілопектинових фрагментів, морфологія гранул та ступінь кристалічності, що в значній мірі визначають його реакційну здатність, здатність до желювання і пластифікування. Показано, що хімічні (ацетилювання, естерифікація, окиснення), фізичні (термообробка, ультразвук, мікрохвильова обробка) та комбіновані методи (реактивна екструзія, механохімія, йонні рідини) дозволяють керовано змінювати структуру, фізико-хімічні і хімічні властивості крохмалю. Це забезпечує регулювання його гідрофільності, кристалічності, в'язкості, водопоглинання та реакційної здатності, що є критично важливим під час створення полімерних матеріалів.

Обґрунтовано перспективність застосування реакцій естерифікації та етерифікації для надання крохмалю гідрофобних властивостей, покращення його диспергованості в гідрофобних матрицях та регулювання міжмолекулярних взаємодій. Встановлено, що вибір типу реагентів, середовища, каталізаторів і умов проведення реакцій безпосередньо впливає на ступінь заміщення, структурну однорідність та функціональність одержаних похідних.

Систематизовано дані щодо дії пластифікаторів різної природи (гідрофільних та гідрофобних) на структуру і властивості крохмалю. Встановлено, що такі добавки здатні змінювати конформаційний стан макромолекул, знижувати температуру склування, послаблювати внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, підвищувати рухливість сегментів.

На підставі проведеного аналізу підтверджено ефективність використання крохмалю як модифікуючого компонента полімерних композитів на основі полілактиду. Встановлено, що хімічне та фізико-хімічне модифікування крохмалю дозволяє покращити його технологічну сумісність з ПЛА і направлено впливати на морфологію, здатність до біодеградації та експлуатаційні властивості розроблених матеріалів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ

2.1. Вихідні речовини і матеріали та їх властивості

1. Органічний наповнювач

У дослідженнях використовувався картопляний крохмаль екстра сорту виробника ПБП «ВИМАЛ» Чернігів, Україна характеристики якого наведені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Властивості картопляного крохмалю

№ з/п	Показник	Значення
1	Зовнішній вигляд	Однорідний порошок
2	Колір	Білий з блиском
3	Масова частка вологи, %	18
4	Кислотність, см ³	60
5	Масова частка золи, нерозчинної у HCl, %	0,01
6	В'язкість по системі Brabender, BU	1200-2000
7	Кількість крапин на 1 дм ³ , не більше	80

2. Полілактид

Для проведення досліджень був використаний полілактид марки «Ingeo 2500H» компанії NatureWorks LLC, США основні характеристики якого представлені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Основні характеристики полілактиду Ingeo 2500H

№ з/п	Показник	Значення
1	Густина, г/см ³	1,24
2	ПТР, г/10хв	8
3	Відносна в'язкість	4
4	Колір	прозорий
5	Пікова температура плавлення кристалів, °C	165-180
6	Міцність під час розтягування. МПа	64
7	Температура теплової деформації, °C	54

3. Неорганічний дрібнодисперсний наповнювач

Використовували неорганічний наповнювач – гідрофобізований кальцій карбонат, основні властивості якого представлені в табл. 2.3.

Таблиця 2.3

Основні властивості кальцію карбонату

№ з/п	Показник	Значення
1	Колір	Однорідний білий порошок
2	Густина, г/см ³	1,55
3	Температура плавлення, °C	842
4	Кислотність	9
5	Показник заломлення, n_D	1,59
6	Масова частка водорозчинних речовин, не більше %	0,10
7	Масова частка піску, не більше %	0,015
8	Масова частка оксиду заліза (III), не більше %	0,15

4. Пластифікатор

У дослідженні застосовувалась епоксидована соєва олія (ЕСО) CAS 8013-07-8 (країна виробництва — Туреччина), яку використовують як пластифікатор, компатибілізатор і стабілізатор у складі полімерних композиційних систем. Основні характеристики ЕСО подано в таблиці 2.4.

Таблиця 2.4

Характеристика епоксидованої соєвої оливи

№ з/п	Показник	Значення
1	Колір (Pt-Co)	≤ 180
2	Питома вага (20°C)	0,99
3	Вміст епоксидних груп, %	≥ 6
4	Кислотне значення, (мг КОН/г)	$\leq 0,5$
5	Значення йоду, г/100г	$\leq 5\%$
6	Теплостійкість (177°C x 3г)	$\geq 95\%$
7	Точка спалаху, °C	≥ 280

2.2. Методики проведення експериментів і досліджень

2.2.1. Методика модифікування нативного крохмалю додатками різної природи

Для дослідження пластифікування використовували крохмаль як основний полімерний компонент, а гліцерин і ЕСО – як пластифікатори. Перед проведенням змішування крохмаль висушували у вакуум-сушарці за температури 70 °С протягом 4 годин до досягнення постійної ваги. Термообробка дозволяла видалити надлишкову вологу та стабілізувати вихідну структуру .

Змішування компонентів здійснювали у два етапи. Спочатку у змішувачі проводили змішування протягом 10–15 хвилин до досягнення рівномірного розподілу гліцерину або ЕСО в масі крохмалю. Співвідношення компонентів варіювалося залежно від завдань експерименту.

Після цього отриману суміш піддавали пластифікації у за допомогою лабораторного екструдера Cellier. У процесі екструдювання відбувалася гомогенізація суміші під дією температури та зсувного навантаження, що сприяло руйнуванню міжмолекулярних зв'язків у крохмалі та його взаємодії з пластифікаторами.

Після екструдювання отриманий екструдат охолоджували до кімнатної температури для стабілізації структури. Отримані зразки використовували для подальших фізико-хімічних та реологічних досліджень.

2.2.2. Методика синтезу ацетильованого крохмалю

Ацетильовання крохмалю проводили за адаптованим методом Вюрцбурга. Спочатку готували суспензію картопляного крохмалю у дистильованій воді, підтримуючи рН в межах 8,0–8,5 додаванням водного розчину NaOH. Лужне середовище активувало гідроксильні групи крохмалю, забезпечуючи ефективне приєднання ацетильних груп.

В ролі ацетилюючого реагенту використовували оцтовий ангідрид, який додавали до суспензії при температурі 25 °С. Реакційна суміш витримувалася 30 хвилин для рівномірного розподілу ацетильних груп по макромолекулі крохмалю. Зупинку реакції здійснювали шляхом зниження рН до 4,5 додаванням розчину HCl, що нейтралізувало залишки лугу та запобігало подальшій гідролітичній деструкції.

Отриманий ацетильований крохмаль промивали етанолом і дистильованою водою для видалення побічних продуктів реакції та залишків реагентів, після чого фільтрували і висушували при температурі 40 °С протягом 48 годин.

Вміст ацетильних груп визначали титриметричним методом з використанням фенолфталеїну як індикатора за формулою:

$$Ac = \frac{(V_1 - V_2) \times C \times M \times 100}{m} \quad (2.1)$$

де, V_1 – об'єм титранту для холостого зразка, мл;

V_2 – об'єм титранту для досліджуваного зразка, мл;

C – концентрація HCl, моль/л;

M – молярна маса ацетильних груп (43 г/моль);

m – маса зразка, г.

Ступінь заміщення визначали за рівнянням:

$$DS = \frac{M_1 \times Ac}{M_2 \times (100 - K \times Ac)} \quad (2.2)$$

де, M_1 – молекулярна маса ангідроглюкозної одиниці крохмалю, г/моль;

Ac – вміст ацетильних груп, %;

M_2 – молекулярна маса ацетильної групи, г/моль;

K – поправковий коефіцієнт, що враховує часткову заміну гідроксильних груп.

2.2.3. Методика ультразвукової обробки крохмальвмісних матеріалів

Для дослідження пластифікації використовували крохмаль як основний полімерний компонент, а гліцерин— як низькомолекулярний пластифікатор.

Змішування крохмалю з гліцерином проводили у дві стадії. На першій стадії компоненти ретельно змішували у лабораторному змішувачі впродовж 10–15 хвилин для забезпечення рівномірного розподілу пластифікатора в об'ємі крохмалю. Масове співвідношення гліцерину до крохмалю підбирали відповідно до умов експерименту.

На другій стадії отриману суміш обробляли ультразвуком з використанням апарата «Волна» (Україна) у режимі безперервного опромінення. Частота ультразвукових коливань становила 22 ± 1 кГц, а потужність – 400 Вт. Тривалість обробки змінювали у межах 5–15 хвилин залежно від дослідної серії.

2.2.4. Методика одержання полілактидних матеріалів наповнених модифікованим крохмалем

Процес створення композитів на основі полілактиду складався з кількох послідовних етапів. На початковій стадії компоненти змішували за кімнатної температури. Кожен етап змішування тривав 5–10 хвилин. Спочатку гранули ПЛА поєднували з ЕСО, після чого отриману суміш змішували з кальцій карбонатом. У разі використання композитів із вмістом крохмалю основну частину пластифікатора попередньо з'єднували з висушеним крохмалем. Щоб забезпечити кращу сумісність із наповнювачами, частину пластифікатора окремо змішували з полілактидними гранулами. Далі гранули, оброблені пластифікатором, додавали до попередньо підготовленої суміші крохмалю та пластифікатора, забезпечуючи їх рівномірний розподіл. На фінальному етапі до суміші вводили кальцій карбонат, завершуючи процес підготовки.

На наступній стадії підготовлену суміш піддавали термічному змішуванню в одношнековому екструдері за підвищеної температури. Після виходу з екструдера отриманий матеріал гранулювали.

2.2.5. Методика дослідження реологічних властивостей

Реологічні властивості визначали із застосуванням ротаційного віскозиметра “Rheomat-30” з системою коаксіальних циліндрів згідно з вимогами стандарту ISO 3219.

Індекс течії (n) обчислювали за графічною залежністю між $\lg \tau$ та $\lg \gamma$ у межах певного діапазону швидкостей зсуву (с^{-1}).

Значення межі текучості ($\tau_{\text{гр}}$) отримували на основі графіка τ як функції γ , з подальшою екстраполяцією до $\gamma \rightarrow 0$.

Використовуючи модель Кесона:

$$\sqrt{\tau} = k\sqrt{\gamma} + \sqrt{\tau_0} \quad (2.3)$$

з графічної залежності $\tau^{1/2} = f(\gamma^{1/2})$ визначали значення границі текучості ($\tau_{\text{гр}}$)

2.2.6. Методика визначення крайового кута змочування

Змочуваність поверхні полімеру пластифікатором досліджували використовуючи крайовий кут змочування [136]. Значення кута θ або $\cos \theta$ визначали як кут між дотичною до поверхні краплі рідини і поверхнею твердого матеріалу. Кут вимірювали від дотичної в бік рідкої фази. Дотичну проводили через точку, де відбувався контакт фаз: твердої (ПЛА або пластифікованого крохмалю) та рідкої (пластифікатора).

Зразок розташовували на тримачі, після чого вмикали джерело освітлення, яке працювало лише під час вимірювань. За допомогою мікрошприца на поверхню досліджуваного матеріалу наносили краплю пластифікатора.

Геометричні параметри краплі реєстрували цифровою фотокамерою Canon. Отримане зображення обробляли у спеціалізованій комп'ютерній програмі, що дозволяло визначити значення кута змочування.

Рівноважний крайовий кут θ обчислювали, виходячи з умов механічної рівноваги на межі контакту трьох фаз. Для цього використовували основні параметри краплі рідини, нанесеної на поверхню, зокрема висоту краплі (h) та діаметр її основи (d). Значення $\cos \theta$ розраховували за допомогою відповідної формули.

$$\cos \theta = \frac{(d / 2)^2 - h^2}{(d / 2)^2 + h^2} . \quad (2.4)$$

2.2.7. Методика визначення біодеградабельності композитів

Композити розміром 2 см × 2 см × 0,3 см закопували у ґрунт з рН~7, що відповідає типовим ґрунтовим умовам для проведення подібних досліджень. Зразки розміщували в ґрунті на глибині 5 см, дотримуючись відстані 3 см між ними, щоб уникнути взаємного впливу.

Після закопування композити піддавали природним умовам ґрунту, і кожен місяць визначали їхню втрату маси. Для цього зразки виймали з ґрунту, ретельно очищували від налиплого ґрунту за допомогою дистильованої води, висушували в сушильній шафі при температурі 40 °С протягом ночі (12 годин) і зважували з використанням лабораторних ваг із точністю до 0,001 г.

Втрату маси зразків (%) розраховували за наступною формулою:

$$\text{Втрати маси, \%} = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100$$

де: m_0 — початкова маса зразка в перший день перед початком біодеградації, г;

m_t — маса зразка після певного періоду біодеградації, г.

Отримані результати аналізували для оцінки впливу складу композитів на їхню біодеградацію.

2.2.8. Методика дослідження хімічної стійкості

Оцінювання хімічної стійкості полілактидних композитів до дії кислотного та лужного середовищ здійснювали згідно з вимогами стандарту ISO 2812-1:2007. З цією метою зразки з різним вмістом крохмалю занурювали у водні розчини сульфатної кислоти (H_2SO_4) концентрацією 0,5% і 5%, а також натрій гідроксиду (NaOH) з концентраціями 0,5%, 1% та 5%. Експозицію проводили за кімнатної температури: у кислому середовищі — протягом 13 діб, у лужному — 7 діб. Після завершення впливу зразки витягували з розчину, ретельно промивали дистильованою водою та висушували до сталої маси.

Хімічну стійкість визначали шляхом порівняння маси зразків до та після впливу середовищ із подальшим розрахунком її зміни за відповідною формулою.

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\%, \quad (2.6)$$

де: Δm — відносна зміна маси, %;

m_0 — початкова маса зразка, г;

m_t — маса зразка після експозиції, г.

2.2.9. Методика визначення вологопоглинання.

Вологопоглинання матеріалів визначали методом сорбційного насичення в умовах контрольованої вологості. Зразки попередньо висушували до постійної маси та поміщали в посудину над розчином натрій дигідрофосфату, що забезпечував стабільну відносну вологість повітря 98%. Експозиція тривала 24 години при кімнатній температурі.

Після завершення експозиції зразки вилучали та негайно зважували для визначення маси після вологопоглинання ($m_{\text{вол.}}$). Вологопоглинання розраховували за формулою:

$$W = \frac{m_{\text{вол.}} - m_{\text{сух.}}}{m_{\text{сух.}}} \times 100\%, \quad (2.7)$$

де: W – вологопоглинання, %;

$m_{\text{вол.}}$ – маса зразка після вологопоглинання, г;

$m_{\text{сух.}}$ – маса висушеного зразка, г.

2.2.10. Методика визначення водопоглинання

Дослідження здатності до водопоглинання проводили згідно з положеннями стандарту ISO 62:2008. Випробування здійснювали шляхом періодичного вилучення зразків з водного середовища та подальшого зважування з точністю до 1 мг. Зміна маси зразка внаслідок сорбції води у певний момент часу t (W_t) обчислювалася за співвідношенням:

$$W_t = \frac{M_v - M_c}{M_c} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

де M_c — маса сухого зразка до занурення, M_v — маса після експозиції у воді.

Граничне значення водопоглинання (W_m) визначалося як середній показник кількох послідовних зважувань, які не демонстрували подальших істотних змін у значеннях маси.

Поглинання вологи також може бути охарактеризоване двома ключовими параметрами: коефіцієнтом дифузії D та максимальним водопоглинанням W_m , які визначаються за відповідною математичною моделлю:

$$\frac{W_t}{W_m} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left[- \left(\frac{Dt}{h^2} \right) \pi^2 \right] \quad (2.9)$$

де h - товщина зразків.

Коефіцієнт дифузії D визначали згідно з рівнянням:

$$D = \frac{\pi h^2 (W_2 - W_1)^2}{16 M_M^2 (t_2^{\frac{1}{2}} - t_1^{\frac{1}{2}})^2} \quad (2.10)$$

де $\frac{(W_2 - W_1)^2}{(t_2^{\frac{1}{2}} - t_1^{\frac{1}{2}})^2}$ це синус кута α з графіку залежності Wt від $t^{1/2}$.

2.2.11. Методика дослідження віскозиметричних властивостей

Визначення в'язкісних властивостей розчинів полімерних систем у присутності пластифікатора проводили за допомогою капілярного віскозиметра типу ВПЖ, який встановлювали у вертикальному положенні в термостатованій водяній бані при температурі 25 °С. Методика випробувань відповідала вимогам стандарту ISO 1628-1:2021. Перед початком вимірювань зразки витримували в термостаті щонайменше 15 хвилин для стабілізації температури. Композиції готували з варіативним вмістом складників залежно від мети дослідження.

Остаточні результати визначали як середнє значення п'яти окремих вимірювань, при цьому допустиме відхилення між ними не перевищувало 0,4 секунди.

Відносну в'язкість розчинів розраховували за формулою:

$$\eta_{відн} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (2.11)$$

де η , τ і η_0 , τ_0 – відповідно в'язкість і час витікання розчину і розчинника.

Питому в'язкість розраховували за формулою:

$$\eta_{пит} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{відн} - 1 \quad (2.12)$$

Для встановлення характеристичної в'язкості будували залежність питомої в'язкості ($\eta_{пит.}$) від концентрації полімеру (C). Значення характеристичної в'язкості ($[\eta]$) отримували шляхом екстраполяції графіка на нульову концентрацію.

2.2.12. Методика визначення поверхневої твердості

Поверхневу твердість зразків визначали методом вимірювання конічної точки текучості за допомогою консистометра Хеплера. Для випробувань використовували індентор у формі сталевго конуса з кутом загострення $58^{\circ}08'$, який діяв під навантаженням 5,0 кг за часу - 60 с. Значення поверхневої твердості (F , Н/м²) визначали на основі розрахунку відповідно до наведеної формули.

$$F = \frac{2G}{\pi S^2} \quad (2.13)$$

де G – навантаження, Н;

S – глибина вдавлювання, мм.

2.2.13. Методика визначення пружно-пластичних характеристик

Пружно-деформаційні характеристики матеріалу вивчали за модульно-деформаційною методикою, суть якої полягає у втискуванні сталевго індентора конусної форми у зразок за заданого навантаження. Цей підхід дозволяє охарактеризувати пружні та пластичні властивості досліджуваного матеріалу. Під час досліджень початкове прикладене навантаження було 120 Н, а залишкове — 30 Н. Мінімально допустима товщина зразків становила 5 мм. Величину проникнення індентора фіксували через 1 та 5 секунд, а також через 1, 3, 12 і 15 хвилин після початку навантаження, і додатково через 1 та 3 секунди після його зняття.

Коефіцієнт структури визначали за формулою:

$$K = \frac{\Delta_1^3}{\Delta_{15}^3 - \Delta_1^2 \cdot \Delta_{15}}, \quad (2.14)$$

де, Δ_1 , Δ_{15} – глибина занурення індентора на 1 і 15 хв відповідно.

2.2.14. Методика визначення твердості за Шором D

Визначення твердості за Шором проводилось за шкалою D із використанням дурометра, що здійснює вдавлювання сталевого конічного індентора у зразок матеріалу. Показники твердості зчитувалися безпосередньо з цифрового дисплея приладу [137].

2.2.15. Методика визначення теплостійкості матеріалу за Віка

Стійкість до дії температури розроблених матеріалів визначали відповідно до вимог стандарту ISO 306 із використанням консистометра Хеплера [138]. Для проведення вимірювань зразок циліндричної форми завтовшки 5 мм фіксували у приладі так, щоб загострений кінець індентора був розташований у центрі зразка. Температура, за якої індентор занурювався в матеріал на глибину 1 мм, приймалась як показник теплостійкості за Віка.

2.2.16. Методика дослідження термомеханічних властивостей

Термомеханічні властивості досліджували із застосуванням консистометра Хеплера [139]. Суть методу полягала у фіксації деформації зразка циліндричної форми (товщина 5 мм) під дією змінної температури за умови прикладення навантаження 5,0 кг до штока з площею основи 23,7 мм². Початкова температура випробування становила 293 К. Зміну деформації реєстрували з інтервалом 0,5 °С, при цьому швидкість підвищення температури дорівнювала приблизно 2 °С/хв.

Значення деформованості ϵ обчислювали за відповідною формулою:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{h} \cdot 100\% = \frac{l - l_0}{h} \cdot 100\%, \quad (2.15)$$

де l_0 – покази індикатора без навантаження; l – покази індикатора після 10 с витримки під навантаженням; h – висота зразка, мм.

2.2.17. Методика визначення показника текучості розтопу

Оцінювання показника течії розтопу (ПТР) композитів на основі полілактиду здійснювали відповідно до вимог стандарту ISO 1133-1:2011 із використанням капілярного віскозиметра марки «ВІРТ-А». Для проведення аналізу застосовували навантаження 100 Н і стандартний капіляр із діаметром $2,095 \pm 0,005$ мм. Перед початком вимірювань екструзійну камеру прогрівали до температури 448 К впродовж 15 хвилин.

Розрахунок ПТР виконували згідно з установленою методикою за відповідною формулою:

ПТР розраховували за формулою:

$$ПТР = 600 \cdot \frac{m}{t}, \quad (2.16)$$

де m – маса екструдату, г;

t – час витікання екструдату, с.

2.2.18. Методика проведення СЕМ досліджень

Дослідження отриманих матеріалів методом сканувальної електронної мікроскопії виконували за допомогою растрового мікроскопа електронного мікроаналізатора РЕММА-102-02, використовуючи зразки з нанесеним мідним покриттям [140]. Для сканування поверхні застосовували електронний пучок діаметром кілька нанометрів з енергією електронів у діапазоні 0,2–40 кВ. Збільшення можна було змінювати в межах 10–300000 крат, а роздільна здатність становила близько 5,0 нм.

2.2.19. Методика проведення ІЧ спектроскопічних досліджень

Дослідження полілактидних композитів виконували за допомогою інфрачервоного спектроскопічного аналізу, використовуючи спектрофотометр «Spectrum Two (PerkinElmer, UK)» з приставкою UATR на основі порушеного повного внутрішнього відбиття з діамантовим кристалом [141]. Спектральна роздільна здатність пристрою становила $0,4 \text{ см}^{-1}$, діапазон вимірювань охоплював від 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} , а кількість сканувань дорівнювала 32. Обробка отриманих спектрів здійснювалася з використанням Фур'є-перетворення.

2.2.20. Методика проведення термічного аналізу

Термічний аналіз зразків здійснювали з використанням дериватографа Q-1500D, заснованого на системі «F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey», який забезпечує комп'ютеризовану фіксацію втрати маси та теплових ефектів. Процес проводився в динамічному режимі за умов контрольованої атмосфери повітря при швидкості нагріву $5 \text{ }^{\circ}\text{C/хв}$. Маса кожного зразка становила 200 мг. У якості еталонної речовини використовували оксид алюмінію.

2.2.21. Методика проведення рентгеноструктурних досліджень

Рентгеноструктурні дослідження проводили за допомогою дифрактометра AERIS Research (Malvern PANalytical), оснащеного такими додатковими пристроями:

- модулем для аналізу зразків за температур до $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в умовах повітряної атмосфери;
- пристроєм для дослідження тонких плівок;

— програмним забезпеченням HighScore Plus, яке дозволяє виконувати якісний і кількісний аналіз, у тому числі з уточненням результатів за методом Рітвельда та аналізом тонких плівок.

РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ І ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСУ МОДИФІКУВАННЯ НАТИВНОГО КРОХМАЛЮ

Сьогодні, серед широкого кола існуючих підходів до регулювання фізико-хімічних і технологічних властивостей крохмалю, особливе місце займають методи його хімічної та фізико-хімічної модифікації. Ці методи вважаються найбільш ефективними у контексті досягнення необхідних функціональних специфічних характеристик крохмалю для його подальшого використання в різноманітних галузях, зокрема в технології високомолекулярних сполук та полімерних і композиційних матеріалів. Одним із найпоширеніших і ефективних способів модифікування крохмалю є пластифікування додатками різної природи. Зокрема, використання гліцерину як гідрофільного пластифікатора та епоксидованої соєвої олії як гідрофобного дає змогу цілеспрямовано змінювати просторову конформацію макромолекул крохмалю, а також впливати на характер міжмолекулярних і міжфазних взаємодій у полімерній системі на основі крохмалю.

Визначення впливу міжмолекулярних і міжфазних взаємодій на фізико-хімічні властивості полімерних систем на основі крохмалю та оцінка ефективності використання гліцерину й ЕСО як його модифікаторів-пластифікаторів є важливим з огляду потенційного використання таких матеріалів. Отримані результати дозволяють оптимізувати компонентний склад матеріалів а також сприяють удосконаленню технологій переробки та експлуатації крохмальовмісних матеріалів з урахуванням їхньої здатності до біодеградації.

3.1. Фізико-хімічні особливості міжмолекулярних взаємодій в крохмальовмісних пластифікованих системах

Вивчення оптичних властивостей полімерних систем, таких як суміші крохмалю і гліцерину – найпоширенішого пластифікатора для нативного

крохмалю є важливим аспектом для розуміння міжмолекулярних взаємодій у крохмальвмісних матеріалах під час їх пластифікації. Показник заломлення є характеристикою, що відображає фізико-хімічні властивості системи і дає змогу дослідити характер міжмолекулярних та міжфазних взаємодій пластифікатор-крохмаль. Також, для таких систем важливим є аналіз впливу концентрації крохмалю та часу витримки його в пластифікаторі, а також виявлення основних відмінностей для висушеного та вологонасиченого крохмалю [142] .

Було досліджено особливості зміни показника заломлення для вологонасиченого крохмалю у гліцерині, одержані результати наведені на рис. 3.1.

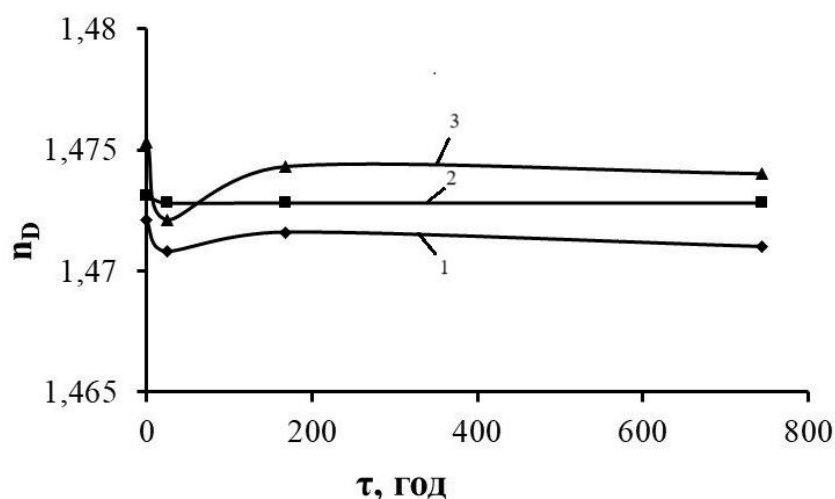


Рис. 3.1. Показник заломлення системи: вологонасичений крохмаль-гліцерин.

Вміст крохмалю: 1 – 1 % мас; 2 – 5 % мас; 3 – 10 % мас.

Встановлено, що протягом перших 24 годин модифікування крохмалю в гліцерині значних змін показника заломлення не спостерігається, проте зі зростанням концентрації крохмалю відзначається поступове підвищення показника заломлення. Це може бути зумовлено формуванням перехідних адсорбційних шарів гліцерин-крохмаль, що характеризується зміною конформаційного стану макромолекул крохмалю.

Після 750 годин модифікування спостерігається максимальне зростання значень показника заломлення, що вказує на досягнення стабільного стану

системи за рахунок рівноважного набрякання крохмальних зерен і максимального розчинення крохмалю у гліцерині.

Значний вплив вологи крохмалю на особливості взаємодій з гліцерином підтверджується результатами дослідження показника заломлення для висушеного крохмалю (рис. 3.2).

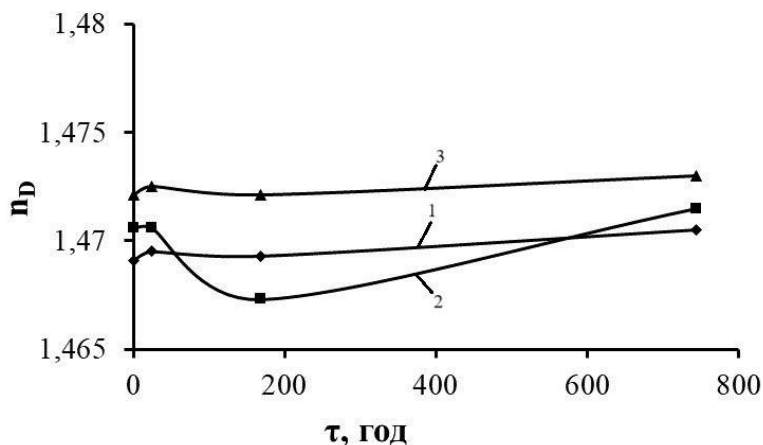


Рис. 3.2. Показник заломлення системи: висушений крохмаль-гліцерин.

Вміст крохмалю: 1 – 1 % мас; 2 – 5 % мас; 3 – 10 % мас.

Встановлено суттєві відмінності у характері взаємодії гліцерину з висушеним і вологонасиченим крохмалем. Для висушеного крохмалю завдяки щільнішому розташуванню молекул і як наслідок більш впорядкованої структури зміни показника заломлення із часом незначні. Натомість вологонасичений крохмаль відзначається дещо швидшою зміною значень показника заломлення, що зумовлено проникненням гліцерину в відкритішу міжмолекулярну сітку, формуванням водневих зв'язків гліцерин-крохмаль та відповідними змінами в оптичних властивостях [85]. Очевидно, в даних системах вода відіграє роль співпластифікатора і може розривати водневі зв'язки між макромолекулами крохмалю, при цьому утворюючи нові водневі зв'язки з гідроксильними групами.

Кут змочування є важливим параметром для оцінки поверхневих властивостей матеріалів, зокрема їхньої гідрофільності чи гідрофобності. Він допомагає визначити адгезію, змочуваність і гідрофільно-гідрофобний баланс

поверхні полімерів. Для крохмальвмісних матеріалів цей показник також дозволяє оцінити бар'єрні характеристики, що є важливим для розроблення біодеградабельних пакувальних матеріалів та матеріалів медичного призначення [142].

Для оцінки впливу природи пластифікатора на особливості його взаємодій із поверхнею крохмалю було визначено кут змочування пластифікованого гліцерином крохмалю, отримані результати наведені на рис. 3.3.

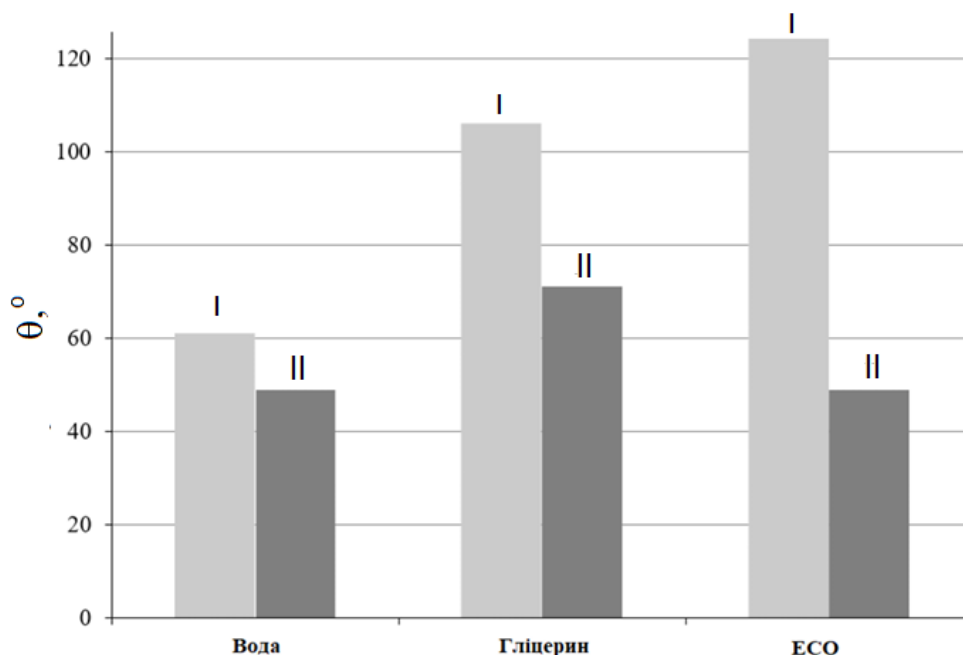


Рис. 3.3. Крайовий кут змочування пластифікованого гліцерином крохмалю.

Час вимірювання: I – одразу; II через 10 секунд.

Встановлено, що крайовий кут змочування водою пластифікованого крохмалю досягає $\approx 60^\circ$, що свідчить про переважаючу гідрофільну природу поверхні. Гідрофільний характер, на нашу думку, викликаний наявністю високої щільності гідроксильних груп у амілозних і амілопектинових ланцюгах крохмалю. Значний вплив має також введення гідрофільного пластифікатора – гліцерину [91]. У цей же час, для пластифікаторів - гліцерину і епоксидованої соєвої оливи кут змочування є значно більший ніж для води, очевидно, це пояснюється особливостями будови молекул пластифікаторів, зокрема розміром

і конформаційними характеристиками. Відзначається, що для епоксидованої соєвої оливи кут змочування з часом значно зменшується, що є підтвердженням здатності довгих вуглеводневих ланцюгів соєвої оливи блокувати поверхневі гідроксильні групи крохмалю і діяти як міжфазний компатибілізатор, тобто формувати перехідні шари між гідрофільною та гідрофобною фазою. Введення такого пластифікатора в крохмальовмісні суміші може мати перспективне значення для створення матеріалів з контрольованими властивостями змочуваності в контексті бар'єрних властивостей, оптимізації адгезійних характеристик та регулюванні здатності до біодеградації.

З точки зору особливостей взаємодій в системі пластифікатор-крохмаль цікавим є введення пластифікаторів різного типу дії - міжмолекулярного пластифікування і внутрішньомолекулярного, гліцерину і ЕСО на одній стадії змішування. Для даних систем гліцерин здатний проникати у кристалічні ділянки, змінюючи локальну конфігурацію макромолекул (внутрішньомолекулярна дія), тоді як ЕСО знижує жорсткість системи через міжланцюгову сегментацію (міжмолекулярна дія). Такий підхід дозволяє одночасно досягати зниження ретроградації і сприяє підвищенню еластичності. Було встановлено вплив вмісту пластифікаторів в їх суміші на крайовий кут змочування пластифікованого гліцерином крохмалю (табл.3.1).

Таблиця 3.1

Крайовий кут змочування пластифікованого гліцерином
крохмалю сумішами пластифікаторів

Співвідношення гліцерин/ЕСО мас.ч.:мас.ч									
8/2		6/4		5/5		4/6		2/8	
114	85*	110	71*	109	67*	114	68*	105	65*
гліцерин/вода									
91	65*	95	72*	94	59*	98	62*	98	62*

* після витримки 10 сек.

Виявлено, що для сумішей гліцерин-ЕСО змочуваність є значно меншою, ніж для сумішей гліцерин-вода і знаходиться на рівні змочування досліджуваних матеріалів чистим гліцерином [143]. Виявлені закономірності дозволяють розглядати технологічну можливість одночасного модифікування крохмалю гліцерином і ЕСО на стадії пластифікування. Встановлено, що збільшення частки ЕСО в суміші призводить до деякого зниження крайового кута змочування, що вказує на проходження взаємодій молекул пластифікатора із поверхневими групами крохмалю [66]. Цей ефект найбільш помітний для співвідношень гліцерин/ЕСО - 2/8 та 5/5 мас.ч., де крайовий кут змочування є нижчим, ніж у сумішах з гліцерину з водою .

На підставі результатів досліджень також виявлено, що крайовий кут змочування суттєво змінюється після витримки 10 секунд. У сумішах гліцерин/ЕСО спостерігається значне зниження кута змочування з часом, особливо в зразках з вищим вмістом ЕСО.

Зміни поверхневих властивостей одержаних модифікованих матеріалів, очевидно, обумовлені появою фізико-хімічних взаємодій між компонентами системи, зокрема між ЕСО та крохмалем. Проведені ІЧ спектроскопічні дослідження розроблених матеріалів у деякій мірі підтверджують виявлені взаємодії (рис. 3.4).

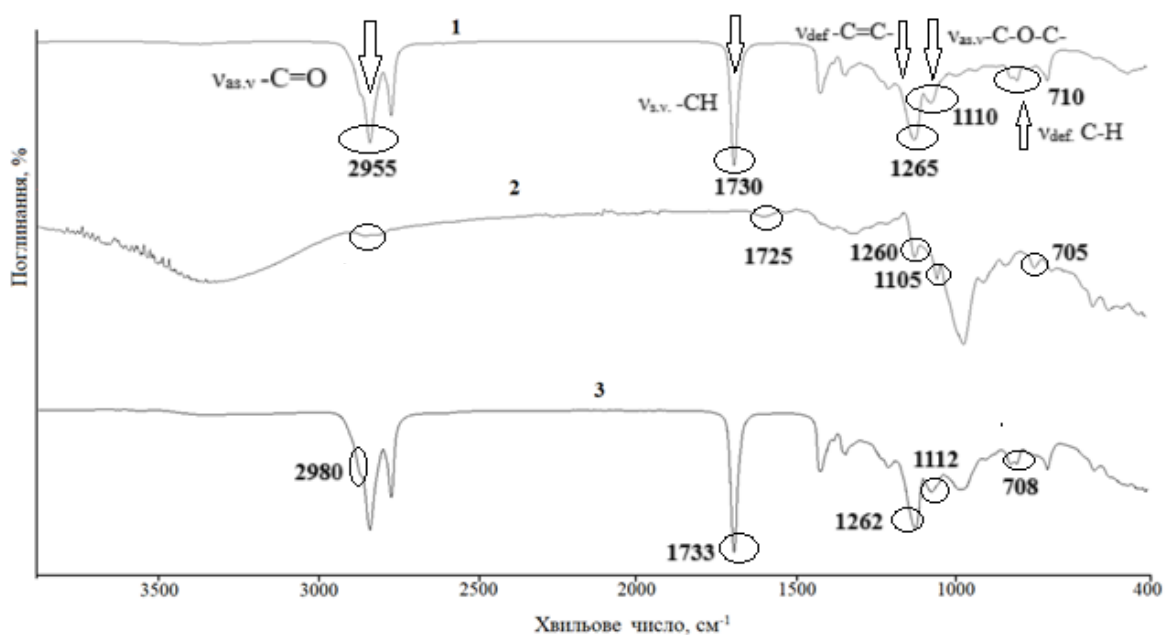


Рис. 3.4. ІЧ спектри досліджуваних матеріалів: 1 – ЕСО;
2 – крохмаль марки ПБП «ВИМАЛ»;
3 – суміш ЕСО 25% мас. і крохмалю 75% мас.

На підставі аналізу ІЧ-спектрів виявлено взаємодії в системі між активними естерними групами крохмалю, складноестерними групами та оксарановим кільцем ЕСО, що впливають на структуру та властивості модифікованого крохмалю [143].

В спектрах крохмалю присутні широкі смуги що відповідають поглинанню валентних коливань гідроксильних груп в області $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, а також ряд смуг в низькочастотній області від 2000 до 500 см^{-1} які можуть вступати у водневі зв'язки як внутрішньомолекулярного, так і міжмолекулярного типу. ІЧ-спектроскопічний аналіз свідчить про наявність міжмолекулярних водневих зв'язків між гідроксильними групами крохмалю та епоксидним циклом ЕСО, зокрема у спектрі суміші ЕСО та крохмалю спостерігається зсув смуг поглинання в області $1100\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Це зміщення смуг свідчить про нові міжмолекулярні зв'язки, які впливають на структурну організацію суміші. При цьому, прояв усіх типів поглинання гідроксильної групи залежить від того, до якого атома вуглецю елементарної ланки крохмалю приєднана гідроксильна

група, чи є ця група «вільною» або пов'язаною внутрішньомолекулярними або міжмолекулярними водневими зв'язками [83].

На основі одержаних спектроскопічних кривих ідентифіковано основні активні функційні групи компонентів досліджуваних систем (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Характерні довжини хвиль поглинання активних функційних груп
компонентів досліджуваних систем

№ з/п	Система	Довжина хвилі поглинання, cm^{-1}				
		Тип коливань зв'язку				
		$\nu_{\text{s.v.}}$ -CH	$\nu_{\text{as.v}}$ -C=O	ν_{def} -C=C-	$\nu_{\text{as.v}}$ -C-O-C-	ν_{def} C-H
1	ЕСО	1730	2955	1265	1110	710
2	Крохмаль	1725	3000	1260	1105	705
3	ЕСО+Крохмаль	1733	2980	1262	1112	708

Аналіз ІЧ-спектрів показує, що гідроксильні групи у структурі крохмалю відіграють ключову роль у формуванні міжмолекулярних взаємодій з іншими компонентами системи. Гідроксильні групи, що найбільше залучені до міжмолекулярних взаємодій у структурі крохмалю ті, що розташовані на поверхні макромолекул та в аморфних областях. У крохмалі основними носіями гідроксильних груп є залишки глюкози, які формують полімерні ланцюги амілози та амілопектину, зокрема гідроксильна група при C_2 , гідроксильна група при C_3 та первинна гідроксильна група при C_6 - ця група є особливо реакційноздатною, оскільки менш стерично захищена.

Очевидно, завдяки підвищеній активності гідроксильних груп макромолекул крохмалю підвищений вплив на структуру і взаємодії в системі буде мати сорбована по водневим зв'язкам волога. Відомо, що волога сприяє більшій рухливості молекулярних сегментів, зменшуючи загальну кристалічність крохмалю і забезпечуючи кращу його здатність до пластифікації типовими гідрофільними пластифікаторами.

Для інтенсифікації фізико-хімічних процесів, особливо на межі фаз часто використовується метод ультразвукової обробки. Ультразвукова дія зволяє створювати кавітаційні області з локальними зонами високої температури і тиску, створюючи дуже сильні механічні мікрошоки, що призводить до часткового руйнування ланок крохмалю та зменшення його молекулярної маси. При цьому, завдяки ультразвуку волога і пластифікатори можуть легше проникати всередину зерен крохмалю, руйнуючи їхню кристалічну структуру, що прискорює процеси пластифікації. Також ультразвук сприяє гомогенізації сумішей, що забезпечує кращу якість пластифікованого матеріалу з меншою кількістю агрегаційних утворень і агломератів. Очевидно, під дією УЗ будуть відбуватися зміни структури і фізико-хімічних характеристик розроблених матеріалів, обумовлені інтенсифікацією фізико-хімічних та хімічних взаємодій між компонентами системи [52]. Досліджено вплив сорбованої вологи (до 25% мас.) та ультразвукової обробки на закономірності модифікування крохмалю [144]. Зокрема проведені ІЧ спектроскопічні дослідження пластифікованих матеріалів після УЗ оброблення (рис. 3.5).

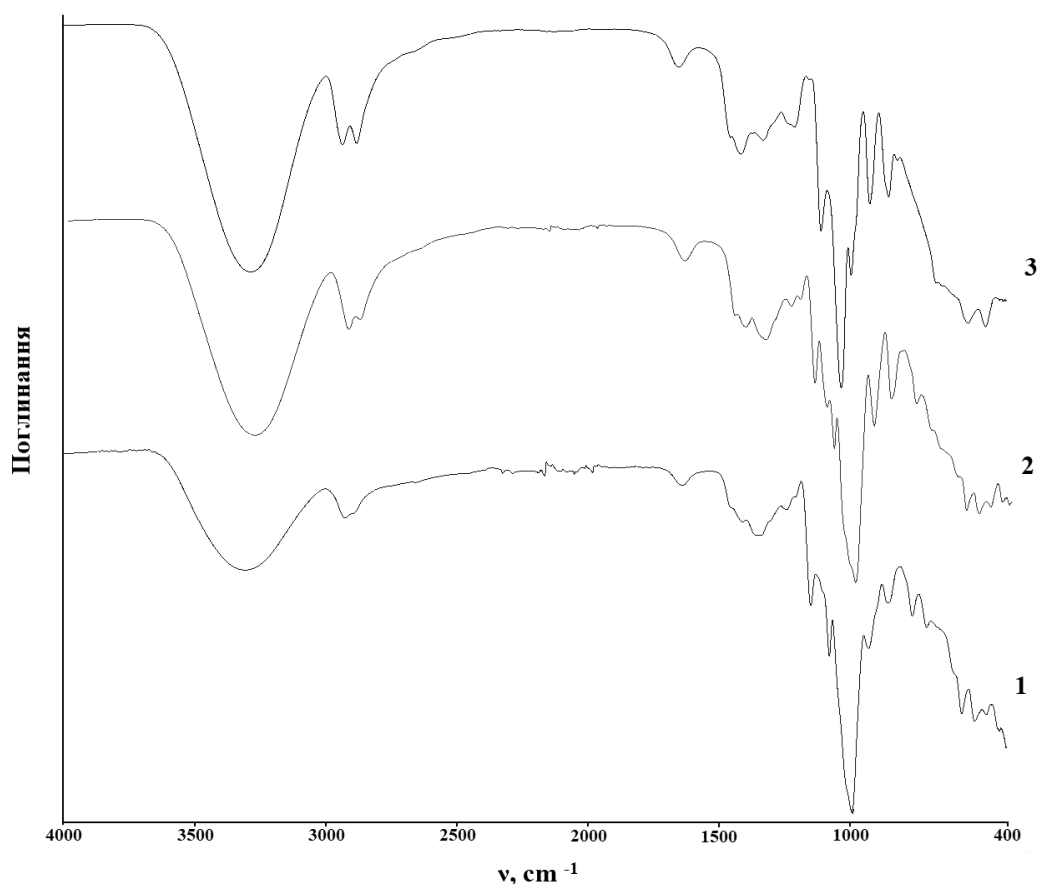


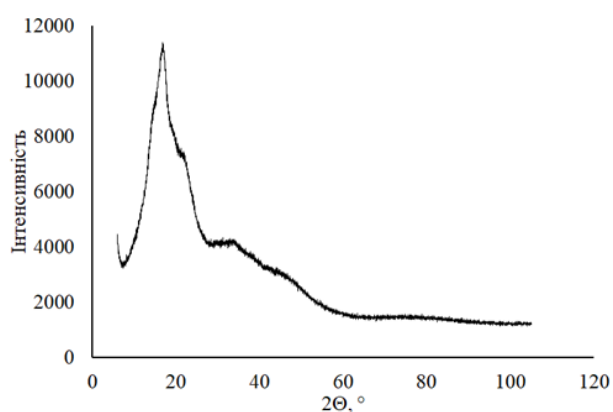
Рис. 3.5. ІЧ спектри досліджуваних матеріалів: 1 – висушений крохмаль марки ПБП «ВИМАЛ»; 2 – крохмаль модифікований гліцерином; 3 – крохмаль модифікований гліцерином з ультразвуковою обробкою.

Встановлено, що у всіх зразках спостерігаються характерні смуги поглинання валентних коливань гідроксильних груп у діапазоні $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, а також смуги в області $1300\text{--}850\text{ cm}^{-1}$, що відповідають коливанням C–O, C–C, --CH_2 та --CH_3 груп. Інтенсивність і положення цих смуг залежать від положення гідроксильної групи у структурі крохмалю та її участі у водневих зв'язках. Для модифікованого крохмалю спостерігається певне зміщення цих смуг.

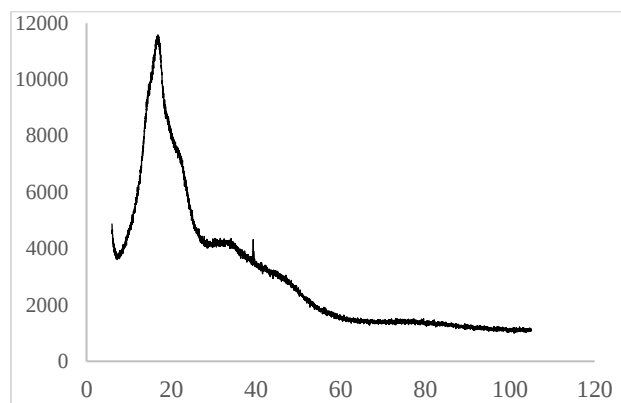
Ультразвукова обробка систем з гліцерином впливає на структурну організацію крохмалю шляхом руйнування водневих зв'язків, що спричиняє деструкцію кристалічних ділянок і прискорення процесів аморфізації. Це проявляється як зменшення інтенсивності смуг у діапазоні $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ та

певні зміни в низькочастотній області, що свідчать про дезорганізацію структурної сітки.

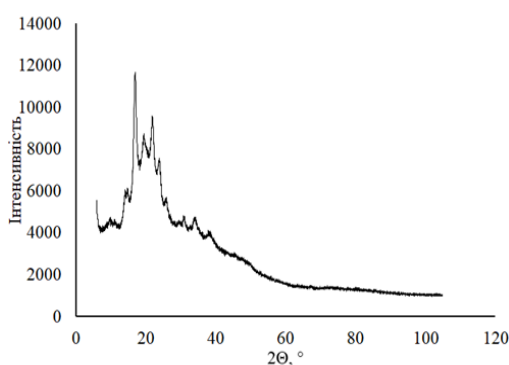
На підставі результатів рентгенофазового аналізу виявлено вплив сорбованої води та ультразвукової обробки на структуру модифікованого крохмалю (рис. 3.6) [144].



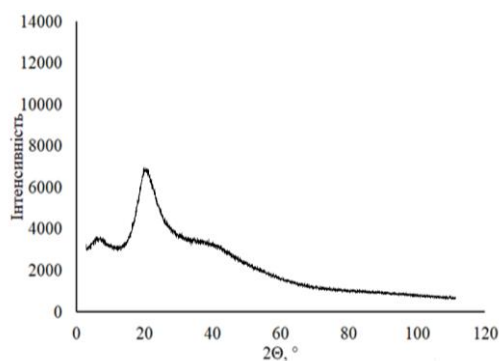
а) вологонасичений крохмаль марки ПБП «ВИМАЛ



б) висушений крохмаль марки ПБП «ВИМАЛ



в) без УЗ обробки



г) після УЗ обробки

Рис. 3.6. Рентгеноструктурний аналіз вихідного (а, б) і модифікованого гліцерином (в, г) крохмалю.

Досліджувані крохмалі відзначаються В-типом дифракційної картини який характерний для картопляного крохмалю. На дифрактограмах для вологонасиченого крохмалю та висушеного практично не спостерігається змін в дифракційній картині. Отримані дані дають змогу стверджувати, що за невисокої вологості крохмалю (до 20% мас.), вода в основному гідратує аморфні зони, а кристалічні області залишаються майже неушкодженими.

При цьому після обробки ультразвуком спостерігається зниження інтенсивності піків у діапазоні $2\theta \approx 17^\circ\text{--}20^\circ$, характерних для кристалічних ділянок амілопектину. Це свідчить про руйнування його структури, зумовлене високою чутливістю до механічного впливу. Очевидно під дією УЗ в пластифікованій системі відбуваються: руйнування водневих зв'язків у кристалічних областях внаслідок кавітації і утворення локальних ударів і імпульсів енергії; механічної деформації макроструктури; підсилення дії пластифікатора внаслідок легшого його проникнення в міжмолекулярну структуру крохмалю; частковий розпад полімерних ланцюгів і зменшення молекулярної маси. Отримані результати підтверджують ефективність ультразвуку як інструменту для модифікації структури та властивостей крохмалю.

Очевидно, такі інтенсивні зміни структури крохмалю також будуть впливати на особливості реології крохмальовмісних систем після ультразвукової обробки. На рис. 3.7 наведені дані зміни динамічної в'язкості (η) двох сумішей залежно від часу обробки ультразвуком. Даний процес характеризується ключовими явищами, які відображають складні фізико-хімічні та структурні зміни системи на макро- та мікрорівнях.

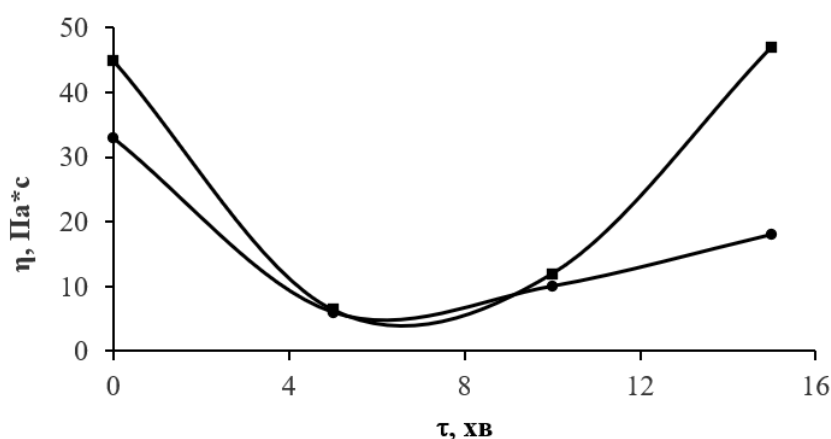


Рис. 3.7. Залежність динамічної в'язкості за Букфільдом від часу витримки під ультразвуком суміші зі складом 90 % мас. крохмалю та 10 % мас. гліцерину:

I- висушений крохмаль; II-вологонасичений крохмаль.

На початковому етапі спостерігається різке зниження в'язкості обох сумішей, що зумовлено руйнуванням агрегованих структур і ослабленням міжмолекулярної взаємодії між частинками крохмалю. Ультразвук діє як диспергувальний чинник, сприяючи розподілу частинок у середовищі гліцерину [53]. У системі з невисушеним крохмалем ефект дії УЗ вираженіший більше завдяки залишковій вологі, яка додатково руйнує водневі зв'язки. Варто відзначити, що у діапазоні 5–10 хв обробки досягається мінімальна в'язкість, що свідчить про оптимальну дисперсію та зниження когезії між зернами крохмалю [86]. У цей момент система переходить до стабільної дисперсної структури, в якій встановлюється рівновага між деструктивним впливом ультразвуку та стабілізацією через взаємодію гліцерину з поверхнею частинок і початком проходження процесу желювання. Після 10 хв в'язкість знову зростає, що свідчить про реасоціацію частинок — формування нових водневих зв'язків із пластифікатором та проходження процесу желювання.

Також аналіз отриманих результатів дослідження морфології і фізико-хімічних властивостей крохмальовмісних систем дозволяє стверджувати, що рівень вологи у крохмалі є важливим параметром, який впливає на структурну організацію та властивості композиційних матеріалів на основі крохмалю. Вологе середовище не лише сприяє зниженню в'язкості та підвищенню рухливості молекулярних ланцюгів та полегшує процеси модифікування.

3.2. Вплив природи модифікатора на реологічні властивості крохмальовмісних матеріалів

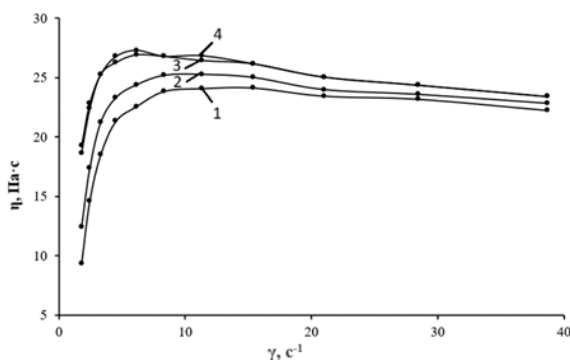
Реологічні властивості такі як в'язкість та текучість є ключовими для розуміння поведінки систем крохмаль - пластифікатор, оскільки дозволяють визначити особливості фізико-хімічних взаємодій на міжфазному та міжмолекулярному рівнях, а також дослідити здатність матеріалу до переробки під час технологічних процесів - наприклад, при литті, екструзії або формуванні плівок. Одержані дані відображають структурні зміни в матеріалі та дозволяють

дослідити вплив технологічних чинників на процес пластифікування таких як температура і час модифікування.

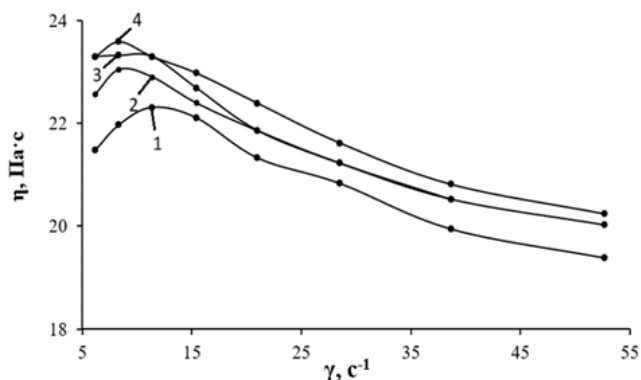
Крохмаль і системи на його основі, відомі своєю високою в'язкістю, яка закономірно зростає зі збільшенням його концентрації. Для зниження в'язкості і підвищення гнучкості структури крохмалю використовуються пластифікатори. У зв'язку з цим, підвищений інтерес викликають дослідження впливу ЕСО як пластифікатора на реологічні характеристики крохмальовмісних систем.

Зміни динамічної в'язкості впливають на молекулярні взаємодії на двох рівнях: внутрішньомолекулярному та міжмолекулярному. На внутрішньомолекулярному рівні підвищення в'язкості може знизити рухливість полімерних ланцюгів, що сприяє формуванню міцніших міжмолекулярних зв'язків і підвищує міцність матеріалу. На міжмолекулярному рівні в'язкість визначає розподіл компонентів у суміші та їхню взаємодію, що впливає на рівномірність і однорідність готового продукту. У цей же час, висока в'язкість може ускладнити процес переробки, що призводить до проблем з однорідністю або появи дефектів у структурі матеріалу [143].

Аналіз залежності динамічної в'язкості від швидкості зсуву дає змогу оцінити вплив природи пластифікаторів, вмісту вологи та технологічних параметрів на поведінку крохмальовмісних сумішей. Дослідження систем пластифікатор-крохмаль проводили в діапазоні швидкостей зсуву $\dot{\gamma}$ -0-500 с⁻¹ (рис. 3.8).



а) висушений крохмаль

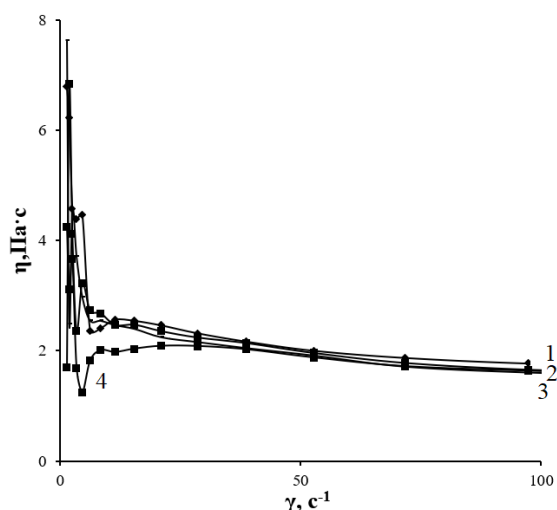


б) вологонасичений крохмаль

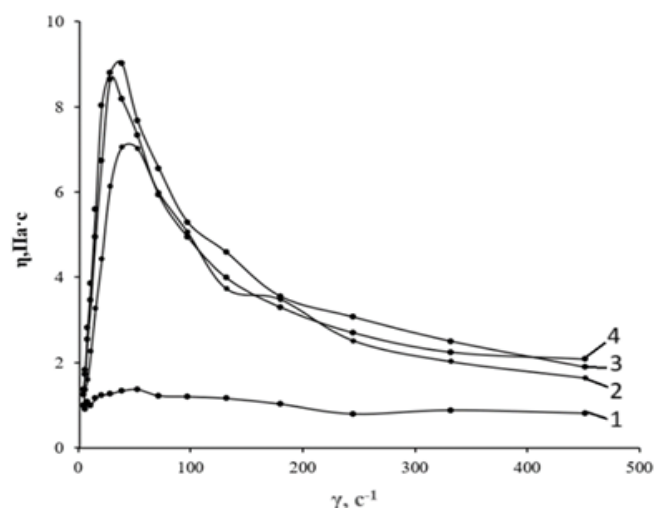
Рис. 3.8. Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву за 20°C для суміші 50% мас. крохмалю - 50% мас. гліцерину:
Час модифікування: 1-0 хв; 2-15 хв; 3-30 хв; 4- 60 хв.

Встановлено, що збільшення часу витримки дещо збільшує в'язкість для всіх швидкостей зсуву внаслідок проходження процесів набрякання та часткового розчинення крохмалю та його переходу в пастоподібний стан. Суміші з вологонасиченим крохмалем демонструють нижчу початкову в'язкість, очевидно, через пластифікуючу дію води та зменшення щільності структури. При цьому, за зростання напружень зсуву зменшення в'язкості відбувається більш виражено для системи з вологонасиченим крохмалем.

Підвищення температури до 50 °C частково призводить до руйнування водневих зв'язків у крохмалі під дією конформаційних перетворень макромолекул в присутності гліцерину, що змінює характер зміни динамічної в'язкості залежно від часу витримки (рис. 3.9.).



а) висушений крохмаль

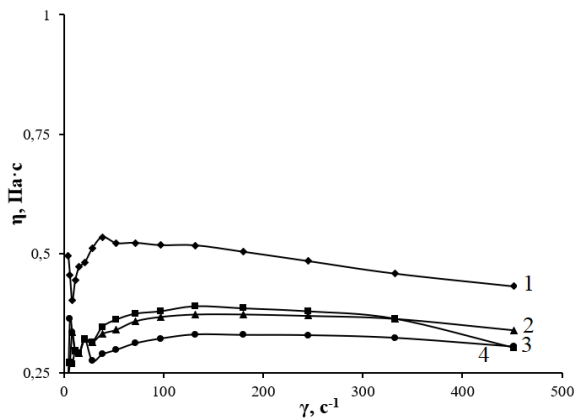


б) вологонасичений крохмаль

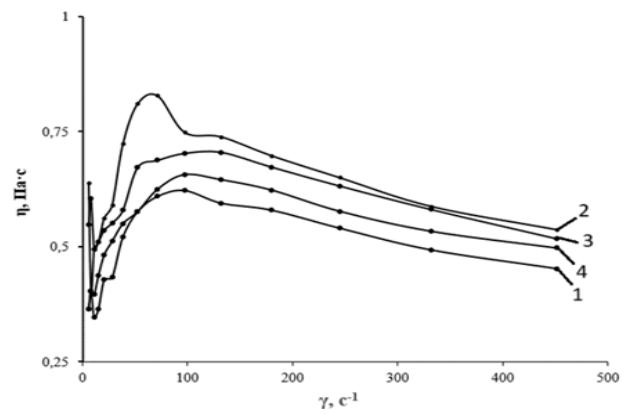
Рис. 3.9. Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву за 50°C для суміші 50% мас. крохмалю - 50% мас. гліцерину:
Час модифікування: 1-0 хв; 2-15 хв; 3-30 хв; 4-60 хв.

Виявлено, що для нагрітих систем максимальне значення в'язкості (8–9 Па·с) є суттєво нижчим чим для ненагрітих, при цьому, спостерігається падіння в'язкості до 2–5 Па·с вже за швидкостей зсуву $>150 \text{ s}^{-1}$ для вологонасиченого крохмалю і $>10 \text{ s}^{-1}$. Слід відзначити, що для системи з вологонасиченим крохмалем значний вплив має час витримки, очевидно, це свідчить про проходження інтенсивного процесу пластифікування та желювання крохмалю. Очевидно, що для висушеного крохмалю внаслідок щільнішої структури ці процеси потребують суттєво більше часу [81].

Виявлено, що підвищення температури до 80 °C ще більше послаблює міжмолекулярні взаємодії та інтенсифікує міжфазні процеси в системі (утворення нових водневих зв'язків, набрякання крохмальних зерен, руйнування кристалічних ділянок крохмалю), що суттєво змінює реологічні властивості системи (рис. 3.10) [84].



а) висушений крохмаль



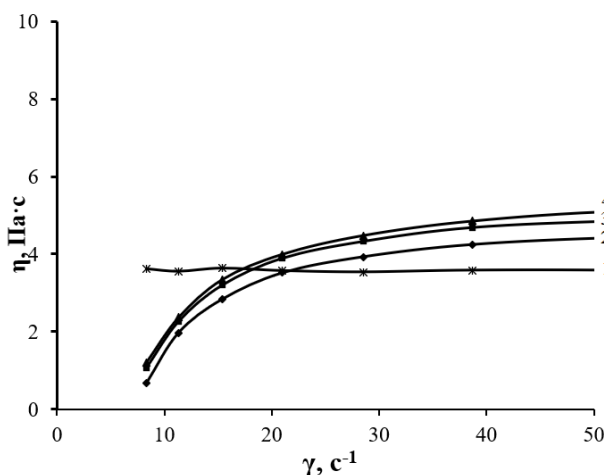
б) вологонасичений крохмаль

Рис. 3.10. Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву за 80°C для суміші 50% мас. крохмалю - 50% мас. гліцерину:

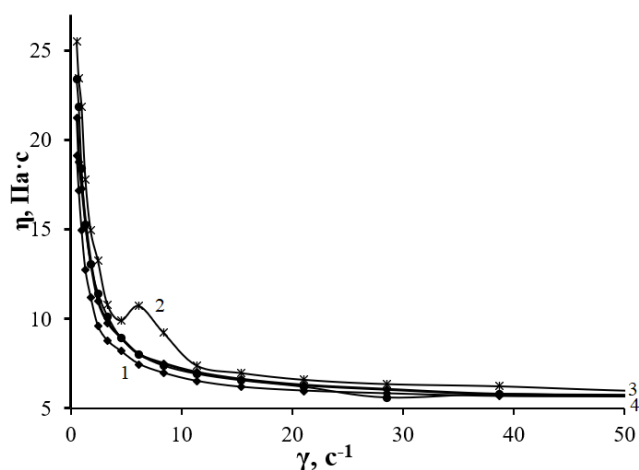
Час модифікування: 1-0 хв; 2-15 хв; 3-30 хв; 4- 60 хв.

Характер кривих в'язкості за 80°C свідчить про зниження чутливості системи до швидкості зсуву. Зростання температури підсилює тепловий рух молекул і сприяє руйнуванню слабких міжмолекулярних зв'язків, що призводить до загального підвищення текучості системи. Таким чином, підвищення температури суттєво впливає на реологічні характеристики системи крохмаль-гліцерин. В умовах нагріву системи до 80 °C спостерігається значне зменшення в'язкості, що може мати практичне значення під час одержання матеріалів на основі крохмалю.

Для встановлення особливостей впливу ЕСО як пластифікатора було досліджено особливості реологічних характеристик системи крохмаль-ЕСО (рис. 3.11-рис. 3.12).



а) висушений крохмаль



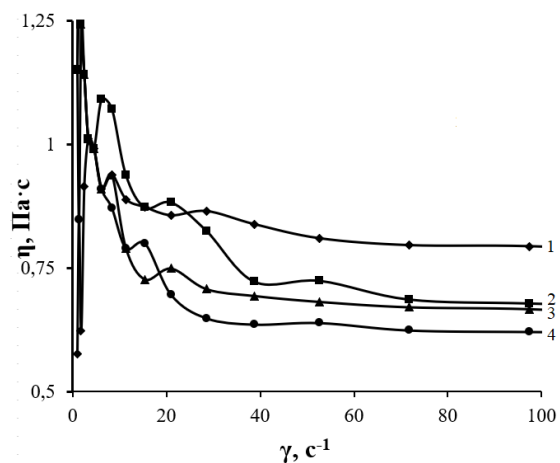
б) вологонасичений крохмаль

Рис. 3.11. Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву за 20°C для суміші 50% мас. крохмалю - 50% мас. ЕСО.

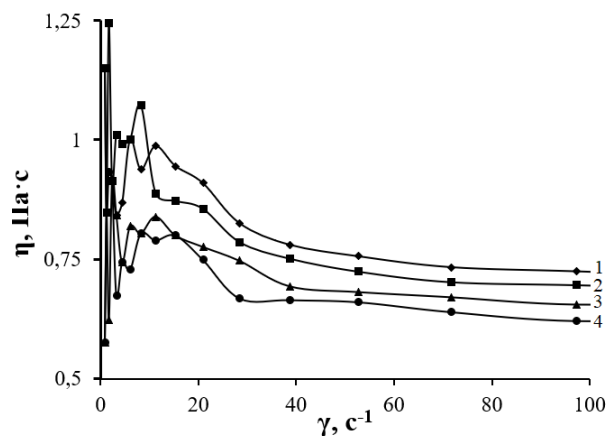
Час модифікування: 1-0 хв; 2-15 хв; 3-30 хв; 4- 60 хв.

Дослідження закономірностей зміни в'язкості сумішей крохмалю з ЕСО засвідчило значний вплив міжкомпонентних взаємодій на реологічні властивості. Зокрема, для суміші 50% мас. вологонасиченого крохмалю та 50% мас. ЕСО за 20 °C характерна класична псевдопластична поведінка - різке зниження в'язкості за зростання швидкостей зсуву, що вказує на інтенсивне руйнування внутрішньої структури.

Очевидно, реологічна поведінка досліджуваних систем в значній мірі відображає міжмолекулярні і міжфазні взаємодії в системі крохмаль ЕСО – формування водневих зв'язків між –ОН групами глюкопіранозного кільця молекул крохмалю і киснем епоксидної групи ЕСО, формування гідрофільних і гідрофобних доменів [87].



а) висушений крохмаль



б) вологонасичений крохмаль

Рис. 3.12. Залежність динамічної в'язкості від швидкості зсуву за температури 50 °С для суміші 50% мас. крохмалю - 50% мас. ЕСО.
Час модифікування: 1-0 хв; 2-15 хв; 3-30 хв; 4- 60 хв.

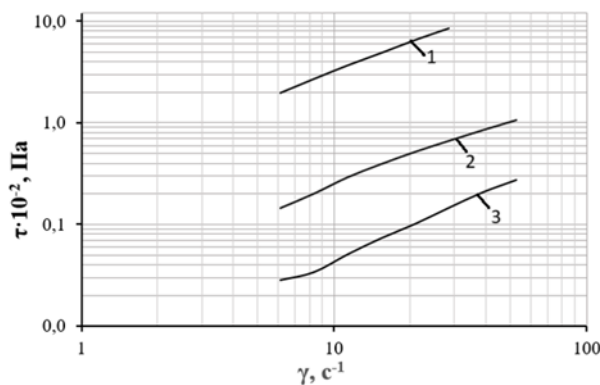
Для залежностей в'язкості системи крохмалю-ЕСО за температури 50 °С також спостерігається псевдопластична поведінка: в'язкість зменшується на низьких швидкостях зсуву і практично не змінюється за швидкостей $>50 \text{ s}^{-1}$. В цілому висушений крохмаль характеризується дещо вищою в'язкістю завдяки наявності більшої кількості міжмолекулярних зв'язків, тоді як волога зменшує структурну цілісність. При цьому, підвищення температури до 50 °С закономірно сприяє зниженню в'язкості внаслідок зростання молекулярної та сигментальної рухливості та руйнування стійкої флуктуаційної сітки макромолекул крохмалю.

Встановлено, що температура, вміст вологи і склад сумішей суттєво впливають на в'язкість досліджених систем. Зростання температури сприяє руйнуванню водневих зв'язків, особливо у системах з вологонасиченим крохмалем, де додатковий вплив має процес желатинізації - дестабілізації кристалічних ділянок амілопектину під дією молекул води.

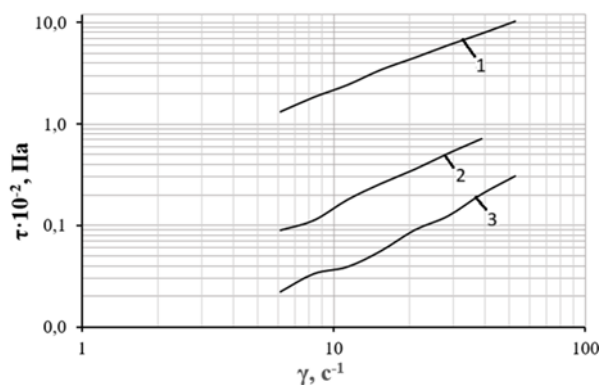
Побудова кривих течії є важливим методом дослідження систем крохмаль — пластифікатор", оскільки вони дозволяють визначити реологічний тип матеріалу (ньютонівська рідина/ неньютонівська рідина), оцінити вплив

пластифікатора на структуру та виявити явища міжфазних і міжмолекулярних взаємодій.

На підставі отриманих в'язкісних залежностей побудовано криві течії для системи крохмаль-гліцерин (рис. 3.13.)



а) висушений крохмаль



б) вологонасичений крохмаль

Рис.3.13. Криві течії сумішей крохмалю з гліцерином.

Температура модифікування: 1-20 °C, 2-50 °C, 3-80 °C.

Виявлено, що характер кривих течії для систем крохмаль-гліцерин практично не залежить від вмісту води. За досліджуваних температур суміші з висушеним крохмалем демонструють вищі значення напруження зсуву порівняно з вологонасиченим крохмалем, особливо за підвищених температур. Це свідчить про підвищену «жорсткість» системи, ймовірно зумовлену підвищеною цілісністю внутрішньомолекулярної структури крохмалю.

Підвищення температури до 80 °C сприяє зменшенню в'язкості для обох випадків, але ефект виразніший для висушеного крохмалю. Ймовірно, це пов'язано з активізацією молекулярної рухливості, що сприяє руйнуванню жорсткішої флуктуаційної сітки. Отже, при підвищених температурах вологонасичений крохмаль характеризується інтенсивнішим зниженням в'язкості, тоді як висушений забезпечує більшу структурну стабільність.

На підставі встановленого впливу ЕСО на в'язкість крохмальвмісних систем були побудовані криві течії залежно від температури витримки (рис. 3.14.).

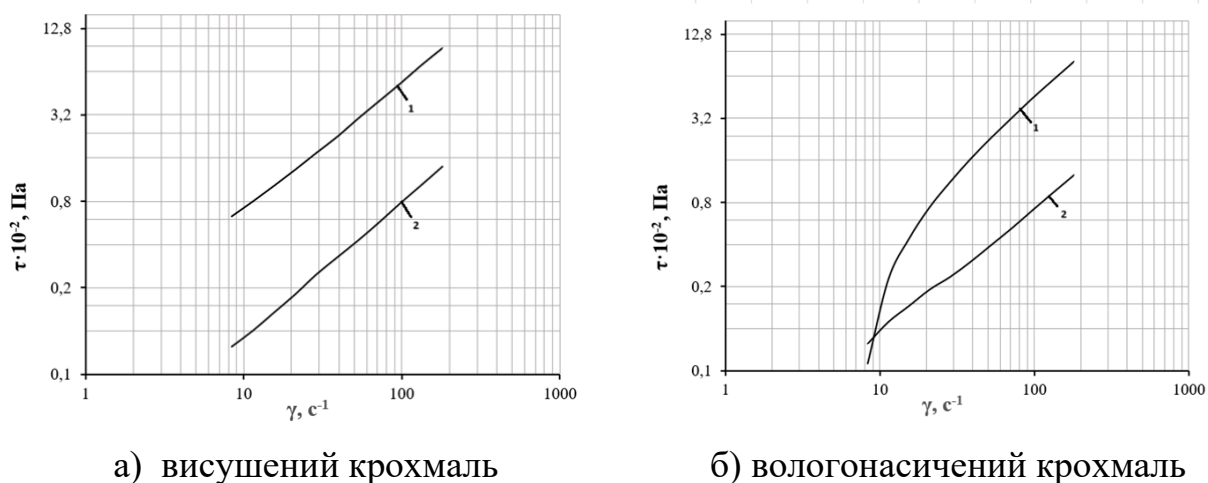


Рис. 3.14. Криві течії сумішей крохмалю з ЕСО.

Температура модифікування: 1-20°C, 2-50 °C.

Встановлено, що підвищення температури модифікування знижує напруження зсуву незалежно від вмісту води. Введення ЕСО у крохмальні суміші формує складну температурно-часову залежну реологічну поведінку, зумовлену як фізико-хімічним станом крохмалю, так і характером теплової обробки.

Особливості течії крохмальвмісних пластифікованих матеріалів характеризуються індексом течії n , який визначений з графічної залежності $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$, отримані значення наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3.

Залежність індексу течії крохмальвмісних сумішей від температури та вологовмісту крохмалю.

№ з/п	Склад системи, % мас.			Температура модифікування, °C	Індекс течі, n	
					Тип крохмалю	
					Висушений	Вологонасичений
1	50	50	-	20	0,75	1,44
2				50	1	0,93
3	50	-	50	20	1,21	0,94
4				50	0,74	0,96
5				80	1,01	1,1

Встановлено, що вплив вологовмісту крохмалю, природи пластифікатора та температури витримки має складний характер та визначається особливостями взаємодій між компонентами в кожній окремій системі. Слід відзначити, що вплив вмісту води на значення індексу течії для гліцерин і ЕСО вмісних систем є протилежний залежно від вмісту води, що в значній мірі, пояснюється гідрофільно-гідрофобною природою пластифікаторів та можливим антипластифікаційним ефектом води під дією напруження зсуву. У цей же час, висушений крохмаль відзначається щільнішою структурою та збільшеною кристалічністю, що проявляється у вищих менших значеннях n, особливо за 20 °C і 50 °C. При цьому, підвищення температури, закономірно сприяє наближенню показника течії до 1 і перехід системи до ньютонівської поведінки.

Реологічна поведінка таких систем пов'язана з наявністю границі текучості, зумовленої утвореною просторовою флуктуаційною сіткою, яка утворюється завдяки Ван-дер-ваальсовим, водневим та полярним взаємодіям. Чим нижча ця границя, тим менші енергозатрати необхідні для ініціації й підтримання течії під час переробки.

Для аналізу реологічних кривих та визначення границі текучості застосовується модель Кесона, яка описує напруження зсуву (τ) як суму

граничного напруження (τ_0) та кесонового коефіцієнта в'язкості (k), що залежить від швидкості зсуву (γ) [145].

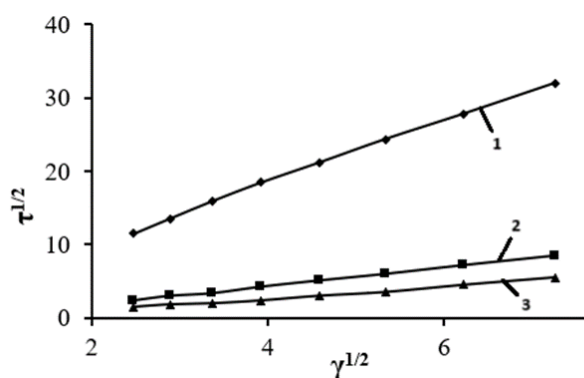
$$\sqrt{\tau} = k\sqrt{\gamma} + \sqrt{\tau_0},$$

де τ – напруження зсуву, τ_0 – граничне напруження, k – кесоновий коефіцієнт в'язкості, γ – швидкість зсуву

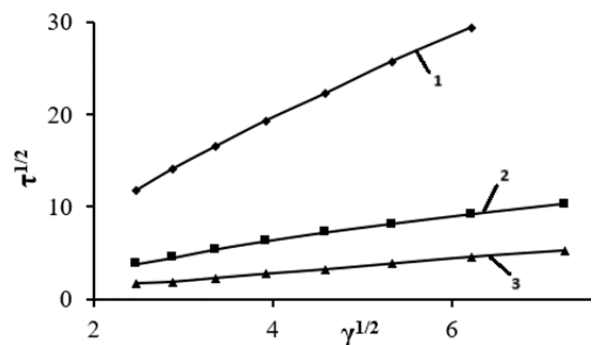
Модель Кесона дозволяє описати три основні механізми, які визначають характер поведінки системи: розпад просторової структури, що визначає псевдопластичність матеріалу; подальше руйнування дрібніших структурних елементів, що призводить до нелінійної залежності в'язкості від швидкості зсуву; орієнтація асиметричних агрегатів, яка також впливає на реологічні характеристики.

Визначення цих параметрів за допомогою точних реологічних вимірювань дає змогу відстежувати структурні характеристики композицій. Це є ключовим для розуміння процесів пластифікування крохмалю, а також для прогнозування та контролю зміни властивостей системи за впливу температури.

Значення τ_{gr} визначалося на основі графічного аналізу залежності $\tau^{1/2}$ від $\gamma^{1/2}$, зображеної на рис. 3.15 та рис. 3.16. Метод полягав в екстраполяції отриманої залежності до значення $\gamma=0$.

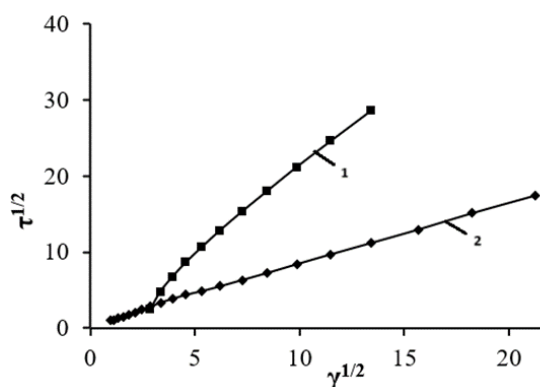


а) вологонасичений крохмаль

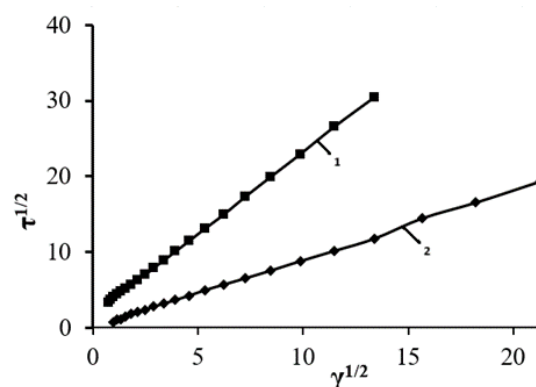


б) висушений крохмаль

Рис. 3.15. Графіки залежності $\tau^{1/2}=f(\gamma^{1/2})$ для сумішей крохмалю з гліцерином (50:50 % мас.). Температура модифікування: 1 - 20 °C; 2 - 50 °C; 3 - 80 °C.



а) вологонасичений крохмаль



б) висушений крохмаль

Рис.3.16. Графіки залежності $\tau_{1/2} = f(\gamma_{1/2})$ для сумішей крохмалю з ЕСО (50:50 % мас.). Температура модифікування: 1- 20°C; 2- 50°C.

Отримані значення параметрів моделі Кесона для крохмальвмісних систем наведені в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Реологічні параметри моделі Кесона крохмальвмісних сумішей

№	Склад суміші, мас. %.			Температура модифікування, °C	Параметри моделі Кесона			
					Вологонасичений крохмаль		Висушений крохмаль	
					$\tau_{гр}$, Па	k, Па·с	$\tau_{гр}$, Па	k, Па·с
1	50	50	-	20	1,27	0,042	0,015	0,051
2	50	50	-	50	0,98	0,009	2,04	0,011
3	50	50	-	80	0,042	0,007	0,17	0,007
4	50	-	50	20	0,001	0,024	1,82	0,021
5	50	-	50	50	0,38	0,008	0,07	0,009

Для досліджуваних систем на основі крохмалю спостерігається зміна значення границі текучості ($\tau_{гр}$) залежно від температури та складу суміші. Зокрема, для систем з вологонасиченим крохмалем за підвищення температури з 20°C до 80°C відзначається поступове зниження значення границі текучості, що відповідає зменшенню в'язкопластичних характеристик системи та полегшення переходу в текучий стан. Для висушеного крохмалю спостерігається значне

зростання границі текучості за температури 50°C, що вказує на утворення більш стабільної флуктуаційної сітки, особливо у зразках з гліцерином.

Таким чином, зміни границі текучості в досліджуваних системах дозволяють оптимізувати умови модифікування для отримання матеріалів із заданими властивостями.

На підставі проведених досліджень було визначено енергії активації течії для крохмальвмісних систем з гліцерином і ЕСО залежно від часу витримки та вологовмісту крохмалю. Отримані результати важливі для оптимізації технологічних процесів створення біодеградабельних матеріалів на основі пластифікованого крохмалю.

Особливу увагу приділено впливу вологовмісту, оскільки висушений крохмаль формує щільнішу структуру то потребує вищої енергії активації течії, тоді як волога у крохмалі знижує енергетичний бар'єр, полегшуючи структурні перебудови завдяки руйнуванню водневих зв'язків (між гідроксильними групами сусідніх глюкозних залишків одного ланцюга і міжмолекулярними між молекулами амілози і амілопектину). Дані щодо визначених енергій активації наведені на рис. 3.16-3.18.

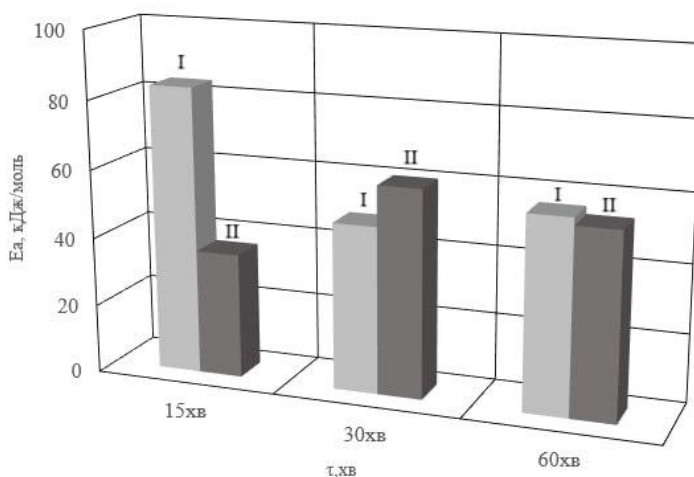


Рис. 3.17. Вплив часу модифікування на енергію активації течії сумішей крохмаль-гліцерин (50:50 % мас.).

I — висушений крохмаль, II — вологонасичений крохмаль.

Встановлено, що системи із висушеним крохмалем та гліцерином характеризуються вищою енергією активації, особливо за малих часів модифікування, що зумовлено, як відзначалося раніше, щільнішою молекулярною організацією та більшою кількістю водневих зв'язків, особливо в кристалічних областях. Це ускладнює дифузію гліцерину в середину крохмальних зерен та проходження процесу пластифікування. У цей же час, вологонасичений крохмаль характеризується зменшеною енергією активації течії за малих часів модифікування. Слід відзначити, що після досягнення певного часу модифікування (>30 хв) вплив вологовмісту крохмалю на енергію активації течії крохмалю є незначним.

Аналогічні дані по енергії активації течії отримані для системи крохмаль-ЕСО (рис. 3.17).

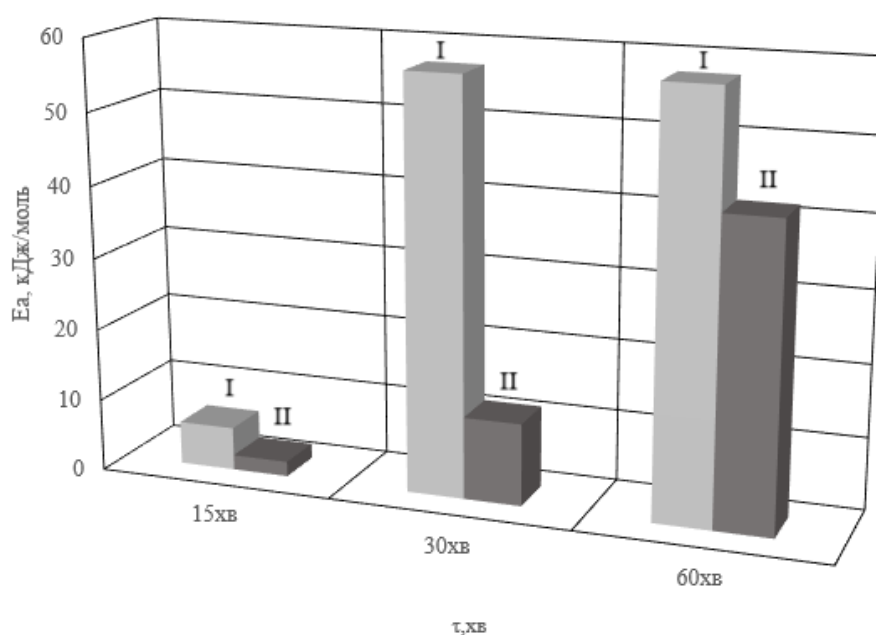


Рис. 3.18. Вплив часу модифікування на енергію активації течії сумішей крохмаль-ЕСО (50:50 % мас.).

I — висушений крохмаль, II — вологонасичений крохмаль.

Виявлено, що системи з висушеним крохмалем відзначаються вищою енергією активації течії, особливо за великих часів модифікування (>30 хв). На

нашу думка така особливість дії ЕСО може бути пов'язана з утворенням міцніших водневих зв'язків між гідроксильними групами крохмалю та епоксигрупами ЕСО, що суттєво підвищує в'язкість системи, при цьому епоксидні групи можуть реагувати з гідроксильними групами крохмалю, утворюючи естерні зв'язки, що ускладнює течію системи. Також, можна передбачити, що з часом за значного вмісту ЕСО в системі з часом можливі процеси розшарування або утворення гідрофобних доменів через різну полярність компонентів, що підвищує внутрішнє тертя. При цьому, системи з вологонасиченим крохмалем відзначаються зменшеними значеннями енергії активації для всіх часів витримки, що підтверджує встановлені раніше закономірності впливу вологи на структуру крохмалю.

Одержані дані щодо реологічної поведінки крохмальовмісних систем залежно від природи пластифікатора, температури, часу витримки та вологовмісту крохмалю дозволяють прогнозувати ефективне використання епоксидованої соєвої оливи як пластифікатора крохмалю для створення на його основі термопластичних біодеградабельних матеріалів із сумішами інших біополімерів, зокрема полілактиду.

3.3. Фізико-хімічні і технологічні особливості одержання матеріалів на основі модифікованого крохмалю та полілактиду

Одним із перспективних напрямів в технології полімерних і композиційних матеріалів є створення біодеградабельних полімерних матеріалів на основі полілактиду і крохмалю. Попередніми дослідженнями встановлено, що крохмаль завдяки модифікуванню епоксидованою соєвою оливою може бути ефективно використаний для створення полімерних сумішей з полілактидом. Епоксидована соєва олія не лише забезпечує покращену гнучкість та еластичність крохмальної фази завдяки своїм пластифікуючим властивостям, але й сприяє підвищенню сумісності з ПЛА діючи як міжфазний компатибілізатор.

Однією з важливих характеристик полімерних сумішей, яка дозволяє оціни фізико-хімічні взаємодії між компонентами є їхня здатність до змочуваності різними за природою сполуками. Наприклад, внесення полярних чи гідрофобних додатків суттєво змінює кути змочування та адгезійні характеристики матеріалів.

Для дослідження встановлення впливу складу полімерних сумішей на основі ПЛА і модифікованого крохмалю на змочуваність поверхонь використовували воду, гліцерин та ЕСО для визначення крайового кута змочування θ , що є важливим показником гідрофільності або гідрофобності поверхні, особливо в контексті впливу компонентного складу на процеси біодеградації ПЛА. Одержані результати дозволяють оцінити не тільки здатність поверхні до змочування, але й на адгезійні та когезійні властивості матеріалу.

Отримані результати впливу компонентного складу і природи змочувального агенту наведені на рис. 3.18-3.19 та в табл. 3.5-3.7.

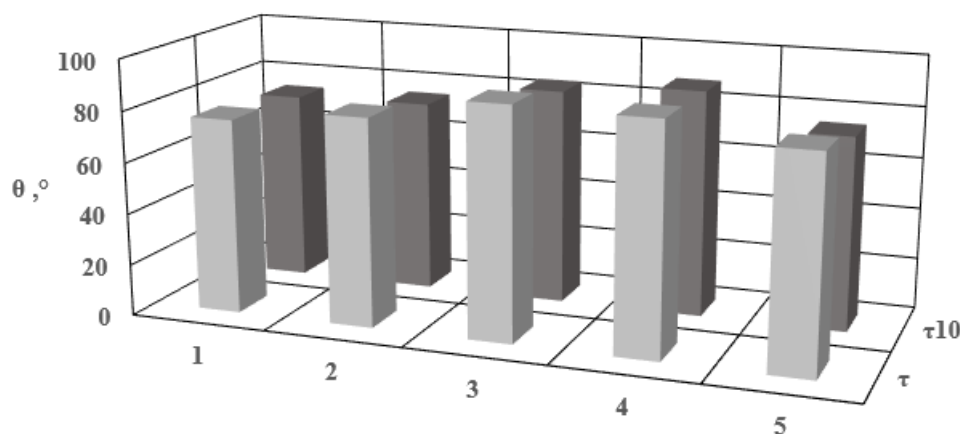


Рис.3.19. Залежність кута змочування матеріалів на основі ПЛА з різними наповнювачами водою: одразу (τ) та через 10 секунд (τ_{10}).

Склад композиту, % мас.: 1 – ПЛА -100; 2 – ПЛА 90, ЕСО -10;

3 – ПЛА 95, ЕСО – 1, кальцій карбонат - 4;

4 – ПЛА – 65, ЕСО -10, кальцій карбонат -10, крохмаль -10;

5 – ПЛА -75, ЕСО -10, кальцій карбонат -5, крохмалю - 10.

Встановлено, що полілактидні матеріали відзначаються гідрофільно-нейтральним рівнем змочуваності, що підвищується з часом через проникнення

води у мікропори поверхні. Це супроводжується незначним зниженням кута змочування та збільшенням роботи адгезії. Додавання ЕСО практично не впливає на показник змочуваності поверхні, що може свідчити про локалізацію макромолекул ЕСО в середині структури гліцерину і крохмалю. У цей же час введення інертного наповнювача кальцій карбонату призводить до деякого зростання гідрофобності поверхні, очевидно через наявність у наповнювачі гідрофобізуючого агента – стеаринової кислоти. Додавання крохмалю покращує змочуваність водою завдяки його гідрофільним властивостям. Це проявляється у зниженні кута змочування та підвищенні роботи адгезії. Для детальнішого порівняння результатів зміни кута змочування, роботи когезії та адгезії композиційних матеріалів залежно від складу та часу контакту з водою наведено у табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Зміна кута змочування θ , роботи когезії W_c та адгезії W_a композиційних матеріалів на основі ПЛА залежно від складу та часу контакту з водою.

№	Склад композиції, мас. %					θ		W_c		W_a	
	ПЛА	ЕСО	Гліцерин	Крохмаль	Крейда	τ^*	τ_{10}	τ	τ_{10}	τ	τ_{10}
1	90	-	-	-	10	84	73	168	146	80,4	94,1
2	85	10	-	-	5	82	71	164	142	82,9	96,5
3	78	6	-	10	6	80	81	160	162	85,4	84,2
4	65	12	-	20	3	79	78	158	156	86,7	87,9
5	45	15	-	25	15	83	74	166	148	81,7	92,9
6	94,75	-	0,25	-	5	80	80	160	160	85,4	85,4
7	89,75	-	0,25	-	10	81	78	162	156	84,2	87,9

* Час вимірювання: τ – одразу; τ_{10} через 10 секунд

Композиції з ЕСО та крейдою демонструють синергічний ефект у підвищенні гідрофобності поверхні, що супроводжується збільшенням кута змочування і зменшенням роботи адгезії. Додавання крохмалю до цих композицій впливає на змочуваність залежно від співвідношення компонентів. У деяких випадках зміни кута змочування незначні, що може бути пов'язано з конкуренцією між гідрофільними центрами крохмалю, полярними групами ЕСО та частинками крейди за взаємодію з молекулами води. Це знижує ефективність кожного окремого компонента в підвищенні гідрофільності.

Отримано результати змін кута змочування гліцерином, залежно від складу композиту та часу контакту, наведено на рис.3.19.

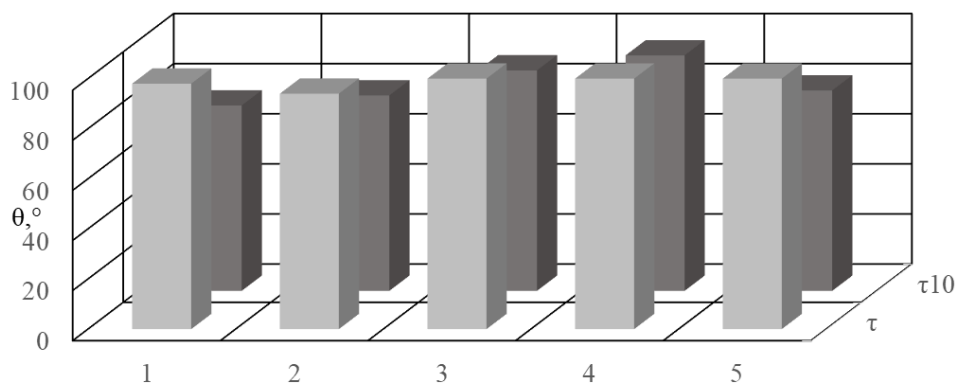


Рис. 3.20. Залежність кута змочування матеріалів на основі ПЛА гліцерином: одразу (τ) та через 10 секунд (τ_{10}).

Склад композиту, % мас.: 1 – ПЛА -100; 2 – ПЛА 90, ЕСО -10;

3 – ПЛА 95, ЕСО – 1, кальцій карбонат - 4;

4 – ПЛА – 65, ЕСО -10, кальцій карбонат -10, крохмаль -10;

5 – ПЛА -75, ЕСО -10, кальцій карбонат -5, крохмалю - 10.

В загальному, для гліцерину показники кута змочування є вищими ніж для води, очевидно, гліцерин гірше змочує ту саму поверхню, ніж вода, через свою високу в'язкість, наявність внутрішніх водневих зв'язків, і дещо слабшу полярність, що уповільнює розтікання і знижує взаємодію з полярною поверхнею ПЛА матеріалів. Досліджено, що композиції з додаванням ЕСО демонструють знижену змочуваність гліцерином, що свідчить про обмежену взаємодію між гліцерином і модифікованою поверхнею. Подібна тенденція спостерігається і в присутності крейди, яка впливає на зміну полярності та адгезійних властивостей композиції. Введення крохмалю суттєво змінює поведінку системи при контакті з гліцерином. Початково гідрофобна поверхня стає здатною до поступового змочування, що, ймовірно, пов'язано з формуванням нових гідрофільних ділянок та взаємодією гліцерину з полісахаридними компонентами.

Таким чином, змочуваність композицій залежить від співвідношення компонентів і типу наповнювачів, що визначає характер взаємодії з гліцерином. Ці особливості доцільно враховувати під час формування рецептур з керованими поверхневими властивостями (табл. 3.6).

Таблиця 3.6.

Зміна кута змочування θ , роботи когезії W_c та адгезії W_a композиційних матеріалів на основі ПЛА залежно від складу та часу контакту з гліцерином.

№	Склад композиції, мас. %					Кут		W_c		W_a	
	ПЛА	ЕСО	Гліцерин	Крохмаль	Крейда	зразу	10 сек	зразу	10 сек	зразу	10 сек
1	90	-	-	-	10	95	74	190	148	54,2	75,8
2	85	10	-	-	5	97	84	194	168	52,2	65,6
3	78	6	-	10	6	101	81	202	162	48,1	68,7
4	65	12	-	20	3	99	86	198	172	50,1	63,5
5	45	15	-	25	15	105	83	210	166	44	66,6
6	94,75	-	0,25	-	5	94	80	188	160	55,2	69,7
7	89,75	-	0,25	-	10	104	88	208	176	45	61,5

Слід відзначити, що зразки з гліцерином характеризуються високими початковими кутами змочування, які поступово зменшуються внаслідок хімічної спорідненості з матрицею ПЛА. Це пов'язано з наявністю полярних груп у складі обох компонентів, здатних до утворення водневих зв'язків.

Таким чином, склад композиції суттєво впливає на змочуваність поверхні, зумовлюючи відмінності у взаємодії з полярними рідинами. Оскільки ЕСО теж полярний по хімічній природі пластифікатор досліджено особливості змочування ним поверхні ПЛА матеріалів (рис. 3.23).

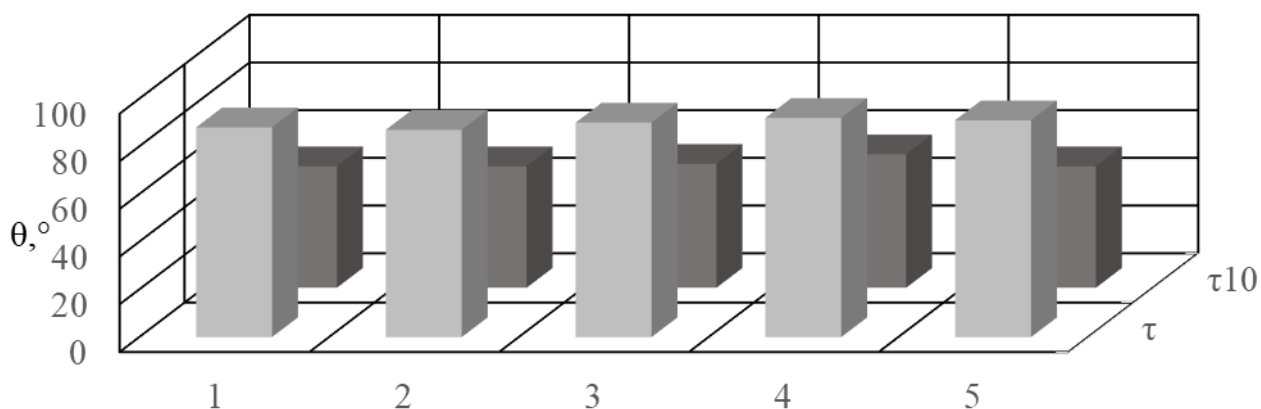


Рис. 3.21. Залежність кута змочування матеріалів на основі ПЛА ЕСО: одразу (τ) та через 10 секунд (τ_{10}).

Склад композиту, % мас.: 1 – ПЛА -100; 2 – ПЛА 90, ЕСО – 10;

3 – ПЛА 95, ЕСО – 1, кальцій карбонат - 4;

4 – ПЛА – 65, ЕСО -10, кальцій карбонат -10, крохмаль -10;

5 – ПЛА -75, ЕСО -10, кальцій карбонат -5, крохмалю - 10.

Змочуваність ПЛА ЕСО характеризується помітним зменшенням кута змочування з часом, що свідчить про ефективне розтікання рідини по поверхні. Це зумовлено хімічною спорідненістю між функціональними групами ПЛА та ЕСО, зокрема можливістю утворення водневих зв'язків між їхніми полярними фрагментами. Очевидно, для даної системи має місце динамічна змочуваність, з часом ЕСО знаходить енергетично вигідніше положення, розширює площу контакту, і кут змочування зменшується. Під час контакту ЕСО з ПЛА проходять слабкі фізико-хімічні взаємодії (водневі зв'язки, ван-дер-ваальсові сили), а деякі полярні групи ПЛА (наприклад, залишкові карбоксильні) орієнтуються в бік рідини.

Таким чином, встановлено, що функціональні групи ЕСО забезпечують ефективну адгезію до ПЛА [4], що пояснює покращення змочуваності і може бути підтверджене моделлю водневого зв'язку, наведеною на рис. 3.24.

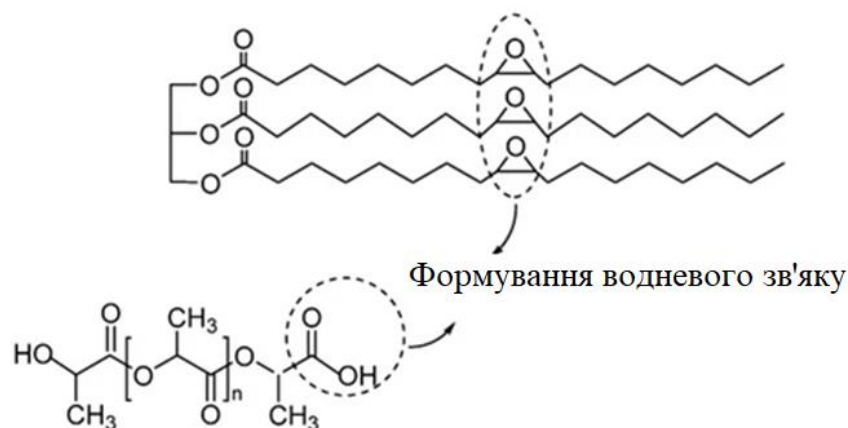


Рис. 3.22. Закономірності утворення водневого зв'язку між ПЛА та ЕСО.

Місце утворення водневого зв'язку між ПЛА та ЕСО зумовлене взаємодією гідроксильних груп ПЛА з епоксидними групами ЕСО. Утворення таких зв'язків сприяє зміцненню міжфазної взаємодії завдяки електростатичному притяганню між полярними групами, що посилює адгезію та сприяє рівномірному розтіканню рідини по поверхні. Саме ці взаємодії можуть пояснювати зміну кута змочування з часом, а також вплив складу композиції на змочуваність.

Для детальнішого аналізу взаємозв'язку між складом композиційного матеріалу, часом контакту з ЕСО та поверхневими властивостями отримані результати наведені в табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Зміна кута змочування θ , роботи когезії W_c та адгезії W_a композиційних матеріалів на основі ПЛА залежно від складу та часу контакту з ЕСО.

№	Склад композиції, мас. %					Кут		W_c		W_a	
	ПЛА	ЕСО	Гліцерин	Крохмаль	Крейда	зразу	10 сек	зразу	10 сек	зразу	10 сек
1	90	-	-	-	10	86	51	172	102	37,4	57
2	85	10	-	-	5	96	56	192	112	31,3	54,6
3	78	6	-	10	6	85	58	170	116	38	53,5
4	65	12	-	20	3	90	57	180	114	35	54,1
5	45	15	-	25	15	87	50	174	100	36,8	57,5
6	94,75	-	0,25	-	5	88	57	176	114	36,2	54,1
7	89,75	-	0,25	-	10	89	52	178	104	35,6	56,5

Композиції з підвищеним вмістом крохмалю демонструють поступове зменшення кута змочування, що свідчить про повільне розтікання або міграцію ЕСО в приповерхневу структуру. Це може бути пов'язано з підвищеною проникністю та полярністю, які забезпечують компоненти з гідрофільними властивостями. Високий вміст ЕСО у зразках призводить до інтенсивного зниження кута змочування з часом, що вказує на глибше проникнення рідини в мікроструктуру поверхні.

Загалом, змочуваність ЕСО визначається співвідношенням компонентів: крохмалю, крейди та гліцерину, які змінюють полярність і гідрофільно/гідрофобний баланс поверхні ПЛА.

Отримані результати передбачають ефективне використання ЕСО як модифікатора крохмалю для створення на його основі пластифікованих полілактидних матеріалів із підвищеною здатністю до взаємодії з полярними і неполярними сполуками та регульованою здатністю до біодеградації.

Отже, введення пластифікаторів до крохмалю, його вологовміст та технологічні параметри (температура, час витримки, ультразвукова обробка) дозволяють направлено впливати на його морфологію та особливості міжмолекулярних і міжфазних взаємодій під час пластифікування (руйнування водневих зв'язків, часткове руйнування амілопектинових спіралей, Ван-дер-ваальсові взаємодії, диполь-дипольні взаємодії).

Виявлено, що висушений крохмаль утворює щільніші та жорсткіші структури, тоді як вологонасичений демонструє кращу здатність до пластифікації. Псевдопластична поведінка сумішей крохмалю підтверджена зниженням в'язкості зі збільшенням швидкості зсуву, що свідчить про руйнування структур під механічним впливом. Підвищення температури до 50°C знижує в'язкість, покращує молекулярну рухливість і сприяє дифузії пластифікаторів у структуру крохмалю. Аналіз енергії активації підтвердив, що висушені зразки потребують більших енергетичних витрат через жорсткішу структуру.

Встановлено, що модифіковані крохмальні матеріали відзначаються зменшеним показником вологопоглинання завдяки блокуванню гідроксильних груп крохмалю ЕСО, зміною кута змочування його поверхні та структурними перетвореннями – зміною інтенсивності і зміщенням характеристичних смуг поглинання крохмалю (поява інтенсивної смуги карбонільної групи естеру в діапазоні 1735–1750 cm^{-1}) та зменшення інтенсивності піків кристалічної фази, що передбачає його ефективне використання для розроблення біодеградабельних полілактидних композитів.

РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ АЦЕТИЛЮВАННЯ КРОХМАЛЮ ТА ЙОГО СУМІЩЕННЯ З ПОЛІЛАКТИДОМ

Сьогодні підвищений інтерес викликають альтернативні екологічно нейтральні полімерні матеріали. Найперспективнішим напрямом створення таких матеріалів є одержання композитів, зокрема на основі нативного крохмалю. Проте нативний крохмаль має низку обмежень, гідрофільність, висока крихкість, погана сумісності з гідрофобними полімерами через високу гідрофільність, погана перероблюваність через високу в'язкість, низька стійкість до зовнішніх факторів при зберіганні, головним чином до вологи які суттєво обмежують можливості використання в різних галузях промисловості. Однак підвищений інтерес до цього полімеру зумовлений тим, що, незважаючи на багато недоліків, він має низку дуже суттєвих переваг. Перш за все, це природний, відновлюваний і біорозкладний полімер. Тому нативні крохмалі піддають різним видам модифікацій, як правило, для покращення механічних, технологічних або інших властивостей залежно від галузі використання фінального продукту.

Одним із розвинених методів модифікування крохмалю, що дозволяє усунути вище вказані недоліки є хімічна модифікація, зокрема естерифікація — процес що дозволяє покращити фізико-хімічні властивості полімеру: зменшити водорозчинність, підвищити термостійкість та еластичність, а також направлено регулювати швидкість біодеградації [12]. У цей же час, серед багатьох методів хімічної модифікації крохмалю, ацетилювання - введення ацетильних груп ($-\text{COCH}_3$) у його макромолекулу — вважається одним із найоптимальніших.

Ацетилюваний крохмаль, як модифікована форма природного полісахариду, набуває дедалі більшої уваги в дослідженнях полімерних матеріалів завдяки своїм унікальним властивостям і екологічній цінності [1]. У контексті зростання попиту на біорозкладні та стійкі матеріали, ацетилюваний крохмаль вирізняється здатністю поєднувати біосумісність, доступність і можливість хімічної модифікації для створення композитів із покращеними

механічними та бар'єрними характеристиками. Вивчення його структури, взаємодії з іншими полімерами та потенціалу застосування в пакувальній, медичній і промисловій сферах відкриває нові перспективи для розробки інноваційних матеріалів, які можуть замінити традиційні синтетичні пластики. Дослідження ацетилюваного крохмалю є важливим кроком до створення екологічно безпечних рішень, що відповідають сучасним викликам сталого розвитку [17].

4.1. Закономірності одержання хімічно модифікованого крохмалю реакцією ацетилювання

Цей процес передбачає взаємодію гідроксильних груп крохмалю з оцтовим ангідридом або оцтовою кислотою в присутності каталізатора (часто лужного характеру, наприклад, NaOH), що дозволяє регулювати ступінь заміщення в широкому діапазоні.

Ацетилювання дозволяє точно регулювати ступінь заміщення, що має вирішальне значення для кінцевих властивостей полімеру. Низький ступінь заміщення забезпечує кращу термостійкість і механічні характеристики, зберігаючи при цьому біодеградабельність. Завдяки введенню ацетильних груп крохмаль стає менш гігроскопічним, що важливо при застосуванні в умовах підвищеної вологості — наприклад, у пакувальних матеріалах. При цьому, після ацетилювання крохмаль залишається біодеградабельним, оскільки ферменти мікроорганізмів можуть поступово руйнувати ацетилювані ланки, особливо при невеликому ступені заміщення. Важливим фактором також є мінімальна токсичність - продукти ацетилювання не виявляють токсичних властивостей, що дозволяє використовувати їх у контакті з харчовими продуктами, а також у медичних застосуваннях (наприклад, у створенні біоплівки або капсул для контрольованого вивільнення ліків).

Процес ацетилювання передбачав підготовку суспензії крохмалю, додавання ацетилюючого реагенту, витримку реакційної суміші, припинення

реакції, а також промивання та висушування отриманого продукту. Для приготування суспензії картопляний крохмаль змішували з дистильованою водою, забезпечуючи рівномірний розподіл частинок, а рН підтримували в межах 8,0–8,5 шляхом додавання водного розчину NaOH. Лужне середовище сприяло активації гідроксильних груп крохмалю, що необхідно для ефективного нуклеофільного приєднання ацетильних груп. У ролі ацетилюючого реагенту використовували оцтовий ангідрид, який завдяки високій реакційній здатності забезпечував утворення стабільного естерного зв'язку. Реакція відбувається за температури 25 °С протягом 30-180 хвилин, що дозволяє рівномірно розподілити ацетильні групи по макромолекулі крохмалю. Зупинку реакції здійснювали зниженням рН до 4,5 шляхом додавання розчину HCl для нейтралізації залишків лугу та запобігання подальшій гідролітичній деструкції модифікованих молекул крохмалю. Отриманий ацетильований продукт багаторазово промивали етанолом і дистильованою водою для видалення побічних продуктів реакції, залишків ацетилюючого реагенту та невідреагованих компонентів, фільтрували та висушували за температури 40 °С протягом 48 годин.

Передбачений механізм реакції ацетилювання крохмалю наведений на рис. 4.1.

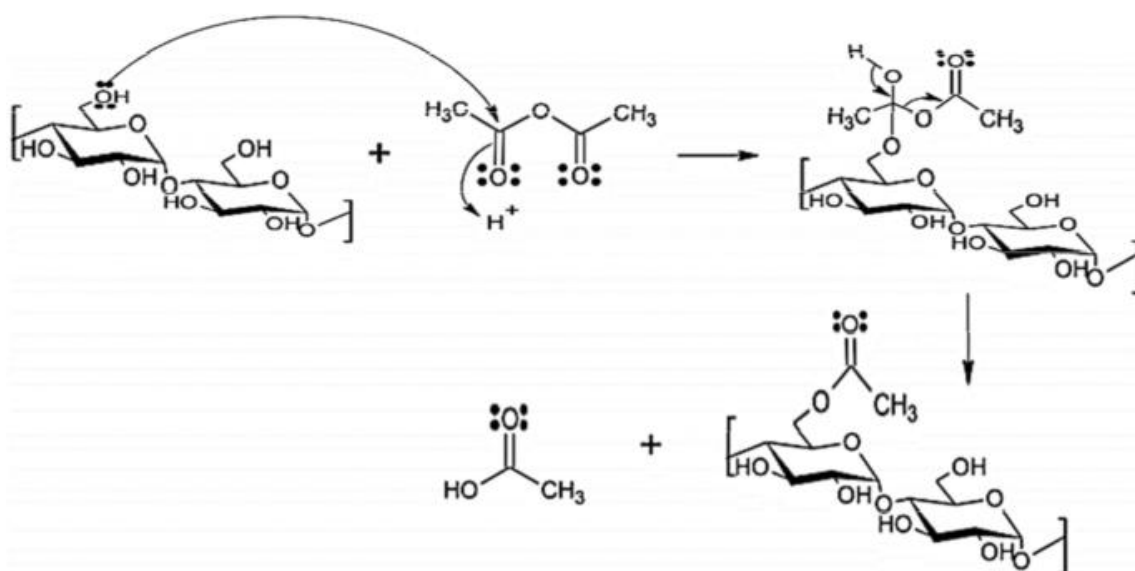


Рис.4.1. Реакція ацетилювання крохмалю за механізмом нуклеофільного заміщення.

Ацетилювання крохмалю відноситься до гетерогенної хімічної модифікації, де реакція відбувається між нерозчиненою в воді крохмальною фазою та рідкими реагентами. Процес ацетилювання відбувається за механізмом нуклеофільного заміщення, під час якого гідроксильні групи глюкозних залишків крохмалю взаємодіють з ацетильними групами оцтового ангідриду. У результаті утворюються естерні зв'язки з виділенням молекули води.

Використаний метод ацетилювання дозволяє досягти низького ступеня заміщення ($DS \sim 0,01-0,3$), що зберігає зернисту структуру крохмалю, не блокує процеси біодеградації під дією мікроорганізмів та забезпечує необхідну гідрофобність і стабільність властивостей під дією температури та під час зберігання. У цей же час, відзначається що ацетильований крохмаль має підвищену технологічну сумісність з біодеградабельними термопластичними полімерами.

Для дослідження впливу ступеня заміщення на властивості естерифікованого крохмалю модифікування проводили за трьох різних концентрацій ацетилюючого агенту, ключового чинника що впливає на ступінь заміщення. Як каталізатор був використаний гідроксид натрію NaOH 1 % мас. від сухої маси крохмалю. Температура реакції - 80°C , підвищення температури сприяє пришвидшенню реакції але може викликати деградацію крохмалю або сприяти утворення побічних продуктів. Час реакції складав 2 години. pH середовища контролювали в межах 8,0–9,0. Як реакційне середовище була використана вода, концентрація крохмалю в суспензії - 30% мас. Після реакції продукт промивали водою для видалення залишків оцтового ангідриду та каталізатора до нейтральної реакції суміші (pH 6,0–7,0). Після чого модифікований крохмаль сушили за 40°C та 100°C .

Вміст ацетильних груп в модифіковану крохмалі визначали хімічним аналізом та розраховували ступінь заміщення. Отримані значення, наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1.

Вміст ацетильних груп (Ac) і ступінь заміщення (DS) ацетильованого крохмалю

№ титр.	Проба	Маса, г	Об'єм HCl, мл	Ac, %	DS
1	Крохмаль (холоста)	2,0857	10,0	2,59	0,12
	Ацетильований крохмаль	2,0157	0,24		
2	Крохмаль (холоста)	2,0254	10,1	5,04	0,21
	Ацетильований крохмаль	2,0619	0,48		
3	Крохмаль (холоста)	2,0907	10,1	7,38	0,31
	Ацетильований крохмаль	2,0984	0,72		

Згідно з отриманими результатами, вміст ацетильних груп становив від 2,59% до 7,38%, що відповідало ступеню заміщення в діапазоні 0,12–0,31. Такі значення свідчать про ефективне приєднання ацетильних груп до структури крохмалю та є характерними для частково естерифікованих систем, які зберігають як гідрофільні, так і гідрофобні властивості.

Для встановлення оптимальних умов процесу ацетилювання були проведені дослідження кінетики процесу за різного співвідношення крохмалю до ацетилюючого агенту. Отримані результати наведені на рис. 4.2.

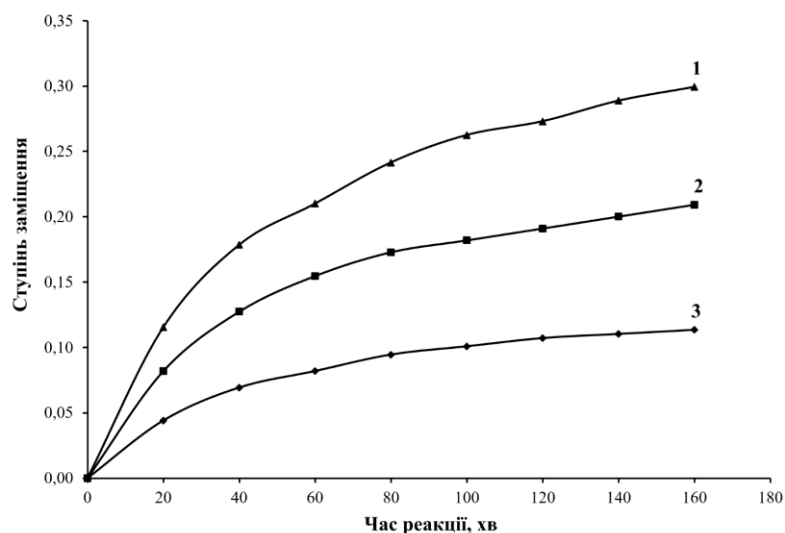


Рис. 4.2. Залежність ступеня заміщення від часу реакції ацетилювання.

Співвідношення крохмаль/оцтовий ангідрид: 1 – 1:3; 2 – 1:2; 3 – 1:1.

Встановлено, що ступінь заміщення зростає із збільшенням часу реакції. Очевидно це є наслідком впливу часу на дифузію та адсорбцію ацетильних груп на молекулах крохмалю. Однак це збільшення є нелінійним і характеризується початковою вищою швидкістю, а потім нижчою. Це можна пояснити тим, що в міру проходження реакції ацетилювання концентрація оцтового ангідриду зменшується, а також кількість реакційних центрів на крохмалі зменшувалась через структурну модифікацію крохмальних молекул. При цьому, вплив співвідношень оцтового ангідриду до крохмалю має прямопропорційний характер, зі збільшенням кількості ацетилюючого агенту зростає кількість молекулярних зіткнень і доступності молекул оцтового ангідриду для реакції.

Ефективність реакції є ще одним важливим параметром для оцінки реакції ацетилювання. На рисунку 4.3 показано залежність ефективності реакції ацетилювання від часу за різного співвідношення оцтового ангідриду до крохмалю.

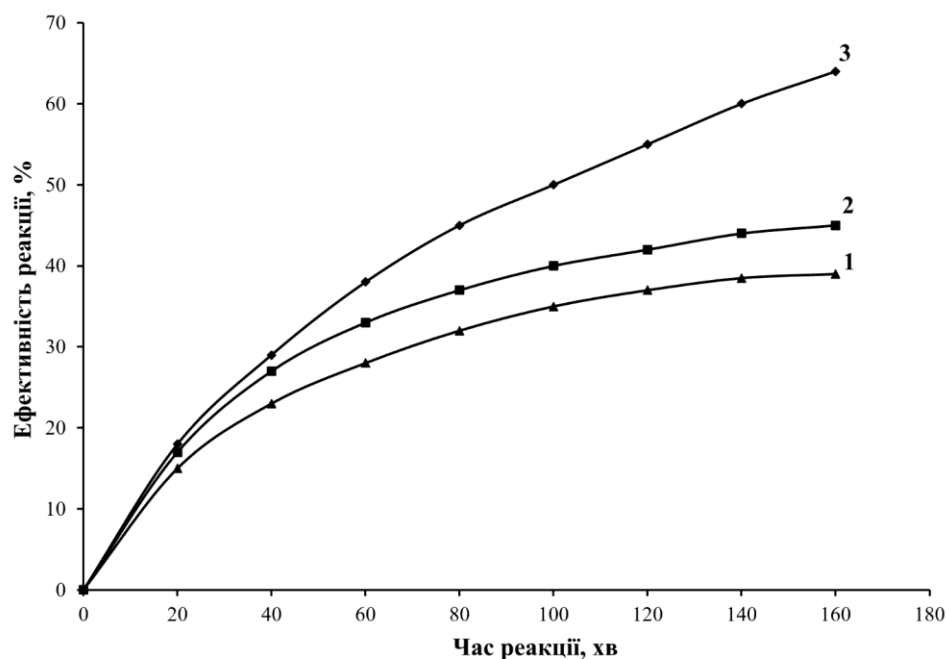


Рис. 4.3. Залежність ефективності реакції ацетилювання від часу.
Співвідношення крохмаль/оцтовий ангідрид: 1 – 1:3; 2 – 1:2; 3 – 1:1.

Виявлено, що ефективність реакції збільшувалася за збільшення часу реакції. Як згадувалося вище, збільшення часу реакції дало можливість забезпечити достатню кількість актів заміщення і, таким чином, збільшило ефективність реакції. Однак зміни ефективності співвідношеннями крохмаль/Ас залежали від часу реакції. При початковому часі реакції 40 хв високі концентрації оцтового ангідриду сприяють дещо вищому значенню ефективності, що свідчить про велику доступність молекул оцтового ангідриду поблизу молекул крохмалю. У цей же час, вищі співвідношення призвели до нижчого значення ефективності реакції. Це може бути пов'язано з тим, що після початкової модифікації, структурні зміни в молекулах крохмалю зменшили їхню реакційну здатність.

Вплив NaOH (каталізатора) на ступінь заміщення та ефективність представлено на рис. 4.3

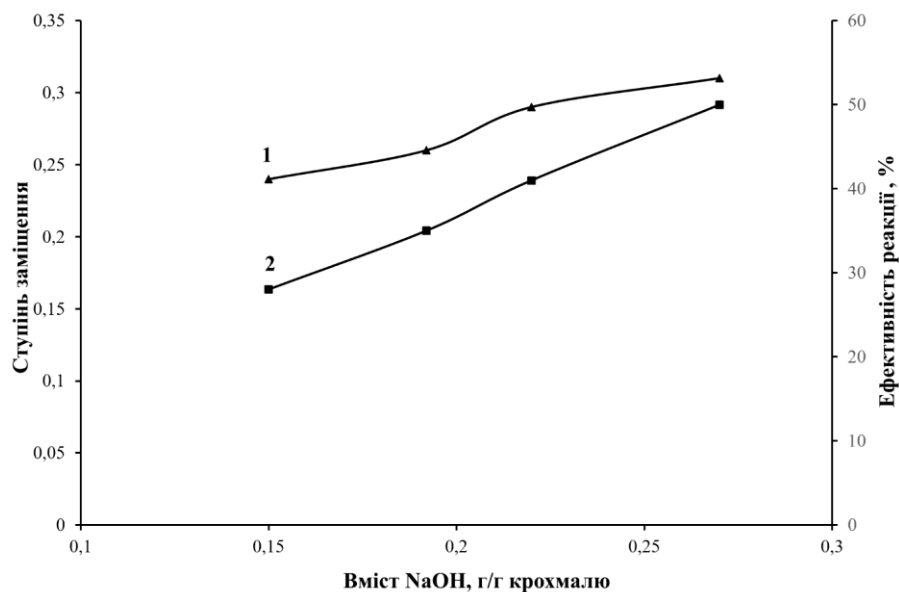


Рис. 4.4. Залежність ступеня заміщення і ефективності реакції ацетилювання від концентрації каталізатора.

1 – ступінь заміщення; 2 – ефективність реакції.

Як ступінь заміщення так і ефективність реакції збільшувалися зі збільшенням кількості NaOH. За інших незмінних умов ступінь заміщення збільшувався з 0,2 до 0,31, а ефективність збільшувалася з 25,98 до 45,79% зі збільшенням кількості NaOH від 0,15 до 0,34 г/г крохмалю. Збільшення було приблизно лінійним. NaOH був каталізатором, який впливав на реакцію, активуючи гідроксильні групи крохмалю, що спричиняло нуклеофільну атаку на ангідридні фрагменти.

Для оцінки хімічної будови та перетворень що відбуваються під час ацетилювання крохмалю, було проведено ІЧ спектроскопічний аналіз одержаного крохмалю. Порівняно спектри нативного вихідного крохмалю та модифікованого ацетилюванням (із ступенем заміщення 0,21), а також оцінено вплив умов сушіння на структурні характеристики матеріалу (рис. 4.5.).

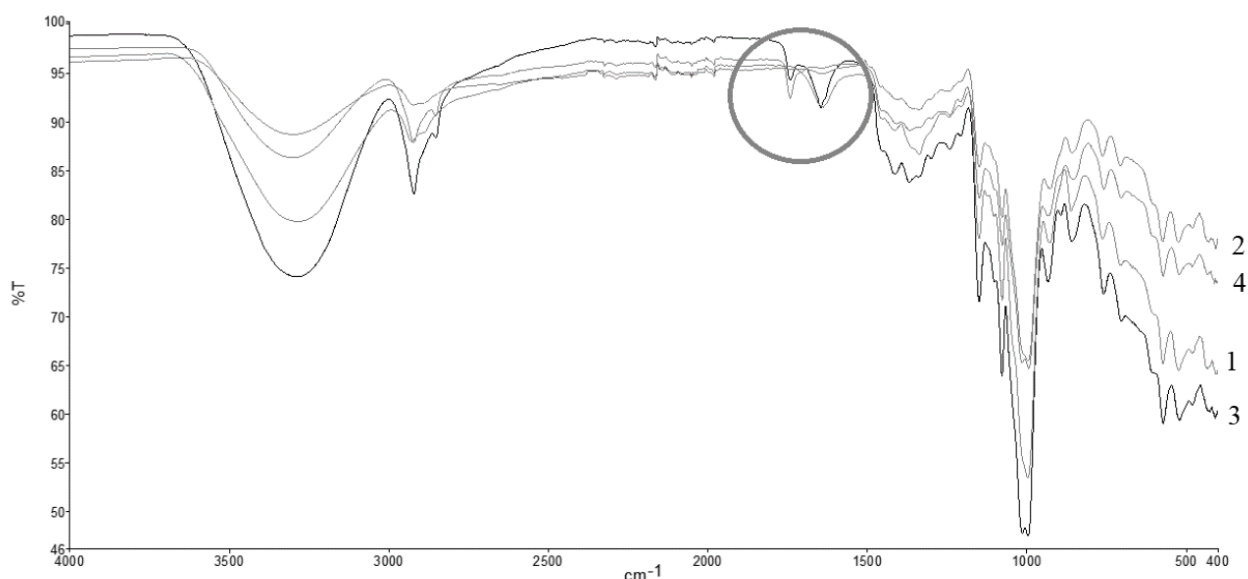


Рис.4.5. ІЧ спектри нативного крохмалю (1, 2) та ацетильованого крохмалю (3, 4). 1,3 – вологонасичений крохмаль, 2,4 – висушений крохмаль за 100 °С.

Проведено аналіз інфрачервоних спектрів нативного вологонасиченого крохмалю та крохмалю після сушіння за температури 100 °С. Встановлено, що у спектрі спостерігається широка смуга поглинання в області 3600-3050 cm^{-1} , що відповідає вібраціям –ОН груп (гідроксильні групи крохмалю та адсорбована волога). Смути в діапазоні 2950-2800 cm^{-1} асоціюються з валентними коливаннями карбонових ланцюгів –СН– у структурі крохмалю. Інтенсивні піки в межах 1150-900 cm^{-1} пов'язані з вібраціями С–ОН груп і етерних зв'язків С–О–С, які присутні як усередині глюкопіранозних кілець, так і між ними.

Додатково, смути при 992, 929, 861, 765 і 575 cm^{-1} відповідають валентним коливанням ангідроглюкозного кільця. Аналіз спектрів нативного та модифікованого крохмалів до та після сушіння показав, що основні функціональні групи залишаються незмінними. Відмінності виявлені лише у двох діапазонах, пов'язаних із вібраціями ОН-груп води: у висушеному зразку інтенсивність смуги в області 3600–3050 cm^{-1} знижена вдвічі, а сигнал при 1638 cm^{-1} майже відсутній. Сушіння призводить до зневоднення амілозних та амілопектинових спіралей, що спричиняє появу додаткових характерних смуг поглинання при 929 cm^{-1} , 857 cm^{-1} та 576 cm^{-1} , а також появу нової смуги при 763

см⁻¹. Для глибшого розуміння змін у структурі модифікованого крохмалю було проведено додатковий аналіз ІЧ-спектрів у вузькому діапазоні 1800–1500 см⁻¹, що дозволяє оцінити зміни, пов'язані з процесом естерифікації. Виявлено, характерну смугу поглинання в області 1740 см⁻¹ що відповідає коливанням карбонільної групи C=O, яка присутня в ацетильних групах -COCH₃, введених у структуру крохмалю під час ацетилювання. Ця смуга є характерною для естерних зв'язків, що утворюються між гідроксильними групами -OH) крохмалю та ацетилюючим агентом. Зміщення цієї смуги може бути викликано впливом водневих зв'язків у структурі крохмалю [12]. Крім того, в області 1600–1550 см⁻¹ відзначаються зміни в інтенсивності смуг, які можуть бути пов'язані з коливаннями зв'язків C–O або змінами в водневих зв'язках між макромолекулами крохмалю.

Отримані результати підтверджують, що ацетилювання крохмалю впливає на його структурні характеристики, зокрема на появу естерних зв'язків і зміну міжмолекулярних взаємодій (поява слабких ван-дер-Ваальсових взаємодій між ацетильними групами сусідніх молекул або всередині однієї молекули, зменшення міжмолекулярних водневих зв'язків, зменшення щільності пакування молекул у кристалічних ділянках амілопектину через стеричні перешкоди). Виявлені зміни можуть впливати на фізико-хімічні властивості матеріалу, такі як гідрофільність, розчинність та стабільність у різних умовах.

Для підтвердження встановлених закономірностей структурних змін крохмалю після ацетилювання був проведений рентгеноструктурний аналіз. Цей метод дозволяє оцінити ступінь кристалічності матеріалу та можливі зміни у впорядкованості молекулярної структури після ацетилювання. Результати рентгеноструктурних досліджень представлені на рис. 4.6.

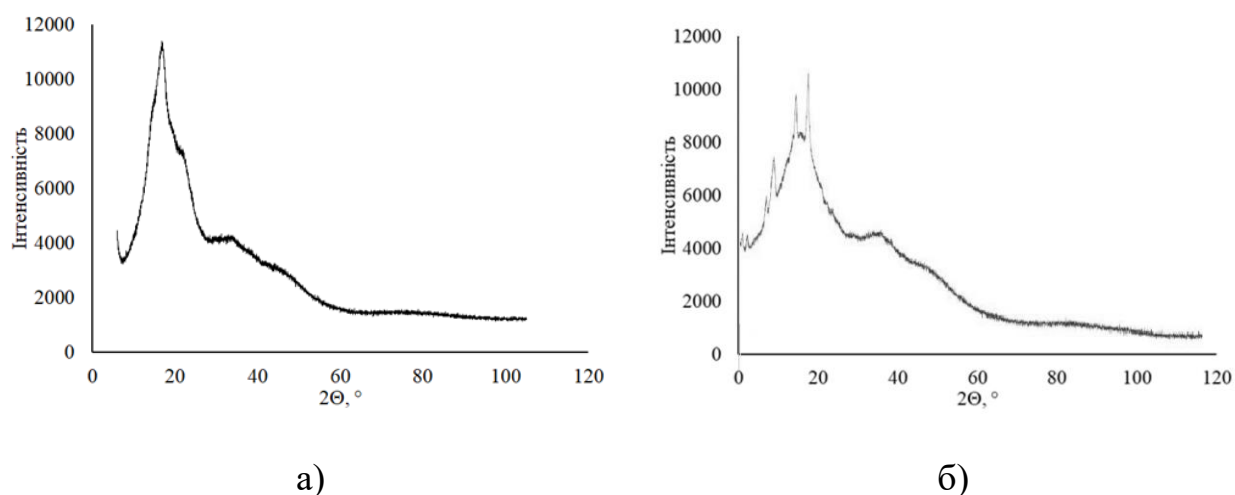


Рис. 4.6. Дифрактограми нативного (а) та ацетильованого (б) крохмалю, ступінь ацетилювання -0,21.

Виявлено, суттєві зміни характеру дифрактограм крохмалю після ацетилювання. Очевидно, це пов'язано із зменшенням кристалічності модифікованого крохмалю, перш за все, через стеричні перешкоди, викликані ацетатними групами, які перешкоджають щільному пакуванню молекул амілопектину та зменшення кількості водневих зв'язків. Це, закономірно, призводить до зростання аморфної фази, що проявляється у вигляді менш інтенсивного піку в діапазоні $2\theta \approx 10\text{--}30^\circ$. Також відзначено появу нових піків в діапазоні $2\theta \approx 8\text{--}12^\circ$, що пов'язані з кристалічною структурою ацетильованих ланцюгів.

З метою визначення чистоти отриманих модифікованих крохмалів методом ацетилювання та підтвердження ефективності методу було проведено рентген-флуоресцентний аналіз (XRF). Даний аналіз дозволяє оцінити елементний склад матеріалів та встановити наявність можливих домішок. Результати дослідження наведено на рис. 4.7.

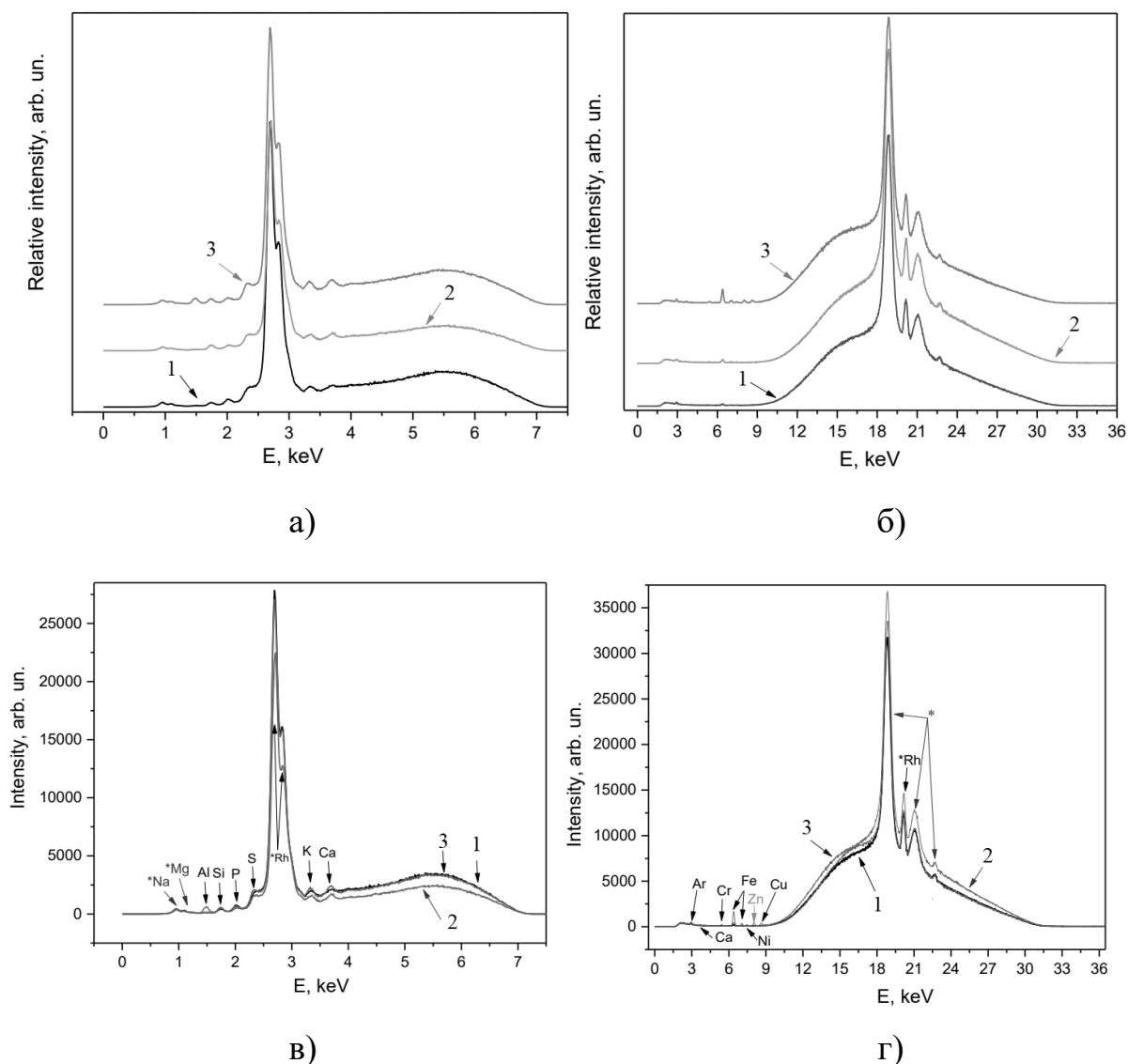


Рис. 4.7. XRF-спектри нативного (1), ацетильованого вологонасиченого (2) і ацетильованого висушеного (3) крохмалю в режимах легких (а, в) і важких (б, г) елементів.

Встановлено, що зразки отримані модифіковані матеріали характеризуються високою хімічною чистотою, про що свідчить інтенсивний пік родію (Rh) а також фонові інтенсивності випромінювання трубки. При цьому, незалежно від природи крохмалю всі спектри мають практично ідентичний характер, що свідчить про відсутність значних відмінностей у хімічному складі досліджуваних зразків. Таким чином, проведений рентген-флуоресцентний аналіз підтвердив високу чистоту модифікованого крохмалю, зокрема відсутність залишків каталізатора, домішок різних солей або мінералів.

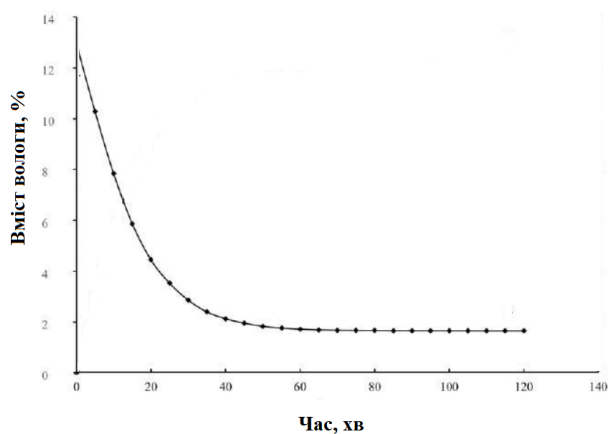
4.2. Особливості фізико-хімічних властивостей ацетильованого крохмалю

Очевидно, суттєві зміни в структурі модифікованого крохмалю будуть мати значний вплив на фізико-хімічні і технологічні властивості крохмалю.

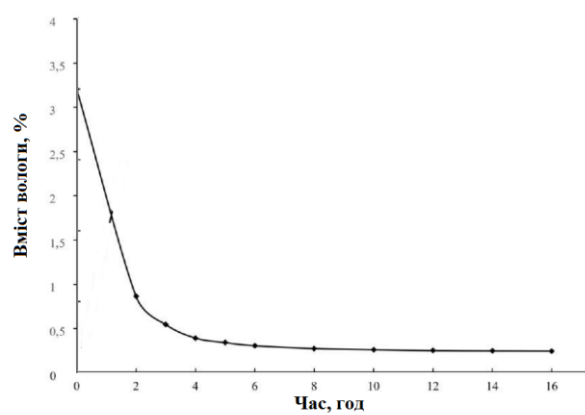
Вміст води відіграє критичну роль у властивостях крохмалю, зокрема ацетильованого, як матеріалу для створення полімерних матеріалів різного призначення. Оскільки крохмаль відзначається високою гідрофільністю, що зумовлює його підвищену чутливість до води, ацетилювання дозволяє частково зменшувати цю гідрофільність, при цьому чим вищим є ступінь заміщення тим більше зменшення гідрофільності крохмалю. Відомо, що вода діє як природний пластифікатор, знижуючи температуру склування і температуру желатинізації крохмалю. При цьому, вода знижує модуль пружності та міцність на розрив, але підвищує пластичність крохмальовмісних матеріалів. Проте, найбільш відчутним є вплив води на процеси одержання полімерних матеріалів на основі крохмалю із сумішами гідрофобних полімерів, зокрема полілактидом. Очевидно надлишкова вода знижує адгезію між фазами та призводить до часткового гідролізу макромолекул ПЛА під час перероблення [7].

Ацетильні групи модифікованого крохмалю є гідрофобними, що знижує здатність крохмалю поглинати воду. При цьому, для ацетильованого крохмалю важливим є контроль вмісту води, оскільки гідроліз естерних зв'язків під час перероблення може знизити ступінь ацетилювання та погіршити властивості кінцевого продукту.

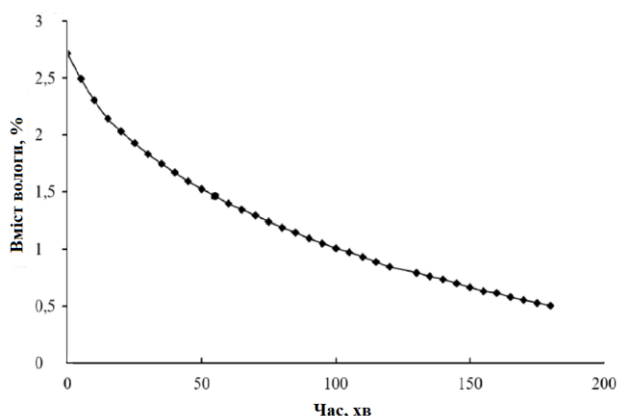
Для оцінки впливу модифікування були встановлені кінетичні закономірності сушіння крохмалю за різних умов після вологонасичення в контрольованих умовах. Отримані результати представлені на рис. 4.8.



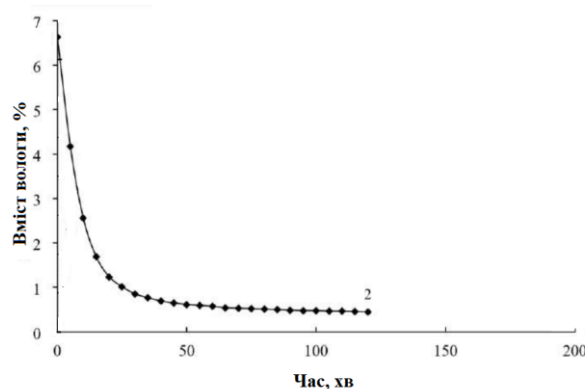
а)



б)



в)



г)

Рис. 4.8. Кінетичні криві сушіння нативного (а), модифікованого гранульованого (б, в) і модифікованого подрібненого (г) крохмалю.

Умови сушіння: а, в, г – за температури 100 °С,
б - за температури 60 °С під вакуумом. Ступінь заміщення – 0,21.

Виявлено, що більшість води в ацетильованому крохмалі перебуває у слабо зв'язаному стані, що обумовлює її швидке видалення на початковому етапі сушіння. Низький рівень залишкової вологості 3-5% для модифікованого крохмалю порівняно з немодифікованим ($\approx 12-13\%$) підтверджує ефективність процесу модифікування. Очевидно, модифікування сприяє зменшенню кількості гідрофільних центрів і знижує здатність полімерної матриці утримувати зв'язану воду внаслідок зменшення щільності структури. Це підтверджується також швидкістю втрати води, особливо для подрібненого ацетильованого крохмалю

(розмір частинок 100-300 мкм), при цьому значення втраченої води для такого крохмалю є дещо більшим ніж для гранульованого.

Для оцінки здатності ацетильованого крохмалю до перероблення за дії підвищених температур було проведено визначення показника текучості розплаву для вологонасиченого крохмалю та після висушування.

Встановлено, що вологонасичений модифікований крохмаль характеризується відносно високими значеннями ПТР, що свідчить про наявність достатньої кількості пластифікатора (води), яка сприяє підтримці текучого стану матеріалу. Проте, при збільшенні часу перебування у камері пластометра спостерігається піноутворення екструдату, а в деяких випадках — підвищена крихкість матеріалу. Це вказує на те, що навіть у вологонасиченому стані модифікований має обмежену термостабільність. Відомо, що нативний крохмаль починає розкладатися при 200–250°C залежно від типу та вмісту води. За температур 200–300°C відбувається дегідратація та розрив глікозидних зв'язків, що призводить до фрагментації полісахаридних ланцюгів. При цьому, високий вміст води знижує температуру деградації через гідроліз глікозидних зв'язків під час нагрівання. У цей же час, термічна стабільність ацетильованого крохмалю є вищою завдяки зниженню гідрофільності, зменшенню водневих зв'язків і зміні кристалічної структури.

Для оцінки впливу умов сушіння на здатність модифікованого крохмалю до переробки було проведено аналогічні вимірювання для зразків, висушених протягом за 100 °C. Виявлено, що висушування значно впливає на текучість матеріалу. Після сушіння значення ПТР зменшуються, а екструдат починає пінитися, що свідчить про зміну реологічних характеристик матеріалу. При цьому, збільшення часу сушіння призводить до ще більшого зниження ПТР а екструдат стає крихким і змінює колір від світло-коричневого до коричневого. Такі зміни є типовими ознаками термічної деструкції крохмальмісних матеріалів.

Залежність ПТР від часу знаходження зразка у камері пластометра та вмісту води наведена на рис. 4.9.

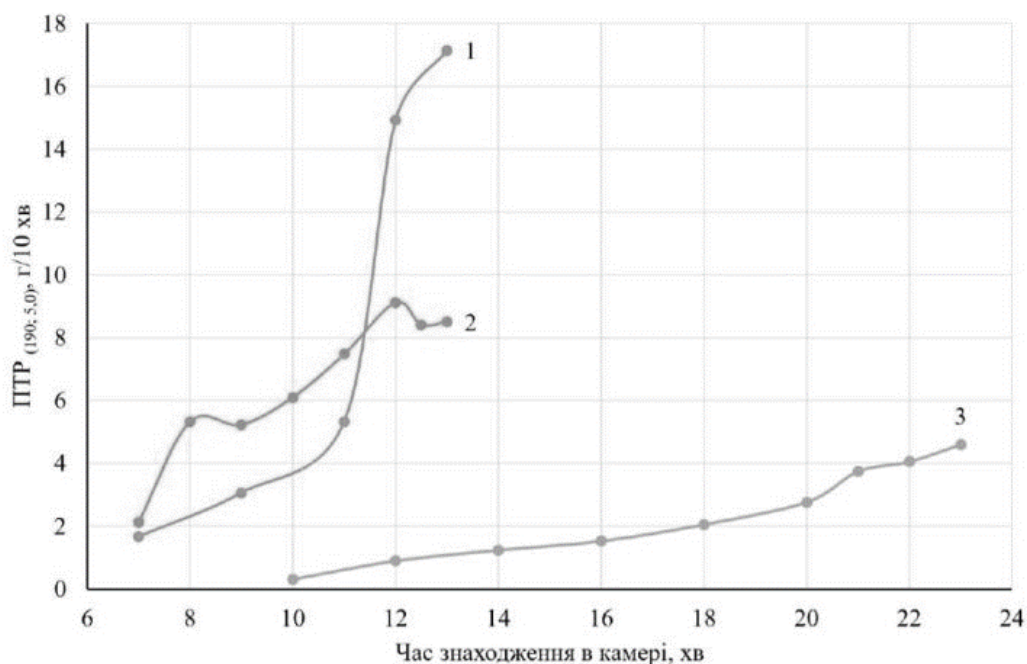


Рис. 4.9. Залежність ПТР ацетильованого крохмалю від вмісту води та часу знаходження зразка в камері пластометра:

- 1 – вологонасичений крохмаль;
- 2 – висушений крохмаль (100 °C / 3 год; втрата маси – 2,58%);
- 3 – висушений крохмаль (100 °C / 8 год; втрата маси – 4,84%)

Досліджено, що вологонасичений крохмаль демонструє вищі значення ПТР порівняно з висушеними зразками, що свідчить про кращі реологічні характеристики та придатність до переробки у в'язкотекучому стані. У висушених зразках спостерігається зниження ПТР, і після 8 годин сушіння текучість практично зникає. Додатково фіксуються ознаки термодеструкції: піноутворення, крихкість і зміна кольору.

Окрім реологічних характеристик, важливим параметром ацетильованого крохмалю є його здатність до набрякання у водному середовищі. Ця властивість визначає його функціональність у різних технологічних процесах, впливаючи на гідратацію, в'язкість та стабільність гелів. Для оцінки впливу ацетилювання на здатність до набрякання було визначено зміну коефіцієнта набрякання залежно від ступеня заміщення. Отримані результати наведені у табл. 4.2.

Таблиця 4.2.

№	Крохмаль	Ступінь заміщення DS	Коефіцієнт набрякання (%)
1	Нативний крохмаль	0	0,19
2	Ацетильований крохмаль	0,12	0,24
3		0,21	0,27
4		0,31	0,30

Встановлено, що ацетилювання значно підвищує здатність крохмалю до набрякання. Для нативного зразка коефіцієнт набрякання склав 0,19, тоді як у модифікованих зразках цей показник зріс від 0,24 до 0,3 % залежно від ступеня заміщення. Збільшення здатності до набрякання модифікованого крохмалю пояснюється структурними змінами. Введення ацетильних груп сприяє послабленню внутрішньогранулярних водневих зв'язків, що забезпечує кращий доступ води до аморфних зон. Це призводить до ефективнішої гідратації і, відповідно, підвищення коефіцієнта набрякання. При цьому, ацетильований крохмаль відзначається більш пористішою структурою що полегшує проникнення води. Також, слід відзначити що ацетильні групи є об'ємнішими, ніж гідроксильні, що створює стеричні перешкоди в структурі крохмалю та частково розширює міжмолекулярні відстані, роблячи структуру менш щільною і вода легше проникає в розпушену структуру, що сприяє набряканню, навіть якщо загальна гідрофільність знижується. Таким чином, ацетилювання позитивно впливає на здатність крохмалю до набрякання, що робить його перспективним для застосування у технологічних процесах, де необхідна підвищена гідратація, біодеградабельність та стабільність у водних системах.

Для підтвердження підвищеної стійкості модифікованого крохмалю було досліджено ІЧ спектр його водної витяжки (рис. 4.10.).

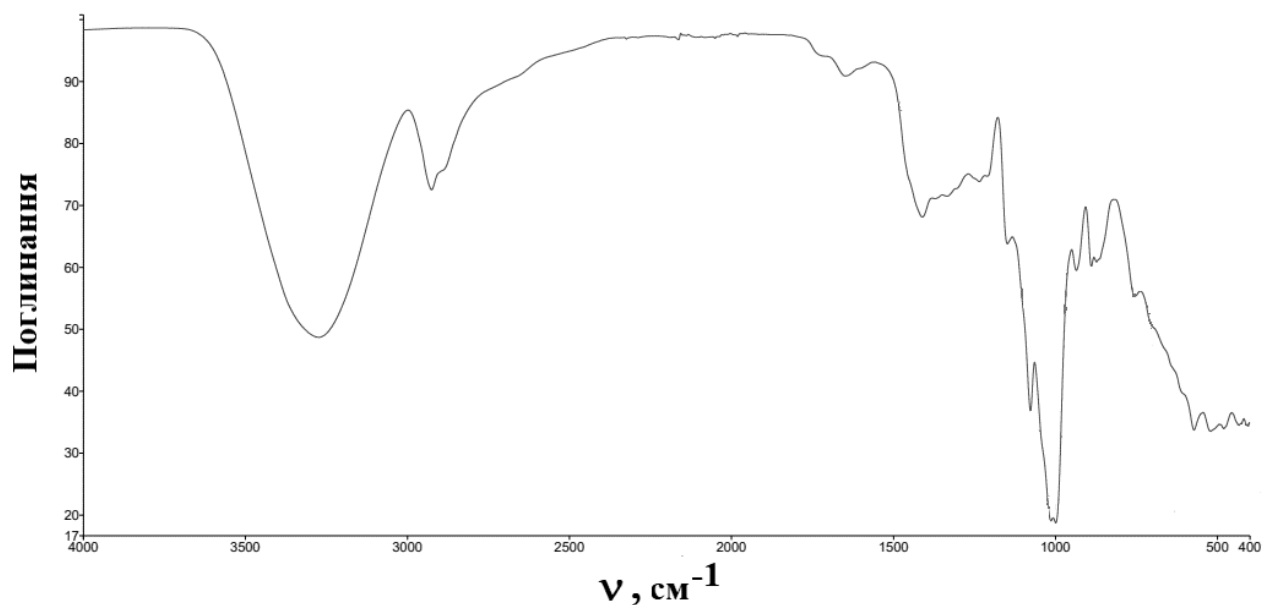


Рис. 4.10. ІЧ спектр сухого залишку водної витяжки модифікованого крохмалю.

Аналіз спектру свідчить, що водою екстрагується у апараті Сокслета крохмаль, з низьким ступенем естерифікації – смуга поглинання при 1740 см^{-1} є мало інтенсивною. Очевидно, за даних умов у воді можливе розчинення тільки невеликої частини низькомолекулярних фракцій крохмалю (особливо амілози) із низьким ступенем ацетилювання.

Виявлені особливості структури та впливу вологи на ацетильований крохмаль передбачають його ефективне використання для створення нових полімерних матеріалів в сумішах із іншими біополімерами, зокрема полілактидом.

4.3. Дослідження сумісності ацетильованого крохмалю з полілактидом на підставі теорії Флорі –Хагінса – Крігбаума

Дослідження міжмолекулярних взаємодій у полімерних розчинах, зокрема в системах полімерних сумішей, становить значний інтерес як з теоретичної, так і з практичної точки зору, оскільки дає змогу оцінити ступінь сумісності між полімерами. Сумісність ацетильованого крохмалю з полілактидом є ключовим фактором для створення функціональних полімерних композитів, таких як біодеградабельні плівки, пакувальні матеріали чи біомедичні вироби [9]. Сумісність визначає адгезію між фазами, однорідність структури композиту та його фізико-механічні, теплофізичні і бар'єрні властивості. Для ацетильованого крохмалю з низьким ступенем заміщення (0,1-0,3) сумісність із ПЛА залежить від кількох факторів: ступінь ацетилювання - ацетильні групи є гідрофобними, що знижує полярність крохмалю та наближає його поверхневу енергію до гідрофобного ПЛА; вміст води - ПЛА є гідрофобним полімером, і наявність води в крохмалі знижує адгезію між фазами; поверхнева енергія та полярність - ПЛА має низьку полярність через естерні зв'язки в його структурі, тоді як ацетильований крохмаль із низьким ступенем заміщення зберігає високу полярність через присутні гідроксильні групи; тип крохмалю - кукурудзяний крохмаль має щільнішу кристалічну структуру, що може ускладнювати дисперсію порівняно з картопляним, який є менш кристалічним.

З метою встановлення особливостей міжмолекулярної взаємодії та рівня сумісності між компонентами було проаналізовано вплив фізико-хімічних і технологічних параметрів на процес модифікування ацетильованого крохмалю у присутності полілактиду [145]. У рамках цього дослідження оцінювався вплив типу полімерів і їхнього співвідношення на значення питомої в'язкості розчинів у диметилсульфоксиді (ДМСО). Об'єктами аналізу були як індивідуальні розчини полілактиду та ацетильованого крохмалю, так і їхні суміші. Методом капілярної віскозиметрії визначали зміни питомої в'язкості ($\eta_{\text{пит.}}$) розбавлених

систем залежно від вмісту окремих компонентів. Відповідні результати дослідження динаміки в'язкісних характеристик представлені на рисунку 4.11.

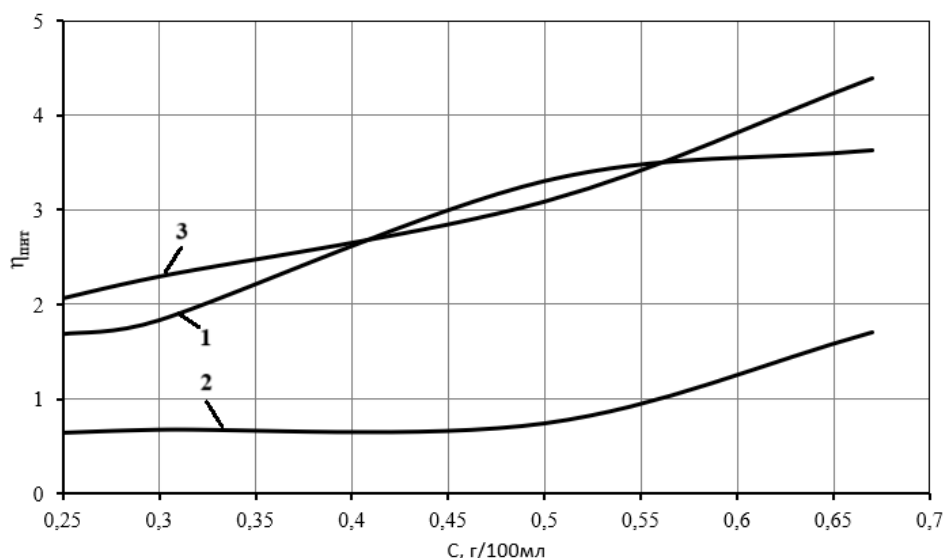


Рис. 4.11. Вплив природи та вмісту полімеру на питому в'язкість розчинів в ДМСО. Полімери: 1 –ПЛА; 2 – ацетильований крохмаль;
3 – суміш 50% мас. ПЛА-50 % мас. ацетильованого крохмалю.

Встановлено, що питома в'язкість розчинів залежить від природи полімеру та його вмісту. Розчин ПЛА демонструє поступове зростання в'язкості зі збільшенням концентрації, що свідчить про збільшення міжмолекулярних взаємодій та утворення асоціатів макромолекул ПЛА в ДМСО.

У цей же час, розчин ацетильованого крохмалю характеризується значно нижчою в'язкістю порівняно з ПЛА. Це може бути пов'язано з меншою молекулярною масою ацетильованого крохмалю та з особливостями його структури, що впливають на взаємодії з ДМСО. При цьому, зі збільшенням концентрації спостерігається зростання в'язкості, що також вказує на утворення асоціатів.

Розчини суміші ПЛА та ацетильованого крохмалю відзначаються проміжним характером залежності в'язкості від концентрації. При низьких концентраціях в'язкість близька до в'язкості розчинів ацетильованого крохмалю, а при високих – до в'язкості розчинів ПЛА. Це може свідчити про те, що при низьких концентраціях домінує вплив ацетильованого крохмалю, а при високих

– ПЛА. Очевидно, в даних системах відбуваються наступні міжмолекулярні взаємодії ПЛА-крохмаль (утворення водневих зв'язків між гідроксильними групами ацетильованого крохмалю (донорами) з акцепторами — карбонільними групами естерних зв'язків ПЛА, взаємодія гідрофобних ацетильних групи з гідрофобними ділянками ПЛА через Ван-дер-Ваальсові взаємодії, диполь-дипольні взаємодії через часткову поляризацію зв'язку $C=O$).

Зростання в'язкості розчинів із підвищенням концентрації полімерів може бути зумовлене утворенням надмолекулярних структур — асоціатів. Із концентраційним збільшенням ймовірність контакту макромолекул зростає, що викликає зміну їхніх розмірів і просторової конформації.

Схильність до асоціації значною мірою визначається хімічною природою як полімеру, так і розчинника, наявністю функціональних груп, здатних до утворення водневих або диполь-дипольних взаємодій, доступністю цих груп, стереорегулярністю полімерного ланцюга, концентрацією, молекулярною масою та температурою. Крім того, асоціація може бути обумовлена дисперсійними силами між макромолекулами.

Термодинамічні характеристики розчинника впливають не лише на асоціативну здатність системи, але й на гнучкість макромолекул і їхній гідродинамічний розмір. У разі покращення розчинної дії розчинника збільшується ступінь розбухання макромолекулярного клубка, що спричиняє зростання в'язкості. У більш концентрованих системах вплив розчинника на конформаційний стан ланцюгів і асоціацію виявляється ще суттєвіше. Температурний чинник також істотно впливає на асоціативні процеси, оскільки зі зміною температури змінюється структура системи, а отже — і її реологічні характеристики. Зокрема, в'язкість, як структурно чутливий параметр, зменшується зі зростанням температури за експоненційною залежністю внаслідок руйнування структур під дією теплового руху.

Таким чином, внутрішня організація полімерної суміші, сформована після її розчинення, безпосередньо визначає реологічні властивості розчинів.

Залучення додаткових компонентів (зокрема пластифікаторів або інших полімерів) дозволяє цілеспрямовано впливати на ці характеристики.

У процесі модифікування полімерів добавками полімерної природи ключову роль відіграють міжфазні взаємодії, що формуються між компонентами. Під час поєднання двох несумісних полімерів зазвичай утворюється двофазна система колоїдного типу, властивості якої визначаються розмірами та концентрацією дисперсної фази. Водночас полімерні суміші принципово відрізняються від класичних композицій типу полімер–наповнювач, оскільки здатні до часткового взаємного розчинення з утворенням, за певних умов, гомогенних систем.

Для розчинів з вищою концентрацією спостерігається більш виражена зміна питомої в'язкості. Така поведінка, ймовірно, пов'язана з перерозподілом міжмолекулярних взаємодій у системі полілактид – ацетильований крохмаль – ДМСО, де макромолекули обох полімерів активно взаємодіють як одна з одною, так і з молекулами розчинника з утворенням гомо- та гетероасоціатів.

Вочевидь, зміна значення в'язкості пов'язана з обмеженою здатністю ПЛА та ацетильованого крохмалю утворювати агрегати у присутності один одного. Таке мікророзшарування системи, а також поділ на фази окремих компонентів, призводить до появи надлишкового вільного об'єму, який локалізується у міжфазних областях.

Для більш детального вивчення впливу співвідношення компонентів на в'язкість системи ПЛА-ацетильований крохмаль було досліджено залежність питомої в'язкості від вмісту ПЛА у розчині за різних концентраціях полімерів. Результати цих досліджень представлені на рис. 4.12.

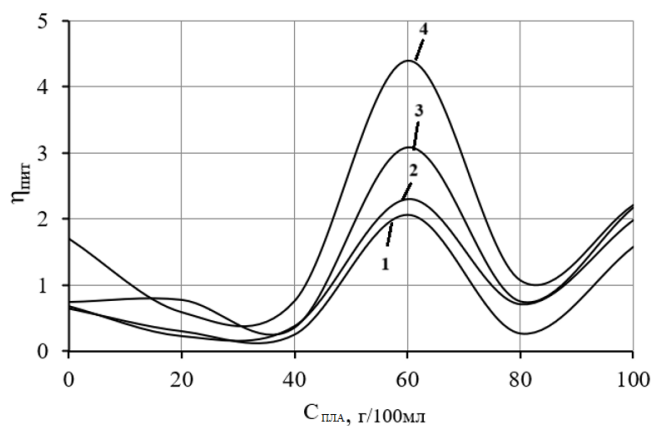


Рис. 4.12. Залежність значення питомої в'язкості системи ПЛА-ацетильований крохмаль від вмісту ПЛА у ДМСО. Концентрація полімерів у розчині (г/100мл): 1 – 0,25; 2 – 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,67.

Слід зауважити, що зі збільшенням концентрації полімерів у розчині залежність питомої в'язкості від вмісту ПЛА набуває більш екстремального характеру. Для всіх досліджених концентрацій простежується наявність екстремумів — мінімуму при вмісті ПЛА $\approx 20\text{--}30$ мас.ч та максимуму при $50\text{--}60$ мас.ч., що вказує на зміну структури розчину залежно від складу суміші.

При невисоких концентраціях полімерів (0,25–0,3 г/100 мл) мінімум в'язкості, ймовірно, обумовлений утворенням просторово оптимізованих структур з мінімальним гідродинамічним опором, де ацетильований крохмаль частково екранує міжмакромолекулярні взаємодії ПЛА, знижуючи ефективне перекриття ланцюгів. Такий ефект виникає завдяки тому, що модифіковані ланки крохмалю взаємодіють із ПЛА на обмежених ділянках, порушуючи регулярність міжланцюгових асоціацій ПЛА та перешкоджаючи формуванню щільних агрегатів.

У більш концентрованих розчинах (0,5–0,67 г/100 мл) в'язкість різко зростає, що вказує на утворення структур з максимальним гідродинамічним опором. Це може бути зумовлено частковою сумісністю компонентів, що сприяє тимчасовій асоціації макромолекул ПЛА та ацетильованого крохмалю, утворюючи сітчасті або агреговані утворення. Подальше збільшення вмісту ПЛА

супроводжується зниженням питомої в'язкості, що, очевидно, свідчить про перерозподіл міжмолекулярних зв'язків, зменшення структурованості системи.

Загалом, отримані результати підтверджують, що як концентрація полімерів, так і їхнє співвідношення в системі ПЛА–ацетильований крохмаль суттєво впливають на її в'язкісну поведінку.

Кількісна оцінка сумісності базується на припущенні, що при зближенні макромолекул різного типу можуть утворюватися асоціати, які впливають на в'язкісні характеристики системи: у разі відсутності взаємодії в'язкість суміші є нижчою за розраховану за принципом адитивності, тоді як при формуванні змішаних асоціатів вона підвищується, що свідчить про сумісність компонентів.

Для інтерпретації результатів використано положення теорії Флорі – Хагінса – Крігбаума, яка дозволяє кількісно оцінити взаємодію між макромолекулами на основі аналізу в'язкісних характеристик суміші. Ця теорія враховує вплив ентальпійних та ентропійних чинників на термодинамічну поведінку полімерів у розчинах і вводить поняття параметра взаємодії, який дозволяє спрогнозувати ступінь сумісності між компонентами. У модифікації Крігбаума акцент робиться на аналізі зміни питомої в'язкості полімерних розчинів, що дозволяє виявити характер взаємодії між макромолекулами — як однорідними, так і різнорідними — шляхом розрахунку відповідних параметрів із віскозиметричних даних [145].

Для аналізу в'язкісних властивостей системи використовували рівняння Хагінса, яке описує залежність питомої в'язкості від концентрації:

$$\eta_{\text{sum}} = [\eta]c + bc^2,$$

де $[\eta]$ — характеристична (гранична) в'язкість,

b — параметр, пов'язаний із константою Хагінса k' згідно виразу:

$$b = k[\eta]^2,$$

У разі використання бінарної системи ПЛА – ацетильований крохмаль, рівняння питомої в'язкості для суміші має вигляд:

$$\eta_{\text{sum. сум.}} = [\eta]_1 c_1 + [\eta]_2 c_2 + b_{11} c_1^2 + 2b_{12} c_1 c_2 + b_{22} c_2^2.$$

де:

c_1, c_2 — концентрації ПЛА та крохмалю відповідно у розчині,

$[\eta]_1, [\eta]_2$ — характеристичні в'язкості кожного з компонентів,

b_{11}, b_{22}, b_{12} — параметри взаємодії між однорідними та різнорідними макромолекулами.

Молекулярні взаємодії між компонентами описуються узагальненим параметром $b_{\text{сум.}}$, який включає три складові:

$$b_{\text{сум.}}(c_1 + c_2)^2 = b_{11} c_1^2 + 2b_{12} c_1 c_2 + b_{22} c_2^2.$$

Параметр $b_{\text{сум.}}$ можна також представити через константу Хагінса системи:

$$b_{\text{сум.}} = k_{\text{сум.}} [\eta]_{\text{сум.}}^2.$$

де $k_{\text{сум.}}$ — експериментальна константа Хагінса для суміші,

$[\eta]_{\text{сум.}}$ — гранична в'язкість суміші.

Після обробки експериментальних віскозиметричних даних було розраховано узагальнений експериментальний параметр взаємодії компонентів:

$$b_{\text{сум.}} = b_{11} c_1^2 + b_{22} c_2^2 + 2b'_{12} c_1 c_2,$$

де b'_{12} — експериментально визначений параметр взаємодії між різнорідними макромолекулами.

У разі відсутності взаємодії між компонентами, теоретичний параметр взаємодії b_{12} визначається як середнє геометричне:

$$b_{12} = (b_{11} b_{22})^{1/2},$$

Оцінка ступеня сумісності між ПЛА та ацетильованим крохмалем здійснювалася шляхом обчислення різниці між експериментальним і теоретичним значенням параметра взаємодії:

$$\Delta b = b'_{12} - b_{12}.$$

Знак і величина параметра Δb дають уявлення про характер взаємодії між компонентами системи. Додатні значення Δb вказують на переважання взаємодій між різнорідними макромолекулами, що свідчить про формування змішаних асоціатів і, відповідно, про високу сумісність. Натомість, від'ємні значення Δb є ознакою гомоасоціацій, тобто взаємодії між однаковими молекулами, і вказують на обмежену або низьку термодинамічну сумісність.

На рис. 4.13. представлено зміну параметра сумісності Δb залежно від вмісту ПЛА в системі.

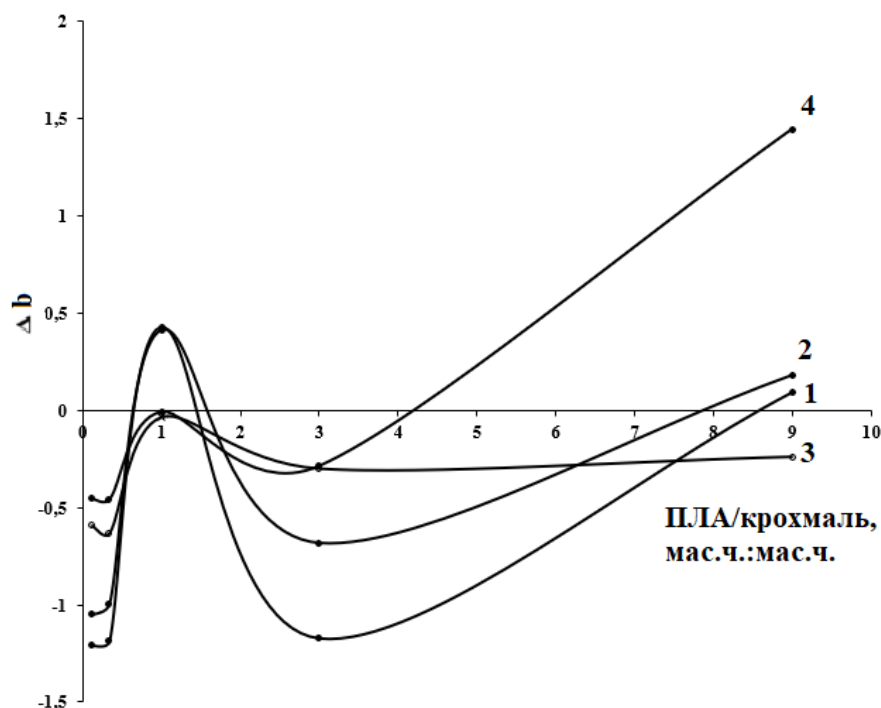


Рис. 4.13. Залежність сумісності ПЛА/ацетильований крохмаль від частки ПЛА. Концентрація полімерів у розчині % мас.: 1 –0,25; 2 –0,3; 3 –0,5; 4 –0,67.

Встановлено, що параметр сумісності Δb істотно залежить як від співвідношення ПЛА/ацетильований крохмаль, так і від загальної концентрації полімерів у розчині. При найнижчій концентрації (0,25 % мас.) зміни Δb мінімальні та переважно негативні, що свідчить про слабку взаємодію компонентів у розбавлених системах.

За вищих концентрацій (0,3–0,5 % мас.) спостерігаються екстремуми Δb : при співвідношенні ПЛА:крохмаль $\approx 90:10$ – $75:25$ значення стає додатним, що

вказує на формування змішаних асоціатів і підвищення сумісності. Подальше зростання частки крохмалю призводить до зменшення Δb , що свідчить про ослаблення взаємодій та ймовірне мікорозшарування системи.

Найвищі позитивні значення Δb спостерігаються для концентрації 0,67 % мас., особливо при співвідношенні ПЛА:крохмаль = 50:50, що може бути пов'язано з ущільненням структури і кращим міжфазним контактом компонентів. Водночас значення Δb стають негативними при переважанні крохмалю, що вказує на обмежену сумісність.

Отже, термодинамічна сумісність системи ПЛА/ацетильований крохмаль найбільш виражена при переважанні ПЛА або еквівалентному співвідношенні за умови підвищеної концентрації полімерів.

Таким чином, підвищення вмісту ПЛА та концентрації розчину сприяє формуванню змішаних асоціатів, що покращують сумісність у системі, однак при надлишку ацетильованого крохмалю сумісність різко погіршується. Це свідчить про необхідність ретельного підбору співвідношення компонентів для досягнення максимальної взаємодії в системі.

4.4. Закономірності впливу ацетильованого крохмалю на експлуатаційні властивості полілактиду

Встановлені закономірності сумісності передбачають ефективне використання полілактиду як високомолекулярного модифікатора ацетильованого крохмалю. У цей же час, для отримання композитів з необхідними властивостями також був використаний пластифікатор – ЕСО, що дозволяє додатково підвищити технологічну сумісність крохмалю з полілактидними матрицями.

Одним із ключових напрямів дослідження полімерних матеріалів є оцінка їх пружних, пластичних і деформаційних властивостей залежно від компонентного складу. Такий аналіз дає змогу з'ясувати, як змінюється поведінка матеріалу під механічними навантаженнями, що визначає його

потенційні області застосування. Отримані результати дозволяють не лише обґрунтувати вибір оптимального складу композиту, але й сприяють прогнозуванню його зносостійкості та стабільності в реальних умовах експлуатації.

Результати дослідження пружно-деформаційних характеристик розроблених композитів представлені в табл. 4.5.

Таблиця 4.3

Пружно-деформаційних характеристик розроблених композитів

Параметр	Композит				
	1	2	3	4	5
Твердість Т, МПа	163,6	179,8	239,0	171,4	252,8
Модуль деформації E_d , ГПа	1,88	2,16	3,31	2,01	3,61
Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$, ГПа	6,79	9,55	12,81	6,65	8,87
Умовно-миттєвий модуль пружності E_o , ГПа	7,31	23,03	20,76	11,23	11,49
Границя високоеластичності $E_{вс}$, ГПа	95,00	16,33	33,49	16,3	39,01
Коефіцієнт пластичної вязкості	350 815,4	409 271,2	719 985,63	500 182,7	990 738,95
Коефіцієнт високоеластичної вязкості $n \cdot 10^5$	170,05	29,2	59,9	29,2	69,80

Склад композитів, % мас:

- 1- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО= 100:0:0;
- 2- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =90:10:0;
- 3- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 90:9:1;
- 4- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =80:10:10;
- 5-ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 80:10:10 (крохмаль попередньо пластифікований ЕСО).

Встановлено, що додавання 10% мас. ацетильованого крохмалю до ПЛА підвищує твердість і модуль деформації, що свідчить про зміцнення структури матеріалу. При цьому введення 1% мас. ЕСО до цієї композиції додатково

підвищує фізико-механічні властивості завдяки покращеній міжфазній взаємодії, підвищенню когезійної міцності та збільшенню опору деформації.

Збільшення вмісту ЕСО в системі до 10% мас. призводить до часткової пластифікації, що знижує жорсткість і, ймовірно, сприяє підвищенню ударної в'язкості. Особливий інтерес становить зразок матеріал, де перед введенням у ПЛА ацетильований крохмаль пластифікували ЕСО. Це сприяло утворенню стабільнішої дисперсної фази та підвищеній міжфазній сумісності, що підвищило твердість, модуль деформації та структурну однорідність матеріалу.

Порівняльний аналіз результатів свідчить, що введення ацетильованого крохмалю сприяє підвищенню механічних характеристик полілактидних композитів [6]. Ацетильований крохмаль забезпечує ефективніші міжфазні взаємодії з ПЛА, що зумовлює зростання твердості та модуля деформації, тоді як немодифікований крохмаль характеризується обмеженою сумісністю з матрицею, що негативно впливає на жорсткість матеріалу. Також попередня пластифікація ацетильованого крохмалю ЕСО забезпечує рівномірніший розподіл компонентів під час компаундування і покращену структурну однорідність. Особливості впливу ацетильованого крохмалю на структуру полілактидних композитів також підтверджено визначеним коефіцієнтом структури розроблених матеріалів (рис. 4.14):

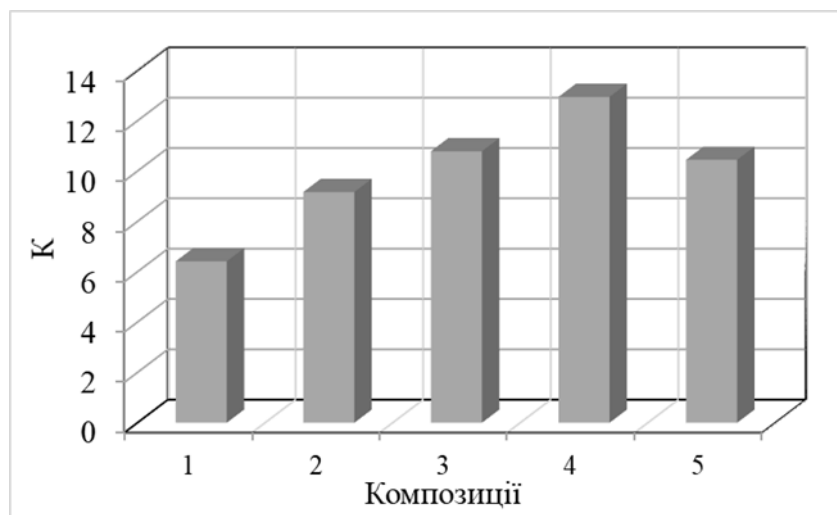


Рис. 4.14. Коефіцієнт структури полілактидних композиційних матеріалів.

Склад композиту, % мас.:

1- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО= 100:0:0;

2- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =90:10:0;

3- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 90:9:1;

4- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =80:10:10;

5-ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 80:10:10 (*крохмаль попередньо пластифікований ЕСО*).

Виявлено, що коефіцієнт структури зростає із збільшенням концентрації ацетильованого крохмалю та ЕСО. Для вихідного ПЛА характерний найнижчий коефіцієнт структури, що пояснюється відсутністю додатків, які могли б покращити міжфазні взаємодії. Додавання 10% ацетильованого крохмалю значно підвищує К, що свідчить про покращення когезії в полімерній матриці. Подальше введення 1% ЕСО ще більше збільшує коефіцієнт структури, оскільки пластифікатор сприяє більш рівномірному розподілу компонентів у матеріалі.

Максимальне значення К спостерігається у композиції 4, що вказує на формування флуктуаційної сітки у матеріалі. Однак після витримки ацетильованого крохмалю у ЕСО перед введенням у ПЛА значення К дещо знижується, що може бути пов'язано з покращеною рівномірністю структури, яка перешкоджає надмірному зростанню структурної жорсткості.

У попередніх дослідженнях, де використовувався немодифікований крохмаль та крейда, значення коефіцієнта структури були нижчими, що свідчить про слабшу взаємодію наповнювачів із ПЛА. Немодифікований крохмаль не створював достатньо сильних міжфазних зв'язків, а крейда, хоча й підвищувала жорсткість матеріалу, не сприяла рівномірному розподілу внутрішніх напружень. Введення ацетильованого крохмалю та ЕСО, особливо після їхньої попередньої взаємодії, забезпечило більш ефективне структурування композиту, що позитивно вплинуло на механічні характеристики та однорідність матеріалу.

Отримані результати коефіцієнта структури свідчать про значний вплив ацетильованого крохмалю та епоксидованої соєвої олії на внутрішню організацію полілактидних композитів. Формування флуктуаційної сітки та оптимізація міжфазних взаємодій безпосередньо позначаються на механічних властивостях матеріалів. Одним із ключових параметрів, що характеризує експлуатаційні характеристики композитів, є їхня поверхнева твердість. Дослідження цього показника дозволяє оцінити, як внесені модифікатори впливають на жорсткість та пластичність структури матеріалу (рис. 4.15).

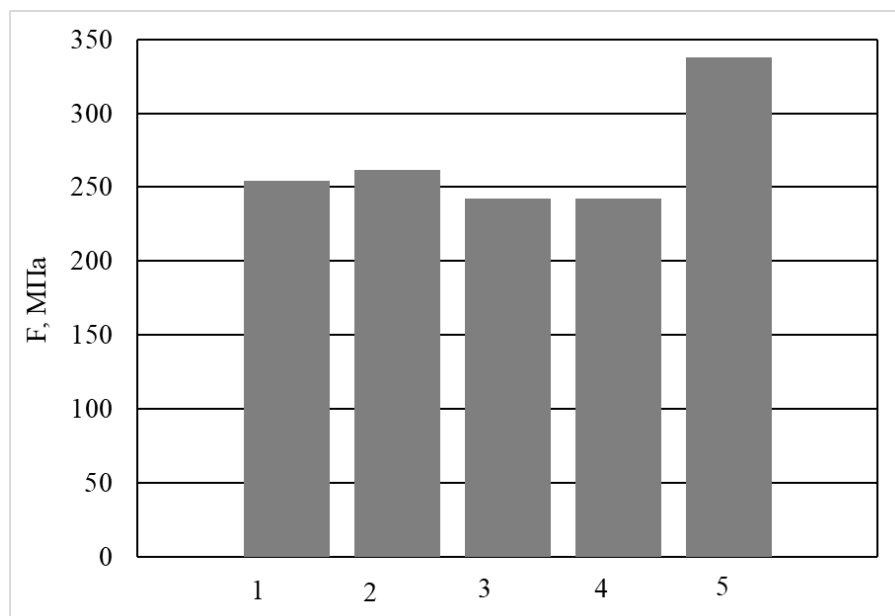


Рис 4.15. Поверхнева твердість композиційних матеріалів. Композиції, % мас.: 1- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО= 100:0:0;
 2- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =90:10:0;
 3- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 90:9:1;
 4- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =80:10:10;
 5-ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 80:10:10* (витримка тиждень).

Додавання ацетильованого крохмалю до ПЛА призводить до зменшення поверхневої твердості порівняно з чистим ПЛА. Це пояснюється тим, що ацетильований крохмаль, хоча й модифікований для кращої сумісності з ПЛА, все ж є полярним наповнювачем, який порушує кристалічну структуру ПЛА. Це призводить до зниження жорсткості та підвищення гнучкості композиту.

У зразку 3 введення невеликої кількості ЕСО разом з ацетильованим крохмалем сприяє покращенню сумісності між полярним крохмалем і неполярним ПЛА. ЕСО виступає внутрішнім пластифікатором, що покращує адгезію між фазами та запобігає утворенню мікропорожнин. Це дозволяє зберегти відносно високу поверхневу твердість у порівнянні зі зразком 2.

Подальше збільшення кількості ЕСО (зразок 4) спричиняє значне зниження поверхневої твердості через виражений пластифікаційний ефект. ЕСО збільшує рухливість макромолекул ПЛА, що призводить до зниження

жорсткості матеріалу. Однак важливо зазначити, що попереднє змішування ацетильованого крохмалю з ЕСО перед введенням у ПЛА дозволяє забезпечити більш рівномірний розподіл пластифікатора та знизити мікронеоднорідності у структурі композиту.

Найвищу поверхневу твердість демонструє зразок 5. Витримка сприяла додатковій структурній реорганізації матеріалу. Протягом цього часу відбувалася стабілізація міжмолекулярних взаємодій між ПЛА, ацетильованим крохмалем та ЕСО, що призвело до покращеної твердості порівняно з невитриманим аналогом (зразок 4).

Можливі механізми такого ефекту включають:

- повільну реструктуризацію макромолекул після екструзії, що дозволяє знизити залишкові внутрішні напруження;
- дифузію ЕСО у матрицю ПЛА, що сприяє рівномірнішому розподілу пластифікатора;
- утворення водневих зв'язків між функціональними групами ацетильованого крохмалю та ПЛА, що зміцнює межу поділу фаз;
- ван-дер-ваальсові взаємодії між молекулами ЕСО та полярними групами ацетильованого крохмалю, що зменшують мікропористість та покращують когезію композиту.

Порівняно з дослідженням поверхневої твердості нативного крохмалю, ацетильований крохмаль демонструє кращу сумісність із ПЛА завдяки зниженій гідрофільності та наявності додаткових функціональних груп, здатних утворювати вторинні взаємодії. Це забезпечує більш рівномірний розподіл наповнювача в матриці ПЛА та зменшує фазову сегрегацію, що позитивно впливає на механічні властивості отриманих матеріалів.

З метою комплексної оцінки теплофізичних характеристик досліджуваних композитів, доцільно проаналізувати також їхню теплостійкість за Віка як показник структурної стабільності при підвищених температурах.

Дослідження теплостійкості за Віка композиційних матеріалів, що містять ПЛА, ацетильований крохмаль та ЕСО, дало змогу простежити чітку залежність

між складом композиту, часом витримки та значенням температури розм'якшення.

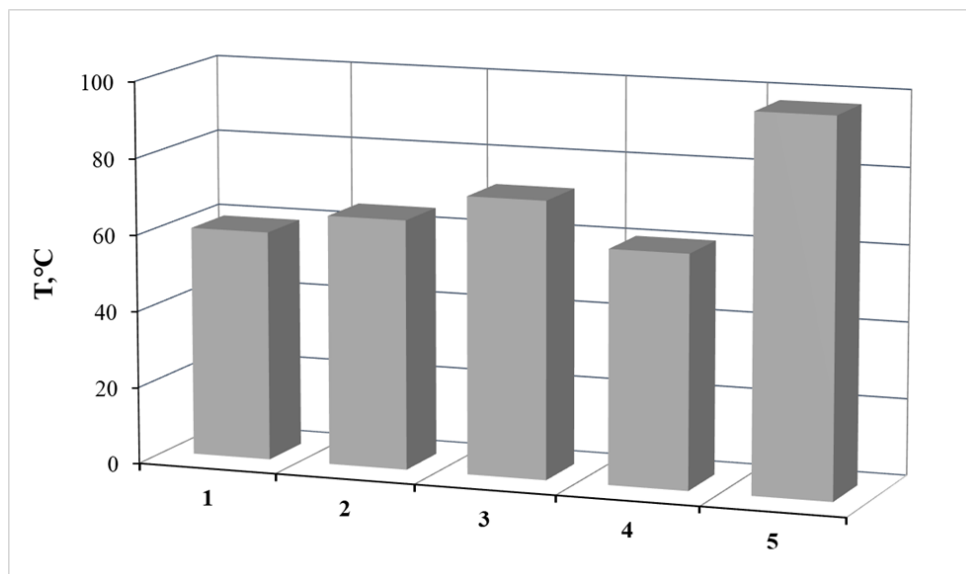


Рис. 4.16. Теплостійкість за Віка полілактидних композитів.

Склад композиту, % мас.:

1- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО= 100:0:0;

2- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =90:10:0;

3- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 90:9:1;

4- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =80:10:10;

5-ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 80:10:10 (*крохмаль попередньо пластифікований ЕСО*).

Встановлено, що вихідний ПЛА має теплостійкість близько 60 °С, що є типовим значенням для аморфного або слабо кристалізованого ПЛА. Введення 10% ацетильованого крохмалю зумовлює незначне підвищення температури розм'якшення до 68 °С, що пов'язано із поліпшенням міжфазної взаємодії.

Подальше додавання невеликої кількості ЕСО сприяє підвищенню теплостійкості до 72 °С. Незважаючи на характер ЕСО як пластифікатора, його незначна кількість, ймовірно, сприяє покращенню диспергування наповнювача та зменшенню внутрішніх напружень у структурі. Натомість, при одночасному введенні 10% ацетильованого крохмалю та 10% ЕСО теплостійкість за Віка знижується до 61 °С. Такий ефект зумовлений переважанням пластифікуючої дії

ЕСО, що зменшує міжмолекулярні взаємодії в ПЛА-матриці, підвищує рухливість макромолекулярних ланцюгів та, відповідно, знижує теплову стабільність композиту.

Найвищу теплостійкість показав зразок з витримкою модифікаторів впродовж тижня. Такий результат може бути пов'язаний із післяреакційними процесами структуроутворення, зокрема стабілізацією фазового розподілу, збільшенням кристалічності ПЛА та утворенням додаткових фізичних і, ймовірно, хімічних зв'язків між компонентами. Витримка, ймовірно, сприяла більш рівномірному розподілу ЕСО в матриці та глибшій взаємодії з полярними групами крохмалю й ПЛА, що забезпечило зміцнення структури та підвищення термостійкості.

Порівнюючи ці результати з даними розділу 4, де досліджувалися композити на основі немодифікованого крохмалю, видно, що ацетильований крохмаль забезпечує значно вищу теплостійкість при подібних концентраціях. У попередніх дослідженнях, теплостійкість композиції з 10% нативного крохмалю та 10% ЕСО не перевищувала 60 °С. Це пояснюється гідрофільною природою немодифікованого крохмалю, який утворює слабші міжфазні зв'язки з ПЛА і вносить структурну нестабільність. На відміну від цього, ацетильований крохмаль, завдяки зниженій гідрофільності та підвищеній сумісності з ПЛА, сприяє формуванню стабільнішої, термостійкої структури.

Таким чином, можна зробити висновок, що модифікація крохмалю ацетилуванням у поєднанні з впорядкуванням структури протягом витримки є ефективним підходом до підвищення термостійкості біополімерних композицій на основі ПЛА, особливо у присутності ЕСО як модифікатора.

Для поглибленого аналізу термостійкої поведінки композиційних матеріалів доцільно оцінити результати термомеханічних досліджень, які дозволяють простежити зміну деформаційної здатності зразків у функції температури та дослідити вплив окремих компонентів на формування структури матеріалу (рис. 4.17).

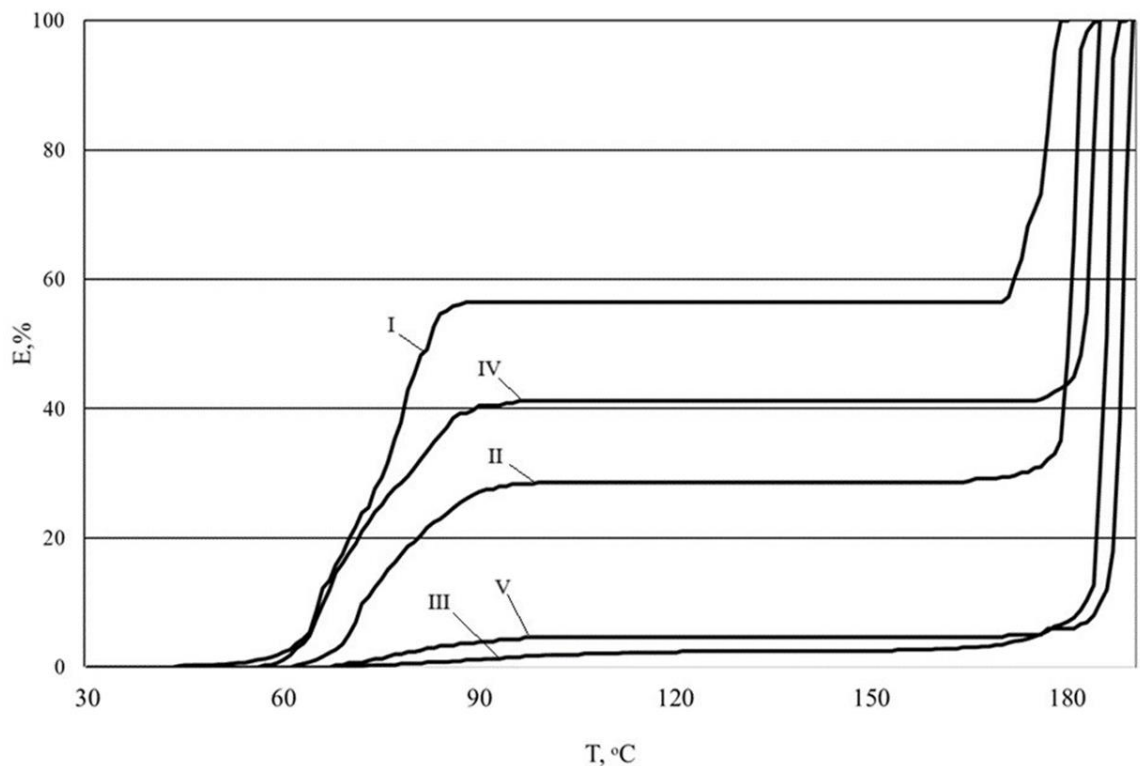


Рис.4.17. Термомеханічні криві розроблених матеріалів.

Склад композиту, % мас.:

1- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО= 100:0:0;

2- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =90:10:0;

3- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 90:9:1;

4- ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО =80:10:10;

5-ПЛА: ацетильований крохмаль :ЕСО = 80:10:10 (*крохмаль попередньо пластифікований ЕСО*).

Встановлено, що введення 10 мас.% ацетильованого крохмалю викликає зниження температури розм'якшення ПЛА та формує плато деформації в межах 40–90 °С. Це свідчить про певне послаблення міжмолекулярних взаємодій у ПЛА-матриці через введення крохмалю, що діє як наповнювач і порушує регулярність макромолекулярної структури.

Введення невеликої кількості ЕСО незначно змінює поведінку системи, зберігаючи схожу з кривою II тенденцію, але з помітно меншою деформацією. Це може свідчити про обмежене пластифікуюче діяння на фоні недостатньої

концентрації ЕСО для формування повноцінної внутрішньоструктурної модифікації.

Найбільш виражені зміни спостерігаються для композиції з 10 мас.% ЕСО. Вона демонструє істотне зростання ступеня деформації при температурі $\sim 70\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ та чітке плато, характерне для добре модифікованого пластифікованого термопласту. Така поведінка свідчить про ефективне зниження внутрішніх напружень та підвищення гнучкості композиту за рахунок пластифікації, а також про покращену сумісність фаз.

Цікаво, що після витримки ацетильованого крохмалю з ЕСО впродовж тижня, деформація значно зменшується, кривизна стає більш схожою на чистий ПЛА. Це, ймовірно, свідчить про поступове міграційне або реакційне зв'язування ЕСО з полімерною матрицею чи наповнювачем, що зменшує його пластифікуючий ефект у часі.

На відміну від цього, застосування ацетильованого крохмалю забезпечує стабільнішу структуру з кращою взаємодією з ПЛА. Ацетильовані групи знижують гідрофільність наповнювача, що сприяє зменшенню кількості мікродефектів, порівняно з немодифікованим крохмалем. Водночас, введення ЕСО забезпечує внутрішньоматричну пластифікацію, яка підвищує гнучкість без значного зменшення стабільності. Це підтверджується ширшим плато деформації та плавнішими переходами на кривих IV та V.

Отже, відмінності у термомеханічній поведінці композицій з ацетильованим і немодифікованим крохмалем пов'язані з різною гідрофільністю, диспергуванням у матриці, а також із впливом модифікації на міжмолекулярні взаємодії. Модифікований крохмаль (ацетильований) у поєднанні з ЕСО забезпечує кращу сумісність з ПЛА, що дозволяє створити композити з регульованими властивостями залежно від технологічних та експлуатаційних потреб.

У цьому розділі було детально досліджено вплив ацетильовання на структуру, фізико-хімічні та реологічні властивості крохмалю, а також

особливості його взаємодії з полілактидом для створення покращених біорозкладних матеріалів.

Експериментально підтверджено, що ацетилювання є ефективним методом модифікації, який дозволяє цілеспрямовано змінювати характеристики крохмалю. Зокрема, встановлено, що ацетилювання значно впливає на здатність крохмалю до набрякання, підвищуючи цей показник з 19,63% для нативного крохмалю до 30,1% для ацетильованого. Це свідчить про посилену гідратацію модифікованого матеріалу, що є важливим для його застосування у водних системах.

Дослідження реологічних властивостей показало, що ацетильований крохмаль не є термопластичним у чистому вигляді. Висушування зразків призводить до значного зниження ПТР. Наприклад, ПТР вологонасиченого зразка сягав 17,14 г/10 хв, тоді як після 8 годин сушіння цей показник знижувався до 4,05 г/10 хв, що вказує на необхідність контролю вологості при переробці цього матеріалу.

Аналіз сумісності ацетильованого крохмалю з ПЛА за теорією Флорі-Хагінса-Крігбаума виявив, що характер взаємодії залежить від співвідношення компонентів. При низьких концентраціях переважають взаємодії між молекулами ПЛА, тоді як при збільшенні вмісту ПЛА спостерігається утворення змішаних асоціатів. Максимальна сумісність досягається при високих концентраціях ПЛА, що важливо враховувати при розробці композиційних матеріалів [14].

Дослідження впливу ацетильованого крохмалю на експлуатаційні властивості ПЛА показало, що його введення може покращити механічні характеристики композитів. Зокрема, додавання 10% ацетильованого крохмалю підвищує модуль деформації ПЛА з 1,88 ГПа до 2,16 ГПа. Подальше введення 1% ЕСО сприяє додатковому збільшенню цього показника до 3,31 ГПа. Однак, збільшення вмісту ЕСО до 10% може призвести до зниження жорсткості матеріалу.

Загалом, результати досліджень підтверджують перспективність використання ацетильованого крохмалю для модифікації полілактиду з метою створення біорозкладних матеріалів із покращеними експлуатаційними властивостями. Отримані дані є основою для подальшої розробки технологій переробки та застосування таких матеріалів.

РОЗДІЛ 5. ВСТАНОВЛЕННЯ ВЗАЄМОЗВ'ЯЗКУ СТРУКТУРИ, ВЛАСТИВОСТЕЙ І ТЕХНОЛОГІНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ОДЕРЖАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ МОДИФІКОВАНОГО КРОХМАЛЮ СУМІЩЕНОГО З ПОЛІЛАКТИДОМ

Сьогодні все більшого значення набувають полімерні матеріали на основі відновлювальних джерел. Серед таких матеріалів підвищене зацікавлення в науковому і практичному плані викликають суміші біодеградабельних полімерів і крохмалю. Серед таких полімерів перспективним є полілактид і відповідно полімерні матеріали на основі його сумішей з крохмалем модифіковані додатками різної природи. Крохмаль не лише знижує загальну вартість матеріалу, але й покращує біодеградабельність композиту, що сприяє розширенню можливих сфер його використання.

У цей же час, суміші полілактиду з модифікованим крохмалем очевидно будуть відзначатися суттєвими змінами в морфології, фізико-механічних, пружно-пластичних, теплофізичних, сорбційних властивостях та здатності до біодеградації залежно від вмісту крохмалю та пластифікатора.

5.1. Особливості впливу модифікованого крохмалю на структуру полілактиду

Крохмаль, завдяки своїй природній полісахаридній структурі, суттєво впливає на морфологію полілактид, під час додаванні крохмалю до ПЛА утворюється багатофазна система, де крохмаль виконує роль наповнювача. При цьому, оскільки нативний крохмаль має гідрофільну природу, а ПЛА - гідрофобну, це призводить до обмеженої сумісності між фазами. У цей же час, як було відзначено раніше, епоксидована соєва олива – пластифікатор крохмалю може діяти як міжфазний компатибілізатор між крохмалем і полілактидом.

Дослідження структурних особливостей полілактидних матеріалів проводилось із використанням рентгенівської дифрактометрії та скануючої електронної мікроскопії. Ці методи дозволяють оцінити ступінь кристалічності та характер розподілу крохмалю і пластифікатора у полімерній матриці.

Для одержання полілактидних матеріалів використовували пластифікований крохмаль як активний додаток і гідрофобізовану крейду як інертний наповнювач і технологічний додаток. Встановлені закономірності впливу додатків на структуру полілактиду наведено на дифрактограмах (рис. 5.1.)

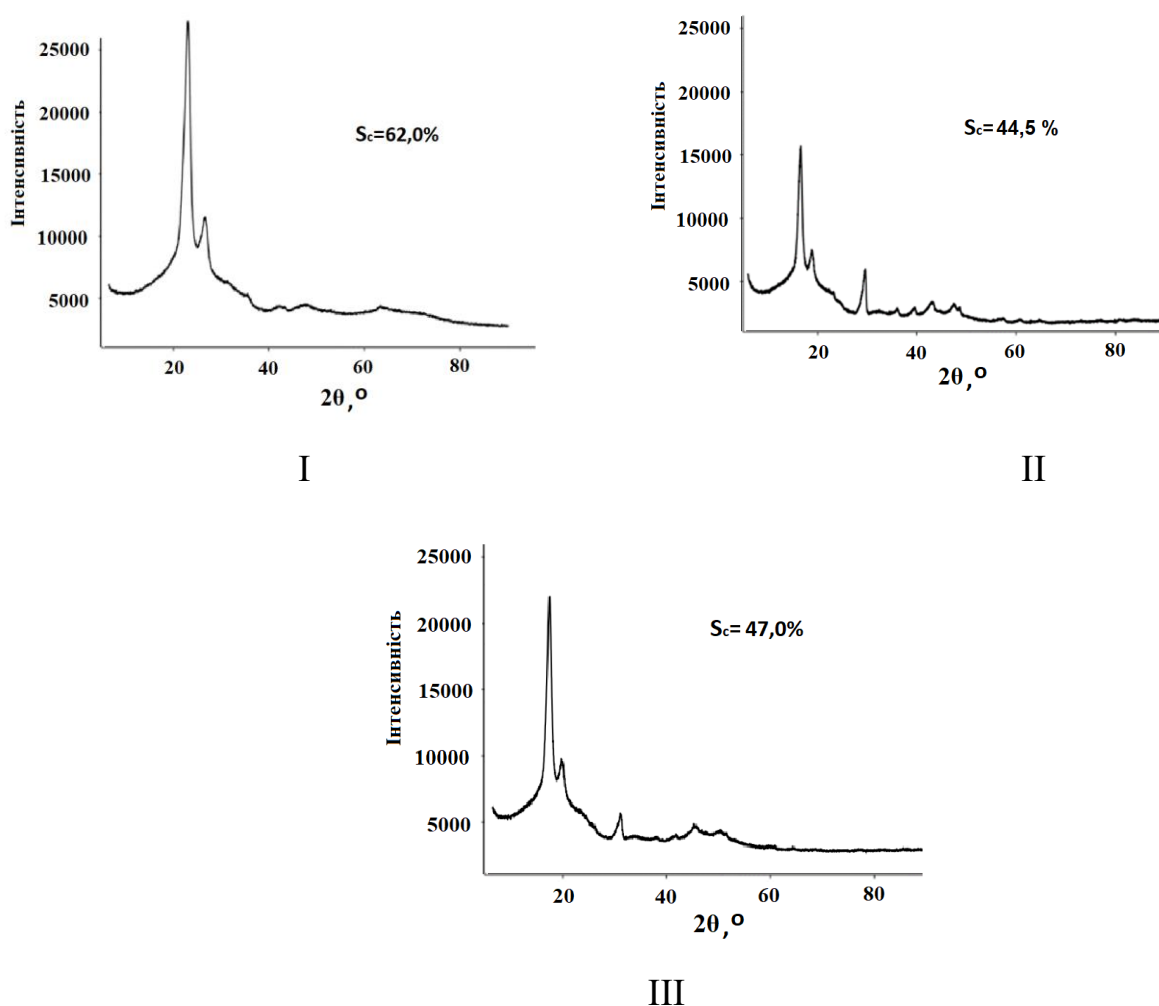
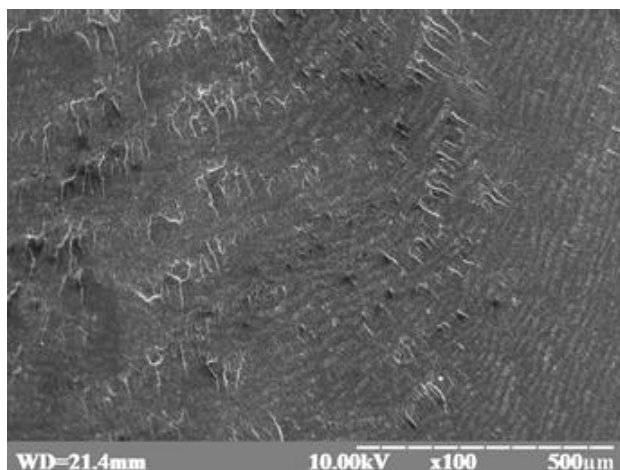


Рис. 5.1. Дифрактограми полілактидних матеріалів.
Склад композиту ПЛА:ЕСО:крохмаль:крейда, мас. %:
I-вихідний ПЛА; II-65:10:15:10; III-45:15:25:15.

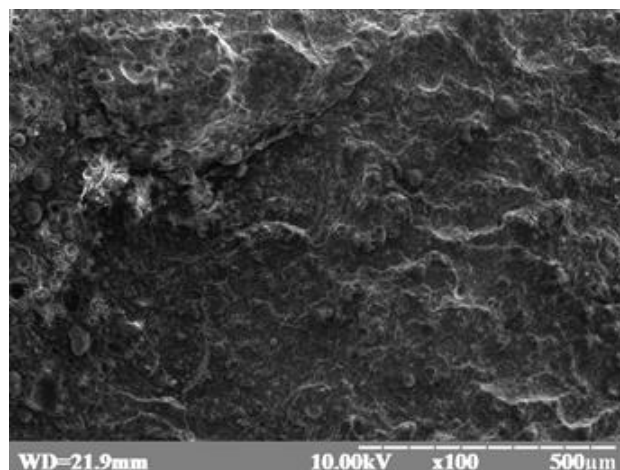
Встановлено, що для дифрактограм ПЛА характерні дифракційні піки при $2\theta \approx 15\text{--}17^\circ$ (площина 110) та $18\text{--}19^\circ$ (площина 201), що підтверджують кристалічну структуру стереорегулярного L-полілактиду. При цьому, у наповнених композитах окрім піків ПЛА, спостерігаються рефлекси, що відповідають кристалічним структурам наповнювачів крейди та крохмалю.

Зі збільшенням вмісту крохмалю та ЕСО змінюється інтенсивність основних піків ПЛА, що свідчить про взаємодію між фазами та зменшення кристалічності через включення наповнювачів у полімерну матрицю. Для зразків з підвищеним вмістом додатків відзначається розширення рефлексу ПЛА при $2\theta \approx 16,5^\circ$, що вказує на зменшення розміру кристалітів і зниження впорядкованості надмолекулярної структури. Очевидно, в даних системах добавки, особливо пластифікатор, впливають на взаємодії між макромолекулами, змінюючи регулярність і порядок їх розташування, внаслідок руйнування водневих зв'язків, що сприяє формуванню менш щільної, частково аморфної структури.

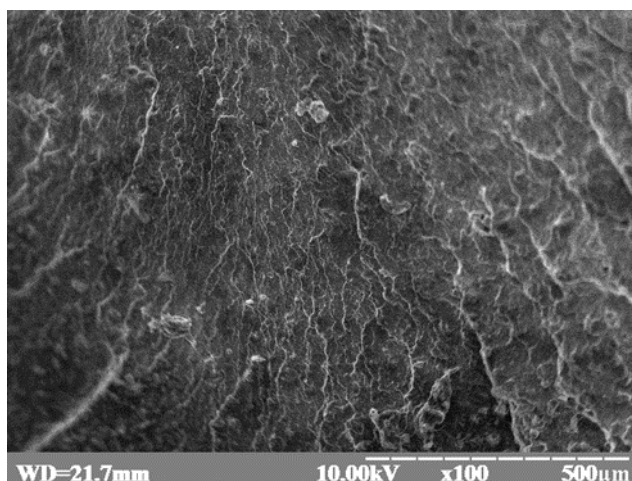
Значні зміни морфології ПЛА під дією додатків, зокрема модифікованого крохмалю підтверджуються отриманими СЕМ зображеннями розроблених матеріалів (рис. 5.2.-5.3.).



I



II



III

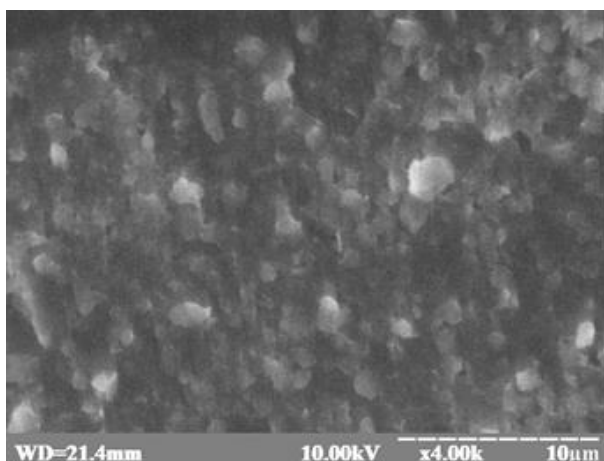
Рис. 5.2. СЕМ зображення полілактидних матеріалів, збільшення X100.

Склад композиту ПЛА:ЕСО:крохмаль:крейда, мас. %:

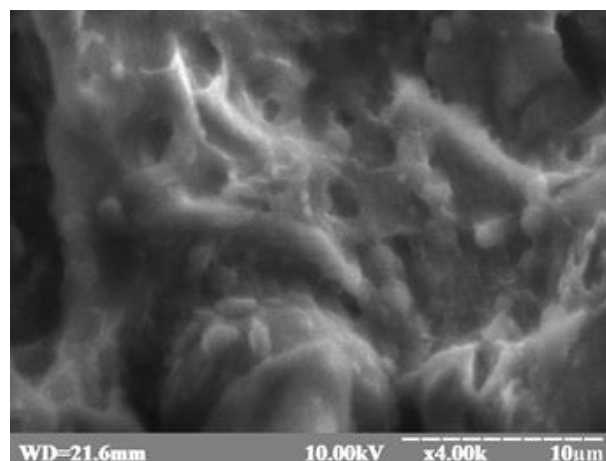
I- вихідний ПЛА; II-65:10:15:10; III-45:15:25:15.

Виявлено, що вихідний ПЛА відзначається однорідною поверхню без дефектів структури, що свідчить високу кристалічність полімеру. Для композиту II характерні частково інтегровані частинки наповнювачів із місцями їх агрегації. У цей же час, композит III з високим вмістом додатків має дещо дефектну поверхню з мікротріщинами та пористістю, що може свідчити про часткову технологічну несумісність компонентів. Це знижує структурну цілісність полілактидної матриці та, очевидно, буде впливати на її експлуатаційні властивості та здатність до біодеградації.

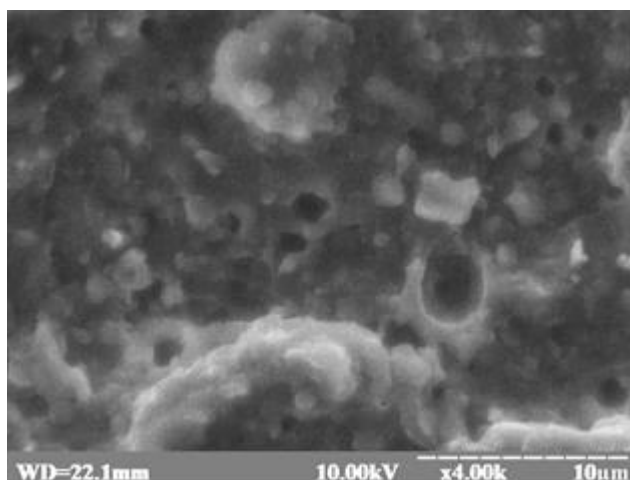
СЕМ зображення з різними рівнями збільшення дозволяють оцінити загальну морфологію, розподіл додатків і їхній вплив на структуру композитів.



I



II



III

Рис. 5.3. СЕМ зображення полілактидних матеріалів, збільшення X4000.

Склад композиту ПЛА:ЕСО:крохмаль:крейда, мас. %:

I- вихідний ПЛА; II-65:10:15:10; III-45:15:25:15.

На СЕМ зображеннях з більшим збільшенням для ПЛА спостерігається рівномірна гладка структура без дефектів. Для композиту II характерний вид поверхні із дефектами структури - порами та мікротріщинами. У цей же час, для композиту III спостерігається ще більше пор і агломерованих частинок додатків, зокрема крохмалю. Для високонаповнених композитів характерні чіткі межі між різними фазами, що підтверджує зниження технологічної сумісності компонентів за високих концентрацій додатків.

5.2. Закономірності впливу пластифікованого крохмалю на хімічну стійкість та водопоглинання полілактиду

Серед технологічних властивостей полілактиду підвищену увагу викликає його здатність до водопоглинання, оскільки волога запускає процеси гідролізу поліестерних зв'язків у молекулярному ланцюгу ПЛА. Це знижує молекулярну масу полімеру і робить його доступнішим для біологічної деградації мікроорганізмами. Також знання про водопоглинальні властивості дозволяє прогнозувати тривалість служби полілактидних виробів залежно від умов експлуатації, що критично важливо для біоупаковки, агроплівки чи медичних матеріалів з обмеженим терміном дії. При цьому, дослідження закономірностей водопоглинання також допомагає оцінити вплив додатків на фізико-хімічні властивості та структуру ПЛА матеріалів.

На підставі попередніх досліджень було виявлено значний вплив пластифікаторів на сорбційні властивості нативного крохмалю [145]. Очевидно, введення пластифікаторів суттєво впливатиме на гідрофільно-гідрофобний баланс крохмалю і його здатність до водопоглинання (рис. 5.4).

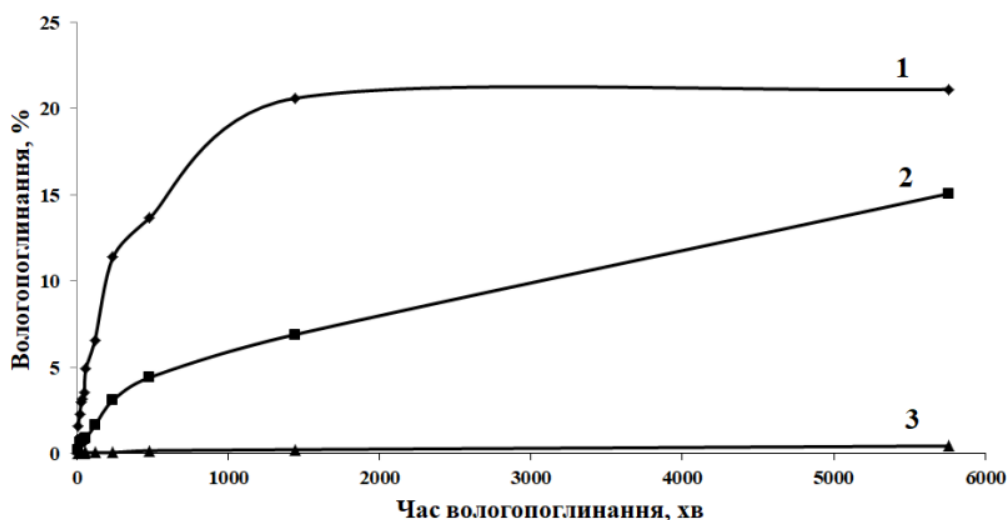


Рис. 5.4. Вологопоглинання модифікованого крохмалю:

- 1 – вихідний крохмаль; 2 – крохмаль модифікований гліцерином;
3 – крохмаль модифікований ЕСО.

Встановлено, що немодифікований висушений крохмаль демонструє найбільшу швидкість вологопоглинання. Максимальне значення досягає 25 мас. % вмісту води вже в перші години вологонасичення, що підтверджує високу гідрофільність вихідного крохмалю. Високі показники швидкості сорбції води пояснюються інтенсивною взаємодією гідроксильних груп крохмалю з молекулами води. Висушений крохмаль активно утворює водневі зв'язки, що призводить до швидкого вологонасичення. Зразки, модифіковані гліцерином, характеризуються принципово іншою кінетикою вологопоглинання. Хоча загальний вміст води поступово досягає 20 мас.%, процес її адсорбції відбувається значно повільніше в порівнянні з немодифікованим крохмалем. Гліцерин, завдяки своїм гідрофільним властивостям, взаємодіє з водою через водневі зв'язки, але ці взаємодії є менш інтенсивними, ніж в немодифікованому крохмалі.

Найбільш помітний вплив на закономірності вологопоглинання спостерігається при використанні ЕСО як модифікатора. Модифікація крохмалю ЕСО значно знижує його здатність до вологопоглинання. Це може свідчити про ефективну модифікацію поверхні крохмалю, яка призводить до підвищення гідрофобності матеріалу. Молекули ЕСО утворюють на поверхні крохмалю захисний гідрофобний шар, що перешкоджає проникненню води в полісахаридну матрицю. Такий шар може складатися з молекул ЕСО, які ізолюють гідрофільні ділянки крохмалю, блокуючи можливість їх взаємодії з водою. Це робить матеріал, модифікований ЕСО, особливо перспективним для використання в умовах, де потрібна висока стійкість до води, наприклад, у виробництві водостійких упаковок, покриттів або інших полімерних матеріалів.

Отже, модифікація крохмалю гліцерином і ЕСО має значний вплив на його здатність до поглинання води та загальну структуру. Гліцерин забезпечує поступове і контрольоване вологопоглинання за рахунок своїх пластифікаційних властивостей, тоді як ЕСО повністю змінює поверхневі властивості крохмалю, підвищуючи його гідрофобність.

Очевидно, модифікований крохмаль буде суттєво впливати і здатність до водопоглинання полілактидних матеріалів на його основі. Оскільки під час використання й утилізації полілактидні вироби постійно контактують з вологою і водним середовищем, знання про сорбцію води і дифузійні процеси є важливими для оцінки їх експлуатаційних характеристик і прогнозування деградації полімеру в природному середовищі. Було проведено дослідження водопоглинання полілактидних матеріалів залежно від вмісту додатків [146]. Рівноважні значення водопоглинання залежно від вмісту крохмалю представлена на рис. 5.5.

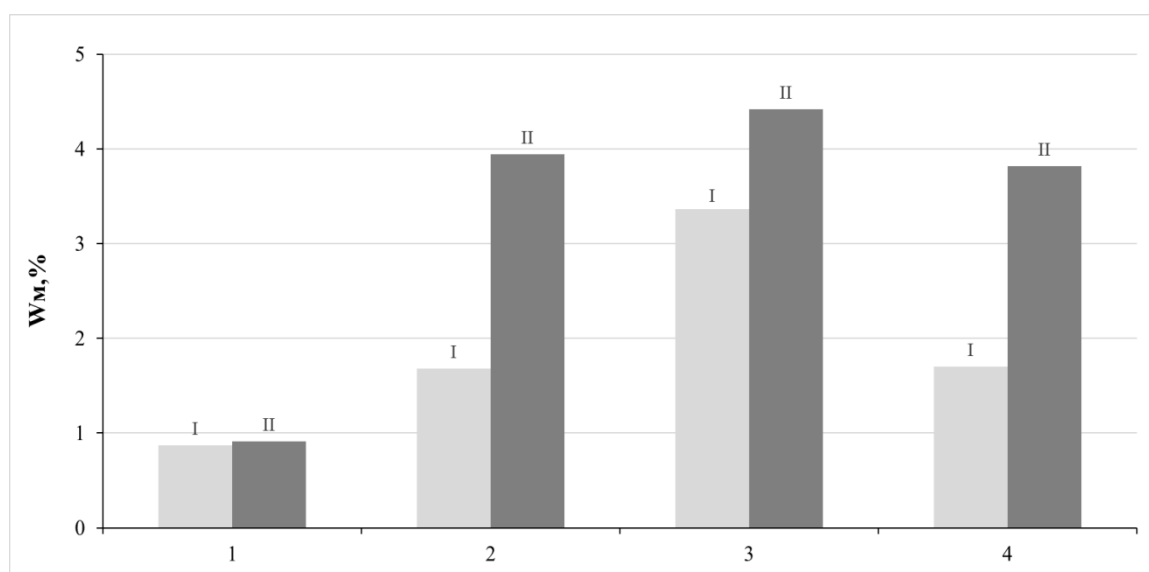


Рис. 5.5. Значення рівноважного водопоглинання полілактидних матеріалів.

Температура водного середовища: I - 3 °C, II - 20 °C.

Склад композитів, мас. %: ПЛА: ЕСО: крохмаль: крейда:

1- вихідний ПЛА; 2 - 94:1:0:5; 3 - 70:10:10:10; 4 - 65:12:20:3.

Було встановлено, що процес поглинання води полілактидними матеріалами відбувається поетапно: протягом перших 50 годин спостерігається інтенсивна сорбція, після чого швидкість водопоглинання поступово знижується до досягнення стаціонарного рівноважного стану. Додавання крохмалю сприяє активнішому початковому поглинанню води, ймовірно, внаслідок зменшення щільності полімерної матриці та формування адсорбційних шарів на межі розподілу наповнювача.

Підвищення температури водного середовища пришвидшує встановлення рівноваги та незначно підвищує загальний рівень сорбції, що може бути пов'язано з посиленням сегментної рухливості полімерних ланцюгів при підвищених температурах.

За результатами експериментів встановлено, що максимальні значення водопоглинання у зразках PLA-композитів із пластифікованим крохмалем є досить високими та досягають 3,3–4,4 мас. %. На основі отриманих даних були розраховані коефіцієнти дифузії води в композитах залежно від їх складу (рис. 5.6).

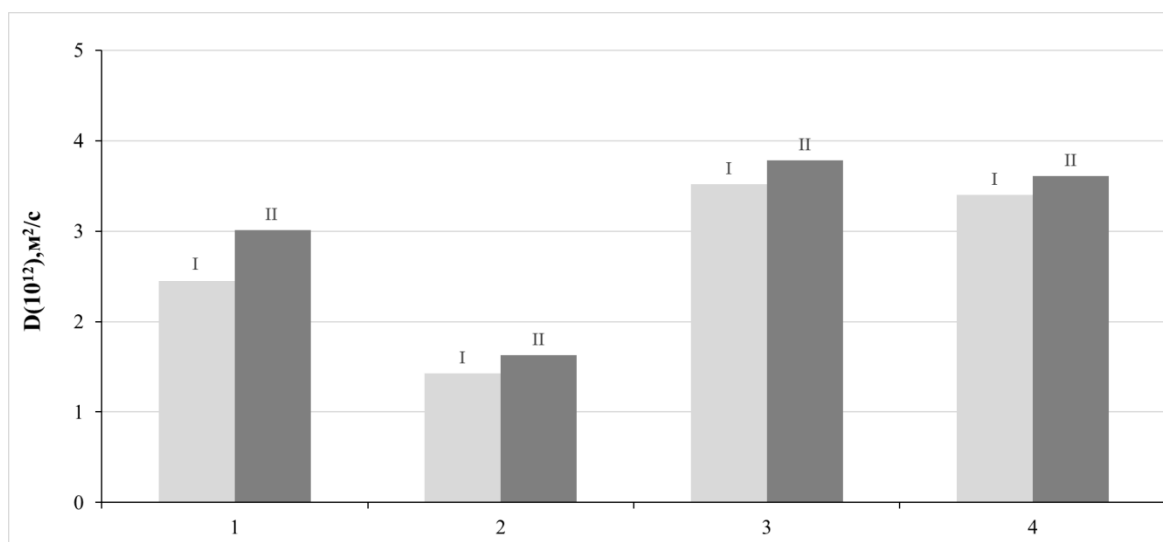


Рис. 5.6. Коефіцієнт дифузії води в полілактидних матеріалах.

Температура водного середовища: I - 3 °C, II - 20 °C.

Склад композитів, мас. %: ПЛА: ЕСО: крохмаль: крейда:

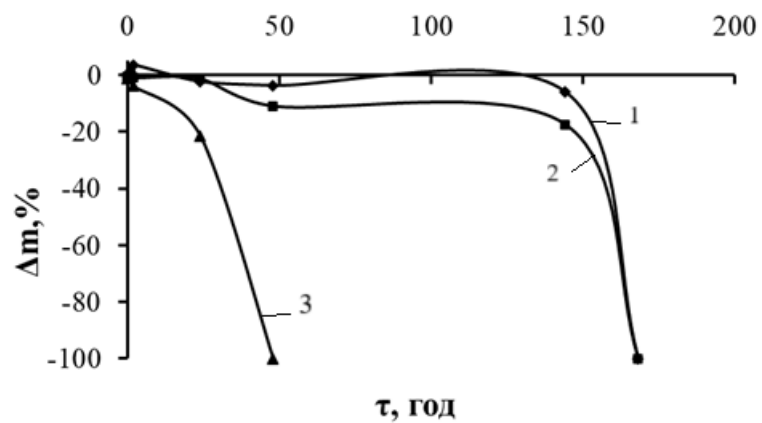
1- вихідний ПЛА; 2-94:1:0:5; 3- 70:10:10:10; 4- 65:12:20:3.

У непористих полімерних матеріалах процес масоперенесення води має дві ключові особливості: молекули води переважно дифундують через аморфну фазу, оскільки кристалічні ділянки перешкоджають дифузії води і переміщення води здійснюється через тимчасові «порожнини», що хаотично формуються внаслідок теплового руху макромолекул. На ефективність дифузії також впливає природа доданих компонентів. Встановлено, що високий вміст ЕСО та крейди

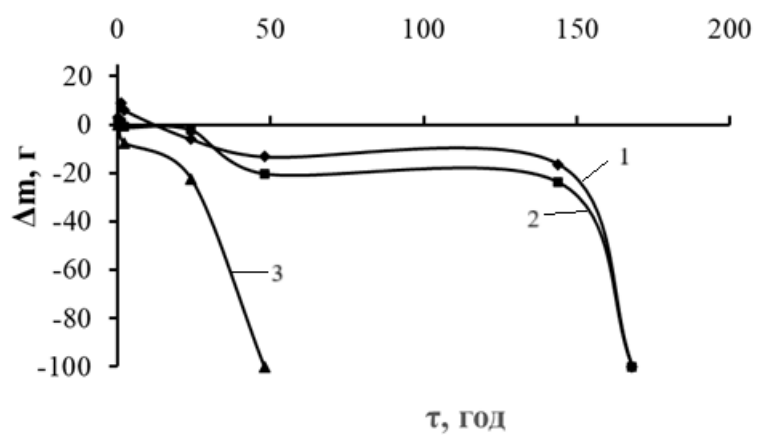
сприяє зниженню коефіцієнта дифузії через гідрофобну природу додатків. Натомість крохмаль, завдяки його гідрофільності, збільшує коефіцієнт дифузії води, ймовірно через утворення центрів адсорбції та перехідних шарів на межі розділу фаз крохмаль–ПЛА.

Склад композитів також відіграє важливу роль у їхній стійкості до різних агресивних середовищ [147]. Полілактид інтенсивно піддається гідролізу в кислому та лужному середовищах, причому швидкість гідролізу залежить від молекулярної маси ПЛА, його ступеня кристалічності та наявності додатків різної природи. Відомо, що ПЛА може взаємодіяти з наповнювачами, пластифікаторами і компатибілізаторами, утворюючи додаткові водневі зв'язки або інші типи взаємодій. Це суттєво впливає на швидкість деградації, залежно від природи додатків. Очевидно, ЕСО та крохмаль взаємодіють з ПЛА, утворюючи сумісні або несумісні фази, що впливає на морфологію композиту і його стійкість до деградації в агресивних середовищах. Зокрема, крохмаль може поглинати воду, що призводить до набрякання композиту і прискорення гідролізу ПЛА. З іншого боку, крохмаль може створювати бар'єр, який уповільнює проникнення агресивного середовища до матриці ПЛА. У цей же час, крейда, неорганічний наповнювач, збільшує жорсткість і міцність композиту. Вона може частково каталізувати гідроліз ПЛА, особливо в лужному середовищі [148].

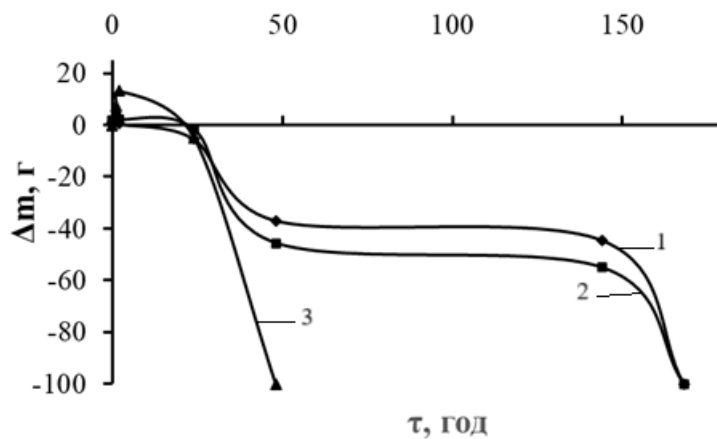
Проведено дослідження деградації полілактидних матеріалів в лужному середовищі, отримані закономірності наведені на рисунку 5.7.



а)



б)



в)

Рис. 5.7. Залежність зміни маси ПЛА матеріалів від часу експозиції в лужному середовищі. Склад композиту: 1) 94% мас. ПЛА + 1% мас. ЕСО + 5% мас. Крейди; 2) 70% мас. ПЛА + 10% мас. ЕСО + 10% мас. крохмаль + 10%

мас. крейди; 3) 65% мас. ПЛА + 12% мас. ЕСО + 20% мас. крохмалю + 3% мас. крейди.

Концентрація NaOH: а) 0,5%; б) 1%; в) 5%.

Встановлено, що композити на основі ПЛА з додаванням 1% ЕСО та 5% крейди, характеризується найбільшою швидкістю втрати маси. Композити, що містять додатково крохмаль та крохмаль модифікований ЕСО, деградують повільніше, проте всі композити досягають значного ступеня деградації.

Найімовірніше, наявність крейди в усіх композитах сприяє втраті маси, оскільки крейда частково каталізує гідроліз естерних зв'язків у полімерній матриці ПЛА. Додавання ЕСО та крохмалю також впливає на швидкість і ступінь деградації. Різний вміст додатків може призводити до різної пористості матеріалів, що впливає на доступність лугу до внутрішніх областей матеріалу. Чим вища пористість матеріалу, тим більша площа контакту з лугом і, відповідно, швидша деградація. При цьому, неоднорідний розподіл додатків через низьку сумісність може призводити до утворення локальних концентрацій лугу і прискорення деградації в цих областях. У цей же час, підвищення концентрації лугу призводить до значного прискорення процесу деградації для всіх трьох композитів. Особливості цього процесу можна пояснити з точки зору посилення гідролітичного розщеплення полімерної матриці. Вища концентрація гідроксид-іонів в розчині лугу прискорює процес гідролізу естерних зв'язків, що є ключовим фактором деградації ПЛА.

Важливо також вивчити, як композити поведуться в кислому середовищі, отримані результати наведені на рис. 5.8 [148].

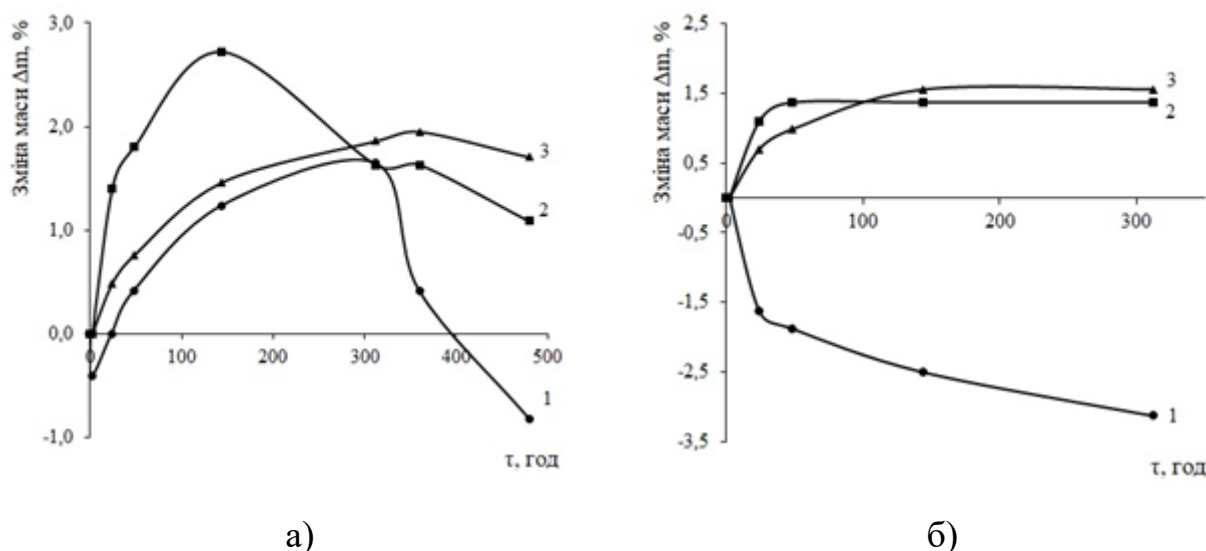


Рис. 5.8. Залежність зміни маси ПЛА матеріалів від часу експозиції в кислому середовищі. Склад композиту: 1) 94% мас. ПЛА + 1% мас. ECO + 5% мас. крейди; 2) 70% мас. ПЛА + 10% мас. ECO + 10% мас. крохмаль + 10% мас. крейди; 3) 65% мас. ПЛА + 12% мас. ECO + 20% мас. крохмалю + 3% мас. крейди.

Концентрація H_2SO_4 : а) 0,5%; б) 5%.

На підставі отриманих результатів, виявлено значний вплив модифікованого крохмалю – на стійкість полілактидних композитів до дії розчинів сульфатної кислоти. Ці дослідження підтверджують, що значення рН водного середовища є ключовим фактором, який визначає гідролітичну деградацію полілактиду, впливаючи як на механізм, так і на кінетику цього процесу.

Полілактид, як відомо, може деградувати через гідроліз естерних груп за трьома основними механізмами: кислотною каталізацією, основною каталізацією або без участі каталізаторів. Отримані дані свідчать про те, що після 13 діб експозиції в 5%-му розчині сульфатної кислоти, композити залежно від складу відзначаються різною втратою маси. Композити без крохмалю демонструють незначну втрату маси, що пояснюється вилуговуванням водорозчинних продуктів із композиту під час деградації ПЛА у водному

середовищі. Проте, введення крохмалю в ПЛА-композити суттєво підвищує їхню хімічну стійкість у кислому середовищі.

Механізм гідролізу при кислому рН відбувається за ланцюговим розщепленням кінцевих естерних груп полімеру. Цей процес призводить до утворення розчинних низькомолекулярних полілактидних олігомерів, які швидше розчиняються, знижуючи масу полімеру. Важливо зазначити, що ця реакція не залежить від довжини полімерного ланцюга і відбувається через кінцеву -ОН групу, що сприяє швидшій деградації композитів з високим вмістом крохмалю. Таким чином, введення крохмалю в полілактидні композити є ефективним методом для підвищення їхньої хімічної стійкості у кислому середовищі. Це пов'язано з тим, що крохмаль, як наповнювач, створює фізичний бар'єр, який перешкоджає проникненню кислоти до матриці полімеру. Крім того, крохмаль є стійким до дії кислоти, що сприяє зростанню загальної стійкості композиту.

Дослідження, проведені в цьому напрямку, мають велике практичне значення для розвитку нових матеріалів з підвищеною стійкістю до дії кислот. Це особливо актуально для галузі упаковки, де використання полілактидних композитів є перспективним.

5.3. Експлуатаційні властивості полілактидних композитів з модифікованим крохмалем

Встановлені закономірності впливу модифікованого крохмалю на сорбційні, поверхневі та біодеградабельні властивості полілактиду передбачають його ефективне використання для створення біодеградабельних виробів одноразового використання, пакувальних матеріалів тощо. Для оцінки впливу модифікованого крохмалю а також ЕСО та крейди на експлуатаційні властивості полілактидних матеріалів було досліджено фізико-механічні, пружно-деформаційні і теплофізичні характеристики розроблених композитів. Склад розроблених матеріалів наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Склад полімерних композитів на основі полілактиду

№	Позначення композиту	Вміст компонентів, мас. %			
		ПЛА	Крохмаль	ЕСО	Крейда
1	I	100	-	-	-
2	II	78	10	6	6
3	III	70	10	10	10
4	IV	65	20	12	3

Дослідження пружних, пластичних і деформаційних властивостей полілактидних композитів дозволяє оцінити зміну їхньої механічної поведінки під навантаженнями та придатність до використання в різних сферах. Одержані дані допомагають визначити оптимальний склад і прогнозувати довговічність матеріалів, а також сприяють створенню нових ефективних композитів із заданими властивостями.

Результати дослідження пружно-деформаційних характеристик розроблених композитів наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2

Пружно-деформаційні характеристики розроблених полілактидних композитів

№ з/п	Характеристика	Композит			
		I	II	III	IV
1	Модуль деформації E_d , ГПа	1,88	1,91	2,51	2,28
2	Рівноважний модуль пружності $E_{ув}$, ГПа	6,79	6	6,87	5,52
3	Умовно-миттєвий модуль пружності E_o , ГПа	7,31	8,02	8,93	6,1
4	Границя високоеластичності $E_{вс}$, ГПа	95,0	24,19	29,87	58,92
5	Коефіцієнт пластичної вязкості	350 815,4	377 855	526 387,4	555 663,9
6	Коефіцієнт високоеластичної вязкості $n \cdot 10^5$	170,05	43,31	53,47	105,47

Встановлено, що одержані композиційні матеріали за визначеними значеннями модуля деформації відносяться до низькодеформативних, для яких характерні зворотні деформації і достатньо сильна пружна післядія [146]. Встановлено, що введення 10% мас. крохмалю, 6% мас. ЕСО і 6% мас. крейди до складу полілактиду підвищує модуль деформації до 1,91 МПа, що вказує на формування міцних міжфазних взаємодій і зменшення здатності матеріалу до деформації під дією статичних навантажень. При цьому, рівноважний модуль пружності для цієї системи зменшується до 6,0 МПа, що свідчить про підвищену гнучкість матеріалу. У цей же час, композит III відзначається максимальним зростанням модуля деформації до 2,51 МПа, рівноважного модуля пружності до 6,87 МПа, що пояснюється найвищою сумісністю компонентів за даного їх вмісту. Композит IV із найбільшим вмістом крохмалю та ЕСО характеризується підвищеною еластичністю. Загалом, введення додатків до ПЛА дає можливість направлено впливати на пружно-деформаційні властивості залежно від умов експлуатації розроблених матеріалів.

Активний вплив додатків, зокрема модифікованого крохмалю на структуру і міжфазні взаємодії в полілактидних матрицях підтверджується отриманими даними щодо коефіцієнта структури розроблених матеріалів. (рис. 5.9.)

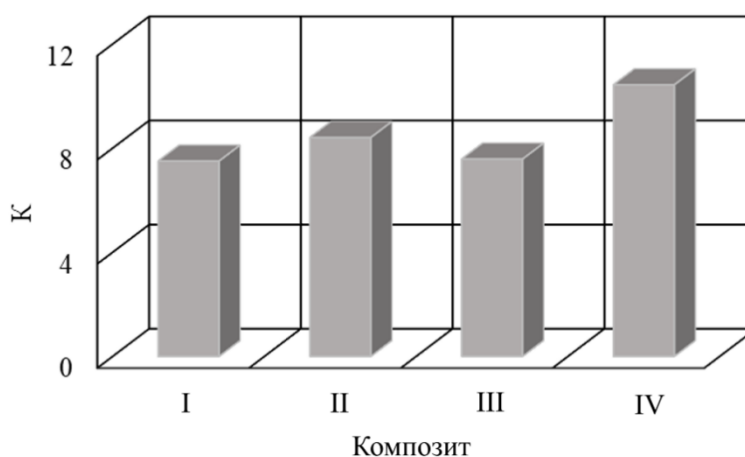


Рис. 5.9. Коефіцієнт структури розроблених полілактидних композитів

Коефіцієнт структури полілактидних композитів відображає ступінь формування флуктуаційної сітки матеріалу й рівень міжфазної взаємодії між ПЛА, наповнювачами та пластифікатором. Виявлено, що композит II має підвищений коефіцієнт структури порівняно з вихідним ПЛА, що свідчить про зміцнення структури завдяки формуванню додаткових водневих зв'язків [146]. У цей же час, для композиту III відзначається найменший показник коефіцієнта структури, очевидно внаслідок пластифікуючого ефекту ЕСО та зменшення щільності структури ПЛА. При цьому, найвищий коефіцієнт структури характерний для композиту із високим вмістом крохмалю.

Підтвердженням впливу модифікованого крохмалю на структуру полілактиду є одержані результати досліджень поверхневої твердості полілактидних матеріалів (табл. 5.3) [149].

Таблиця 5.3

Вплив додатків на твердість полілактидних композитів

Вміст наповнювачів	Композит			
	I	II	III	IV
Поверхнева твердість, МПа	254	258	257	200
Твердість*, МПа	163,6	165,5	198,5	186,5
Твердість за Шором D	83,2	81,7	86	74

* - твердість виміряна за модуль-деформаційним методом

Введення модифікованого крохмалю та ЕСО змінює міжмолекулярні взаємодії в системі впливаючи на структуру композиту II за рахунок формування додаткових зв'язків і рівномірного розподілу наповнювачів в матриці ПЛА. У композиції III підвищення жорсткості зумовлене оптимальним співвідношенням компонентів та посиленням взаємодії фаз, при цьому ЕСО діє як пластифікатор, знижуючи внутрішні напруження. У композиції IV збільшення вмісту ЕСО, очевидно, зменшує щільність упаковки макромолекул ПЛА та підвищує аморфність і гнучкість матеріалу [150]. Таким чином, додавання крохмалю, ЕСО

та крейди дозволяє цілеспрямовано змінювати жорсткість, еластичність і поверхневу міцність композитів, забезпечуючи баланс їхніх властивостей.

Одним із суттєвих недоліків полілактиду як полімерного матеріалу є низька теплостійкість ($T_v=60\text{ }^{\circ}\text{C}$), що суттєво обмежує можливості його застосування в багатьох галузях, зокрема в харчовій і пакувальній [151]. Очевидно, в багатокомпонентних полімерних системах значення теплостійкості матеріалу перш за все залежить від наявності і вмісту додатків, зокрема, наповнювачів і пластифікаторів [152]. У зв'язку з цим, було досліджено теплостійкість за Віка розроблених полілактидних композитів (рис. 5.10).

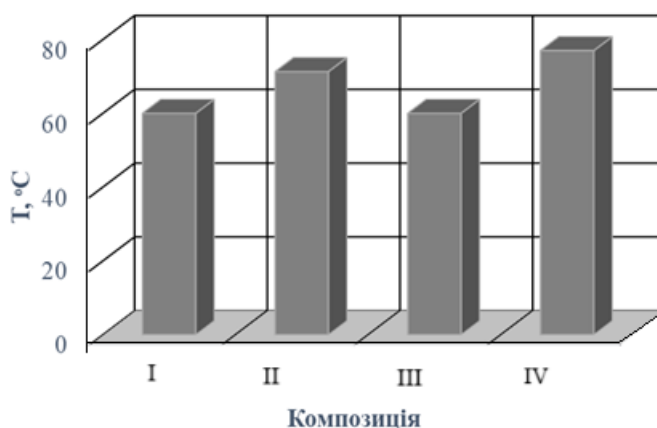


Рис. 5.10. Теплостійкість за Віка розроблених полілактидних композитів.

Встановлено, що теплостійкість полілактидних композитів суттєво залежить від складу, зокрема від вмісту крохмалю, ЕСО та крейди [153]. Композит II відзначається незначним підвищенням теплостійкості до 65°C , що може бути пов'язано з інтенсифікацією міжмолекулярних взаємодій завдяки введенню крохмалю та крейди які діють як наповнювачі. Вплив наповнювача пов'язаний перш за все, з низькою деформативністю частинок наповнювача під дією температури і навантаження, і як наслідок, зростанням теплостійкості. Слід відзначити зниження теплостійкості до 60°C композиту III. Це може бути наслідком збільшення пластифікуючого ефекту ЕСО за підвищених температур, який сприяє послабленню міжмолекулярних зв'язків та підвищенню рухливості

сегментів макромолекул. У цей же час, відзначається значне підвищення теплостійкості до 80°C для композиції IV, що, ймовірно, пов'язано зі збільшенням вмісту крохмалю, який сприяє формуванню додаткових міжфазних взаємодій та деякій стабілізації полілактидної матриці.

Однією з ключових характеристик полімерних композитів є зміна їхніх властивостей під впливом температурних факторів. Інформація про температурні переходи, зокрема температури склування та плавлення, є важливою для визначення діапазону температур, у якому матеріал зберігає достатні механічні характеристики і придатний до практичного використання.

Для дослідження молекулярної рухливості та релаксаційних явищ у полімерних системах часто застосовується термомеханічний аналіз. Термомеханічна поведінка полімерів і композитів на їхній основі тісно пов'язана з їхніми технологічними й експлуатаційними властивостями, що дозволяє встановити як граничні температури використання матеріалів, так і температурні інтервали відповідних фізичних станів. Це, у свою чергу, є основою для вибору оптимальних умов переробки та функціонування.

Такі властивості доцільно описувати за допомогою термомеханічної кривої, яка відображає ступінь деформації зразка у часі за різних температур при прикладеному постійному навантаженні.

Термомеханічні криві для отриманих композиційних матеріалів подано на рисунку 5.11.

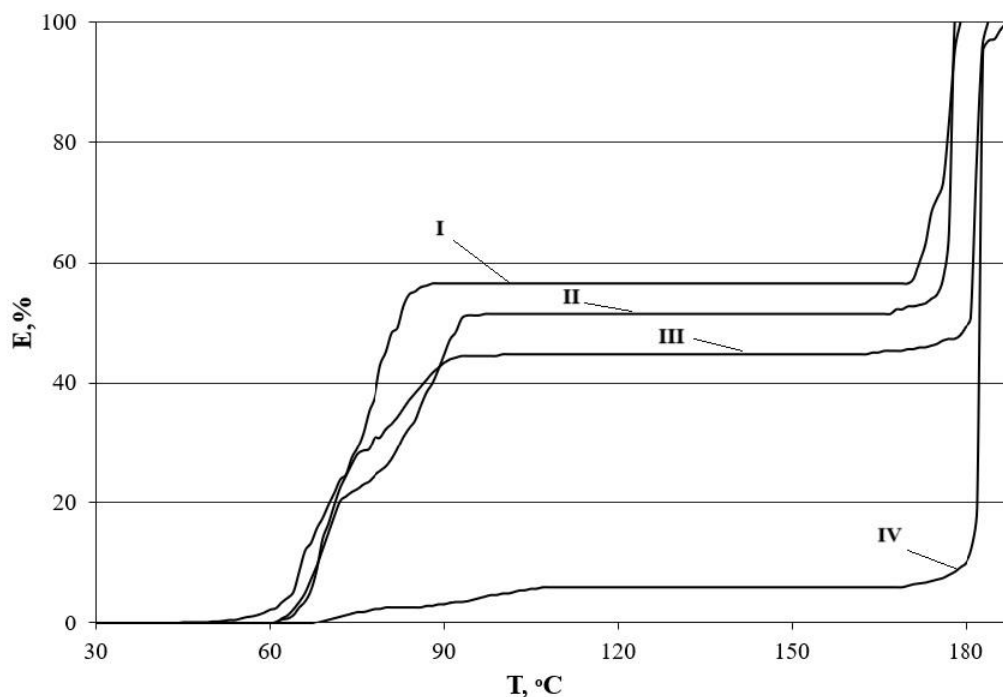


Рис. 5.11. Термомеханічні криві розроблених полілактидних композитів.

Дослідження термомеханічних кривих дозволяє встановити вплив окремих компонентів на термомеханічні властивості композитів та їхню поведінку при нагріванні [149]. Встановлено, що збільшення вмісту крохмалю в композитах (з 10% до 20%) супроводжується зниженням температури початку деформації. Введення ЕСО у кількості 6% та 10% в композитах III і II сприяє зменшенню внутрішніх напружень, що підвищує гнучкість і пластичність матеріалу. ЕСО діє як внутрішній пластифікатор, знижуючи взаємодії між молекулами ПЛА, що сприяє кращому перерозподілу напружень у структурі композиту.

5.4. Вплив модифікованого крохмалю на закономірності біодеградації полілактиду

Деградація в аеробних умовах, що відбувається під час компостування, є важливою характеристикою для полімерних матеріалів, зокрема модифікованого крохмалю і полілактидних композитів на його основі. Компостування передбачає складну взаємодію між полімером і різноманітними живими організмами, включаючи мікрофлору, фауну ґрунту та різні макроорганізми. Основними

групами мікроорганізмів, що беруть участь у цьому процесі, є термофільні та мезофільні гриби, бактерії та актиноміцети, для яких органічні речовини є джерелом поживи. Процес потребує вуглецю, кисню, азоту, води та тепла, з ідеальним співвідношенням вуглецю до азоту 30:1 для оптимального росту термофільних мікроорганізмів.

Полілактид відомий своєю відносною стійкістю до біодеградації мікроорганізмами. Деякі актиноміцети, такі як *Bacillus licheniformis*, *Bacillus brevis*, *Micromonospora viridifaciens*, і *Thermoactinomyces vulgaris*, здатні розкласти ПЛА, але лише після попереднього абіотичного гідролізу, який вивільняє олігомери або продукти з низькою молекулярною масою, доступні для асиміляції мікроорганізмами.

Гідролітична деградація ПЛА є важливим аспектом для відповідності промисловості пластмас сучасним екологічним нормам та медичним застосуванням. Гідроліз ПЛА може відбуватися як на поверхні, так і в об'ємі, і залежить від різних факторів, включаючи хімічний склад, кристалічність, молекулярну масу, морфологію зразка, орієнтацію ланцюгів, наявність залишкових мономерів та умови.

Більшість досліджень деградації ПЛА пов'язані з абіотичним гідролізом і виявили, що неконтрольована гідролітична деградація матриці ПЛА часто обмежує її застосування. Встановлено, що гідролітична деградація ПЛА відбувається в основному в об'ємі матеріалу, а не на поверхні, і загальновизнано, що деградація відбувається за автокаталітичним гідролізом.

Утворення олігомерів молочної кислоти після розриву ланцюга збільшує концентрацію кінцевих груп кислоти в середовищі деградації, роблячи гідролітичну деградацію ПЛА самокаталізованим і самопідтримуючим процесом завдяки каталітичній дії цих кінцевих груп. Водночас структурно-морфологічна організація ПЛА значно впливає на механізм її гідролітичної деградації. Було встановлено, що розщеплення гідролітичного ланцюга відбувається переважно в аморфних областях, що призводить до підвищення кристалічності полімеру в процесі деградації.

На швидкість реакції розкладання також впливає структура композиту і форма зразка, а також умови, при яких відбувається гідроліз, включаючи рН і температуру. Хімічний гідроліз зменшує молекулярну масу ПЛА і лише тоді мікроорганізми можуть використовувати олігомери молочної кислоти як джерело енергії. Послідовність етапів, що характеризують деградацію ПЛА, охоплює як фізико-хімічні, так і біологічні процеси. Кожен з них відіграє важливу роль у трансформації матеріалу. На схемі представлено основні стадії цього процесу (рис. 5.12.).



Рис. 5.12. Схема деградації ПЛА в умовах компостування.

Дослідження біодеградації проводили з використанням тесту на деградацію в ґрунті, що відповідає по рівню рН і вмісту мікроорганізмів ґрунту Львівської області. Втрата ваги чистих зразків ПЛА, та композитів із вмістом модифікованого крохмалю 5 мас. % крохмалю і вмістом ЕСО від % ЕСО, як функція часу нахождения зразків в ґрунті наведена на рисунку 5.13.

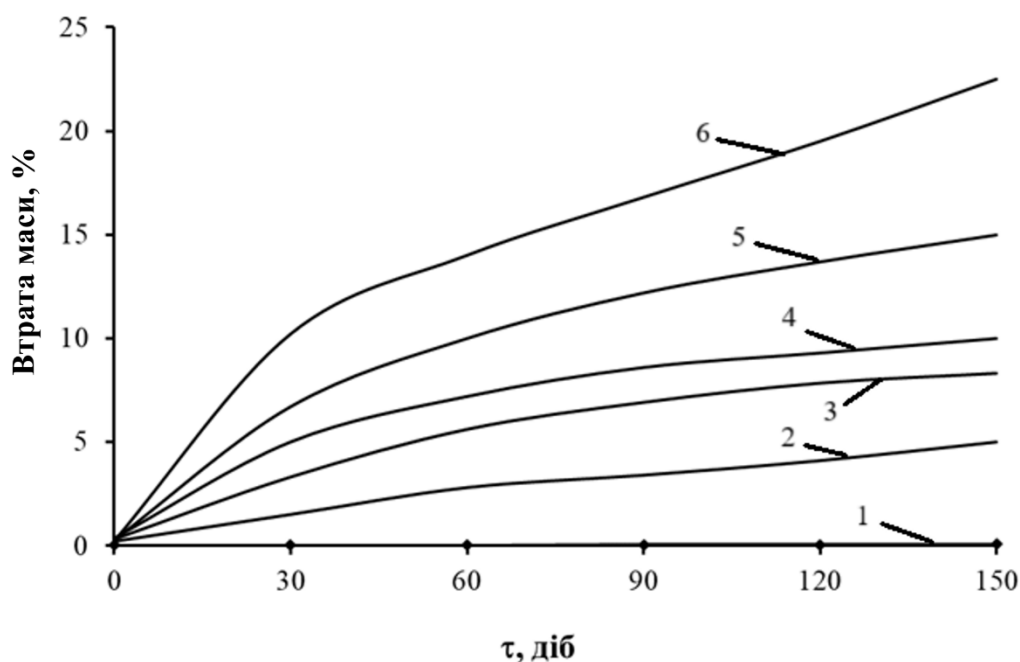


Рис. 5.13. Залежність втрати маси ПЛА композитів від часу у ґрунті.

Склад композиту - ПЛА:крохмаль:ЕСО, мас. %: 1- вихідний ПЛА;
2- 95:5:0; 3 - 90:5:5; 4 -85:5:10; 5- 80:5:15; 6 - 75:5:20.

Встановлено, що вага зразка вихідного ПЛА (крива 1) залишалася постійною і фізичних змін не спостерігалось протягом п'яти місяців тестування. Очевидно, ненаповнені полілактидні матеріали внаслідок високої щільності структури та високих значень кристалічності мають обмежену біодеградацію. Значення втрати маси ПЛА зростають до 2% завдяки введенню 5 мас.% крохмалю. Зі збільшенням вмісту ЕСО в композиті втрата маси ПЛА закономірно зростає до 4,01, 4,35, 9,25 і 17,35% для вмісту ЕСО 5, 10, 15 і 20 мас.% відповідно. Це може бути пов'язано з утворенням вільного об'єму в полімерній матриці під дією пластифікатора. Вільний об'єм, створений

пластифікатором сприяє проникненню води глибше в матрицю ПЛА, прискорюючи гідроліз макромолекулярних ланцюгів ПЛА.

Для встановлення впливу концентрації ЕСО на процеси біодеградації ПЛА було визначено відносну швидкість біодеградації, отримані дані наведені на рисунку 5.14.

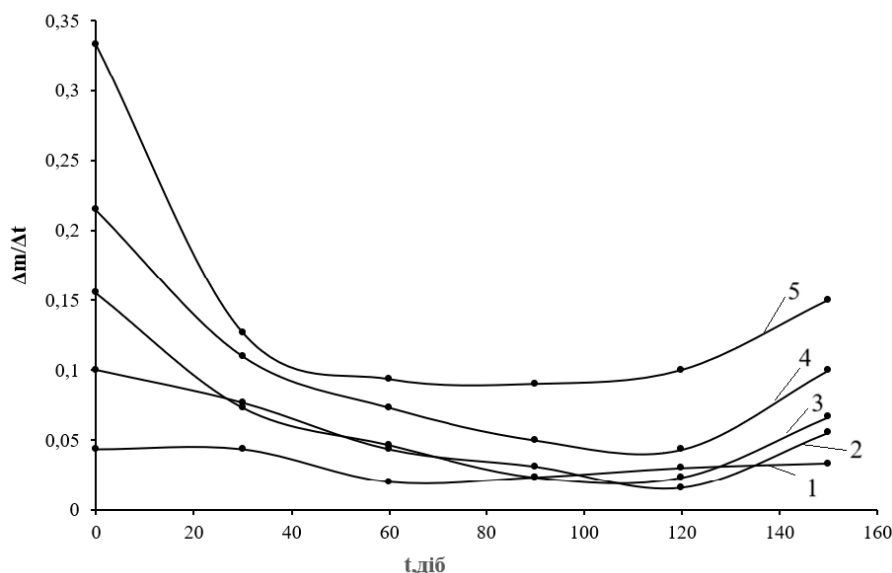


Рис. 5.14. Відносна швидкість біодеградації ПЛА матеріалів.

Склад композиту - ПЛА:крохмаль:ЕСО, мас. %: 1- вихідний ПЛА;

2- 95:5:0; 3 - 90:5:5; 4 -85:5:10; 5- 80:5:15; 6 - 75:5:20.

На графіку залежності відносної зміни маси зразків від часу біодеградації чітко простежується вплив додатків на швидкість розкладання полілактиду. Композити з крохмалем відзначаються більш інтенсивною втратою маси вже на ранніх етапах, що свідчить про прискорену гідролітичну деградацію внаслідок наявності гігроскопічного наповнювача. Зокрема, зразки з крохмалем втрачають масу значно швидше, ніж чистий ПЛА, який на початкових стадіях деградує повільніше.

Гідроліз ПЛА розпочинається в аморфних ділянках, куди вода найшвидше проникає, ініціюючи розрив естерних зв'язків. Утворені в процесі розпаду карбонові кислоти можуть каталізувати подальшу деградацію, зокрема й у кристалічних областях, які зазвичай є стійкішими до дії води. Прискорення

біодеградації в крохмальвмісних композитах пов'язане зі структурними змінами полімерної матриці. Додавання крохмалю та ЕСО знижує ступінь кристалічності, порушує стереорегулярність і орієнтацію макромолекул, а також формує мікропори та вільний об'єм у матеріалі. Усе це покращує дифузію води та доступність естерних зв'язків до гідролізу. Особливо важливим є мікрофазове розділення, яке утворюється при введенні ЕСО, оскільки воно забезпечує неоднорідну морфологію, що сприяє локальному накопиченню вологи й активнішому розкладу. Таким чином, добавки не лише змінюють фізичну структуру ПЛА, але й створюють умови для його швидшої деструкції у вологому середовищі.

У цей же час, уповільнення деградації на пізніх етапах пов'язане зі зменшенням кількості естерних зв'язків, доступних для гідролізу, та утворенням стійкіших продуктів розпаду. Композити з добавками характеризуються вищою швидкістю деградації на заключних етапах процесу, ніж немодифікований ПЛА, що підтверджує ефективність обраних добавок у прискоренні біодеградації полілактидної матриці.

На рис. 5.15. наведено рівноважні значення біодеградації полілактидних матеріалів залежно від компонентного складу.

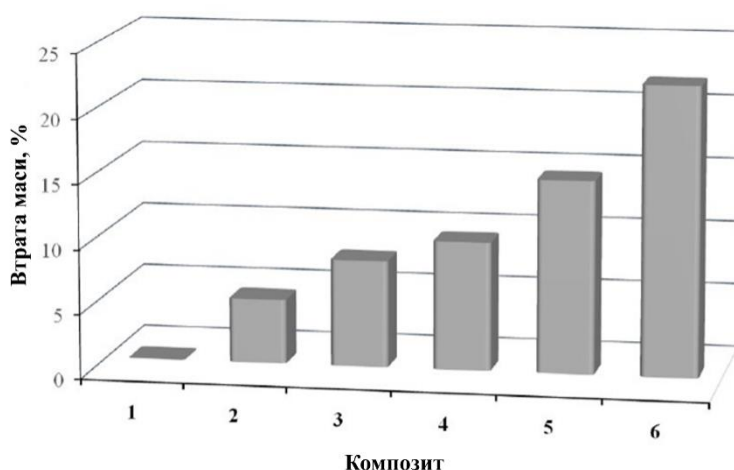


Рис. 5.15. Значення втрати маси полілактидних матеріалів після 150 діб експозиції в ґрунті. Склад композиту - ПЛА:крохмаль:ЕСО, мас. %: 1- вихідний ПЛА; 2- 95:5:0; 3 - 90:5:5; 4 -85:5:10; 5- 80:5:15; 6 - 75:5:20.

Встановлено, що зразок вихідного ПЛА відзначається найнижчими значенням рівня біодеградації (<2%). Додавання 5% крохмалю значно збільшує глибину біодеградації, а подальше введення ЕСО - ще більше підвищує цей показник. Зі зростанням концентрації ЕСО до 20% спостерігається значне зростання значень втрати маси під час біодеградації, що вказує на суттєвий вплив пластифікатора на структуру композиту і активну участь в фізико-хімічних процесах що відбуваються в композитах під час біодеградування.

Очевидно, для даних систем кристалічність також відіграє ключову роль: компактні кристалічні області, сформовані до початку біодеградації, обмежують проникнення води та ферментів, тоді як менш щільні кристали, що утворюються в процесі розкладу, знижують загальну бар'єрність структури. Поверхнева ерозія та дифузія олігомерних залишків макромолекул ПЛА у напівкристалічних ділянках відбуваються повільніше, що знижує загальну швидкість гідролізу.

Сприяючі зміни в біодеградації пояснюються декількома чинниками: введення крохмалю створює мікропори в матриці, полегшуючи проникнення води, тоді як ЕСО збільшує вільний об'єм, покращуючи проникність системи. Такі структурні модифікації активізують розпад полімерних ланцюгів під дією зовнішнього середовища, підвищуючи біодеградабельність матеріалу.

В табл. 5.4 наведено опис візуальних і структурних змін зразків після досягнення ними рівноважних значень втрати маси.

Таблиця 5.4

Порівняння візуальних та структурних змін полілактидних матеріалів залежно від їх компонентного складу

Співвідношення складу зразків, мас. %			Значення втрати маси, %	$\frac{\Delta m}{\Delta t}$, г/добу	Візуальні зміни	Структурні зміни
ПЛА	Крохмаль	ЕСО				
1	2	3	4	5	6	7
00	0	0	0	0	Незмінений зразок, гладка поверхня	Немає змін, структура залишалася щільною та однорідною.

95	5	0	5	0,033	Незначні зміни, спостерігається поява мікропор	Мікропори та розриви в полімерній матриці, полегшення проникнення води, прискорення гідролізу.
90	5	5	4,01	0,063	Виявлення мікропор, незначні отвори	Збільшення пористості матриці сприяє кращому проникненню вологи та пришвидшенню гідролізу.
85	5	10	4,35	0,066	Спостерігається виявлення невеликих отворів та збільшується кількість мікропор	Зростання пористості матеріалу, що сприяє кращому проникненню вологи та збільшенню його абсорбційних властивостей.
80	5	15	9,25	0,1	Поява значних отворів	Збільшення проникності, формування більших мікропор та каналів, прискорення гідролізу та мікробної деградації.
75	5	20	17,35	0,15	Велика кількість отворів	Високий рівень пористості, підвищена водо- та мікробна проникність, активний гідроліз та мікробне розкладання, формування розгалуженої сітки мікропор.

Виявлено, що після 150 днів експозиції вихідний ПЛА має гладку й однорідну поверхню. Додавання крохмалю призводить до появи нерівностей, зумовлених частковою несумісністю компонентів. Введення ЕСО формує пластичну поверхню з мікропорожнинами та фібрилами, характерними для систем із мікрофазовим розділенням. Значний вміст ЕСО без крохмалю утворює окрему фазу, що концентрується у вигляді мікрокрапель, а біодеградація таких композитів починається із пластифікатора, з подальшим розпадом наповнювача та матриці. Згідно з результатами, додавання крохмалю та ЕСО дестабілізує орієнтацію полілактидних ланцюгів, порушує стереорегулярність ПЛА і формує мікропорожнини, що впливають на механічні властивості - зменшують жорсткість і підвищують пластичність. Це сприяє прискоренню біодеградації, оскільки зростає проникність вологи.

Компостування є важливим шляхом утилізації ПЛА: мікроорганізми - гриби, бактерії та актиноміцети активно розщеплюють полімер у вологому середовищі. Швидкість розкладу залежить від морфології: менш щільні аморфні області забезпечують кращу доступність для мікробної атаки. Введення крохмалю та ЕСО покращує проникність і гідролітичну чутливість композитів.

5.5. Розроблення принципової технологічної схеми суміщення хімічно і фізико-хімічно модифікованого крохмалю з полілактидом

На підставі проведених досліджень була розроблена принципова технологічна схема і встановлені оптимальні параметри процесів хімічного і фізико-хімічного модифікування крохмалю з наступним їх суміщенням з полілактидом. Отримані полілактидні композити можуть перероблятися на стандартному промисловому обладнанні методами екструзії, лиття під тиском, термоформуванням та 3Д друком. Для встановлення раціональних технологічних параметрів одержання полілактидних композитів на основі модифікованого крохмалю слід дотримуватися конкретних кроків технологічного процесу. Дотримання цих інструкцій забезпечить максимальну ефективність та якість кінцевого продукту. Таблиця 5.5 містить інформацію про норми технологічного режиму для різних операцій у процесі виготовлення модифікованого пластифікацією крохмалю. Кожна операція має відповідну тривалість, температуру та тиск, які є важливими параметрами для забезпечення якісного та ефективного процесу модифікування.

Таблиця 5.5

Норми технологічного процесу одержання пластифікованого крохмалю

Найменування операції	Тривалість, год	Температура, °C	Тиск, МПа
Сушіння крохмалю	10	60–70	0,01
Змішування компонентів	0,3	50–60	0,1
Гранулювання	0,2	140–180	5-8
Подрібнення	0,5	20–30	0,1
Пакування	0,1	20–30	0,1

Першим етапом підготовки сировини є перевірка якості компонентів. Картопляний крохмаль повинен мати вологість не більше 18% та однорідну білу консистенцію. ЕСО має вигляд жовтуватої в'язкої рідини, а гліцерин — прозорої, безбарвної. Критично важливим є попереднє сушіння крохмалю за 60–70 °С протягом 10 год для зменшення вологості до $\leq 0,25\%$.

На наступному етапі відбувається змішування компонентів (крохмаль, гліцерин, ЕСО) за 50–60 °С, тиску 0,1 МПа і протягом 0,3 год. Ретельне перемішування забезпечує однорідність композиції, що перевіряється візуально для кожної партії.

Під час гранулювання підтримують температуру 140–180 °С, тиск 5–8 МПа і швидкість обертів шнеку 10–15 об/хв протягом 0,2 год.

Контроль якості охоплює перевірку зовнішнього вигляду, вологості й температурних параметрів.

Дотримання умов модифікування забезпечує стабільну якість крохмальовмісних матеріалів і ефективність процесу. На підставі проведених досліджень обґрунтовано режими етапів модифікування крохмалю (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Обґрунтування режимів одержання модифікованого крохмалю

Етап процесу	Параметри/умови	Обґрунтування
1	2	3
Підготовка сировини		
Перевірка якості компонентів	-картопляний крохмаль: однорідний порошок, білий зі злегка жовтуватим або сіруватим відтінком; -ЕСО: жовтувата в'язка рідина; -гліцерин: безбарвна в'язка рідина	Забезпечення відповідності вихідних компонентів встановленим стандартам якості є критичним для якості кінцевого продукту.
Сушіння крохмалю	Температура: 60–70 °С Тривалість 10 год	Оптимальні умови сушіння забезпечують видалення надлишкової вологи, що запобігає утворенню пор і бульбашок у кінцевому продукті.

Змішування компонентів		
Змішування компонентів суміші	Тривалість 0,3 год Температура 50-60°C Тиск 0,1 МПа	Забезпечення однорідності суміші є необхідним для подальшої грануляції та якості кінцевого продукту.
Гранулювання		
Гранулювання суміші	Температура: 140-180°C Тиск: 5-8МПа Тривалість:0,2 год Швидкість:10-15 об/хв	Вибрані параметри забезпечують оптимальні умови для формування гранул або стрічки з необхідними фізико-хімічними властивостями.
Контроль якості та безпеки виробничого процесу		
Контроль параметрів	Зовнішній вигляд, масова частка вологи, температура	Регулярний контроль параметрів дозволяє вчасно виявляти та усувати можливі відхилення від встановлених норм
Вирішення проблем	Проблема: Зменшена в'язкість. Рішення: Регулювання швидкості змішувального пристрою та зменшення температури. Проблема: налипання осаду. Рішення: зупинка подачі сировини та усунення несправності	Відповідні заходи дозволяють підтримувати стабільність процесу екструзії та якість кінцевого продукту.
Подрібнення та пакування		
Подрібнення	Потужність подрібнювача: 1,5 кВт	Оптимальна потужність подрібнювача забезпечує отримання продукції необхідної фракції для подальшого використання
Пакування	Точне дозування	Забезпечення точного дозування та пакування сприяє зручності транспортування кінцевого продукту.

Раціональні параметри грануляції крохмальвмісних сумішей забезпечують ефективність виробництва. На етапі підготовки сировини проводилося сушіння крохмалю у сушарці СП-1130 для запобігання утворенню пор і дефектів. Дозування компонентів, зокрема ЕСО та гліцерину, здійснювалося помповими дозаторами із використанням вакууматора DUOQI DZ-350 для запобігання окиснення.

Змішування компонентів в апараті SHR-100A забезпечувало однорідність, необхідну для подальшої грануляції що проводилося на одношнековому екструдері потужністю 15 кВт, з продуктивністю 150 кг/год за температури до 180 °С. Автоматизована система управління дозволяла точно контролювати параметри процесу.

Після екструдера матеріал гранулювався подрібнювачем STILER 1,5 кВт та пакувався у поліетиленові мішки з використанням ваг РН-10Ц134. Комплексне дотримання технології дозволяє отримати якісні біодеградабельні матеріали, придатні для суміщення із термопластичними біодеградабельними полімерами. На підставі встановлених фізико-хімічних і технологічних закономірностей модифікування крохмалю та одержання на його основі полілактидних композитів розроблена принципова технологічна схема отримання біодеградабельних полілактидних матеріалів (рис. 5.16).

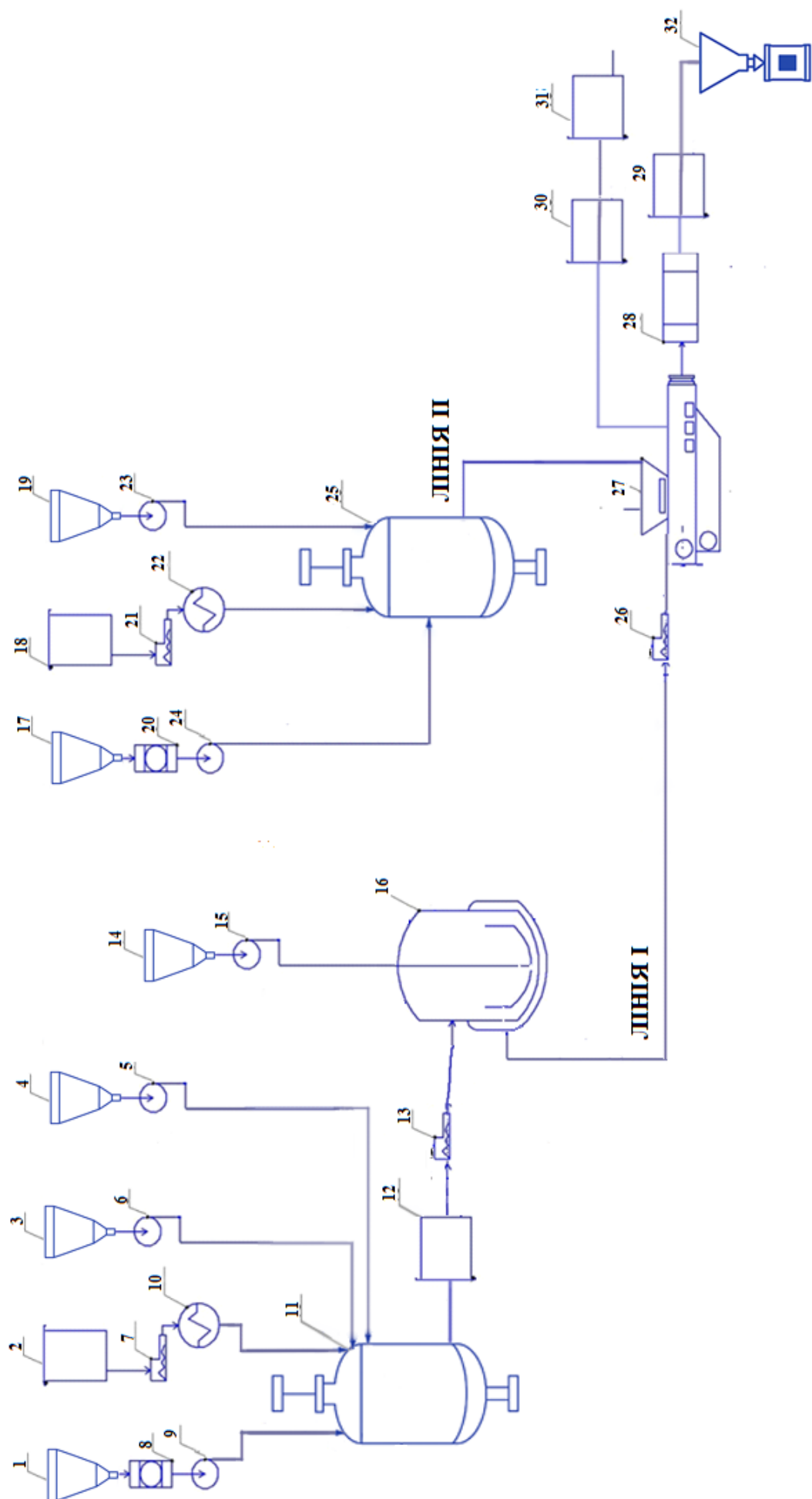


Рис. 5.16. Принципова технологічна схема одержання модифікованого крохмалю: 1, 2, 3, 4, 14, 17, 18, 19, –бункери для зберігання вихідних компонентів; 5, 6, 9, 15, 23, 24 помпові дозатори; 10, 22 вакуум-сушарка; 7, 13, 21, 26 – стрічкові транспортери; 11 реактор ацетилятор; 12, 29,30 – барабанні сушарки, 16- змішувач, 25 – змішувач пластифікатор, 27 –одношнековий екструдер; 28 – подрібнювач, 32 розтарювальна машина.

Відповідно до технологічної схеми модифікування може проходити по першій I (ацетилювання) чи другій лінії II (пластифікація) (рис. 5.16). Відповідно до лінії I – крохмаль з бункера стрічковим транспортером подається в сушарку, де відбувається його висушування при температурі 60–70°C. Після сушіння крохмаль завантажується в реактор ацетилятор, туди ж із бункерів подається оцтовий ангідрид, водний розчин каталізатора NaOH і вода як середовище ацетилювання. Після проходження процесу ацетилювання, суспензія крохмалю подається в вакууму сушарку де висушується до постійної маси. Після чого ацетильований крохмаль транспортується в змішувач де проводиться його пластифікування ЕСО, далі пластифікований і ацетильований крохмаль подається на гранулятор де гранулюється. Згідно лінії II крохмаль із бункерів через стрічковий транспортер подається в сушарку, де відбувається його висушування при температурі 60–70°C. Після сушіння висушений крохмаль транспортується у змішувач 10, куди також через помпові дозатори подається гліцерин та ЕСО. Змішування компонентів відбувається при температурі 50–60°C і тиску 0,1 МПа протягом 0,3 години для забезпечення однорідності суміші.

Далі суміш подається через стрічковий транспортер у одношнековий екструдер, де здійснюється її екструзія при температурі 140–180°C, тиску 5–8 МПа та швидкості обертання шнека 10–15 об/хв. Ці параметри забезпечують формування кінцевого матеріалу у вигляді стрічки або гранул.

Охолоджений матеріал потрапляє до подрібнювача, де він подрібнюється до необхідної фракції. Після цього готовий продукт зважується на автоматичних

вагах та пакується для подальшого використання. В гранулятор паралельно може подаватися ПЛА для одержання термопластичних матеріалів.

Таким чином, дотримання технологічних параметрів забезпечує отримання високоякісного полімерного матеріалу, що має стабільні фізико-механічні характеристики та потенціал для використання в різних сферах промисловості.

Встановлено взаємозв'язок між складом, морфологією та експлуатаційними властивостями термопластичних полілактидних композитів на основі модифікованого крохмалю. На підставі інструментальних методів аналізу (рентгенівської дифрактометрії, скануючої електронної мікроскопії) встановлено, що введення крохмалю й ЕСО знижує кристалічність полілактиду, сприяє формуванню аморфних структур і змінює морфологію композиту.

Оцінка хімічної стійкості та водопоглинання показала, що крохмаль збільшує гігроскопічність композиту, тоді як ЕСО, навпаки, знижує здатність до поглинання вологи завдяки утворенню гідрофобного шару. Модифікація крохмалю цими добавками змінює його поверхневі властивості: гліцерин забезпечує контрольоване вологопоглинання, а ЕСО майже повністю його блокує. Це дозволяє регулювати взаємодію з водним середовищем у залежності від потреби. Крім того, стійкість композитів до агресивних середовищ (лужного та кислого) суттєво залежить від складу: ЕСО прискорює деградацію в лужному середовищі через проникнення вологи, а крохмаль навпаки створює бар'єр, підвищуючи хімічну стійкість у кислому середовищі.

Фізико-механічні дослідження виявили, що додавання крохмалю, ЕСО та крейди змінює баланс між жорсткістю, еластичністю та пластичністю матеріалу. Композити з помірним вмістом ЕСО демонструють оптимальну гнучкість і підвищену пружність, тоді як надмірна кількість пластифікатора знижує структурну стабільність. Найкращий баланс механічних характеристик зафіксовано для композицій із 10% крохмалю та 10% ЕСО, які мають підвищений модуль пружності та жорсткості. Аналіз коефіцієнта структури та теплостійкості підтвердив, що співвідношення модифікаторів суттєво впливає на

формування флуктуаційної сітки та термічну стабільність матеріалів, а крейда виконує роль термостабілізатора.

Оцінка біодеградаційних властивостей у лужному, кислому середовищах та ґрунті виявила суттєву роль крохмалю та ЕСО у прискоренні розкладу полімерної матриці. Вміст крохмалю підвищує проникність матеріалу, полегшуючи гідроліз полілактиду, а введення ЕСО створює мікропори, що сприяють дифузії вологи та прискоренню процесу біодеградації. Спостерігається чітка кореляція між вмістом модифікаторів та темпом втрати маси зразків, з максимальними значеннями при найвищому вмісті ЕСО. Також підтверджено, що зниження кристалічності композиту, спричинене модифікацією, сприяє розкладанню ПЛА, особливо в аморфних ділянках.

Таким чином, результати досліджень у цьому розділі дозволяють обґрунтувати раціональний підбір компонентів і оптимальні технологічні параметри для отримання термопластичних біокомпозитів з заданим балансом механічної міцності, термостійкості, гідрофільності та контрольованої біодеградації, що відкриває широкі перспективи застосування розроблених матеріалів у різних галузях промисловості.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-технічну задачу щодо встановлення фізико-хімічних засад одержання хімічно (ацетилювання) і фізико-хімічно (пластифікація гліцерином та епоксидованою соєвою оливою) модифікованого крохмалю, з підвищеною технологічною сумісністю до полілактиду, і полілактидних термопластичних композитів на його основі із регульованими поверхневими, сорбційними і технологічними властивостями, підвищеною здатністю до біодеградації та покращеними експлуатаційними характеристиками. Розроблена принципова технологічна схема та обґрунтовані норми технологічного режиму виробництва модифікованого пластифікаторами крохмалю.

1. На підставі комплексних фізико-хімічних, морфологічних, ІЧ спектроскопічних та рентгеноструктурних досліджень розроблено і обґрунтовано метод хімічного модифікування крохмалю ацетилюванням за механізмом нуклеофільного заміщення гідроксильної групи глюкопіранозного кільця та фізико-хімічного - пластифікацією епоксидованою соєвою оливою. Досягнуто ступінь ацетилювання в діапазоні 0,12–0,31, при цьому модифікований крохмаль відзначається збільшеним ступенем набрякання у воді, зменшеною гідрофільністю поверхні та регульованим кутом змочування поверхні.

2. Встановлено, що основними фізико-хімічними чинниками впливу на процес модифікування крохмалю є характер міжмолекулярних і міжфазних взаємодій, які в значній мірі визначаються природою і вмістом пластифікатора, температурою, ступенем ацетилювання та вологовмістом крохмалю. Проведено оцінку сумісності ацетилюваного крохмалю з ПЛА на основі теорії Флорі–Гагінса–Крігбаума, відзначено переважаючі міжмолекулярні взаємодії в системі (сольватація, формування гомо- та гетероасоціатів макромолекул, набрякання, утворення водневих і диполь-дипольних зв'язків) та встановлено параметри сумісності компонентів залежно від їх співвідношення та концентрації у

розчиннику. Виявлено, що найбільші значення параметру сумісності модифікованого крохмалю з ПЛА спостерігаються за співвідношення ПЛА:ацетильований крохмаль 1:1 мас. ч., що обумовлено взаємодіями різнорідних макромолекул та максимальним гідроксильним зв'язування компонентів системи.

3. Встановлено, що модифіковані крохмальні матеріали відзначаються зменшеним показником вологопоглинання завдяки блокуванню гідроксильних груп крохмалю ЕСО, зміною кута змочування його поверхні та структурними перетвореннями – зміною інтенсивності і зміщенням характеристичних смуг поглинання крохмалю та зменшення інтенсивності піків кристалічної фази, що передбачає його ефективне використання для розроблення біодеградабельних полілактидних композитів.

4. Виявлено вплив модифікованого крохмалю на експлуатаційні характеристики полілактиду з одночасним введенням ЕСО та кальцію карбонату. Зокрема відзначено зростання модуля пружності на 10-20%, модуля деформації на 20-30%, теплостійкості за Віка на 10-20 °С та коефіцієнта структури на 15-25% залежно від складу композиту та природи модифікатора. За допомогою термомеханічного аналізу підтверджено температурний діапазон перероблення розроблених матеріалів у в'язкотекучому стані (температура плавлення 170-180 °С) та їх придатність до переробки методами лиття під тиском, екструзією та 3Д друком.

5. На підставі інструментальних методів аналізу (рентгенівської дифрактометрії, СЕМ і ЕДА) встановлено вплив модифікованого крохмалю на морфологію полілактидних матеріалів. Для високонаповнених композитів >50% мас. відзначається зниження ступеня кристалічності ПЛА, зміщення характеристичних смуг поглинання його активних функційних груп, поява фазової сегрегації на СЕМ зображеннях, що, очевидно, є наслідком активного впливу пластифікатора та крохмалю на закономірності міжфазних взаємодій з матрицею ПЛА (пластифікація, компатибілізація, набрякання, розчинення).

6. Виявлено, що полілактидні композити на основі модифікованого крохмалю характеризуються вищими значеннями рівноважного водопоглинання, яке становить становить 3,3-4,4 % мас, при цьому водопоглинання відбувається у дві основні стадії, визначено коефіцієнти дифузії та енергію активації процесів водопоглинання полілактидних матеріалів з модифікованим крохмалем. Досліджено вплив компонентного складу копозиту на хімічну стійкість розроблених матеріалів, зокрема в кислому середовищі відзначено двостадійну дифузійну поведінку, а коефіцієнт набрякання становить 1,0-1,5 % мас. При цьому, встановлено, що у лужному середовищі для всіх матеріалів характерна значна втрати маси 20-80 % мас., що, викликано вибуговуванням наповнювачів та водорозчинних продуктів із композиту під час деградації полілактиду у лужному середовищі.

Відзначено підвищену швидкість біодеградації та суттєву втрату маси – до 25% протягом 150 діб полілактидних композитів із високим вмістом ЕСО та крохмалю, встановлено, що деградація полілактиду відбувається за механізмом гідролізу складноестерних зв'язків.

7. Встановлено закономірності впливу природи пластифікаторів і технологічних параметрів на в'язкісні властивості крохмальовмісних систем. Виявлено, що системи з пластифікаторами відзначаються: однотипним впливом природи пластифікатора на динамічну в'язкість, значення якої знаходяться в діапазоні 5-35 Па·с; зміною показника індексу течії в межах 0,75-1,5, що головним чином визначається температурою системи та природою пластифікатора; зменшеною енергією активації течії для вологонасиченого крохмалю внаслідок зменшення щільності структури крохмалю.

8. Виявлено технологічні і фізико-хімічні закономірності хімічного і фізико-хімічного модифікування крохмалю і його суміщення із полілактидом для створення термопластичних біодеградабельних композитів з регульованою морфологією та підвищеними експлуатаційними характеристиками. Розроблено тимчасовий технологічний регламент на одержання експериментальної партії пластифікованого епоксидованою соєвою оливою крохмалю масою 100 кг.

Підтверджено, що технологія одержання модифікованого крохмалю не ускладнена в умовах виробництва і може бути здійснена без додаткових змін виробничого процесу або встановлення додаткового обладнання. Одержаний матеріал відзначається необхідними: біодеградабельністю, текучістю, сипучістю, вологостійкістю, теплостійкістю та фізико-механічними властивостями, легко забарвлюється. Розроблений матеріал рекомендований до використання для виготовлення литтєвих виробів одноразового використання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Lu, D. R., Xiao, C. M., & Xu, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *express Polymer Letters*, 3(6), 366–375. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.46>.
2. Yusof, F. M., Wahab, N. '., Rahman, N. L. A., Kalam, A., Jumahat, A., & Taib, C. F. M. (2019). Properties of treated bamboo fiber reinforced tapioca starch biodegradable composite. *Materials Today Proceedings*, 16, 2367–2373. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.140>.
3. Endres, H., & Siebert-Raths, A. (2012). Performance profile of biopolymers compared to conventional plastics. In *Elsevier eBooks* (pp. 317–353). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53349-4.00270-3>.
4. Bergthaller, W., & Hollmann, J. (2007). Starch. In *Elsevier eBooks* (pp. 579–612). <https://doi.org/10.1016/b978-044451967-2/00139-2>.
5. Sanyang, M.L.; Sapuan, S.M.; Jawaid, M.; Ishak, M.R.; Sahari, J. Recent developments in sugar palm (*Arenga pinnata*) based biocomposites and their potential industrial applications: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016, 54, 533–549. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.037>.
6. Domene-López, D., Delgado-Marín, J., Martin-Gullon, I., García-Quesada, J., & Montalbán, M. (2019). Comparative study on properties of starch films obtained from potato, corn and wheat using 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate as plasticizer. *International Journal of Biological Macromolecules*, 135, 845–854. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.004>.
7. Sahari, J., Sapuan, S., Zainudin, E., & Maleque, M. (2012a). A new approach to use *Arenga Pinnata* as sustainable biopolymer: Effects of plasticizers on Physical properties. *Procedia Chemistry*, 4, 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.035>.
8. Domene-López, D., Guillén, M., Martin-Gullon, I., García-Quesada, J., & Montalbán, M. (2018). Study of the behavior of biodegradable starch/polyvinyl alcohol/rosin blends. *Carbohydrate Polymers*, 202, 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.137>.

9. Tegge, G. Skrobia i jej Pochodne; PTTZ Odział Małopolski: Kraków, Polska, 2010 192-193.
10. Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Dole, P., & Dufresne, A. (2006). Thermoplastic Starch–Waxy Maize Starch Nanocrystals Nanocomposites. *Biomacromolecules*, 7(2), 531–539. <https://doi.org/10.1021/bm050797s>.
11. Gilet, A., Quettier, C., Wiatz, V., Bricout, H., Ferreira, M., Rousseau, C., Monflier, E., & Tilloy, S. (2018). Unconventional media and technologies for starch etherification and esterification. *Green Chemistry*, 20(6), 1152–1168. <https://doi.org/10.1039/c7gc03135a>.
12. Zia-Ud-Din, N., Xiong, H., & Fei, P. (2015). Physical and chemical modification of starches: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(12), 2691–2705. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087379>.
13. Tomasik, P.; Fiedorowicz, M.; Para, A. Novelties in chemical modification of starch. In *Starch: Progress in Structural Studies, Modifications and Applications*; Polish Society of Food Technologists: Kraków, Polska, 2004; pp. 301–355.;
14. Tomasik, P.; Schilling, C.H. Chemical modification of starch. *Adv. Carbohydr. Chem. Bi.* 2004, 59, 175–204.;(19)
15. Kapusniak, J., & Siemion, P. (2005). Thermal reactions of starch with long-chain unsaturated fatty acids. Part 2. Linoleic acid. *Journal of Food Engineering*, 78(1), 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.09.028>.
16. Staroszczyk, H., Tomasik, P., Janas, P., & Poreda, A. (2006). Esterification of starch with sodium selenite and selenate. *Carbohydrate Polymers*, 69(2), 299–304. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.10.009>.
17. Chen, Q., Yu, H., Wang, L., Abdin, Z. U., Chen, Y., Wang, J., Zhou, W., Yang, X., Khan, R. U., Zhang, H., & Chen, X. (2015). Recent progress in chemical modification of starch and its applications. *RSC Advances*, 5(83), 67459–67474. <https://doi.org/10.1039/c5ra10849g>.

18. Pal, J., Singhal, R. S., & Kulkarni, P. R. (2002). Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. *Carbohydrate Polymers*, 48(1), 49–53. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(01\)00209-0](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(01)00209-0).
19. Wang, Y. (2003). Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*, 52(3), 207–217. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(02\)00304-1](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(02)00304-1).
20. Kim, H., Hwang, D., Kim, B., & Baik, M. (2011). Cross-linking of corn starch with phosphorus oxychloride under ultra high pressure. *Food Chemistry*, 130(4), 977–980. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.07.104>.
21. Lack, S., Dulong, V., Picton, L., Cerf, D. L., & Condamine, E. (2007). High-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy studies of polysaccharides crosslinked by sodium trimetaphosphate: a proposal for the reaction mechanism. *Carbohydrate Research*, 342(7), 943–953. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.01.011>
22. Koo, S. H., Lee, K. Y., & Lee, H. G. (2010). Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. *Food Hydrocolloids*, 24(6–7), 619–625. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.02.009>
23. Hu, Y., Wang, Q., & Tang, M. (2013). Preparation and properties of Starch-g-PLA/poly(vinyl alcohol) composite film. *Carbohydrate Polymers*, 96(2), 384–388. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.04.011>
24. Kaewtatip, K., & Tanrattanakul, V. (2008). Preparation of cassava starch grafted with polystyrene by suspension polymerization. *Carbohydrate Polymers*, 73(4), 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.01.006>
25. Sánchez-Rivera, M., García-Suárez, F., Del Valle, M. V., Gutierrez-Meraz, F., & Bello-Pérez, L. (2005). Partial characterization of banana starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. *Carbohydrate Polymers*, 62(1), 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.005>
26. Heinze, T., Liebert, T., Heinze, U., & Schwikal, K. (2004). Starch derivatives of high degree of functionalization 9: carboxymethyl starches. *Cellulose*, 11(2), 239–245. <https://doi.org/10.1023/b:cell.0000025386.68486.a4>

27. Masina, N., Choonara, Y. E., Kumar, P., Du Toit, L. C., Govender, M., Indermun, S., & Pillay, V. (2016). A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1226–1236. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.094>
28. Lawal, O. S., Storz, J., Storz, H., Lohmann, D., Lechner, D., & Kulicke, W. (2009). Hydrogels based on carboxymethyl cassava starch cross-linked with di- or polyfunctional carboxylic acids: Synthesis, water absorbent behavior and rheological characterizations. *European Polymer Journal*, 45(12), 3399–3408. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.09.019>
29. Massicotte, L. P., Baille, W. E., & Mateescu, M. A. (2008). Carboxylated high amylose starch as pharmaceutical excipients. *International Journal of Pharmaceutics*, 356(1–2), 212–223. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2008.01.039>
30. Singh, J., Kaur, L., & McCarthy, O. (2006). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications—A review. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.02.006>
31. Besheer, A., Hause, G., Kressler, J., & Mäder, K. (2007). Hydrophobically Modified Hydroxyethyl Starch: Synthesis, Characterization, and Aqueous Self-Assembly into Nano-Sized Polymeric Micelles and Vesicles. *Biomacromolecules*, 8(2), 359–367. <https://doi.org/10.1021/bm0609487>
32. Hong, J., Zeng, X., Brennan, C., Brennan, M., & Han, Z. (2016). Recent Advances in Techniques for starch esters and the Applications: A review. *Foods*, 5(3), 50. <https://doi.org/10.3390/foods5030050>
33. Ptak, S.; Roczowska, M.; Zarski, A.; Kapusniak, J. Esterification of starch with fatty acids. New opportunities and challenges. *Przem. Chem.* 2014, 4, 472–479;
34. Fortuna, T., & Rożnowski, J. (2002). Skrobie modyfikowane chemicznie, ich właściwości i zastosowanie. *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(31), 17–28.
35. Staroszczyk, H., Fiedorowicz, M., Zhong, W., Janas, P., & Tomasik, P. (2007). Microwave-assisted solid-state sulphation of starch. *e-Polymers*, 7(1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2007.7.1.1635>

36. Staroszczyk, H. (2009). Microwave-assisted silication of potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 77(3), 506–515. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.025>
37. Staroszczyk, H., & Tomasik, P. (2005). Facile synthesis of potato starch sulfate magnesium salts. *e-Polymers*, 5(1). <https://doi.org/10.1515/epoly.2005.5.1.847>
38. Staroszczyk, H. (2009a). Microwave-assisted boration of potato starch. *Polimery*, 54(01), 031–041. <https://doi.org/10.14314/polimery.2009.031>
39. Staroszczyk, H., & Janas, P. (2010). Microwave-assisted synthesis of zinc derivatives of potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 80(3), 962–969. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.013>
40. Staroszczyk, H., & Janas, P. (2010b). Microwave-assisted preparation of potato starch silicated with silicic acid. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), 599–606. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.017>
41. Staroszczyk, H. (2011). Synthesis and characterisation of starch cuprate. *Food Chemistry*, 129(3), 1217–1223. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.114>
42. Bohrisch, J., Vorwerg, W., & Radosta, S. (2004). Development of hydrophobic starch. *Starch - Stärke*, 56(7), 322–329. <https://doi.org/10.1002/star.200300267>
43. Parandoosh, S., & Hudson, S. M. (1993). The acetylation and enzymatic degradation of starch films. *Journal of Applied Polymer Science*, 48(5), 787–791. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070480504>
44. Miladinov, V., & Hanna, M. (2000). Starch esterification by reactive extrusion. *Industrial Crops and Products*, 11(1), 51–57. [https://doi.org/10.1016/s0926-6690\(99\)00033-3](https://doi.org/10.1016/s0926-6690(99)00033-3)
45. Namazi, H., Fathi, F., & Dadkhah, A. (2011). Hydrophobically modified starch using long-chain fatty acids for preparation of nanosized starch particles. *Scientia Iranica*. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.05.006>
46. Aburto, J., Alric, I., & Borredon, E. (1999). Preparation of long-chain esters of starch using fatty acid chlorides in the absence of an organic solvent. *Starch - Stärke*, 51(4), 132–135. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-379x\(199904\)51:4](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-379x(199904)51:4)

47. Rajan, A., Prasad, V., & Abraham, T. E. (2006). Enzymatic esterification of starch using recovered coconut oil. *International Journal of Biological Macromolecules*, 39(4–5), 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2006.04.006>
48. Diop, C. I. K., Li, H. L., Xie, B. J., & Shi, J. (2010). Effects of acetic acid/acetic anhydride ratios on the properties of corn starch acetates. *Food Chemistry*, 126(4), 1662–1669. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.050>
49. Diop, C. I. K., Li, H. L., Xie, B. J., & Shi, J. (2010b). Impact of the catalytic activity of iodine on the granule morphology, crystalline structure, thermal properties and water solubility of acetylated corn (*Zea mays*) starch synthesized under microwave assistance. *Industrial Crops and Products*, 33(2), 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.11.018>
50. Ptak, S., Zarski, A., Antczak, T., & Kapusniak, J. (2016). Esterification of potato starch with oleic acid in the presence of lipase from *Candida antarctica* in a microwave field and under conventional heating. *Polimery*, 61(06), 442–448. <https://doi.org/10.14314/polimery.2016.442>
51. Seoud, O. a. E., Koschella, A., Fidale, L. C., Dorn, S., & Heinze, T. (2007). Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry: A window of opportunities. *ChemInform*, 38(46). <https://doi.org/10.1002/chin.200746241>
52. Zhang, L., Zuo, B., Wu, P., Wang, Y., & Gao, W. (2012). Ultrasound effects on the acetylation of dioscorea starch isolated from *Dioscorea zingiberensis* C.H. Wright. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 54, 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2012.01.005>
53. Chen, H., Huang, Q., Fu, X., & Luo, F. (2013). Ultrasonic effect on the octenyl succinate starch synthesis and substitution patterns in starch granules. *Food Hydrocolloids*, 35, 636–643. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.08.009>
54. A. Bartos , K. Nagy , J. Anggono , Antoni , H. Purwaningsih , J. Móczó and B. Pukánszky , *Composites, Part A*, 2021, **143** , 106273. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106273>
55. B. T. Wang , S. Hu , X. Y. Yu , L. Jin , Y. J. Zhu and F. J. Jin , *Polymers*, 2020, **12** , 530 —547. <https://doi.org/10.3390/polym12030530>

56. Babu, R. P., O'Connor, K., & Seeram, R. (2013). Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in Biomaterials*, 2(1), 8. <https://doi.org/10.1186/2194-0517-2-8>.
57. K. J. Falua , A. Pokharel , A. Babaei-Ghazvini , Y. Ai and B. Acharya , *Polymers*, 2022, **14** , 2215. <https://doi.org/10.3390/polym14112215>
58. H. Charreau , M. L. Foresti and A. Vázquez , *Recent Pat. Nanotechnol.*, 2013, 56 —80. <https://doi.org/10.2174/187221013804484854>
59. Mohanty, A. K., Vivekanandhan, S., Pin, J., & Misra, M. (2018). Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. *Science*, 362(6414), 536–542. <https://doi.org/10.1126/science.aat9072>
60. Esmaeili, M., Pircheraghi, G., Bagheri, R., & Altstädt, V. (2018). Poly(lactic acid)/coplasticized thermoplastic starch blend: Effect of plasticizer migration on rheological and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(4), 839–851. <https://doi.org/10.1002/pat.4517>.
61. Ren, J., Dang, K., Pollet, E., & Avérous, L. (2018). Preparation and Characterization of Thermoplastic potato Starch/Halloysite Nano-Biocomposites: Effect of Plasticizer nature and nanoclay content. *Polymers*, 10(8), 808. <https://doi.org/10.3390/polym10080808>
62. Edhirej, A., Sapuan, S. M., Jawaid, M., & Zahari, N. I. (2016). Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. *Starch - Stärke*, 69(1–2). <https://doi.org/10.1002/star.201500366>
63. Jost, V., & Stramm, C. (2015). Influence of plasticizers on the mechanical and barrier properties of cast biopolymer films. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(2). <https://doi.org/10.1002/app.42513>
64. Adamus, J., Spychaj, T., Zdanowicz, M., & Jędrzejewski, R. (2018). Thermoplastic starch with deep eutectic solvents and montmorillonite as a base for composite materials. *Industrial Crops and Products*, 123, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.06.069>

65. Ibrahim, K., Naz, M., Sulaiman, S., Ghaffar, A., Jamil, Y., & Abdel-Salam, N. (2017). Effect of urea and borate plasticizers on rheological response of corn starch. *Polymers*, 9(9), 361. <https://doi.org/10.3390/polym9090361>
66. Zhang, B., Xie, F., Zhang, T., Chen, L., Li, X., Truss, R. W., Halley, P. J., Shamshina, J. L., McNally, T., & Rogers, R. D. (2016). Different characteristic effects of ageing on starch-based films plasticised by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and by glycerol. *Carbohydrate Polymers*, 146, 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.056>
68. Ahmed, I., Niazi, M. B. K., Hussain, A., & Jahan, Z. (2017). Influence of amphiphilic plasticizer on properties of thermoplastic starch films. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57(1), 17–27. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1298803>
69. Zdanowicz, M., Staciwa, P., Jędrzejewski, R., & Szychaj, T. (2019). Sugar Alcohol-Based deep eutectic solvents as potato starch plasticizers. *Polymers*, 11(9), 1385. <https://doi.org/10.3390/polym11091385>
70. Esmaeili, M., Pircheraghi, G., & Bagheri, R. (2017). Optimizing the mechanical and physical properties of thermoplastic starch via tuning the molecular microstructure through co-plasticization by sorbitol and glycerol. *Polymer International*, 66(6), 809–819. <https://doi.org/10.1002/pi.5319>
71. Fričová, O., & Hutníková, M. (2022). Changes in molecular mobility of sorbitol plasticized starch during aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(39). <https://doi.org/10.1002/app.52948>
72. Paluch, M., Ostrowska, J., Tyński, P., Sadurski, W., & Konkol, M. (2021). Structural and Thermal Properties of Starch Plasticized with Glycerol/Urea Mixture. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(2), 728–740. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02235-x>
73. Wang, N., Yu, J., Chang, P. R., & Ma, X. (2007). Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.025>

74. Zullo, R., & Iannace, S. (2009). The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.01.007>
75. Poste, A. E., Grung, M., & Wright, R. F. (2014). Amines and amine-related compounds in surface waters: A review of sources, concentrations and aquatic toxicity. *The Science of the Total Environment*, 481, 274–279. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.066>
76. Zdanowicz, M., Staciwa, P., & Spychaj, T. (2019). Low Transition Temperature mixtures (LTTM) containing sugars as potato starch plasticizers. *Starch - Stärke*, 71(9–10). <https://doi.org/10.1002/star.201900004>
77. P. J. Halley, L. R. Avérous (2014) Starch polymers. In *Elsevier eBooks*. <https://doi.org/10.1016/c2009-0-64023-x>
78. Zdanowicz, M., Staciwa, P., Jędrzejewski, R., & Spychaj, T. (2019b). Sugar Alcohol-Based deep eutectic solvents as potato starch plasticizers. *Polymers*, 11(9), 1385. <https://doi.org/10.3390/polym11091385>
79. Ren, J., Dang, K., Pollet, E., & Avérous, L. (2018). Preparation and Characterization of Thermoplastic potato Starch/Halloysite Nano-Biocomposites: Effect of Plasticizer nature and nanoclay content. *Polymers*, 10(8), 808. <https://doi.org/10.3390/polym10080808>
80. Prabhu, T. N., & Prashantha, K. (2016). A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications. *Polymer Composites*, 39(7), 2499–2522. <https://doi.org/10.1002/pc.24236>
81. Ma, X., Yu, J., & Ma, Y. (2004). Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour. *Carbohydrate Polymers*, 60(1), 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.029>
82. Ma, X., Yu, J., & Kennedy, J. F. (2005). Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 62(1), 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.015>

83. Rodriguez-Gonzalez, F., Ramsay, B., & Favis, B. (2004). Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. *Carbohydrate Polymers*, 58(2), 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.002>
84. Ma, X. (2004). The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 57(2), 197–203. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.012>
85. Kahvand, F., & Fasihi, M. (2019). Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 775–781. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.185>
86. Li, H., & Huneault, M. A. (2010). Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), 2439–2448. <https://doi.org/10.1002/app.32956>
87. M. Esmaili , G. Pircheraghi and R. Bagheri , *Polym. Int.*, 2017, **66** , 809 —819. <https://doi.org/10.1002/pi.5319>
88. Leroy, E., Decaen, P., Jacquet, P., Coativy, G., Pontoire, B., Reguerre, A., & Lourdin, D. (2012). Deep eutectic solvents as functional additives for starch based plastics. *Green Chemistry*, 14(11), 3063. <https://doi.org/10.1039/c2gc36107h>
89. Zhang, K., Su, T., Cheng, F., Lin, Y., Zhou, M., Zhu, P., Li, R., & Wu, D. (2019). Effect of sodium citrate/polyethylene glycol on plasticization and retrogradation of maize starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 1471–1477. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.028>
90. Kahvand, F., & Fasihi, M. (2019b). Plasticizing and anti-plasticizing effects of polyvinyl alcohol in blend with thermoplastic starch. *International Journal of Biological Macromolecules*, 140, 775–781. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.185>
91. Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 45(3), 253–267. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(00\)00260-5](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(00)00260-5).

92. Ai, Y., & Jane, J. (2017). Understanding starch structure and functionality. In Elsevier eBooks (pp. 151–178). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100868-3.00003-2>.
93. Chang, Y., Cheah, P., & Seow, C. (2000). Plasticizing—Antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the Glassy state. *Journal of Food Science*, 65(3), 445–451. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2000.tb16025.x>
94. Wicaksono, Y., Nuri, N., & Wisudyaningsih, B. (2016). Effect of temperature and ph of modification process on the physical-mechanical properties of modified cassava starch. *Molekul*, 11(2), 248. <https://doi.org/10.20884/1.jm.2016.11.2.217>
95. Majzoobi, M., Radi, M., Farahnaky, A., Jamalain, J., Tongtang, T., & Mesbahi, G. (2011). Physicochemical properties of pre-gelatinized wheat starch produced by a twin drum drier. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 13(2), 193–202. <https://jast.modares.ac.ir/article-23-6978-en.html>
96. Lawal, M. V. (2019). Modified starches as direct compression excipients—effect of physical and chemical modifications on tablet properties: A review. *Starch/Stärke*, 71(1–2), 1800040. <https://doi.org/10.1002/star.201800040>
97. Acosta, S., Chiralt, A., Santamarina, P., Rosello, J., González-Martínez, C., & Cháfer, M. (2016). Antifungal films based on starch-gelatin blend, containing essential oils. *Food Hydrocolloids*, 61, 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.05.008>
98. Omoregie, E., & Okugbo, O. (2015). Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivatives. *Journal of Pharmacology Bioresource*, 11, 66. <https://doi.org/10.4314/jpb.v11i2.6>
99. Eliasson A-C, Kim HR. Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments I. A rheological approach for evaluation of freeze-thaw stability. *Journal of Texture Studies*. 1992;23:279-295 (60)
100. Szymonska, J., & Wodnicka, K. (2004). Effect of multiple freezing and thawing on the surface and functional properties of granular potato starch. *Food Hydrocolloids*, 19(4), 753–760. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2004.08.004>
101. Zavareze, E. d. R., & Dias, A. R. G. (2011). Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 317–328. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.08.064>

102. Lorenz, K., & Kulp, K. (1981). Heat-moisture treatment of starches. II. Functional properties and baking potential. *Cereal Chemistry*. <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201301293778>
103. BeMiller, J. N., & Huber, K. C. (2015). Physical modification of food starch functionalities. *Annual Review of Food Science and Technology*, 6, 19–69. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015609>
104. Jyothi, N. V. N., Prasanna, P. M., Sakarkar, S. N., Prabha, K. S., Ramaiah, P. S., & Srawan, G. Y. (2010). Microencapsulation techniques, factors influencing encapsulation efficiency. *Journal of Microencapsulation*, 27(3), 187–197. <https://doi.org/10.3109/02652040903131301>
105. Vamadevan, V., Bertoft, E., Soldatov, D. V., & Seetharaman, K. (2013). Impact on molecular organization of amylopectin in starch granules upon annealing. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 1045–1055. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.006>
106. Vermeylen, R., Goderis, B., & Delcour, J. A. (2006). An X-ray study of hydrothermally treated potato starch. *Carbohydrate Polymers*, 64(2), 364–375. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.12.024>
107. Colman, T. a. D., Demiate, I. M., & Schnitzler, E. (2012). The effect of microwave radiation on some thermal, rheological and structural properties of cassava starch. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115(3), 2245–2252. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2866-5>
108. Nawaz, H., Shad, M. A., Saleem, S., Khan, M. U. A., Nishan, U., Rasheed, T., Bilal, M., & Iqbal, H. M. (2018). Characteristics of starch isolated from microwave heat treated lotus (*Nelumbo nucifera*) seed flour. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113, 219–226. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.125>
109. Nadir, A. S., Helmy, I. M. F., Nahed, M. A., Wafaa, M. M. A., & Ramadan, M. T. (2015). Modification of potato starch by some different physical methods and utilization in cookies production. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(10), 556–569.

110. Amini, A. M., Razavi, S. M. A., & Mortazavi, S. A. (2015). Morphological, physicochemical, and viscoelastic properties of sonicated corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 122, 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.01.020>
111. Fiedorowicz, M., Tomasik, P., You, S., & Lim, S. (1999). Molecular distribution and pasting properties of UV-Irradiated corn starches. *Starch - Stärke*, 51(4), 126–131. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-379x\(199904\)51:4](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-379x(199904)51:4).
112. Singh, V., & Ali, S. (2000). Acid degradation of starch. The effect of acid and starch type. *Carbohydrate Polymers*, 41(2), 191–195. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(99\)00086-7](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(99)00086-7).
113. Wang, L., & Wang, Y. (2001). Structures and physicochemical properties of Acid-Thinned corn, potato and rice starches. *Starch - Stärke*, 53(11), 570. [https://doi.org/10.1002/1521-379x\(200111\)53:11](https://doi.org/10.1002/1521-379x(200111)53:11).
114. Lee, J. H., Han, J., & Lim, S. (2009). Effect of pH on aqueous structure of maize starches analyzed by HPSEC-MALLS-RI system. *Food Hydrocolloids*, 23(7), 1935–1939. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.12.007>.
115. Wicaksono, Y., Nuri, N., & Wisudyaningsih, B. (2016). Effect of temperature and ph of modification process on the physical-mechanical properties of modified cassava starch. *Molekul*, 11(2), 248. <https://doi.org/10.20884/1.jm.2016.11.2.217>
116. Grant, L. A. (1998). Effects of starch isolation, drying, and grinding techniques on its gelatinization and retrogradation properties. *Cereal Chemistry*, 75(5), 590–594. <https://doi.org/10.1094/cchem.1998.75.5.590>
117. BeMiller, J. N., & Huber, K. C. (2015). Physical modification of food starch functionalities. *Annual Review of Food Science and Technology*, 6, 19–69. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022814-015552>
118. Tamaki, S., Hisamatsu, M., Teranishi, K., & Yamada, T. (1997). Structural change of wheat starch granule by ball-mill treatment. *Journal of Applied Glycoscience*, 44(4), 505–513. <https://doi.org/10.11541/jag1994.44.505>.
119. Tamaki, S., Hisamatsu, M., Teranishi, K., Adachi, T., & Yamada, T. (1998). Structural change of maize starch granules by ball-mill treatment. *Starch - Stärke*, 50(8), 342–348. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-379x\(199808\)50:8](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-379x(199808)50:8).

120. Shaoxiao, L., & Baodong, Z. (2013). The influence of ultra high pressure treatment on the physicochemical properties of areca taro starch. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 5, 80–84.
121. Stolt, M., Oinonen, S., & Autio, K. (2000). Effect of high pressure on the physical properties of barley starch. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 1(3), 167–175. [https://doi.org/10.1016/S1466-8564\(00\)00017-5](https://doi.org/10.1016/S1466-8564(00)00017-5)
122. Katopo, H. (2002). Effect and mechanism of ultrahigh hydrostatic pressure on the structure and properties of starches. *Carbohydrate Polymers*, 47(3), 233–244. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(01\)00168-0](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(01)00168-0)
123. Yu, S., Zhang, Y., Ge, Y., Zhang, Y., Sun, T., Jiao, Y., & Zheng, X. (2013). Effects of ultrasound processing on the thermal and retrogradation properties of nonwaxy rice starch. *Journal of Food Process Engineering*, 36(6), 793–802. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12048>
124. Nadir, A. S., Helmy, I. M. F., Nahed, M. A., Wafaa, M. M. A., & Ramadan, M. T. (2015). Modification of potato starch by some different physical methods and utilization in cookies production. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 4(10), 556–569.
125. Jambrak, A. R., Herceg, Z., Šubarić, D., Babić, J., Brnčić, M., Brnčić, S. R., Bosiljkov, T., Čvek, D., Tripalo, B., & Gelo, J. (2010). Ultrasound effect on physical properties of corn starch. *Carbohydrate Polymers*, 79(1), 91–100. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.07.051>
126. Martin, O. & Averous, L. (2001). Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* 42, 6209.;
- 127 c.27
128. Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31(6), 576–602. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>
129. Tokiwa, Y., & Calabia, B. P. (2006). Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72(2), 244–251. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0488-1>

130. Martin, O., & Avérous, L. (2001). Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42(14), 6209–6219. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(01\)00086-6](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(01)00086-6)
131. Wang, N., Yu, J., Chang, P. R., & Ma, X. (2007b). Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTPS/Poly(lactic acid) Blends. *Starch - Stärke*, 59(9), 409–417. <https://doi.org/10.1002/star.200700617>
132. Wang, N., Yu, J., & Ma, X. (2008). Preparation and characterization of compatible thermoplastic dry starch/poly(lactic acid). *Polymer Composites*, 29(5), 551–559. <https://doi.org/10.1002/pc.20399>
133. Wang, N., Yu, J., Chang, P. R., & Ma, X. (2007b). Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), 109–118. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.025>
134. Ju, Q., Tang, Z., Shi, H., Zhu, Y., Shen, Y., & Wang, T. (2022). Thermoplastic starch based blends as a highly renewable filament for fused deposition modeling 3D printing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 219, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.07.232>
135. Ljungberg, N., & Wesslén, B. (2002). The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 86(5), 1227–1234. <https://doi.org/10.1002/app.11077>
136. ДСТУ EN ISO 19403-2:2022. Фарби та лаки. Змочуваність. Частина 2. Визначення поверхневої вільної енергії твердих поверхонь шляхом вимірювання контактного кута (EN ISO 19403-2:2020, IDT; ISO 19403-2:2017, IDT). – Київ: ДП «УкрНДНЦ», 2022.
137. ДСТУ ISO 868:2004. Пластмаси та ебоніт. Визначення твердості за методом вдавнення за допомогою твердоміра (твердість за Шором) (ISO 868:2003, IDT). Вперше видано; чинний від 2005-01-01. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2004. 12 с.
138. ДСТУ ISO 306:2005. Пластмаси. Термопластичні матеріали. Визначення температури розм'якшення за Віка (ISO 306:2004, IDT). Вперше видано; чинний від 2006-01-01. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2005. 18 с.

139. ДСТУ ISO 11359-2:2005. Пластмаси. Термомеханічний аналіз (ТМА). Частина 2. Визначення коефіцієнта лінійного термічного розширення та температури склоподібного переходу (ISO 11359-2:1999, IDT). Вперше видано; чинний від 2006-01-01. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 2005. 16 с.
140. ДСТУ ISO 16700:2005. Мікропроменева аналіз. Сканувальна електронна мікроскопія. Настанови щодо калібрування збільшення зображення (ISO 16700:2004, IDT). Вперше видано; чинний від 2006-01-01. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 2005. 12 с.
141. ISO 10640:2011. Пластмаси. Методологія оцінювання фотостаріння полімерів за допомогою ІЧ-Фур'є та УФ/видимої спектроскопії. Вперше видано; чинний від 2011-08-15. Вид. офіц. Женева: Міжнародна організація зі стандартизації, 2011. 28 с.
142. Masyuk, A. S., Kechur, D. I., Kysil, D. B., Kulish, B. I., & Levytskyi, V. Y. (2023). Physico-chemical interactions in plasticized starch materials. *Chemistry Technology and Application of Substances*, 6(1), 124–130. <https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.124>.
143. Kulish-Pelenska, B. I., Levytskyi, B. V., & Masyuk, A. S. (2023). Закономірності використання ультразвуку для модифікування крохмалю. *Innovative Development of Science, Technology and Education: Proceedings of the 1st International Scientific and Practical Conference (Vancouver, Canada, October 19–21, 2023)* (pp. 137–140). Vancouver: Perfect Publishing. ISBN 978-1-4879-3792-8.
144. Kulish, B. I., Levytskyi, B. V., Masyuk, A. S., Levytskyi, V. Y., & Zemke, V. M. (2023). Features of starch modification for the creation of polymer composites. *Chemistry Technology and Application of Substances*, 6(2), 145–149. <https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.145>.
145. Ларук Ю.В. (2016). Розроблення полівінілхлорид-полістирольних пластикатів і композитів на їхній основі (канд. техн. наук). Львівська політехніка. <https://lpnu.ua/sites/default/files/2020/dissertation/1495/dyslaruk.pdf>

146. Куліш, Б. І., Масюк, А. С., Катрук, Д. С., Кисіль, Х. В., & Левицький, В. Є. (2020). Вплив природи середовища і температури на стійкість полілактидних матеріалів. У Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи: Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції (с. 207). Житомир, Україна.
147. Катрук, Д. С., Масюк, А. С., Кисіль, Х. В., Куліш, Б. І., & Скорохода, В. Й. (2020, квітень). Стійкість полілактидних матеріалів до водних середовищ різної природи. У Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів: Матеріали IV Всеукраїнської наукової конференції (с. 33). Дніпро, Україна.
148. Katruk, D.S. & Levytskyi, Volodymyr & Masyuk, Andrii & Kulish-Pelenska, B.I & Kysil, Kh.V. & Laruk, Yu.V.. (2025). Influence of aqueous environments on the stability of modified polylactide materials. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 4-12. 10.32434/0321-4095-2025-158-1-4-12.
149. Masyuk, A., Levytskyi, V., Kechur, D., Kulish, B. I., & Katruk, D. (2022). The effect of calcium carbonate on the performance characteristics of polylactide composites. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 5(1), 180–185. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.01.180>
150. Кечур, Д., Куліш, Б., Сережко, Є., Масюк, А., & Левицький, В. (2022) Крохмальовмісні полілактидні матеріали для 3D друку. У XI Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості»: Матеріали конференції (с. 314). Львів, Україна.
151. Катрук, Д. С., Масюк, А. С., Кисіль, Х. В., Куліш, Б. І., & Левицький, В. Є. (2021, травень–червень). Морфологічні особливості та властивості полілактидних композитів з кальційовмісними наповнювачами. У Львівські хімічні читання – 2021: Збірник наукових праць XVIII Наукової конференції (с. 346). Львів, Україна.
152. Kechur, D. I., Masyuk, A. S., Levytskyi, V. Y., Kysil, D. B., & Chopyk, N. V. (2023). Technological features of obtaining starch-containing polylactide materials for 3d printing. *Chemistry Technology and Application of Substances*, 6(2), 150–154. <https://doi.org/10.23939/ctas2023.02.150>

153. Куліш, Б. І., Кечур, Д. І., Левицький, В. Є., & Масюк, А. С. (2022). Особливості впливу епоксидованої соєвої олії на властивості полілактидних матеріалів. *Хімія, технологія речовин і їх застосування*, 5(2), 202–207. <https://doi.org/10.23939/ctas2022.02.202>.

ДОДАТКИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”



“ЗАТВЕРДЖУЮ”

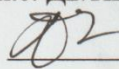
Проректор з наукової роботи

проф. Іван ДЕМИДОВ

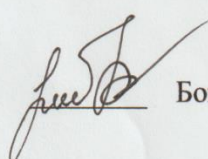
ТИМЧАСОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ РЕГЛАМЕНТ
на одержання експериментальної партії модифікованого
крохмалю епоксидованою соєвою оливою
масою 100 кг

“РОЗРОБЛЕНО”

Ст.н.с. ДБ/ПКАДГЕЗИВ

 Андрій МАСЮК

Аспірантка кафедри ХТПП

 Божена КУЛШ-ПЕЛЕНСЬКА

Термін дії регламенту до 31.12.2024 р.

Інв. № орг.	Підп. і дата	Зам. Інв. №	Інв. № дубл.	Підп. і дата

ЗМІСТ

	Стор.
1. Характеристика продукції яка виготовляється та вихідні продукти	3
2. Матеріальний баланс процесу	5
3. Опис технологічного процесу	5
4. Норми технологічного режиму	9
5. Можливі неполадки та способи їх усунення	9
6. Загальні положення роботи лінії за нормальних умов	10
7. Аналітичний контроль процесу	11
8. Основні правила безпеки при проведенні технологічного процесу	11
9. Правила аварійної зупинки процесу	12
10. Відходи, стічні води та викиди в атмосферу	12

Підп. і дата		Інв. № дубл.		Зам. Інв. №		Підп. і дата		Інв. № ор.	
Зм	Арк	№ докум	Підп	Дата	Тимчасовий технологічний регламент на одержання на одержання експериментальної партії модифікованого епоксидованою соєвою оливою крохмалю масою 100 кг				
Розробив	Масюк								
	Куліш-Пеленська								
Перевірив	Левицький								
Н.контр.	Мельник								
Затвер.					Літ Лист Листів 2 13				

1. Характеристика продукції яка виготовляється та вихідні продукти

Продукт являє собою органічний наповнювач модифікований епоксидованою соєвою оливою (ЕСО) для створення полімерних композиційних матеріалів. Може використовуватися для наповнення термопластичних біодеградабельних полімерів: полілактиду, полігідроксibuтирату, полібутиленадипінат-ко-терефталату, полікапролактону для подальшого виготовлення виробів із них методами литтям під тиском, а також FDM 3Д друком.

Склад вихідної сировини наведений в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Склад вихідної сировини для створення модифікованого термопластичного крохмалю

№ з/п	Назва сировини	Нормативний документ	Склад вихідної сировини мас. ч.
1	Картопляний крохмаль	ДСТУ 4286:2004	70%
2	Епоксидована соєва олива	CAS 813-07-8	5%
3	Гліцерин	ISO 1614:2003	25%

Вихідні компоненти повинні відповідати вимогам наведеним табл. 1.2

Таблиця 1.2

Характеристика вихідної сировини

№ з/п	Найменування сировини	Номер ISO, ДСТУ або ТУ	Показники по ISO, ДСТУ або ТУ	Показники обов'язково ї перевірки	Примітки методи досліджень
1	2	3	4	5	6
1	Картопляний крохмаль	ДСТУ 4286:2004	Зовнішній вигляд – однорідний порошок, білий із злегка жовтуватим або	Зовнішній вигляд	ДСТУ 4286:2004

Підп. і дата	
Інв. № з/п	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	
Зм	Арк.
№ докум.	Підп.
Дата	
Лист	
3	

Таблиця 1.2 – продовження

1	2	3	4	5	6
			сіруватим відтінком Масова частка вологи – 18% Масова частка золи – 0.35 Величина pH <7.5	Масова частка вологи	
2	Епоксидована соєва олива (ECO)	CAS 813-07-8	Зовнішній вигляд – в'язка жовтувата рідина Густина – 0.997 г/мл Розчинність – нерозчинна у воді Молекулярна маса – 975 Значення епоксиди – >6% Значення йоду – <5%	Зовнішній вигляд	CAS 8013-07-8
3	Гліцерин	ISO 1614:2003	Зовнішній вигляд– прозора рідка речовина Відносна густина при 20 градусів С– 1,2584 г/мл Масова частка золи – не більше 0,14		

Підп. і дата	
Імв. № дубл.	
Зам. Імв. №	
Підп. і дата	
Імв. № ор.	

						Лист
						4
Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата		

2. Матеріальний баланс процесу

Таблиця 2.1

Коефіцієнт технологічних втрат на стадіях технологічного процесу

№	Стадія процесу	Коефіцієнт технологічних втрат
1	Підготовка сировини: сушіння картопляного крохмалю.	0,2
2	Завантаження картопляного крохмалю, ЕСО та гліцерину.	0,03
3	Змішування картопляного крохмалю, ЕСО та гліцерину.	0,04
4	Екструзія матеріалу	0,02
5	Подрібнення	0,01
6	Пакування	0,01

Таблиця 2.2

Норми витрати сировини на 100 кг продукту (з урахуванням втрат)

(з урахуванням втрат)

№	Назва сировини	Нормативний документ	Витрата, кг
1	Картопляний крохмаль	ДСТУ 4286:2004	91,7
2	Епоксидована соєва олива (ЕСО)	CAS 8013-07-8	5,5
3	Гліцерин	ISO 1614:2003	27,7

3. Опис технологічного процесу

Процес виготовлення модифікованого термопластичного крохмалю епоксидованою соєвою оливою складається з наступних етапів.

1. Підготовка сировини .

а) сушіння картопляного крохмалю.

2. Завантаження картопляного крохмалю, ЕСО та гліцерину.

Підп. і дата	
Інв. № дубл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата

Лист
5

3. Змішування картопляного крохмалю, ЕСО та гліцерину.
4. Екструзія матеріалу.
5. Подрібнення.

3.1. Підготовка сировини

Для виготовлення модифікованого термопластичного крохмалю епоксидованою соєвою оливою використовується сировина при наявності паспорту якості.

Сировина, яка поступає на виробництво, аналізується в лабораторії за показниками для перевірки якості.

Картопляний крохмаль перед використанням сушать. Для цього використовують сушарки марки VS-25 SC при температурі 50-60 °С. Висушений крохмаль який не використали для виробництва матеріалу вакуумують у пакетах за допомогою вакууматора DUOQI DZ-350 900Вт.

3.2. Змішування компонентів суміші

Змішування компонентів здійснюється через послідовний процес, що складається з кількох етапів. На початковому етапі картопляний крохмаль ретельно поєднується з порцією гліцерину. Даний крок забезпечує гомогенізацію даної суміші. Після чого, до отриманої суміші додають епоксидовану соєву оливу (ЕСО) та перемішують до досягнення однорідної композиції.

3.3. Опис технологічної схеми

Принципова технологічна схема одержання гранул композиції на основі полілактиду наповненого тальком і крохмалем наведена на рис 1.

Підп. і дата	
Інв. № докл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата		Лист
						6

температури досягається за рахунок застосування зовнішніх нагрівальних елементів і механічної енергії, що передається обертанням шнеку. Під дією температури і навантаження композиція змішується і пластифікується утворюючи однорідний матеріал.

Коли матеріал досягає кінця циліндра екструдера, він стикається через фільтру вигляді стрічки. Відразу після виходу з матриці екструдований матеріал піддається охолодженню та подрібненню до готового продукту на подрібнювачі 13 типу STILER 1,5 кВт. Готовий продукт упаковується в поліетиленові мішки.

№	Назва обладнання	Тип	Призначення	Технічні характеристики
1	Сушарка	VS-25 SC	Сушіння крохмалю	Об'єм камери: 1130 л; Діапазон робочих температур: +5-+300 °С; Номінальна потужність: 10200 Вт.
2	Змішувач	SHR-100A	Змішування крохмалю з рідкими компонентами	Швидкість обертання: 1050 обр/хв; Ефективний об'єм: 75 лю
3	Двошнековий екструдер	Wutai ZSJ-43	Пластифікація та екструзія матеріалу	Шнек: довжина - 645 мм, діаметр - 43 мм; Зони нагріву: 5.
4	Стрічковий транспортер/ Помповий дозатор		Подача суміші в екструдер	
5	Подрібнювач	STILER 1,5 кВт	Подрібнення охолодженого матеріалу	Потужність - 1,5 кВт.

Інв. № дубл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

Зм.	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата	Лист
					8

4. Норми технологічного режиму

Таблиця 4.1

Найменування операції	Тривалість, год	Температура, °C	Тиск, МПа
Сушіння крохмалю	10	60–70	0,01
Змішування компонентів	0,3	50–60	0,1
Екструзія суміші	0,2	140–180	5-8
Подрібнення	0,5	20–30	0,1
Пакування	0,1	20–30	0,1

5. Можливі неполадки та способи усунення

Таблиця 5.1

№ з/п	Опис несправностей	Можливі причини	Дії персоналу і способи усунення неполадок
1	2	3	4
1	Зупинка мішалки змішувача	Поломка електродвигуна	Зупинити подачу сировини Усунути несправність
2	Зменшена в'язкість композиції	Занадто висока швидкість мішалки Висока температура у змішувачі Недостатнє охолодження	Відрегулювати швидкість мішалки Зменшити температури на зонах екструдера Відрегулювати охолодження

Підп. і дата	
Інв. № дубл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата	Лист
					9

Таблиця 5.1-продовження

1	2	3	4
3	Налипання осаду на мішалку та стінки змішувача	Неоптимальна швидкість обертів мішалки	Відрегулювати оберти мішалки
4	Відсутня подача ЕСО	Забився фільтр	Почистити фільтр
5	Налипання матеріалу на ножі подрібнювача	Зависока температура матеріалу	Збільшити охолодження на виході з екструдера

6. Загальні положення роботи лінії за нормальних умов

Необхідно контролювати наявність сировини і її відповідність вимогам технічних умов, справність апаратів і електрообладнання.

Усі, хто працюють на виробництві крохмальовмісних композитів мають бути забезпечені спеціальним одягом згідно з ДСТУ EN ISO 13688:2016, захисними окулярами згідно з ДСТУ EN 166:2017, засобами захисту рук згідно з ДСТУ EN 421:2017.

Контроль повітря робочої зони необхідно здійснювати згідно з ДСТУ-Н Б А.3.2-1:2007.

Приміщення, освітлення, устаткування і технологічні операції під час виробництва мають відповідати ДБН В.2.5-28:2018, ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009, ДСТУ ISO 4872:2019 Шум.

Щоб уникнути електротравм, слід передбачити надійне заземлення електроустановок та ізолювання електропроводок і керуватися вимогами, ДБН А.3.2-2-2009 "Правилами технічної експлуатації електроустановок споживачів" і "Правилами техніки безпеки при експлуатації установок споживачів", НПАОП 40.1-1.21-98 р.

У виробничому приміщенні, де виробляється крохмальовмісний композит, має бути передбачена припливно-витяжна вентиляція точно за кратністю повітрообміну згідно з ДБН В.2.5-67:2013.

Приміщення має відповідати вимогам пожежної безпеки згідно з ДСТУ 2272:2006.

Підп. і дата	
Інв. № дубл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата

Лист
10

7. Аналітичний контроль процесу

Таблиця 7.1

№ з/п	Найменування стадії процесу	Контрольовані параметри	Частота контролю	Норми або технологічні показники	Методи випробування та засоби контролю
1.	Картопляний крохмаль	1. Зовнішній вигляд 2. Масова частка вологи	Кожна партія Кожна партія	Однорідний порошок, білий із злегка жовтуватим або сіруватим відтінком Масова частка вологи – 18 %	Візуально ДСТУ 4286:2004
2.	Епоксидована соєва олива (ЕСО)	1. Зовнішній вигляд	Кожна партія	В'язка жовтувата рідина	Візуально
3.	Гліцерин	1. Зовнішній вигляд	Кожна партія	Однорідна прозора в'язка рідина	Візуально
4.	Сушіння	Вміст вологи	Кожна партія	Не більше 0,25 %	Гравіметрично
5.	Пакування	Маса	Кожна партія	10 кг	Ваги типу РН-10Ц134

8. Основні правила безпеки при проведенні технологічного процесу

Допуск робітників до роботи дозволяється після проведення інструктажу, навчання на робочому місці і здачі екзаменів, згідно НПАОП 0.00-4.12-05.

Виробничий процес отримання крохмальмісного композиту з тальком і ЕСО, згідно протипожежним нормам – НАПБ Б.03.002-2007, відноситься до категорії Г, за санітарними нормами – ДСП 173-96, до групи III-б. За класифікацією ПУЕ – до класу П-1.

Причиною аварій, пожеж, нещасних випадків може бути порушення правил експлуатації обладнання, порушення технологічного режиму і правил ТБ.

Підп. і дата	
Інв. № докл.	
Зам. Інв. №	
Підп. і дата	
Інв. № ор.	

Зм	Арк.	№ докум.	Підп.	Дата	Лист
					11

Газові і пилові викиди. Під час виробництва можливе виділення таких речовин: парів води, гліцерину та ЕСО, оксиду вуглецю. Також можливе запилення дрібнодисперсним крохмалем.

Газові і пилові викиди. Під час виробництва можливе виділення таких речовин: парів води, гліцерину та ЕСО, оксиду вуглецю. Також можливе запилення дрібнодисперсним крохмалем.

<i>Імє. № ор.</i>	<i>Підп. і дата</i>	<i>Зам. Імє. №</i>	<i>Імє. № дубл.</i>	<i>Підп. і дата</i>		<i>Лист</i>
						<i>13</i>
<i>Зм</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підп.</i>	<i>Дата</i>		



“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор

Національного університету
“Львівська політехніка”

Олег ДАВИДЧАК

12 2024 р.

А К Т

про впровадження результатів дисертаційних досліджень у навчальний процес Куліш-Пеленської Божени Ігорівни «Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів»

Комісія науково-методичної ради Інституту хімії та хімічних технологій НУ «Львівська політехніка» у складі: проф. Атаманюк В.М., доц. Ларук М.М., проф. Гринишина О.Б., проф. Дзіняк Б.О. склала акт про те, що результати науково-дослідної роботи “Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів” використовуються та впроваджені в навчальний процес кафедри хімічної технології переробки пластмас у теоретичні і лабораторні заняття, а саме:

- дослідження із встановлення впливу хімічного та фізичного модифікування крохмалю на експлуатаційні характеристики полілактидних композитів використовуються у лабораторних та лекційних заняттях із дисциплін: «Технологічні процеси синтезу і модифікування полімерів» для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” та «Основи хімії і фізико-хімії полімерів» для студентів спеціальності 163 Біомедична інженерія;
- результати досліджень морфології та властивостей біодеградабельних матеріалів на основі модифікованого крохмалю використовуються під час виконання бакалаврських та магістерських кваліфікаційних робіт студентами спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», які навчаються за освітніми програмами «Хімічні технології переробки полімерних і композиційних матеріалів» та «Хімічні технології високомолекулярних сполук».

Голова науково-методичної
ради ІХХТ, проф.

Володимир АТАМАНЮК

Члени комісії: доц.

Марта ЛАРУК

проф.

Олег ГРИНИШИН

проф.

Богдан ДЗІНЯК

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Репласт»

Балдіна Х.Р.

«23» січня 2025 р.

АКТ

випробувань пластифікованого крохмального матеріалу і полілактидного композиту на його основі

Ми, що нижче підписалися: від ТОВ «Репласт» – директор Балдіна Х.Р., від Національного університету «Львівська політехніка» – зав. кафедри ХТПП, д.т.н., проф. Левицький В.Є., докторант кафедри ХТПП, к.т.н., Масюк А.С., аспірант кафедри ХТПП Куліш-Пеленська Б.І. склали даний акт про те, що на дільниці компаундування ТОВ «Репласт» у період з 20.01.2025 р. до 23.01.2025 р. було виготовлено партію модифікованого епоксидованою соєвою оливою крохмалю (200 кг) на системі змішувачів SHR-300A/SHL-W800A (Китай) за технологічним режимом розробленим на кафедрі хімічної технології переробки пластмас НУ «Львівська політехніка» на підставі результатів досліджень технологій одержання біодеградабельних матеріалів на основі сумішей полімерів, зокрема і під час виконання дисертаційних досліджень Куліш-Пеленської Б.І. «Розроблення пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів».

Модифікований крохмаль після змішування за допомогою трьох-компонентної системи подачі і дозування у гранулятор за принципом «loss-in-weight» компаундувався з полілактидом з наступною грануляцією термопластичного матеріалу на екструдері-грануляторі SJZ65/132 (Китай).

Технологічні параметри процесу грануляції пластифікованих полілактид-крохмальних матеріалів попередніми дослідженнями встановлені на кафедрі ХТПП і конкретизовані для даного композиту, компонентний склад композиту % мас.: полілактид - 65; крохмаль - 20; епоксидована соєва олива -12; дрібнодисперсний гідрофобізований кальцію карбонат -3.

Випробуваннями встановлено:

Технологія одержання грануляту не ускладнена в умовах виробництва і може бути здійснена без додаткових змін виробничого процесу або встановлення додаткового обладнання. Одержаний матеріал відзначається необхідними: біодеградабельністю, текучістю, сипучістю, вологостійкістю, теплостійкістю та фізико-механічними властивостями, легко забарвлюється. Розроблений матеріал рекомендований до використання для виготовлення литтєвих виробів одноразового використання.

На дільниці переробки термопластів ТОВ «Репласт» на термопластавтоматі Kraus Maffei KM 125-520C1 (Німеччина) з використанням стаціонарної холодноканаліної двадцятичотирьох гніздної прес-форми з розробленого термопластичного пластифікованого крохмальвмісного полілактидного композиту був виготовлений виріб «Одноразова інтердентальна щітка» призначений для гігієнічних процедур після приймання їжі.

Технологічні параметри процесу лиття під тиском для формування виробів з даних матеріалів відпрацьовані експериментально на базі ТОВ Репласт у співпраці з працівниками кафедри (додаток – табл.1).

За результатами виробництва сформовано звіт про рекомендацію впровадження розробки.

Директор ТОВ «Репласт»

Зав. кафедри ХТПП, д.т.н., проф.

Докторант кафедри ХТПП, к.т.н.

Аспірант кафедри ХТПП

Балдіна Х.Р.

Левицький В.Є.

Масюк А.С.

Куліш-Пеленська Б.І.

Додаток до акту

випробувань біодетрадебельного крохмалевмісного композиту на полілактиду,
виготовленого в умовах кафедри хімічної технології переробки пластмас НУ "Львівська політехніка"

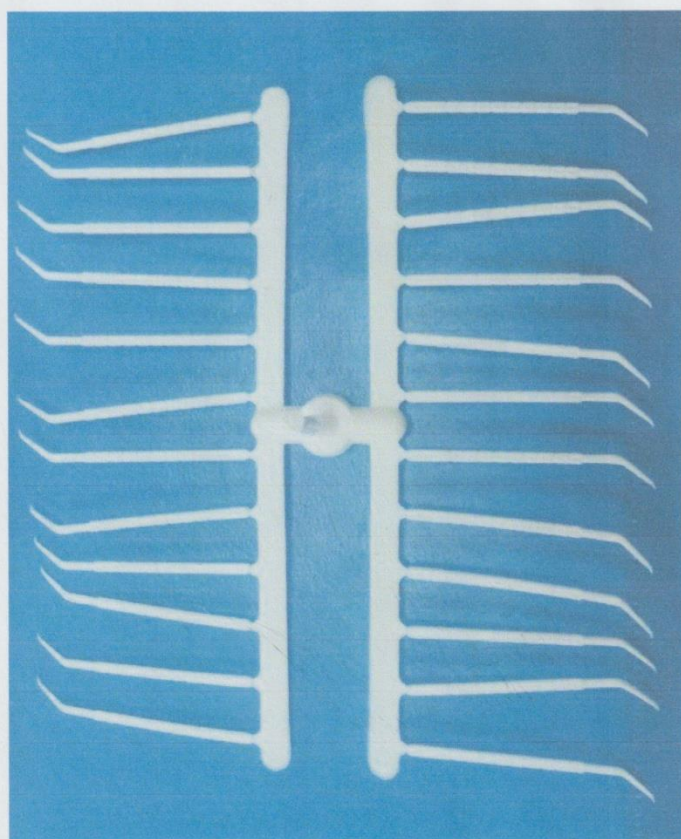
Таблиця 1

Технологічна карта виготовлення виробу «зубочистка одноразова» литтям під тиском

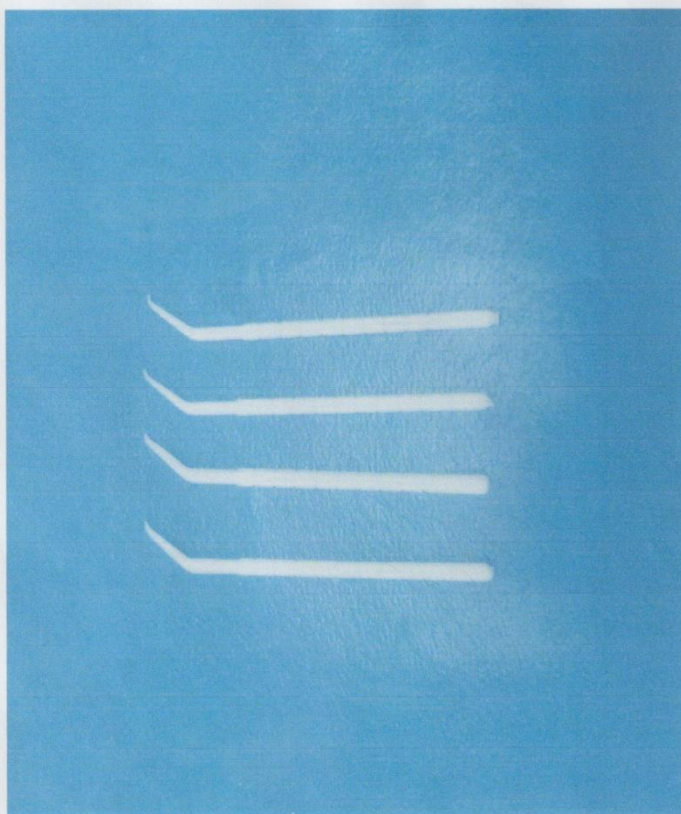
номер цеху	номер операції	Найменування операції	Назва обладнання	Литтєва машина	Кгаус Maffei KM 125-520C1 (Німеччина)	Метод виготовлення		
1	1	Лиття під тиском				Лиття під тиском		
Матеріал								
Найменування, вміст у суміші		колір	текучість, г/10 хв (210°С/2,16кг)	вологість, %	усадка, %			
Біодетрадебельний пластифікований крохмальвмісний полілактидний композит		Білий RAL 9003	18	0,03-0,04	0,5-0,7			
Литтєва форма						Арматура		
Тип	Код	Гніздність	Обігрів	Охолодження	Назва змашувача	Назва	Позначення	Кіл-ть
стаціон.	0000036	24		водяне	Силікон ТУ 6-15-542-75			
вказівки		Режими переробки уточнювати для кожної партії матеріалу окремо						

продовження таблиці 1

№	Зміст	Пристрої та інструмент (код, назва)	Лиття		Температура по зонах циліндру, °С					Час t, с.
			тем-ра матриці, °С	тиск за маном., МПа	I	II	III	IV	сопла	
1.	Змастити оформляючу порожнину литтєвої форми (через кожних 50-100 відливок)									
2.	Вкляючити обігрів машини і нагріти до робочого стану	0-300 °С ГОСТ 9736 - 80			190	200	210	220	220	1800
3.	Закрити загородження									1
4.	Вкляючити машину									1
5.	Зімкнути форму									2
6.	Набір дози матеріалу									7
7.	Упорядкування матеріалу у форму		20-25	40	190	200	210	220	220	2,5
8.	Витримка під тиском	MT - 3; 0 - 160 ГОСТ 2405 - 80	20-25	20	190	200	210	220	220	2
9.	Витримка при охолодженні									17
10.	Розмикання литтєвої форми									2
11.	Відімкнути загородження									1
12.	Автоматичне зняття деталі									
13.	Вкляючити машину									1
14.	Перевірити якість деталі за зовнішніми ознаками									1
15.	Механічна обробка деталі	Режим обробки - ручний (інструмент - кусачки, ніж)								2
16.	Технічний контроль	Перевірка якості виробу (розміри, шорсткість поверхні, візуально - відсутність недоливу, грату)								8



Відливка виробів з розробленого біодеградабельного крохмальовмісного композиту на основі полілактиду



Готові вироби "Одноразова інтердентальна щітка" відлиті за встановленими нормами технологічного режиму