

УДК 541.64/664.2

Заместитель директора по научной работе Н.Д. Лукин,  
аспирант И.С. Усачев  
(ФГБНУ ВНИИ крахмалопродуктов)  
тел. (495) 557-15-00  
E-mail: vniik@arrisp.ru

Deputy director on science N.D. Lukin, graduate I.S. Usachev  
(All-Russian research institute for starch products)  
phone (495) 557-15-00  
E-mail: vniik@arrisp.ru

## Технология получения термопластичных крахмалов

### Technology of thermoplastic starch production

*Реферат.* В последние годы новое развитие получило направление по созданию биоутилизируемых полимерных изделий, производство и потребление которых стало эффективным способом защиты окружающей среды от твёрдых бытовых отходов в различных странах мира. Проблема защиты окружающей среды приобретает глобальный характер, серьёзную озабоченность вызывает быстрый рост использования синтетических пластмасс во многих отраслях. Большое значение приобретают задачи как повышения качества, надёжности и долговечности получаемых из них изделий, так и их утилизации после истечения срока эксплуатации. Одним из наиболее приемлемых способов решения этих задач является создание биоразлагаемых материалов на основе природных материалов, не приносящих вред окружающей среде и здоровью человека. Весьма эффективным и распространённым способом придания биологической разрушаемости синтетическим полимерам является введение в полимерную композицию различных наполнителей, в частности, крахмала, в сочетании с другими ингредиентами.

*Summary.* In recent years, the manufacturing of bio-recyclable polymer products, which production and consumption has become an efficient way to protect environment from solid wastes in different countries of the world. The issue of environmental protection becomes global and the rapid growth of synthetic plastics application in many industries is a serious concern. There is a important task to improve the quality, safety and durability of products as well as their utilization after the expiration period. One of the most acceptable ways to solve these issues is to produce biodegradable materials based on natural materials, which are not harmful for environment and human health. A very common and effective method to give biological degradability to synthetic polymers is to insert starch into polymer composition in combination with other ingredients.

*Ключевые слова:* термопластичный крахмал, полиэтилен, модификация, экструзия, сополимеры крахмала, биоразлагаемые материалы, окружающая среда

*Keywords:* thermoplastic starch, polyethylene, modification, extrusion, starch co-polymers, biodegradable materials, environment

Получение термопластичных крахмалов (ТПК) путем перевода нативных крахмалов в термопластичную форму проводили во ВНИИ крахмалопродуктов. Для получения ТПК нативные крахмалы смешивали с глицерином и сорбитолом в соотношении 60/30/10. Смешивание проводили в емкости с мешалкой в течение 1 ч., полученную массу загружали в экструдер и перерабатывали в пруток (стренгу) при температуре на выходе из экструдера 115 °С.

Полученные стренги термопластичных крахмалов дробили на гранулы с помощью автономного гранулятора. Подачу стренг в гранулятор осуществляли вручную. Гранулы термопластичных крахмалов использовали для приготовления полимер-крахмальных композиций. Композиции получали следующим образом: гранулы полиэтилена (ПЭ) и термопластичных крахмалов в необходимом соотношении отмеривали путем взвешивания на технических весах и

механически перемешивали. Затем полученную смесь гранул загружали в бункер экструдера и экструдировали с получением стренг или пленок.

Для получения биоразлагаемых композиций с заданными свойствами проводили поиск лучших вариантов методом планированного эксперимента, позволяющим минимизировать число операций. Для этого выбрали ортогональный центральный композиционный план второго порядка со «звездными плечами», позволяющий при проведении 15 опытов получать достаточно достоверную математическую модель в виде полного линейного уравнения второго порядка с тремя факторами, описывающую соответствующий отклик системы.

Поиск коэффициентов осуществляется для следующего уравнения:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + B_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

В качестве факторов были выбраны:  $X_1$  – температура экструзии (в последней зоне цилиндра и формующей головке);  $X_2$  – содержание крахмала в композиции;  $X_3$  – частота вращения шнека.

Предварительно проведены экспериментальные работы, в результате которых были определены допустимые интервалы варьирования факторов. В качестве откликов были выбраны физико-механические характеристики композиций – разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon$ . Матрица эксперимента с уровнями варьирования факторов и с указанием их реальных величин представлена в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Матрица планированного эксперимента с реальными значениями факторов

№ опыта	Реальные значения факторов		
	$X_1, \text{ }^\circ\text{C}$	$X_2, \%$	$X_3, \text{ мин}^{-1}$
1	142,8	45	80
2	145	30	60
3	145	60	60
4	145	30	100
5	145	60	100
6	155	26,85	80
7	155	45	80
8	155	63,15	80
9	155	45	55,8
10	155	45	104,2
11	165	30	60
12	165	60	60
13	165	30	100
14	165	60	100
15	167,2	45	80

Средние значения факторов (уровень 0 в относительных единицах) и шаг их варьирования (1-0 в относительных единицах) приведены ниже:

$$\begin{aligned} X_1(0) &= 155 \text{ }^\circ\text{C}; & X_1(1) - X_1(0) &= 10 \text{ }^\circ\text{C}; \\ X_2(0) &= 45 \%; & X_2(1) - X_2(0) &= 15 \%; \\ X_3(0) &= 80 \text{ мин}^{-1}; & X_3(1) - X_3(0) &= 20 \text{ мин}^{-1}. \end{aligned}$$

Также был разработан алгоритм расчета коэффициентов уравнений регрессии, описывающих математические модели функций отклика. Расчет коэффициентов сделан в приложении Microsoft Office Excel. В соответствии с данной матрицей были получены 15 образцов в виде стренг-композиций на основе полиэтилена и кукурузного крахмала. Выбор кукурузного крахмала в качестве основного компонента смесей в планированном эксперименте объясняется максимальным выходом его из природного сырья отечественного происхождения и минимальной ценой.

Были определены прочностные и деформационные показатели образцов и рассчитаны коэффициенты уравнений откликов системы. Результаты испытаний (рисунки 1 и 2) и рассчитанные по разработанному алгоритму в приложении Microsoft Office Excel уравнения отклика (1) и (2) приведены ниже:

$$\begin{aligned} X_1(0) &= 155 \text{ }^\circ\text{C}; & X_1(1) - X_1(0) &= 10 \text{ }^\circ\text{C}; \\ X_2(0) &= 45 \%; & X_2(1) - X_2(0) &= 15 \%; \\ X_3(0) &= 80 \text{ мин}^{-1}; & X_3(1) - X_3(0) &= 20 \text{ мин}^{-1}. \end{aligned}$$

Также был разработан алгоритм расчета коэффициентов уравнений регрессии, описывающих математические модели функций отклика. Расчет коэффициентов сделан в приложении Microsoft Office Excel. В соответствии с данной матрицей были получены 15 образцов в виде стренг-композиций на основе полиэтилена и кукурузного крахмала. Выбор кукурузного крахмала в качестве основного компонента смесей в планированном эксперименте объясняется максимальным выходом его из природного сырья отечественного происхождения и минимальной ценой.

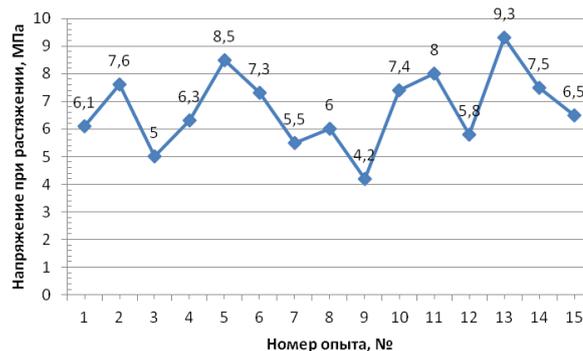


Рисунок 1. Напряжения при растяжении образцов полимерной композиции ПЭ/ТПК

$$\begin{aligned} \sigma &= 5,5 + 0,165X_1 - 0,537X_2 - 1,322X_3 - \\ &- 0,459X_1X_2 + 2,52X_1X_3 + 1,178X_2X_3 + \\ &+ 0,546X_1^2 + 0,786X_2^2 + 0,205X_3^2 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 40 - 4,132X_1 + 4,132X_2 - 0,132X_3 \\ &+ 49,746X_1X_2 + 32,01X_1X_3 + 37,114X_2X_3 - \\ &- 3,415b_{11}X_1^2 + 3,415X_2^2 - 10,216X_3^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Из анализа уравнений (1) и (2) следует, что повышение температуры переработки композиций в основном приводит к улучшению их прочностных характеристик. На деформационные характеристики температура и содержание крахмала влияют практически в одинаковой степени, но разнонаправленно.

Увеличение частоты вращения шнека при высоких температурах должно снижать прочностные характеристики, а при низких – наоборот, приводить к их возрастанию.

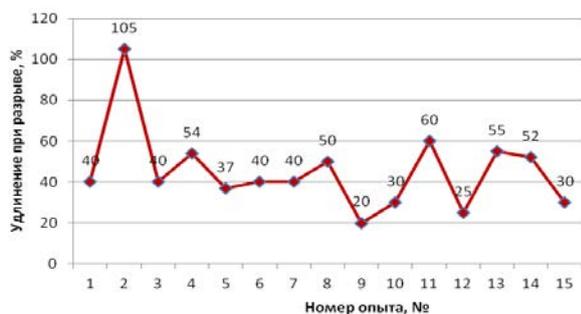


Рисунок 2. Удлинения при разрыве образцов полимерной композиции ПЭ/ТПК

Наилучшие деформационно-прочностные характеристики демонстрируют композиции с относительно низким содержанием крахмала (30 %), что соответствует значению фактора  $X_2 = -1$  в относительных единицах. Для оценки уровня достигаемых физико-механических характеристик интерес представляло сравнение этих показателей с импортным биоразлагаемым материалом, предлагаемым на рынке современной упаковки фирмой ТАРРА и позиционируемым ею как 100 % биоразлагаемый материал, изготовленный с использованием кукурузного крахмала. Испытание физико-механических характеристик импортного аналога дало следующие средние значения прочностных и деформационных показателей: разрушающее напряжение при растяжении  $\sigma = 14,7$  МПа; относительное удлинение при разрыве  $\epsilon = 136,4$  %. Как видно, эти показатели значительно (в 1,5-2 раза) превосходят показатели, достигнутые для композиций полиэтилена и термопластичного крахмала.

Однако информация не будет полной, если не проведен анализ деформационных кривых растяжения, полученных при испытаниях (рисунок 3).

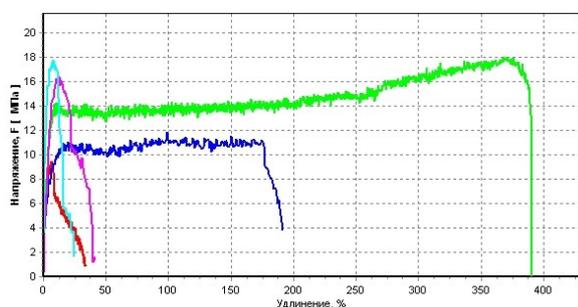


Рисунок 3. Регистрационные кривые растяжения пяти образцов импортного биоразлагаемого материала на основе кукурузного крахмала

Как видно из рисунка 3, кривые растяжения разных образцов из импортного материала сильно различаются как по виду, так и по значениям показателей, особенно относительного удлинения при разрыве. Среднее значение

разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma = 14,7$  МПа при размахе (разница между максимальной и минимальной величиной) значений 8,5 МПа, то есть 58 % от измеренной величины. Среднее значение относительного удлинения при разрыве  $\epsilon = 136,4$  % и размахе 291 % составляет 213 %.

Кривые растяжения разных образцов полученной нами композиции мало различаются как по виду, так и по значениям показателей (рисунок 4).

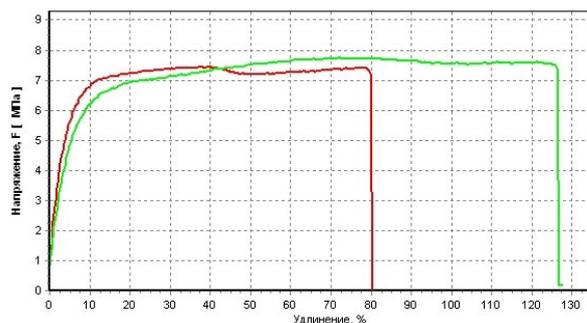


Рисунок 4. Регистрационные кривые растяжения двух образцов полимерной композиции ПЭ/ТПК на основе кукурузного крахмала, полученной по режиму № 2 матрицы планированного эксперимента

Среднее значение разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma = 7,6$  МПа при размахе значений 0,3 МПа, то есть 4 % от измеренной величины. Среднее значение относительного удлинения при разрыве  $\epsilon = 104,3$  % при размахе 46,5 %, то есть 44,2 %.

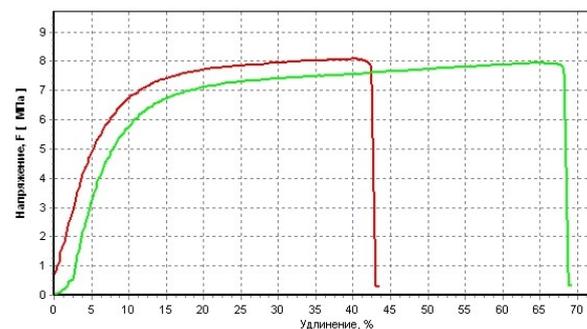


Рисунок 5. Регистрационные кривые растяжения двух образцов полимерной композиции ПЭ/ТПК на основе кукурузного крахмала, полученной по режиму № 11 матрицы планированного эксперимента

Как и на рисунке 4, кривые растяжения образцов на рисунке 5 мало различаются как по виду, так и по значениям показателей. Среднее значение разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma = 8,0$  МПа при размахе значений 0,14 МПа, то есть 1,8 % от измеренной величины. Среднее значение относительного удлинения при разрыве  $\epsilon = 56,3$  % при размахе 25,7 %, то есть 20,8 %.

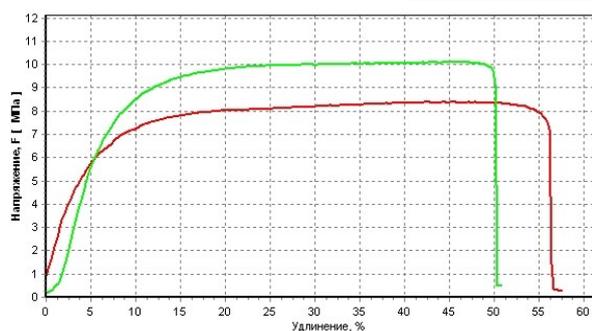


Рисунок 6. Регистрационные кривые растяжения двух образцов полимерной композиции ПЭ/ТПК на основе кукурузного крахмала, полученной по режиму № 13 матрицы планированного эксперимента

На рисунке 6 кривые растяжения образцов мало различаются. Среднее значение разрушающего напряжения при растяжении  $\sigma = 9,24$  МПа при размахе значений 1,6 МПа, то есть 18 % от измеренной величины. Среднее значение относительного удлинения при разрыве  $\varepsilon = 54,2$  % при размахе 6,7 %, то есть 13,2 %.

Из сравнения различных материалов следует, что импортный материал при высоких средних значениях показателей демонстрирует очень большой разброс их значений от образца к образцу, что свидетельствует о значительной структурной

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Janssen L., Moscicki L. Thermoplastic Starch. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2009.
- 2 Ruiz H.V. et al. Biodegradability of polyethylene starch blends prepared by extrusion and molded by injection: Evaluated by response surface methodology // *Starch*. 2011. P. 42-51.
- 3 Paull R., Quast L. et al. Production and characterization of oxidized cassava starch (*Manihot esculenta* Crants) biodegradable films // *Starch*. 2011. P. 595-603.
- 4 Flores P., Meras F. et al. Effect of dual modification of banana starch and storage time on thermal and crystallinity characteristics of its films // *Starch*. 2011. P. 550-556.
- 5 Краус С.В., Лукин Н.Д., Иванова Т.В., Сдобникова О.А. Физико-химические свойства полимерных композиций с использованием крахмала // *Хранение и переработка сельхозсырья*. 2011. № 1. P. 8-11.
- 6 Пат. № 2180670 RU С 20. Биологически разрушаемая термопластичная композиция на основе крахмала / Лукин Н.Д., Краус С.В. и др. Опубл. 06.01.2000.
- 7 Во Тхи Хоай Тху Модифицированные биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М., 2009.

неоднородности. Следует отметить, что визуально эта неоднородность никак не проявляется.

Выполнена оценка биоразлагаемости образцов плёнки, полученной на основе термопластичного крахмала и полиэтилена. Плёнка, полученная в лабораторных условиях, отличается лучшей биоразлагаемостью, что объясняется способом изготовления и более равномерным распределением крахмала в матрице полимера.

Получены уравнения для определения оптимальных параметров технологии термопластичных крахмалов для биоразрушаемых полимерных изделий.

При проведении сравнительной оценки импортного биоразлагаемого материала фирмы TAPPA и композиции, содержащей ТПК, выявлено, что разработанная полимерная композиция ПЭ/ТПК на основе кукурузного крахмала имеет более равномерную структуру при разрушающих напряжениях.

Выполнена оптимизация состава термопластичного крахмала, которая является этапом создания математической модели получения биоразрушаемых полимерных изделий. Предложены параметры оптимального состава ТПК, обеспечивающие максимальную прочность образцов при заданном удлинении.

## REFERENCES

- 1 Janssen L., Moscicki L. Thermoplastic Starch. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2009.
- 2 Ruiz H.V. et al. Biodegradability of polyethylene starch blends prepared by extrusion and molded by injection: Evaluated by response surface methodology. *Starch*, 2011, pp. 42-51.
- 3 Paull R., Quast L. et al. Production and characterization of oxidized cassava starch (*Manihot esculenta* Crants) biodegradable films. *Starch*, 2011, 63, pp. 595-603.
- 4 Flores P., Meras F. et al. Effect of dual modification of banana starch and storage time on thermal and crystallinity characteristics of its films. *Starch*, 2011, pp. 550-556.
- 5 Kraus S.V., Lukin N.D., Ivanova T.V., Sdobnikova O.A. Physicochemical properties of polymer compositions using starch. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya*. [Storage of processing of agricultural raw materials], 2011, no. 1, pp. 8-11. (In Russ.).
- 6 Lukin N.D., Kraus S.V. et al. Biologicheski razrushayemaya termoplastichnaya kompozitsiya na osnove krakhmala [Biologically degradable thermoplastic composition based on starch] Patent RF, no. 2180670, 20 p. (In Russ.).
- 7 Vo Thi Hoau Thu Modifitsirovannyye biorazlagayemye kompozitsionnyye materialy na osnove polietilena [Modified biodegradable composition materials based on polyethylene. Ph.D. Thesis]. Moscow, 2009. (In Russ.).