

Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала

А.И.Суворова, И.С.Тюкова, Е.И.Труфанова

Уральский государственный университет
620083 Екатеринбург, просп. Ленина, 51, факс (343)261–5978

Обсуждено влияние добавок низкомолекулярных веществ, температуры и механических воздействий на структуру и свойства крахмала. Рассмотрены смеси крахмала с синтетическими полимерами, такими как сополимеры этилена с винилацетатом, виниловым спиртом, акриловой кислотой, с производными целлюлозы и с другими природными полимерами. Такие смеси могут быть использованы для создания новых экологически безопасных биоразлагаемых материалов для изготовления пленок, упаковки и различных изделий для кратковременного использования. Библиография — 105 ссылок.

Оглавление

I. Введение	494
II. Структура крахмала	495
III. Влияние воды и пластификаторов на свойства крахмала	496
IV. Смеси крахмала с синтетическими полимерами	498
V. Заключение	502

I. Введение

Современная техника требует создания полимерных материалов, свойства которых не изменяются при эксплуатации в течение длительного времени. Воздействие окружающей среды (воды, кислорода воздуха, солнечного света и биологических агентов — микробов, грибов, насекомых и др.) сокращает срок службы многих изделий из полимерных материалов. В связи с этим возникает необходимость создания и использования специальных стабилизаторов и биопротекторов.¹ Вместе с тем огромное количество полимерных материалов и изделий из них, применяемое в настоящее время для разных целей, приводит к необходимости их уничтожения или захоронения по окончании срока службы. Многие полимеры в окружающей среде разлагаются в течение достаточно длительного времени, поэтому создание биодеградируемых материалов — такая же важная задача, как и их стабилизация. Применяемые в быту полимеры, пластмассы и пленочные материалы после их использования должны достаточно быстро деградировать под воздействием окружающей среды:^{2,3} химических (кислород воздуха, вода),

физических (солнечный свет, тепло) и биологических (бактерии, грибы, дрожжи, насекомые) факторов. Эти факторы действуют синергически и в конечном итоге приводят к фрагментации полимера за счет деструкции макромолекул и превращения их в низкомолекулярные соединения, способные участвовать в естественном круговороте веществ в природе. В строгом понимании термин «биодеградация полимера» означает ухудшение физических и химических свойств, снижение молекулярной массы полимера вплоть до образования CO_2 , H_2O , CH_4 и других низкомолекулярных продуктов под влиянием микроорганизмов в аэробных и анаэробных условиях.^{4,5}

Природные полимеры (целлюлоза, крахмал, хитин, полипептиды и др.) под влиянием различных микроорганизмов или продуцируемых ими ферментов разлагаются на низкомолекулярные вещества, участвующие в метаболизме простейших форм жизни.⁶ Ферменты играют роль катализаторов, облегчающих распад главной цепи полимера. В ходе эволюции возникли специфические ферменты, избирательно разрушающие природные высокомолекулярные соединения, действующие, например, на целлюлозу, белки и другие природные полимеры. Так, амилаза вызывает распад молекулы крахмала. Ферменты, способные вызывать деструкцию синтетических полимеров, таких как полиолефины или поливиниловые полимеры, в природе отсутствуют. Однако полимеры именно этих классов наиболее широко применяются при создании различных упаковочных материалов и изделий для кратковременного применения. Эти отходы составляют большую часть бытового мусора во всех промышленно развитых странах.^{2,7–9} В последние годы возрос интерес к материалам на основе природных полимеров, таких как крахмал и хитин, структура которых позволяет им участвовать в круговороте веществ и поэтому быть экологически безопасными.

Проблемы создания биоразлагаемых полимерных материалов подробно рассмотрены в обзорах^{10–13}. Показано, что для создания таких материалов наиболее перспективно и экономически выгодно использование природных полимеров, которые постоянно воспроизводятся. Синтезу новых

А.И.Суворова. Доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химии высокомолекулярных соединений УГУ.

Телефон: (343)261–6046, e-mail: Anna.Suvorova@usu.ru

Область научных интересов: фазовые равновесия полимерных, в том числе пластифицированных систем; влияние строения полимеров на свойства смесей; биоразложение смесей полимеров.

И.С.Тюкова. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры.

Телефон: (343)261–6046, e-mail: Irina.Tyukova@usu.ru

Область научных интересов: фазовые равновесия, структура, термодинамика взаимодействия смесей полимеров.

Е.И.Труфанова. Аспирант той же кафедры.

Область научных интересов: смеси крахмала с синтетическими полимерами; структура, совместимость, устойчивость полимеров к биоразложению.

Дата поступления 20 декабря 1999 г.

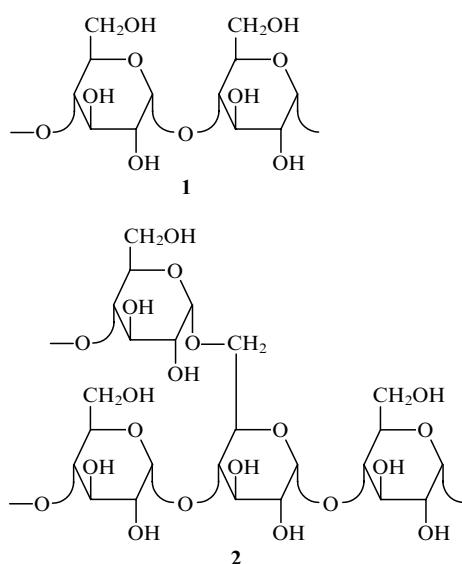
биоразлагаемых полимеров и химической модификации природных посвящена недавно опубликованная работа¹⁴. Методы оценки способности полимерных материалов к биодеградации, основанные главным образом на анализе продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, разлагающих полимеры, разработаны и введены в стандарты разных стран.^{4, 15–17}

В настоящем обзоре рассмотрены появившиеся в последние годы данные о свойствах материалов, создаваемых на основе крахмала или его смесей с синтетическими полимерами.

II. Структура крахмала

Крахмал — это полисахарид, накапливаемый в процессе жизнедеятельности растений в их клубнях, семенах, стеблях и листьях. Основными источниками для промышленного получения крахмала являются картофель, пшеница, кукуруза, рис. Крахмал состоит из двух полимерных компонентов — амилозы и амилопектин, цепи которых построены из остатков α -D-глюкопиранозы, но структурно и функционально различаются. Содержание амилозы в нативном крахмале обычно колеблется от 20 до 30 мас.%, большую часть крахмала (до 70%) составляет амилопектин. В то же время в высокоамилозном крахмале содержание амилозы может достигать 50–70 мас.%.¹⁸

Амилоза (1) — это линейный полимер, состоящий из α -(1,4)-D-глюкопиранозидных звеньев со средней молекулярной массой $\sim 10^2$ – 10^3 кг·моль^{−1}. Свернутые в спираль цепи молекул амилозы в клеточном крахмале комплексно связаны с липидами. Амилопектин (2) состоит из α -(1,4)- и α -(1,6)-связанных глюкозидных остатков. Связи α -(1,4) образуют линейные вытянутые цепи, которые содержат множество более коротких разветвлений через связи α -(1,6).



Молекулярная масса амилопектина приближается к 10^5 кг·моль^{−1}. Разветвления в его молекуле могут состоять в среднем из двадцати глюкозных остатков. Молекулы амилопектина также свернуты в спираль, причем короткие цепи боковых разветвлений формируют двойные спирали.

Пространственная структура амилопектина до сих пор не полностью понята. Предложен ряд моделей,²¹ в которых сделаны попытки связать характер разветвлений в цепях амилопектина с его способностью образовывать регулярные кристаллические области. Одним из примеров такой модели является схема Робина–Мерсье²² (рис. 1). В этой модели учтено наличие аморфных участков, образованных разветвлениями цепей, и кристаллических областей,

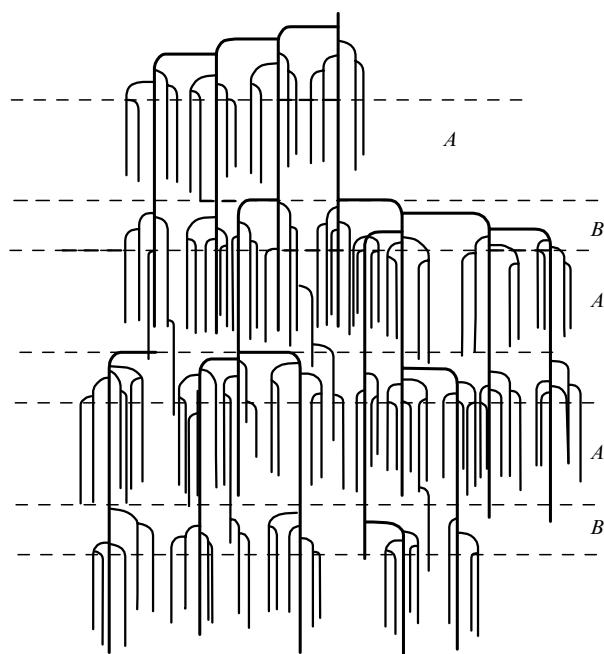


Рис. 1. Модель строения амилопектина. A — кристаллические области, B — аморфные области.²²

построенных из линейных, параллельно уложенных фрагментов молекул амилопектина.

Степень кристалличности природного крахмала зависит от его происхождения и составляет 15–45%. На рис. 2 схематически показана структура крахмала, образованная путем регулярной укладки двойных спиралей амилозы и амилопектина и включающая комплексно связанные с ними молекулы липидов.²⁰ При исследовании методом широкогоуглового рентгеновского рассеяния^{19, 23} было показано, что кристаллические структуры крахмала, выделенного из различных частей растения, существенно различаются. Обнаружено три полиморфные модификации этого полисахарида. Крахмал зерен злаков образует так называемую А-структуру, клубневой крахмал — В-структуру, а крахмал, выделенный из корней и стеблей растений, — С-структуру, которая является комбинацией А- и В-структур. Кристаллические структуры А- и В-типов принадлежат амилозной части крахмала и состоят из параллельно скрученных правых двойных спиралей, упакованных антипараллельно. Каждый виток спирали содержит шесть остатков α -D-глюкозы. Конформации двойной спирали амилозы в А- и В-структурах

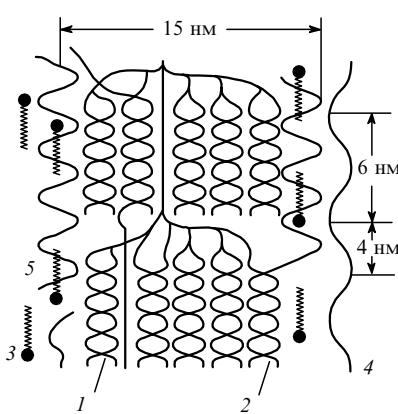


Рис. 2. Структура нативного крахмала.²⁰ 1 — спирали амилопектина, 2 — гибридные спирали амилозы и амилопектина, 3 — свободные липиды, 4 — свободная амилоза, 5 — V-структуры амилозы.

одинаковы, однако А-структуре присуща элементарная ячейка орторомбического типа с параметрами $a = 1.190$ нм, $b = 1.770$ нм, $c = 1.052$ нм, в то время как В-структуре характеризуется гексагональной элементарной ячейкой с параметрами $a = b = 1.85$ нм, $c = 1.04$ нм. Кроме того, комплексы амилозы с липидами в природном крахмале образуют структуры В-типа. Количественное определение доли кристаллических структур А- и В-типа в образцах крахмала разного происхождения проведено в работе²⁴. Рассчитанное содержание структур А- и В-типа в них оказалось 56 и 44% соответственно. Наличие этих структур подтверждено также методом ИК-спектроскопии.²⁵

В структуре крахмала велика доля аморфных областей. Однако температура стеклования (T_c) сухого крахмала не может быть измерена, так как она лежит выше температуры термического разложения полимера. Для ее оценки используют пластифицирующее действие воды на крахмал, которая проникает в аморфные части его структуры, снижая T_c . Концентрационная зависимость T_c системы крахмал–вода может быть описана уравнением²⁶

$$T_c = 244.9 - 1565\omega + 2640\omega^2,$$

где ω — весовая доля воды в набухшем крахмале. При экстраполяции данных по T_c образцов крахмала, в разной степени пластифицированных водой, получены значения T_c от 230 до 250°C.^{20, 26}

В растворениях крахмал присутствует в виде гранул, диаметр которых колеблется от 2 до 100 мкм.²⁷ Структура этих надмолекулярных образований сложна и пока до конца не выяснена. Известно, что гранулы крахмала состоят из кристаллических и аморфных областей. Аморфная часть гранул образует непрерывную фазу и включает кристаллические образования крахмала типа ламелей.²⁷ Анализ микроскопических данных по изучению надмолекулярной структуры крахмала, проведенный в работе²⁸, показал, что входящие в гранулы ламели образованы преимущественно амилопектином. Их размер зависит от природного источника крахмала и места нахождения в грануле и составляет 20–500 нм.

Крахмал, выделенный из различных природных источников, различается по отношению к действию различных деструктирующих факторов, таких как температура или ферментативный гидролиз. В работе²⁹ изучен термолиз гранул крахмала, выделенного из картофеля, пшеницы, овса, риса, кукурузы и тапиоки, при фиксированных температурах от 170 до 325°C. Оказалось, что кукурузный крахмал наиболее устойчив к нагреванию, а крахмал, выделенный из зерен овса — наименее термостабилен. Это различие может быть связано с разной молекулярной массой и с разным соотношением линейной и разветвленной составляющих у крахмалов, отличающихся биологическим происхождением.

III. Влияние воды и пластификаторов на свойства крахмала

Крахмал — типичный гидрофильный полимер; он может содержать до 30–40 мас.% связанной воды. Известно,²³ что структуры крахмала А- и В-типов по-разному связываются с водой. Вода в комплексе В-типа подвижна и легко входит и выходит из него (рис. 3). Гидратная вода в кристаллите А-типа, образующая слоистую структуру, прочно связана с окружающими ее двойными спиралами амилозы. Поэтому А-структуре менее чувствительна к влажности окружающей среды, чем структура В-типа.

Исследование воздействия воды на крахмал позволяет получить дополнительную информацию о структуре этого полимера. Растворение крахмала в воде является сложным процессом, на который влияет прежде всего температура. В насыщенных парах воды при комнатной температуре набухание крахмала приводит к образованию геля, в котором сохраняются преимущественные контакты поли-

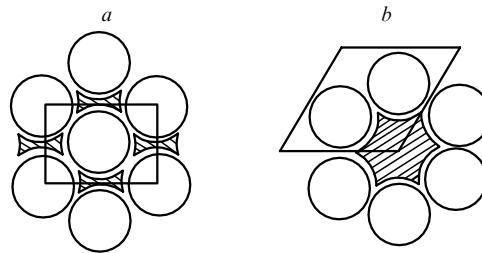


Рис. 3. Схемы комплексов кристаллических структур амилозы с водой. Комплекс А-амилозы (a), В-амилозы (b). Заштрихованные области — аборбированная вода.

мер — полимер.³⁰ Полного растворения крахмала при этом не происходит, о чем свидетельствует вид изотермы сорбции паров воды,³¹ характерный для систем с ограниченным набуханием полимера. Однако при увеличении количества сорбированной воды возрастает подвижность молекул крахмала и линейная составляющая полимера — амилоза — образует с водой истинный раствор. При этом формируется двухфазная система набухший гель — раствор.

В работе³² методом сканирующей калориметрии и сорбции обнаружено сильное энергетическое взаимодействие с водой ряда образцов амилозного крахмала, имеющего кристаллическую структуру В-типа, с длиной цепи от 12 до 55 звеньев. Однако при комнатной температуре энергии взаимодействия компонентов оказывается недостаточно для компенсации энтропийного вклада, имеющего противоположный знак. Поэтому полного разрушения контактов полимер — полимер и перехода крахмала в раствор в этих условиях не происходит. Вода при комнатной температуре является плохим растворителем для амилозного крахмала.

Растворимость крахмала растет при повышении температуры. В работе³³ исследовано набухание в воде дисперсии (2.6 мас.%) крахмалов кукурузы и гороха методом лазерной дифракции. Обнаружено, что после нагревания выше температуры желатинизации существенно изменяются как размер гранул крахмала, так и их распределение по размерам. Максимальное увеличение диаметра гранул крахмала — в ~3.5 раза.³³ На примере крахмала, выделенного из риса,³⁴ картофеля,^{26, 35} и пшеницы,³⁵ методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дилатометрии, реологии и поляризационной микроскопии изучено поведение системы крахмал — вода в широком диапазоне температур. В избытке воды при температурах от 35 до 55°C размер гранул крахмала увеличивается слабо, затем при 65°C он возрастает резко (на 55%) и достигает максимума при 75°C. Выше этой температуры гранулы разрушаются, что сопровождается исчезновением кристаллическости. Термостатирование при указанных температурах приводит к росту вязкости системы вплоть до желатинизации. При более высокой температуре наблюдается отделение амилозы от амилопектина в результате частичного распада узлов физической сетки, затем наступает растворение крахмала. Охлаждение водного раствора крахмала вновь приводит к образованию геля, который состоит из набухших гранул, содержащих в основном амилопектин; амилозная составляющая крахмала сосредоточена преимущественно в межгранулном пространстве.

Растворение рисового крахмала, исследованное методом ДСК, авторы работы³⁴ рассматривают как фазовый переход, поскольку на термограмме наблюдается пик теплопоглощения при 75°C, соответствующий процессу перехода геля в раствор. Авторы работы³⁶ обнаружили методом ДСК, что в пшеничном крахмале при изменении содержания воды от 2.8 до 90 мас.% и нагревании существует несколько структурных переходов, связанных с плавлением кристаллитов амилопек-

тина, его комплекса с липидами и плавлением амилозы в набухших образцах.

От происхождения крахмала зависит содержание амилозы и амилопектина, их молекулярные массы и доля липидов в структуре. Эти факторы влияют на взаимодействие крахмала с водой. Исследована способность образовывать гели для крахмала, выделенного из зерен твердой и мягкой кукурузы,³⁷ твердой пшеницы, картофеля, полученных в разных географических зонах,¹⁸ а также из риса³⁴ и зеленых злаков.³⁸ Показано, что крахмал из зерен злаков, содержащий меньше амилозы, чем картофельный крахмал, характеризуется более низкими значениями температуры и энталпии желатинизации. Напротив, крахмал зеленых злаков, содержащий больше амилозы (до 30 мас.%) высокой молекулярной массы (до $4.5 \cdot 10^3$ кг·моль⁻¹) и высокоразветвленный амилопектин, имеет более высокие значения этих параметров.

При исследовании структуры и гелеобразования в специально выделенных из восковой кукурузы образцах амилопектина с M_w от $0.2 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^3$ кг·моль⁻¹ обнаружено,²¹ что гели, выдержанные при постоянной температуре (4°C), являются типичными термообратимыми гелями, образованными за счет узлов физической сетки. При хранении такого геля степень кристалличности увеличивается, о чем свидетельствуют результаты широкоуглового рентгеновского рассеяния.²¹ На это указывает увеличение площади эндотермического пика на кривых ДСК,^{21,39} обусловленное ростом значений энталпии плавления кристаллитов крахмала. Очевидно, вода, играющая роль пластификатора, увеличивает подвижность структур крахмала, что, так же как и в случае синтетических полимеров,⁴⁰ приводит к повышению степени кристалличности. Данные работы²¹ показывают также, что на совершенство структуры кристаллитов амилопектина влияют условия кристаллизации гелей.

В работе¹⁸ исследовано взаимодействие с водой образцов крахмала, различающихся содержанием амилозы. Поведение кукурузного крахмала, содержащего 28 мас.% амилозы, при набухании и последующей желатинизации существенно отличается от поведения крахмала, в котором содержание амилозы достигает 50–70 мас.% при равных молекулярных массах полимеров: различаются концентрации начала гелеобразования, энталпии желатинизации, скорости синерезиса гелей.

Влияние молекулярной массы амилозного крахмала на его растворимость исследовано в работе³². При изменении молекулярной массы от 2 до 10 кг·моль⁻¹ для систем с одинаковой степенью набухания (0.8), температура растворения крахмала повышается с 57 до 119°C. Экстраполированная на бесконечно большую молекулярную массу температура растворения оказалась равной 147°C.

В работах^{41,42} найдено, что при смешении с водой пшеничного или картофельного крахмалов образование гомогенных смесей облегчается при механическом воздействии на систему, например при экструзионном перемешивании компонентов. Показано,⁴² что существует предел мощности двигателя смесителя двухшнекового экструдера (120–150 кВт·ч⁻¹), ниже которого система вообще не переходит в текучее состояние. Эта предельная величина зависит от вязкости смеси, которая пропорциональна молекулярным массам амилозы и амилопектина.

Пластификация крахмала водой при одновременном воздействии на него температуры и механических напряжений позволяет значительно изменить физические и механические свойства системы крахмал–вода. Причина таких изменений заключается в необратимом разрушении гранул крахмала, причем механическое воздействие является главным фактором необратимости процесса. Переработка пластифицированного крахмала на стандартном технологическом оборудовании формования пластмасс (экструдеры,

литьевые машины и др.) позволяет получать из него материалы с различными физическими свойствами.

Пластифицирующее действие на крахмал оказывают также глицерин и олигомерные полигликоли. Эти пластификаторы обычно используют в сочетании с водой. В работе⁴³ изучены термопластичные свойства материалов, полученных экструзией картофельного крахмала, смешанного с водой и глицерином. Исследованы два материала: на основе нативного крахмала с молекулярной массой 37 000 кг·моль⁻¹ и крахмала с молекулярной массой 1900 кг·моль⁻¹, полученного путем частичного кислотного гидролиза. Образцы, содержащие менее 9 мас.% воды, были стеклообразными и имели модуль упругости от 400 до 1000 МПа. При содержании воды 9–15 мас.% материалы становились эластичными, а при увеличении количества воды > 15 мас.% они становились мягкими, непрочными. Различия в термопластичных свойствах этих материалов связаны с содержанием воды, а не с различием в молекулярных массах крахмала. Термомеханический анализ материалов показал, что T_c экструдированных образцов существенно понижается с увеличением содержания воды (табл. 1). Авторы работ^{43,44} полагают, что свойства термопластичного материала на основе крахмала определяются образованием сложной сетки из линейных цепей амилозы и разветвленных молекул амилопектина, в которой важную роль играют водородные связи. Более низкая энергия разрыва, обнаруженная для эластичного материала, полученного из крахмала с низкой молекулярной массой, обусловлена как меньшей длиной цепи амилозы, так и более низкой молекулярной массой и разветвленностью молекул амилопектина.

Методами ДСК и динамического термомеханического анализа в работе⁴⁵ изучено влияние содержания глицерина (в диапазоне 14–39 мас.%) и воды (в пределах 1–28 мас.%) на фазовое поведение крахмала из ячменя. При низком содержании воды и глицерина в крахмале образцы представляют собой гомогенные однофазные системы. Авторы полагают, что сильное взаимодействие крахмала с глицерином в образцах, содержащих менее 20% воды, затрудняет кристаллизацию амилопектина и система остается аморфной и однофазной. Повышение содержания пластификаторов приводит к разделению смеси на обогащенную и обедненную крахмалом фазы, которые проявляются в виде пиков механических потерь, соответствующих T_c отдельных фаз.

Применение в качестве пластификаторов одновременно воды и глицерина позволяет получать гибкие термопласти крахмала путем компрессионного прессования⁴⁶ и экструзии.⁴⁷ Материалы, полученные из кукурузного, картофельного и пшеничного крахмалов, содержащие постоянное по отношению к крахмалу количество глицерина (1:0.3) и от 8 до 25 мас.% воды были эластичными, т.е. имели $T_c < 20^\circ\text{C}$. При исследовании механических свойств таких материалов была обнаружена зависимость модуля эластичности и разрывного напряжения образцов (σ_0) не только от содержания пластификаторов, но и от природы крахмала.^{46,47} По мнению авторов работы⁴⁷, причина различия механических свойств может быть обусловлена большим содержанием амилопектина в кукурузном крахмале, который лучше пла-

Таблица 1. Изменение T_c экструдированных образцов картофельного крахмала, пластифицированного водой.⁴³

Содержание воды, мас.%	T_c , °C		
		материал из нативного крахмала	материал из гидролизованного крахмала
14	5	—	—
11	25	—	—
8	42	—	—
5	59	58	—

стифицируется водой, чем обогащенный высокомолекулярной амилозой крахмал картофеля.

Механические свойства пластифицированного крахмала зависят от времени хранения образца до проведения испытаний.^{48, 49} При хранении в условиях высокой относительной влажности (до 90%) термопластичных материалов из кукурузного⁴⁸ или картофельного⁴⁹ крахмала наблюдается повышение разрывной прочности и снижение удлинения при разрыве. Причиной этого являются протекающие во времени процессы докристаллизации крахмала в присутствии воды и глицерина; степень кристалличности В-типа в образцах возрастает с 5 до 30%.

Амилозная и амилопектиновая части структуры в пластифицированном (водой и глицерином) крахмале имеют разную способность к структурным перестройкам.⁵⁰ Для полученных экструзией образцов специально приготовленного высокоамилозного крахмала и крахмала с высоким содержанием амилопектина (содержание амилозы изменилось от 0 до 70%) было показано,⁵⁰ что в материалах, обогащенных амилозой, процессы последующей кристаллизации протекают быстрее, чем в обогащенных амилопектином.

Большая способность амилозы докристаллизации в пластифицированном состоянии обнаружена также в образцах амилозных крахмалов, полученных компрессионным формированием.⁵¹ Модули упругости пластифицированных частично кристаллических образцов, содержащих структуры V- и B-типов, сразу после формования были практически одинаковы. После хранения модуль упругости образца из нормального кукурузного крахмала составлял ~100 МПа, а из высокоамилозного — ~700 МПа. Эти различия связаны, по-видимому,⁵¹ с тем, что в высокоамилозных крахмалах содержится больше аморфных структур, способных к дополнительной кристаллизации.

При хранении образцов также происходит изменение T_c за счет уплотнения аморфных областей структуры крахмала путем формирования новых узлов физической сетки и конформационных перестроек макромолекул, ведущих к образованию межмолекулярных и внутримолекулярных двойных спиралей амилозы и амилопектина.³⁹

Помимо глицерина и полигликолей пластифицирующее действие на крахмал оказывают и другие вещества. В работе⁵² проведено калориметрическое определение T_c пленок крахмала, содержащих воду и добавки 10–20% глицерина, сорбита, натриевой соли молочной кислоты, мочевины, этилен-, диэтилен-, полиэтиленгликоля (ПЭГ-200) и диацетата глицерина. Все эти вещества, за исключением диацетата глицерина, образовывали с крахмалом гомогенные системы, T_c которых монотонно снижалась с ростом концентрации пластификатора. В системе диацетат глицерина – крахмал наблюдалось фазовое разделение, и T_c в присутствии пластификатора практически не изменился.

Вода при экструзии крахмала не только переводит систему в термопластичное состояние, но и частично защищает полимер от деструкции. Например, крахмал, выделенный из шалфея, содержащий 34–47% воды, при экструзии в жестких условиях (150°C, высокая скорость вращения шнека) не склонен к дестренизации (т.е. деструкции с выделением низкомолекулярных и олигомерных углеводов), но легко желатинизируется.⁵³ Однако другие исследователи полагают, что при переработке полисахарида в термопластичный материал всегда имеет место деструкция. Так, смешение крахмала из восковой кукурузы⁵⁴ с 18 или 23 мас.% воды на двухшнековом экструдере приводит к уменьшению молекулярной массы крахмала с $M_w = 3.36 \cdot 10^5$ до $4 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. При повторной экструзии на одношнековом экструдере при 110 или 130°C уменьшение молекулярной массы менее существенно. Авторы работы⁵⁴ предложили при выборе типа экструдера и режима формования термопластов на основе крахмала использовать для расчета ожидаемого уменьшения

молекулярной массы величину удельной механической энергии, прилагаемой к полимеру при формовании.

Добавление воды и других гидроксилодержащих веществ используют для формования из крахмала термопластичных материалов для одноразового или недолговременного применения. Существенным недостатком таких материалов является их нестойкость к действию воды. В связи с этим в последние годы, наряду с термопластами на основе только одного крахмала, все большее значение приобретают его смеси с синтетическими полимерами. Эти материалы сочетают свойства присутствующего в них синтетического компонента и обладают способностью к биодеградации за счет наличия в системе природного биоразлагаемого компонента — крахмала.

IV. Смеси крахмала с синтетическими полимерами

Композиции крахмала с различными синтетическими полимерами были предложены в 1970–1980-е гг.^{55–59} Наиболее часто крахмалом модифицируют полиэтилен (ПЭ) — пленочный материал, который обычно используется для кратковременного применения (упаковки пищевых продуктов, пленок для сельского хозяйства и медицины и т.п.). Крахмал в этих композициях обычно выступает как наполнитель, обеспечивающий биодеградацию полимерного изделия после его использования.⁶⁰ Термопластичные смеси синтетического полимера с крахмалом получают, используя, как правило, крахмал, пластифицированный глицерином и водой. Смешение компонентов осуществляют в экструдере при ~150°C — температуре, обеспечивающей хорошую желатинизацию полисахарида.⁶¹ При этом получаются двухфазные смеси, биоразложение которых начинается с поверхности пленки, обогащенной крахмалом. Биоразложению обычно способствует использование добавок малых количеств прооксидантов, усиливающих биодеградацию за счет окислительного разложения материала в естественных условиях.⁶² Примером такой смеси может служить композиция ПЭ–крахмал – растительное масло.⁶³ Последнее играет роль прооксиданта и одновременно облегчает смешение природного и синтетического полимера при формировании.

Крахмал плохо совместим с неполярным ПЭ, поэтому исследования по улучшению сродства природного и синтетического полимера направлены как на получение смесей крахмала с сополимерами этилена с другими, более полярными полимерами, так и на получение модифицированных крахмалов с повышенным сродством к ПЭ.

1. Смеси крахмала с сополимерами этилена

Наиболее часто в смесях с крахмалом используют сополимеры этилена с винилацетатом (ЭВА) или продукты омыления ацетатных групп в этих сополимерах. Экструзией получены смеси крахмалов восковой или нативной кукурузы, а также высокоамилозного крахмала марки Hylon VII с сополимером этилена и винилового спирта (ЭВС, 56% звеньев $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})$). Методами широкогоуглового рентгеновского рассеяния, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии и ДСК изучены их структурные характеристики.⁶⁴ Гетерогенные смеси ЭВС с крахмалом восковой кукурузы имели четкие границы раздела фаз, размер частиц-доменов прямо зависел от времени экструзии. При экструзии гетерогенных смесей ЭВС с крахмалом нативной кукурузы и крахмалом Hylon размер неоднородностей уменьшался быстрее, чем смесей с восковой кукурузой. Видимые в электронный микроскоп границы фаз были размыты, наблюдалось понижение температуры плавления синтетического полимера, что свидетельствовало о частичной смешиваемости компонентов на межфазных границах. Для тех же систем в широком диапазоне составов авторы

работы⁶⁵ наблюдали фазоворазделенные смеси, содержащие домены размером 0.1–3 мкм, обогащенные либо крахмалом, либо ЭВС в зависимости от состава смеси. При содержании крахмала 55–60 мас.% авторы наблюдали обращение фаз, сопровождавшееся резким изменением размеров доменов. Анализ фазовых составов смесей показал возрастание совместимости компонентов с увеличением содержания амилозы в крахмале.

Волокна, вытянутые из тех же смесей, проявляли пониженную чувствительность к влаге и низкую начальную скорость биодеградации под влиянием ферментов даже в системах, обогащенных крахмалом. Поверхность этих волокон была покрыта слоем синтетического сополимера, поскольку матричной фазой системы являлся ЭВС вплоть до содержания крахмала 70 мас.%.^{64,65}

Водостойкость и механические свойства смесевых композиций определяются соотношением компонентов. Влагопоглощение пленок,⁶⁶ полученных раздувом смесей пластифицированного глицерином и водой нативного кукурузного крахмала и ЭВС (соотношение 1:1 (смесь А); соотношение 2:1 (смесь Б)), изменялось от 2 до 11% и было больше для пленок из смеси Б. Величина растяжения при разрыве пленок из смеси А составляло 1/3 величины для чистого ЭВС, а для пленок из смеси Б — еще меньше.

Использование электронного облучения (энергия потока 2.5 МэВ, доза 2500 Грэй·с⁻¹) при формировании термопластичных смесей ЭВС с крахмалом позволяет влиять на структуру и реологические свойства композиций.^{67,68} Показано, что ЭВС относительно устойчив к действию излучения. Облучение воздействует главным образом на крахмал и приводит к деструкции макромолекул и изменению надмолекулярной организации, что облегчает смешивание крахмала с ЭВС. Механические и реологические свойства облученных смесей существенно отличаются от характеристик исходных образцов. Наиболее стабильными к действию облучения оказались смеси, содержащие высокоамилозный крахмал, что, по мнению авторов работы⁶⁸, можно объяснить химическим взаимодействием линейных молекул амилозного крахмала с синтетическим полимером под действием облучения.

Условия формования смесей крахмала с ЭВС существенно влияют на их деградацию. В работе⁶⁹ показано положительное влияние структурной анизотропии смесей крахмал–ЭВС, возникающей в процессе инжекционного формования, на их стабильность к действию физиологических растворов (оцениваемую потерей массы и изменением механических свойств при старении в течение 80 дней), а также к действию оксида этилена, применяемого для стерилизации материалов в медицине.

Подробные исследования свойств смесей крахмала с ЭВА и с ЭВА, модифицированным малеиновым ангидридом (ЭВАМА), проведены в работах^{70–74}. Смеси промышленного кукурузного крахмала (25 мас.% амилозы, 75 мас.% амилопектина) с сополимерами, содержащими 18 (ЭВАМА-18) и 28 (ЭВАМА-28) мас.% групп $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OAc})$ и ~0.8 мас.% ангидридных фрагментов, готовили экструзией при различных температурах, скоростях вращения шнека и временах смешивания. Динамический механический анализ⁷² при различных скоростях сдвига (0.005–0.5 с⁻¹) и частотах (0.1–100 с⁻¹) в широком интервале температур показал, что для всех изученных смесей характерны две области температур релаксационных переходов: при ~30°C и 40°C. Первая соответствует синтетическому полимеру, вторая — крахмалу. Это свидетельствует о гетерофазности систем. При введении в макромолекулы сополимера ангидридных фрагментов наблюдается смещение температур переходов, что свидетельствует об улучшение совместимости компонентов.

Изменение кристалличности гранул крахмала при смешении показано методом ДСК.⁷² Смеси крахмала с ЭВАМА

характеризуются более низкими значениями теплоты плавления (табл. 2), т.е. структура гранул крахмала в этих смесях изменяется в большей степени. Повторное компрессионное формование смесей также понижает теплоту плавления.

Увеличение содержания крахмала в смесях влияет на вязкость систем, которая достигает максимума при содержании крахмала 70 мас.%. Абсолютные значения вязкости смесей, содержащих ЭВАМА-18, выше соответствующих значений для смесей крахмал–ЭВАМА-28, при этом вязкость смесей всех составов выше аддитивных значений.^{72,73}

На способность смесей поглощать воду большое влияние оказывают условия формования: температура, скорость вращения шнека и давление впрыска. Смеси крахмала с ЭВАМА сорбируют воду в большем количестве, чем смеси с ЭВА (22–37 или 20–27 мас.% воды соответственно). Коэффициенты диффузии и времена структурной релаксации под действием воды, рассчитанные из модели аномальной сорбции, напротив, оказались выше для смесей крахмала с ЭВА. Авторы работы⁷⁰ связывают эти различия не с присутствием ангидридных групп в сополимере, а с различной степенью деструкции крахмала при формировании смесей с ЭВА и ЭВАМА.

Как показано в работе⁷³ методом широкогоуглового рассеяния рентгеновских лучей, в смесях крахмала с синтетическим полимером при хранении в течение 20 недель происходят структурные изменения, связанные с восстановлением кристалличности крахмала, полностью потерянной в процессе формования. Наибольшее изменение кристалличности происходит в первые пять недель после формования, что приводит к увеличению прочности образцов при разрыве. После хранения образцов при 10°C структурные изменения малозаметны, но проявляются при хранении при 50°C, поскольку релаксационные переходы в крахмале происходят вблизи этой температуры.⁷²

Анализ совокупности данных позволил авторам работ^{70–74} заключить, что наличие ангидридных фрагментов в цепи сополимера способствует улучшению совместимости компонентов в смесях с крахмалом. Смеси сополимеров ЭВА и ЭВАМА с крахмалом, содержащие 70 мас.% крахмала, обладают хорошими механическими свойствами, хорошо формуются и достаточно устойчивы к действию воды.

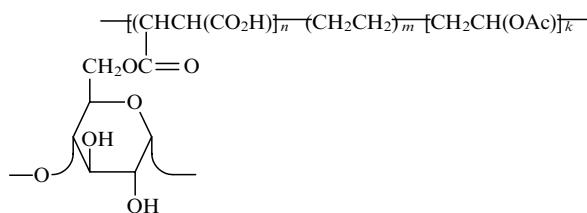
В работах^{75–79} изучены смеси крахмала с сополимером этилена и пропилена (ЭП), с полистиролом (ПС), с сополимером этилена, пропилена и малеинового ангидрида (0.8 мас.%, ЭПМА), а также с сополимером полистирола и малеинового ангидрида (8 мас.%, СМА), полученные

Таблица 2. Теплоты плавления смесей крахмала с сополимерами этилена.⁷⁰

Образец	Теплоты плавления ^a образцов, Дж·г ⁻¹	
	после экструзии	после дополнительного компрессионного формования
Крахмал–ЭВА ^b		
20:80	—	75.8
40:60	101.0	95.5
Крахмал–ЭВАМА-18 ^b		
40:60	46.9	19.7
70:30	—	98.0
Крахмал–ЭВАМА-28 ^b		
40:60	56.6	26.0
70:30	—	68.7

^a Теплота плавления сухого крахмала 35.9 Дж·г⁻¹; ^b приведено соотношение крахмал:сополимер.

экструзией при 120–180°C при варьировании эффективной механической энергии формования. Исследовали влияние состава (в диапазоне 40–70 мас.% крахмала) и условий формования на свойства и структуру смесей. Так же как и для смесей крахмала с ЭВАМА,^{70,72} при наличии в цепи синтетического полимера ангидридных фрагментов наблюдалось улучшение смешиваемости компонентов. По мнению авторов работ^{75–79}, это можно объяснить химическим взаимодействием между молекулами крахмала и синтетического полимера под воздействием высокой температуры и сдвиговых напряжений в экструдере в процессе формования. В результате этого взаимодействия образуются эфирные связи между карбоксильными группами в цепи сополимера и первичными гидроксильными группами крахмала.



Сопоставление механических характеристик смесей свидетельствует о более сильном взаимодействии с крахмалом сополимеров, содержащих звенья ангидрида (табл. 3).⁷⁶ Для смесей крахмала с СМА прочность при разрыве ниже, чем у чистого СМА или ПС, но выше, чем для смесей крахмал–ПС. В композициях, содержащих ЭПМА, увеличение содержания крахмала вплоть до 70 мас.% приводит к росту разрывного напряжения систем. Повышение прочности смесей крахмала с полимерами, содержащими ангидридные группы, обусловлено возрастанием межфазной адгезии на границе структурных неоднородностей за счет взаимодействия ангидридных групп синтетического полимера с гидроксильными группами крахмала.

Смеси крахмала с ЭПМА и СМА хорошо формуются, обладают удовлетворительными механическими характеристиками и способны к биодеградации под действием спор грибков типа *Penicillium funiculogum*, причем биодеградация облегчается с увеличением содержания крахмала. При малом содержании крахмала его гранулы остаются капсулированными в синтетическом полимере и поэтому труднодоступными для микроорганизмов.⁷⁶

Пленки смесей крахмал–ЭПМА и крахмал–СМА достаточно гидрофильны. Адсорбция воды этими образцами зависит от способа получения смесей и режима формования, поскольку воздействие механической энергии вызывает распад гранул крахмала. Оба типа композиций, несмотря на большое содержание в них крахмала (50–80 мас.%), достаточно устойчивы к действию воды при комнатной температуре: в течение двух месяцев при выдерживании в воде они

Таблица 3. Прочность при разрыве образцов полимеров и их смесей с крахмалом.⁷⁶

Образец	Соотношение крахмал : сополимер	σ_p , МПа
СМА		33.2
Крахмал–СМА	60 : 40	18.4
	70 : 30	17.7
ПС		31.0
Крахмал–ПС	60 : 40	9.6
ЭПМА		6.2
Крахмал–ЭПМА	60 : 40	6.4
	70 : 30	8.3
ЭП		> 8.9
Крахмал–ЭП	70 : 30	2.8

поглощают только 10–30 мас.% воды. Устойчивость к действию воды в условиях, моделирующих стерилизацию (121°C, 10 мин), выше для смесей крахмала с ЭПМА, чем для смесей с СМА.⁷⁶

В работе⁷⁸ методом сканирующей электронной микроскопии было показано, что на основе тройных смесей крахмал–СМА–ЭПМА можно, варьируя состав смесей и условия формования, получить материал, обладающий хорошими механическими свойствами. Гранулы крахмала в нем имеют размер от 1 до 5 мкм.

В работе⁸⁰ получен термопластичный материал при экструзии смеси крахмала из пшеницы, картофеля, кукурузы или риса (36 мас.-%), сополимера этилена с акриловой кислотой (в виде аммонийной соли (ЭАК), 41 мас.-%), воды (12.5 мас.-%), мочевины (8.4 мас.-%) и ПЭГ (2.1 мас.-%). Механические характеристики пленок зависели от природы крахмала, содержания воды и ПЭГ. Наибольшее значение модуля упругости (~ 180 МПа) имели пленки на основе пшеничного крахмала. Механические характеристики ухудшались с ростом содержания пластификаторов.

Устойчивость к термоокислению при 190°C смесей полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с сополимером метилметакрилата, бутадиена и стирола (МБС), с ЭАК и с пластифицированным крахмалом была изучена в работах^{81–83} методами термогравиметрии, ДСК и ИК-спектроскопии, как при непрерывном нагреве, так и в изотермическом режиме. Показано, что МБС и ЭАК ускоряют, а крахмал замедляет термоокислительную деструкцию ПЭНД. Тройная система ПЭНД–ЭАК–крахмал наиболее устойчива к действию температуры, по-видимому, из-за стабилизирующего действия сополимера на границе раздела фаз ПЭ–крахмал.

2. Смеси крахмала с производными целлюлозы и другими природными полимерами

Большое число исследований^{84–92} последних лет посвящено смесям крахмала с другими природными полимерами, такими как пектины, целлюлоза и др., или с продуктами их химической модификации. В работе⁸⁴ изучена возможность получения упаковочных биоразлагаемых пленок для пищевого и биомедицинского назначения из смесей крахмала с гуттаперчей.

Биоразлагаемые смеси крахмала с природными водорасстворимыми полисахаридами — пектинами — были изучены в работах^{85–87} методами динамического механического анализа, дилатометрии, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Пектины стенок растительных клеток содержат этирифицированные остатки полигалактуроновой кислоты, степень этирификации которой зависит от происхождения пектина. В работах^{85–87} были использованы пектины, выделенные из цитрусовых, сахарной свеклы, миндаля и корок арбузов. Прочность на разрыв и модуль упругости пленок, отлитых из водных растворов, практически не зависит от происхождения пектина. Пластифицированные глицерином пленки смесей пектин–крахмал характеризуются незначительным изменением прочности на разрыв при увеличении содержания пластификатора вплоть до 45 мас.%. Дальнейший рост концентрации глицерина (до 75%) приводит к резкому падению прочности и десятикратному возрастанию удлинения при разрыве. Увеличение содержания крахмала в смесях снижает пластифицирующее действие глицерина, делая пленки более жесткими. Уровень механических свойств пленок пектин–крахмал–глицерин соответствует средним значениям механических характеристик пленок обычных синтетических полимеров ($\sigma_p = 27$ МПа, модуль упругости $2–3 \cdot 10^3$ МПа). При изменении динамической деформации при постоянной частоте (1.6 Гц) в широком диапазоне температур ($-100 \div 200^\circ\text{C}$) во всех случаях наблюдаются три области механической

релаксации: при -50 , 25 и $\sim 100^\circ\text{C}$. На положение пиков механических потерь влияет количество введенного пластификатора — глицерина: температура переходов понижается с ростом его концентрации. С помощью ИК-спектроскопии было показано,⁸³ что при введении глицерина положение полосы карбоксильной группы пектина изменяется заметно, а положение полос поглощения, характерных для крахмала, изменяется в меньшей степени. Авторы работы⁸³, опираясь на результаты спектральных исследований, сделали вывод, что пластифицированные пленки из смесей крахмала с пектином являются высокосовместимыми. Однако доказательства фазовой однородности систем в работе⁸³ отсутствуют.

Экструзией смесей кукурузного крахмала с микрокристаллической целлюлозой и метилцеллюлозой (МЦ) с добавками пластификаторов (полиолов) или без них получены съедобные пленки.⁸⁸ Увеличение содержания целлюлозного компонента увеличивает разрывную прочность, уменьшает удлинение при разрыве, понижает проницаемость пленок для паров воды.

Пластифицированные триацетилглицерином термопластичные пленки были получены методом горячего формования из смеси картофельного или кукурузного крахмалов с диацетатом целлюлозы (ДАЦ).⁸⁹ Соотношение полимерных компонентов в смесях изменяли, оставляя постоянным содержание триацетилглицерина (35 мас.% к общей массе полимеров). Показано, что при увеличении содержания крахмала от 10 до 80 мас.% эффективная вязкость смеси уменьшается, индекс текучести расплава возрастает от 2 до 70 г в течение 10 мин. Авторы связывают это с увеличением количества пластификатора по отношению к ДАЦ при возрастании содержания крахмала в системе. Картофельный крахмал образует более вязкие композиции с ДАЦ, чем кукурузный крахмал.

Промышленные пластифицированные пленки из смесей крахмала и ДАЦ получены методом инжекционного формования.⁹⁰ По своим механическим свойствам они близки к пленкам из полистирола, но при этом способны к биодеградации. Процесс биоразложения смесей начинается с крахмала и пластификатора; лишь после этого деградирует ДАЦ. Композиции крахмала и ацетата целлюлозы неустойчивы в морской воде, но могут применяться как биоразлагаемые нетоксичные пластики для кратковременного использования на воздухе.

В работах^{91, 92} методом статической сорбции паров воды показано, что водорастворимый крахмал образует с МЦ и карбоксиметилцеллюлозой (КМЦ) смеси, которые термодинамически совместимы при содержании крахмала менее 25 мас.%; при повышении содержания крахмала системы микрогетерогенны. Скорость биоразложения пленок микрорганизмами в водно-почвенной суспензии, определенная по выделению углекислого газа, зависит от степени набухания и растворимости компонентов полимерной смеси в воде, облегчающей процесс биоразложения. Скорость биоразложения смесей МЦ и КМЦ с крахмалом в водной среде не зависит от фазового состояния системы и возрастает с увеличением содержания крахмала.

Методом компрессионного прессования получены смеси крахмала с тройными сополимерами на основе капролактама, додекалактама, солей адипиновой или себациновой кислот с гексаметилендиамином.⁹³ Смеси компонентов, содержащие до 30 мас.% крахмала, совместимы, что подтверждается отрицательной иодной пробой и наличием единого релаксационного пика диэлектрических потерь в области $\sim 50^\circ\text{C}$. Стабильность смесей в воде зависит от количества неполярных метиленовых групп между амидными связями сополимера. При равном содержании крахмала в системе, стабильность смеси крахмала с сополимером на основе додекалактама выше. Биодеградация этих пленок в воде, как и большинства смесей, содержащих крахмал, облегчается при увеличении его содержания в системе.

Экструзией смеси крахмала, ЭВС и веществ неорганической природы — гидроксиапатитов — были получены биоразлагаемые материалы.⁹⁴ Эти композиции содержат более 30 мас.% природного или синтетического гидроксиапатита; их внешний вид и механические свойства приближаются к свойствам кости. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская дифракция свидетельствуют об однородности микроструктуры смесей.

Все рассмотренные выше полимерные смеси являются в основном объектами научных исследований, результаты которых могут в той или иной степени найти применение в будущем. Примером промышленно производимых композиций на основе крахмала могут служить термопластичные материалы типа Mater Bi, Novon, Bioflex, выпускаемые в Италии, США, Канаде и Германии главным образом для индустрии «быстрого питания».^{7, 95–97}

Novon — термопласт на основе пластифицированного крахмала. Он часто содержит модифицированные производные полисахаридов.

Mater Bi — смеси крахмала с поликапролактоном или с ЭВС, обычно содержащие в качестве пластификатора глицерин.

Материалы из этих композиций являются достаточно прочными, не уступающими по механическим показателям упаковке из ПЭ.^{96, 97} Так, из пленки, приготовленной методом экструзии с раздувом, можно изготавливать пакеты для переноски небольших грузов (~ 3 – 5 кг).

Способность материалов Mater Bi к биодеградации в аэробных и анаэробных условиях, в воде и в компосте детально изучена в работе⁹⁵. Показано, что в водной среде быстро вымывается пластификатор. В аэробных условиях при биодеградации под влиянием микроорганизмов соотношение крахмала к поликапролактону сохраняется постоянным (54 : 46); в анаэробных условиях биодеградация идет преимущественно за счет крахмала.

3. Химическое модифицирование крахмала

Еще одним методом, позволяющим получать материалы на основе крахмала, является его химическая модификация, заключающаяся в проведении полимераналогичных превращений (чаще всего путем этерификации гидроксильных групп), или во введении в макромолекулу полисахарида фрагментов иной химической природы (получение привитых сополимеров). В настоящем обзоре будут рассмотрены свойства композиций, содержащих продукты полимераналогичных превращений крахмала, и их смесей с другими полимерами.

В работе⁹⁸ из высокоамилозного кукурузного крахмала были получены ацетаты с разными степенями замещения (от 1.5 до 2.5). По данным ДСК их T_c изменялась от 165 до 185°C ; при пластификации водой T_c понижалась до 35 – 95°C . При экструзии высокозамещенного ацетата крахмала, содержащего 15 мас.% воды, получены вспененные материалы, которые по пластичности и прочности при сжатии превосходили вспененные полистиролы. Автор работы⁹⁸ считает возможным использование таких материалов для производства упаковки для сельскохозяйственных и пищевых продуктов.

Механические свойства пленок из ацетилированного крахмала определяются природой крахмала,⁹⁹ так как зависят от содержания в исходном полимере амилозы и амилопектина.¹⁰⁰ Пленки с повышенным содержанием разветвленного ацетата амилопектина имеют очень малые деформации при разрыве и являются хрупкими.¹⁰⁰

Ацетаты крахмала обладают значительно меньшей гигроскопичностью, чем немодифицированный крахмал.¹⁰⁰ На примере четырех образцов ацетилированного кукурузного крахмала с фиксированным (от 3.3 до 66 мас.%) содержанием амилозы показано, что этерификация улучшает растворимость и способность к набуханию в органических

средах.⁹⁹ Гели ацетилированных крахмалов менее жесткие, более упругие и прозрачные, чем гели исходного крахмала. Исключение составляет ацетат низкоамилозного крахмала. Однако в отличие от нативного крахмала, ацетилированные продукты менее способны к биоразложению, так как этерификация препятствует воздействию энзимов на крахмал.⁹⁹

В качестве перспективных композиций предлагают¹⁰¹ смеси ацильных производных крахмала с другим биоразлагаемым полимером — поли-3-гидроксибутиратом (ПГБ). Полимерная композиция является несовместимой, что подтверждается независимостью положения характеристических полос поглощения компонентов в ИК-спектрах от состава смеси. Однако температура и энталпия плавления частично кристаллического ПГБ несколько понижаются при введении ацетата крахмала, влияющего на морфологию кристаллитов ПГБ и увеличивающего его способность к кристаллизации.

В работе¹⁰² изучен карбоксиметилкрахмал, полученный действием хлоруксусной кислоты на восковой крахмал кукурузы и крахмал амаранта и имеющий степень замещения 0.1–0.2. Небольшие добавки карбоксиметилкрахмала были использованы при экструзии пищевых продуктов на основе манной крупы. Показано, что модифицированный крахмал улучшает перерабатываемость продуктов.

Эластичные съедобные пленки из гидроксипропилкрахмала в смеси с желатином, пластифицированные полиолами и водой (до 25 мас.-%), получены в работе¹⁰³. С ростом содержания пластификатора в системе увеличивается их проницаемость для кислорода и CO₂, что отрицательно влияет на качество упаковки пищевых продуктов.

Перспективными в отношении возможности смешения с неполярными полимерами типа ПЭ и полипропилена являются эфиры крахмала и высших жирных кислот.¹⁰⁴ Взаимодействием крахмала с хлорангидридами соответствующих кислот в растворе ДМСО получены октаноаты и додеканоаты крахмала со степенью замещения 1.8 и 2.7. Эфирные группы с длинными алкильными радикалами улучшают сродство крахмала к неполярному синтетическому полимеру и действуют как внутренние пластификаторы. Совместимость с ПЭ выше у додеканоата, чем у октаноата крахмала. Смесь додеканоата крахмала с ПЭ обладает лучшей термической стабильностью, для нее характерно большее удлинение при разрыве, меньшее поглощение влаги, чем для смеси ПЭ с октаноатом крахмала. Однако оба вещества, введенные в ПЭ в любых соотношениях, понижают скорость биодеградации этой смеси по сравнению со смесями ПЭ–крахмал.

Крахмал, модифицированный введением в его молекулы холестериновых остатков,¹⁰⁵ в смеси с ПЭ высокого давления использовали для формования раздувных пленок. По сравнению с немодифицированным крахмалом эти материалы более однородны и характеризуются большей прочностью. Биодеградация в компосте пленок из этой смеси проходит даже быстрее, чем пленок из смеси ПЭ–немодифицированный крахмал, очевидно, за счет разрыхления структуры крахмала крупными холестериновыми фрагментами.

Получение и исследование свойств систем на основе химически модифицированного крахмала пока имеет значительно меньшее применение, чем систем на основе смеси нативного крахмала с другими полимерами.

V. Заключение

Работы последних десятилетий показывают, что биоразлагаемые материалы должны сочетать высокий уровень механических и других важных эксплуатационных и технологических свойств (прочность, низкая газопроницаемость, экологическая безопасность, хорошая формуемость и др.) со способностью к биоразложению. Наиболее доступны

находят практическое применение материалы на основе крахмала или его смесей с синтетическими полимерами.

Свойства полимерных материалов, содержащих крахмал, в том числе способность к биоразложению, зависят от совместимости компонентов и от структуры получаемых систем. Однако термодинамика и энергетика взаимодействия компонентов в смесях крахмала с синтетическими полимерами и структура таких систем мало изучены. Именно эти свойства смесей синтетических полимеров с крахмалом должны стать объектом всестороннего детального исследования с целью установления общих закономерностей для подбора компонентов и выбора технологии получения устойчивых при эксплуатации в разных средах и одновременно способных к биодеградации полимерных материалов.

Расширение круга биоразлагаемых полимерных систем имеет большое будущее, поэтому мы надеемся, что представленные в обзоре результаты будут полезны при планировании новых работ в этом экологически важном научном направлении.

Литература

1. K.Z.Gumargalieva, G.E.Zaikov. *Int. J. Polym. Mater.*, **35**, 179 (1997)
2. M.Day, K.Shaw, D.Cooney. *J. Environ. Polym. Degrav.*, **2**, 121 (1994)
3. A.-C.Albertsson, S.Karlsson. *Chem. Tecnol. Biodegrad. Polym.*, **7** (1994)
4. A.Calmon-Decriaud, V.Bellon-Maurel, F.Silvestre. *Adv. Polym. Sci.*, **135**, 207 (1998)
5. G.Swift. In *Biodegradable Plastics and Polymers*. (Eds Y.Doi, K.Fukuda). Elsevier, Amsterdam, 1994. P. 228
6. M.R.Timmins, R.W.Lenz. *Trends Polym. Sci.*, **2**, 15 (1994)
7. J.Lorcks. *Polym. Degrav. Stab.*, **59**, 245 (1998)
8. E.D.Beach, R.Boyd, N.D.Uri. *Sci. Total Environ.*, **175**, 219 (1995)
9. M.Day, K.Shaw, D.Cooney, J.Wafts, B.Harrigan. *J. Environ. Polym. Degrav.*, **5**, 137 (1997)
10. G.M.Chapman. *ACS Symp. Ser.*, **575**, 29 (1994)
11. G.J.L.Griffin. *Chem. Technol. Biodegrad. Polym.*, 18 (1994)
12. A.-C.Albertsson, S.Karlsson. *Acta Polym.*, **46**, 114 (1995)
13. C.Bastioli. In *Degradable Polymers. Principles and Application*. (Eds G.Scott, D.Gilead). Chapman and Hall, London, 1995. P. 112
14. B.A.Васин. *Высокомол. соединения*, **39Б**, 2073 (1997)
15. M.Vikman, M.Iitavaara, K.Poutanen. *J. Environ. Polym. Degrav.*, **3**, 23 (1995)
16. S.Urstadt, J.Augusta.R.-J.Müller, W.-D.Deckwer. *J. Environ. Polym. Degrav.*, **3**, 121 (1995)
17. I.Kleeberg, C.Hetz, R.M.Kroppenstedt, R.-J.Müller, W.-D.Deckwer. *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 1731 (1998)
18. R.L.Shogren, B.K.Jasberg. *J. Environ. Polym. Degrav.*, **2**, 99 (1994)
19. J.M.W.Blanshard. In *Starch, Properties and Potential*. (Ed. T.Galliard). Wiley, New York, 1987. P. 16
20. K.Poutanen, P.Forssel. *Trends Polym. Sci.*, **4**, 128 (1996)
21. C.M.Durrani, A.M.Donald. *Polym. Gels Networks*, **3**, 1 (1995)
22. J.P.Robin, C.Mercier, R.Charbonniere, A.Guilbot. *Cereal Chem.*, **51**, 389 (1974)
23. Т.Блюм, И.Десланде, Р.Маршесо, П.Сундаррайн. В кн. *Вода в полимерах*. (Под ред. С.Роуланд). Мир, Москва, 1984. С. 263
24. P.Cairns, T.Ya.Bogacheva, S.G.Ring, C.L.Härdley, V.J.Morris. *Carbohydr. Polym.*, **32**, 275 (1997)
25. J.J.G.Van Soest, H.Tournois, D.Dewit, J.F.G.Vliegenthart. *Carbohydr. Res.*, **279**, 201 (1995)
26. D.Benczedi, I.Tomka, F.Escher. *Macromolecules*, **31**, 3055 (1998)
27. T.Galliard, P.Bowler. In *Starch, Properties and Potential*. (Ed. T. Galliard). Wiley, New York, 1987. P. 55
28. D.J.Gallant, B.Bouchet, P.M.Baldwin. *Carbohydr. Polym.*, **32**, 177 (1997)
29. W.Ciesielski, P.Tomasik. *Carbohydr. Polym.*, **31**, 205 (1996)
30. S.Li, J.Tang, P.Cchinachotti. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **34**, 2579 (1996)

31. A.I.Suvorova, I.S.Tyukova, E.I.Trufanova. In *IUPAC Symposium on Molecular Architecture for Degradable Polymer. (Abstracts of Reports)*. Stockholm, 1997. P. 128
32. G.K.Moates, T.R.Noel, R.Parker, S.G.Ring. *Carbohydr. Res.*, **298**, 327 (1997)
33. M.A.Rao, P.E.Okechukwu, P.M.S.Dacilva, J.C.Oliveira. *Carbohydr. Polym.*, **33**, 273 (1997)
34. A.-I.Yeh, J.-Y.Li. *J. Cereal Sci.*, **23**, 277 (1996)
35. C.J.A.M.Keetels, T.VanVliet, P.Walstara. *Food Hydrocolloids*, **10**, 343; 355; 363 (1996)
36. J.K.Jang, Y.R.Ryun. *Starch/Stärke*, **48**, 48 (1996)
37. G.R.Kereliuk, F.W.Sosulski. *Food Sci. Technol.*, **29**, 349 (1996)
38. B.Madhusudhan, R.N.Tharanthan. *Carbohydr. Polym.*, **29**, 41 (1996)
39. J.J.G.Van Soest, R.C.Bezemer, D.de Wit, J.F.G.Vliegenthart. *Ind. Crops Prod.*, **5**, 1 (1996)
40. J.P.Mercier, G.Groeninckx, M.Lesne. *J. Polym. Sci., Part C*, (16), 2059 (1967)
41. H.Potente, J.Liu, A.Rücker. *Starch/Stärke*, **48**, 171 (1996)
42. G.Della Valle, Y.Boche, P.Colonna, B.Vergnes. *Carbohydr. Polym.*, **28**, 255 (1995)
43. J.J.G.Van Soest, K.Benes, D.de Wit, J.F.G.Vliegenthart. *Polymer*, **37**, 3543 (1996)
44. J.J.G.Van Soest, K.Benes, D.de Wit. *Starch/Stärke* **47**, 429 (1995)
45. P.M.Forssell, J.M.Mikkila, G.K.Moates, R.Parker. *Carbohydr. Polym.*, **34**, 275 (1997)
46. S.H.D.Hulleman, F.H.P.Janssen, H.Feil. *Polymer*, **39**, 2043 (1998)
47. G.Della Valle, A.Buleon, P.J.Carreau, P.-A.Lavoie, B.Vergnes. *J. Rheol.*, **42**, 507 (1998)
48. J.J.G.Van Soest, D.de Wit, J.F.G.Vliegenthart. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1927 (1996)
49. J.J.G.Van Soest, S.H.D.Hulleman, D.de Wit, J.F.G.Vliegenthart. *Carbohydr. Polym.*, **29**, 225 (1996)
50. J.J.G.Van Soest, P.Essers. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A34**, 1665 (1997)
51. J.G.Van Soest, D.E.Borger. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 631 (1997)
52. D.Lourdin, L.Coignard, H.Bizot, P.Colonna. *Polymer*, **38**, 5401 (1997)
53. S.Govindasamy, O.H.Campanella, C.G.Oates. *Carbohydr. Polym.*, **30**, 275 (1996)
54. J.L.Willett, M.M.Millard, B.K.Jasberg. *Polymer*, **38**, 5983 (1997)
55. G.J.L.Griffin. *Adv. Chem. Ser.*, **134**, 159 (1974)
56. Заявка 2322440 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **80**, 134242 (1974)
57. Заявка 2455732 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **83**, 148390 (1975)
58. F.H.Otey, R.P.Westhoff, Ch.R.Russel. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 305 (1977)
59. Пат. 4133784 США; *Chem. Abstr.*, **90**, 122500 (1979)
60. H.Röper, H.Koch. *Starch/Stärke*, **42**, 123 (1990)
61. N.St.-Pierre, B.D.Favis, B.A.Ramsay, J.A.Ramsay, H.Verhoogt. *Polymer*, **38**, 647 (1997)
62. G.Scott. *Trends Polym. Sci.*, **5**, 360 (1998)
63. P.Krishna Sastry, D.Satyanarayana, D.V.Mochan Rao. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2251 (1998)
64. S.Simmons, E.L.Thomas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2259 (1995)
65. S.Simmons, E.L.Thomas. *Polymer*, **39**, 5587 (1998)
66. P.J.Stenhouse, J.A.Ratto, N.S.Schneider. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2613 (1997)
67. A.D.Sagar, M.A.Villar, E.L.Thomas, R.C.Armstrong, E.W.Merrill. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 139 (1996)
68. A.D.Sagar, M.A.Villar, E.L.Thomas, R.C.Armstrong, E.W.Merrill. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 157 (1996)
69. R.L.Reis, S.C.Mendes, A.M.Cunha, M.J.Bewis. *Polym. Int.*, **43**, 347 (1997)
70. U.R.Vaidya, M.Bhattacharya, D.H.S.Ramkumar, M.Hakkarainen, A.C.Albertsson, S.Karlsson. *Eur. Polym. J.*, **32**, 999 (1996)
71. D.H.S.Ramkumar, M.Bhattacharya, U.R.Vaidya. *Eur. Polym. J.*, **33**, 729 (1997)
72. D.H.S.Ramkumar, Z.Yang, M.Bhattacharya. *Polym. Networks Blends*, **7**, 31 (1997)
73. D.H.S.Ramkumar, M.Bhattacharya, D.Zhang. *Polym. Networks Blends*, **7**, 51 (1997)
74. D.H.S.Ramkumar, M.Bhattacharya. *J. Mater. Sci.*, **32**, 2565 (1997)
75. K.Seethamraju, M.Bhattacharya, U.R.Vaidya, R.G.Fulcher. *Rheol. Acta*, **33**, 553 (1994)
76. U.R.Vaidya, M.Bhattacharya. *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 617 (1994)
77. M.Bhattacharya, U.R.Vaidya, D.Zhang, R.Narayan. *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 539 (1995)
78. U.R.Vaidya, M.Bhattacharya, D.Zhang. *Polymer*, **36**, 1179 (1995)
79. Z.H.Yang, M.Bhattacharya, U.R.Vaidya. *Polymer*, **37**, 2137 (1996)
80. B.Shi, P.A.Seib. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A33**, 655 (1996)
81. D.Bikiaris, J.Prinos, C.Panayiotou. *Polym. Degrad. Stab.*, **56**, 1 (1997)
82. D.Bikiaris, J.Prinos, C.Perrier, C.Panayiotou. *Polym. Degrad. Stab.*, **57**, 313 (1997)
83. D.Bikiaris, J.Prinos, C.Panayiotou. *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 215 (1997)
84. I.Arvanitoyannis, I.Kolokuris, A.Nakayama, S.Aiba. *Carbohydr. Polym.*, **34**, 291 (1997)
85. D.R.Coffin, M.L.Fishman. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1192 (1993)
86. D.R.Coffin, M.L.Fishman. *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1311 (1994)
87. M.L.Fishman, D.R.Coffin, J.J.Unruh, T.Ly. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A33**, 639 (1996)
88. E.Psomiadou, I.Arvanitoyannis, N.Yamamoto. *Carbohydr. Polym.*, **31**, 193 (1996)
89. С.В.Краус, А.Л.Пешехонова, О.А.Сдобникова, Л.Г.Самойлова. *Хранение и перераб. сельхозсыпки*, **6**, 11 (1996)
90. J.M.Mayer, G.R.Elion, Ch.M.Buchanan, B.K.Sullivan, Sh.D.Pratt, D.L.Kaplan. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A32**, 775 (1995)
91. A.I.Suvorova, E.I.Trufanova. In *The MRS-96 Spring Meeting. (Abstracts of Reports)*. San Francisco, 1996. P. 423
92. A.I.Suvorova, I.S.Tyukova, E.I.Trufanova. *J. Environ. Polym. Degrad.*, **7**, 35 (1999)
93. A.I.Suvorova, I.S.Tyukova, E.I.Trufanova. In *The 5th International Science Conference «Biodegradable Plastics and Polymers».* (Abstracts of Reports). Stockholm, 1998, P. 105
94. R.L.Reis, A.M.Cunha, P.S.Allan, M.J.Bewis. *Adv. Polym. Technol.*, **16**, 263 (1997)
95. M.Scandola, L.Finelli, B.Sarti, J.Mergaert, J.Swings, K.Ruffieux, E.Wintermantel, J.Boelens, B.de Wilde, W.-R.Müller, A.Schäfer, A.B.Fink, H.G.Bader. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A35**, 589 (1998)
96. C.Bastioli, A.Cerutti, I.Guanella, G.C.Romano, M.Tosini. *J. Environ. Polym. Degrad.*, **3**, 81 (1995)
97. C.Bastioli. *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 263 (1998)
98. R.L.Shogren. *Carbohydr. Polym.*, **29**, 57 (1996)
99. H.J.Liu, L.Ramsden, H.Corke. *Carbohydr. Polym.*, **34**, 283 (1997)
100. C.Fringant, J.Desbrieres, M.Rinaudo. *Polymer*, **37**, 2663 (1996)
101. L.L.Zhang, X.M.Deng, S.J.Zhao, Z.I.Huang. *Polym. Int.*, **44**, 104 (1997)
102. M.Bhattacharya, R.S.Singhal, P.R.Kulkarni. *Carbohydr. Polym.*, **31**, 79 (1996)
103. I.Arvanitoyannis, A.Nakayama, S.Aiba. *Carbohydr. Polym.*, **36**, 105 (1998)
104. S.Thiebaud, J.Aburto, I.Alric, E.Borredon, D.Bikiaris, J.Prinos, C.Panayiotou. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 705 (1997)
105. B.G.Kang, S.H.Yoon, S.H.Lee, J.E.Yie, B.S.Yoon, M.H.Suh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1977 (1996)

BIODEGRADABLE POLYMERIC MATERIALS BASED ON STARCH**A.I.Suvorova, I.S.Tyukova, E.I.Trufanova***Ural State University**51, prosp. Lenina, 620083 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)261-5978*

The influence of low-molecular-mass additives, temperature, and mechanical treatment on the structure and properties of starch is discussed. Starch blends with synthetic polymers such as ethylene copolymers with vinyl acetate, vinylic alcohol, acrylic acid and with cellulose derivatives and other natural polymers are considered. These blends can be used for the development of new environmentally safe biodegradable materials for the manufacture of films, packing and various articles for short-term use.

Bibliography — 105 references.

Received 20th December 1999