

ХІМІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ

УДК 678.5

БИШКО М. А., СЕМІНСЬКИЙ О. О.*, ЗУБРІЙ О. Г.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВПЛИВ ВИБОРУ ПЛАСТИФІКАТОРА НА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ КРОХМАЛЮ

Синтетичні пластики набули широкого вжитку в побуті та промисловості але стали одним із найбільших факторів забруднення довкілля. Один із шляхів зменшення забруднення полягає у заміні синтетичних пластиків їх природними аналогами. Найпоширенішою сировиною для виготовлення природних пластиків є крохмаль та целюлоза. Біопластики з крохмалю цікаві тим, що вони легко модифікуються та можуть оброблятися за технологіями та з використанням такого ж обладнання, яке використовується і для синтетичних пластиків.

Властивості крохмального біополімеру прямо залежать від структури крохмалю, параметри виготовлення і складу кінцевих добавок що використовуються. Крохмаль різних ботаничних походжень мають різне співвідношення «амілоза-амілопектин», що впливає на кінцеві характеристики продукту. Гарна плівкоутворювальна здатність притаманна крохмалю з ахіти, маніоки та кукурудзи. Плівки з кукурудзяного крохмалю містять більше амілози і через це мають більшу вологостійкість але меншу еластичність. Крохмаль з більшим вмістом амілози має вищі значення міцності на видовження і на розрив, але нижчі значення модуля пружності. Це виникає через різну чутливість амілози та амілопектину до пластифікаторів. Амілоза менш сприйнятлива до пластифікуючого ефекту, ніж амілопектин, тож молекули пластифікатора ефективніше взаємодіють з крохмалем, що містить більше амілопектину. Тому плівка з крохмалу з більшим вмістом амілопектину має кращу гнучкість та розширюваність. Амілоза впливає на газозахисні властивості плівок. Ми порівняли значення паропроникності плівок в залежності від різного ботаничного походження та зробили висновок, що паропроникність вища для плівок з більшим вмістом амілопектину.

Тип та кількість пластифікатора важливі при одержанні термопластичного крохмалю (ТПК). Механічні параметри ТПК однаково сильно залежать від ботаничного походження крохмалю та пластифікатора, що використовується. Встановлено, що ці значення можуть відрізнятися до 88 разів для міцності на розрив, до 25 разів для деформації при розриві і до 83,2 для модуля пружності. Найвища межа міцності на розрив і модуль пружності серед розглянутих матеріалів досягнуті у рисовому крохмалі, що пластифікований сорбітом. Найнижчі значення має кукурудзяний крохмаль у композиції із гліцерином та стеариновою кислотою. Крохмальні плівки, що пластифіковані сорбітом мають більшу герметичність, ніж плівки, пластифіковані гліцерином. Сечовина, формамід та етаноламін краще працюють як пластифікатори, ніж гліцерин, даючи міцніші та однорідніші плівки. Міцність водневих зв'язків співвідноситься у такому порядку: сечовина > формамід > ацетамід > поліоли.

Ключові слова: крохмаль, пластифікатор, термопласт, гліцерин, біопластик.

DOI: 10.20535/2617-9741.1.2022.254154

*Corresponding author: o.seminskyi@kpi.ua

Received 4 January 2022; Accepted 14 January 2022

Постановка проблеми. Синтетичні пластики набули широкого вжитку у промисловості і побуті завдяки своїй надзвичайній практичності у використанні, технологічності і дешевизні виробництва. Однак, негативним результатом їх розповсюдження стає накопичення відходів і забруднення ними природного середовища. Відходи з синтетичних пластиків – це забруднювач, що викликає особливе занепокоєння: вкриваючи ґрунти і потрапляючи у водойми вони руйнують біобаланс і знищують екосистеми шляхом утворення шару, що блокує проникнення світла, перешкоджає газообміну. Крім того відходи виділяють отруйні речовини при розкладанні, та перетворюються на мікропластик. Це призводить до зменшення площ (як антропогенно ненавантажених, так

і сільськогосподарських), зниження родючості ґрунтів і погіршення якості води, пригнічення рослинності і зменшення відтворюваності живих організмів, загибелі тварин внаслідок потрапляння пластику до системи травлення. Згубний вплив забруднення посилюється збільшенням виробництва і споживання пластику, а також тривалими термінами його біоконверсії (100 років і більше).

Відповідно до звіту Організації Об'єднаних Націй, більше 60 країн, до переліку яких входять всі провідні країни світу (включаючи країни-члени Євросоюзу і G7), у зв'язку з глобальним забрудненням навколишнього середовища зробили кроки по скороченню одноразового використання пластику шляхом введення регуляторних заходів. Так, парламент Євросоюзу проголосував за заборону до кінця 2021 року 10 основних одноразових пластикових продуктів, серед яких пластикові соломинки, мішалки для напоїв, тарілки та ін. Рішення ЄС також стимулюють до переробки 90 % пластикових пляшок до 2025 року. [1]

У наслідок регуляторних дій країн виробники пластика понесуть більшу частину витрат на утилізацію відходів і очищення. Двісті п'ятдесят організацій, на які припадає 20 відсотків світового виробництва пластикового пакування (серед яких компанії H & M, Unilever, PepsiCo, L'Oreal, Nestle, Coca-Cola та ін.), взяли на себе зобов'язання щодо скорочення відходів і забруднення [2, 3]. Україна також починає невідповідно рухатися у напрямку заборони використання одноразових пластиків.

Проте, прийнятих заходів недостатньо для зупинки катастрофічного погіршення екологічної ситуації через забруднення синтетичними полімерами, що стимулює розвиток технологій виробництва біопластиків, як заміну «традиційним» пластикам.

Найбільшого поширення, як сировина для виробництва біополімерів, набули матеріали рослинного походження: целюлоза і крохмаль. Їх безумовні переваги полягають у поширеності у природі, екологічності, легкій відновлюваності, біоконверсії з утворенням нешкідливих (а, за певних умов, і корисних) речовин. Целюлоза і крохмаль схожі між собою матеріали. І хоча наразі серед полімерів рослинного походження целюлоза набула більшого використання, деякі специфічні властивості крохмалю роблять його дуже привабливим для виробництва біопластику [4]. Так, властивості біопластиків з крохмалю легко модифікуються при обробці, що дозволяє варіювати рівнем розчинності виробів у воді та швидкістю їх розкладання в умовах навколишнього середовища. Ще одна з суттєвих переваг крохмалю перед целюлозою полягає у можливості швидкого та легкого відновлення ресурсів, з яких він отримується. Крім того, біопластики з крохмалю легко перетравлюються живими організмами, навіть людиною, без шкоди для їх здоров'я і фізичного стану. Продукти біоконверсії крохмальних полімерів у ґрунті виступають у якості добрив для рослин [5].

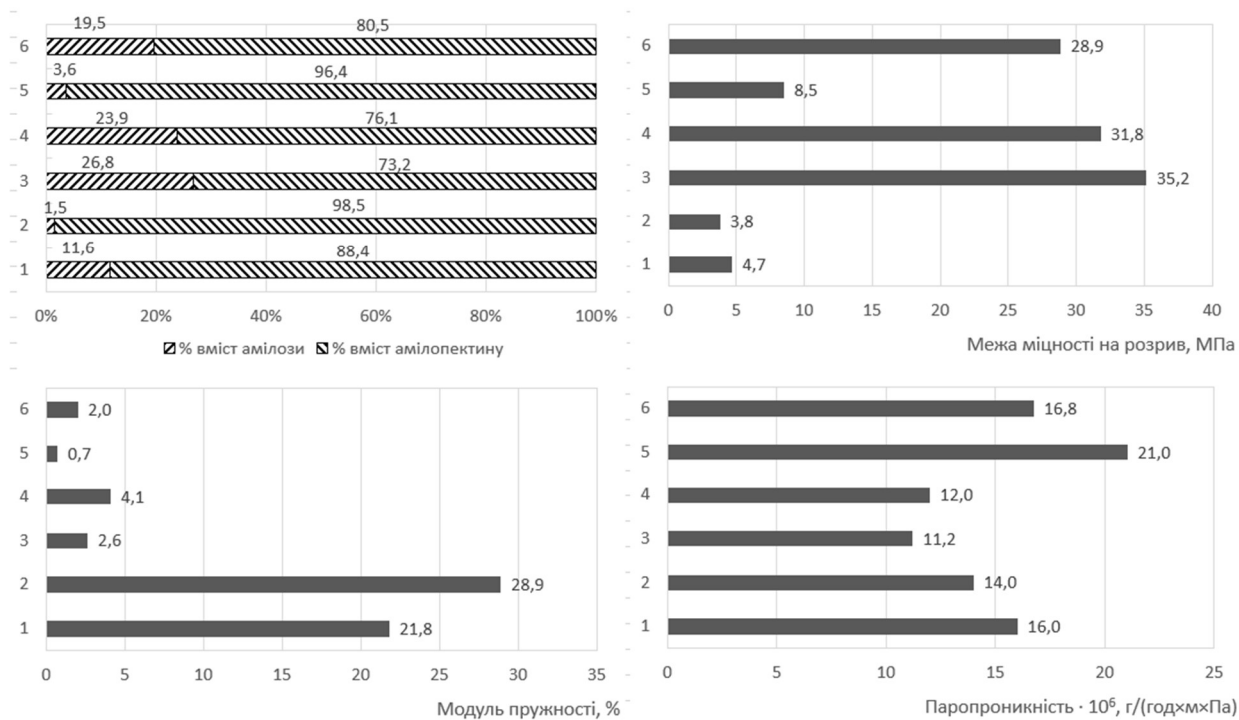
Крохмаль – природний полісахарид, що може бути отриманий з найрізноманітніших сільськогосподарських культур, був та залишається одним з найперспективніших матеріалів для виробництва біорозкладного пластику. Це зумовлено тим що він має схожі зі звичайними пластиками характеристики в процесі обробки та подібні їм експлуатаційні параметри одержаних з нього матеріалів. Важливий крок до стимулювання виробників до впровадження полімерів на основі крохмалю полягає у можливості забезпечення виробництва та переробки таких матеріалів за типовими для галузі технологіями.

Мета дослідження полягає у аналізі впливу виду пластифікатора на властивості біорозкладних пластиків на основі крохмалю.

Виклад основного матеріалу. Крохмаль, як правило, твердий і крихкий у висушеному стані або навіть при малому (менше 10 %) вмісті води і не може бути сформований в сухому вигляді при високих температурах, які зазвичай використовуються в термоформованих або формованих виробках – листах або плівках. Формування можна покращити додаванням пластифікаторів, наприклад гліцерину, що здатний знижувати температуру плавлення крохмалю нижче температури його розкладання [6]. Саме тому велика кількість досліджень у напрямі переробки крохмалю спрямована на вивчення методів отримання термопластичного матеріалу з нього, що досягається шляхом змішування натурального крохмалю з пластифікаторами при підвищених температурі і напруженні зсуву так, що вихідна структура крохмалю повністю або частково руйнується, в основному через втрату кристалічності. Втрата кристалічності відбувається в два етапи, перший з яких відповідає набряканню частинок крохмалю, що спостерігається при температурі 60...70 °С. Другий етап, що спостерігається при подальшому підвищенні температури, призводить до надмірного набрякання і желатинізації, які супроводжуються руйнуванням цілісності гранул крохмалю. Під час желатинізації молекули крохмалю вивільнюються зі структури гранул [7]. Якщо на цьому етапі на гранули діють напруження зсуву, що перевищують граничні, то набряклі гранули руйнуються [8]. Додавання пластифікатора до желатинізованого крохмалю дозволяє «вільним» молекулам крохмалю поводитися аналогічно звичайним термопластичним синтетичним полімерам. Отриманий таким чином крохмаль відомий як термопластичний крохмаль (ТПК).

Властивості ТПК залежать від декількох факторів, найбільш важливі з яких – структура крохмалю, обумовлена походженням натурального крохмалю, технологічні параметри виготовлення ТПК і склад кінцевого ТПК з урахуванням добавок, що застосовуються в процесі приготування [8].

Термопластичні крохмальні матеріали, що використовують натуральний крохмаль різного ботанічного походження вивчаються досить широко. Ці дослідження демонструють, що крохмалі з різних ботанічних джерел мають різне співвідношення «амілоза-амілопектин», що дозволяє створювати біологічно розкладні пластики з ТПК з різними механічними властивостями (рис. 1).



1 – ахіна [10]; 2 – маніока [10]; 3 – касава [11]; 4 – кукурудза [10]; 5 – восковий рис [11]; 6 – рис [11]

Рис. 1 – Порівняльна характеристика властивостей ТПК з крохмалів різного походження

Відомо [9-10], що крохмалі з ахіпи, маніюки та кукурудзи, мають гарну плівкоутворювальну здатність. Плівки з кукурудзяного крохмалю, які містять більше амілози, більш вологостійкі і менш еластичні, ніж плівки з крохмалю ахіпи та маніюки. Плівки з крохмалю маніюки міцніші та вологостійкіші, ніж інші з досліджених у [11]. Відповідні дані відображені на рис. 1 та 5.

Вміст амілози в крохмалі також впливає на кінцеві характеристики плівки ТПК. Так, модифікований кукурудзяний крохмаль з 80 % амілози має вищі значення міцності на видовження і на розрив та нижчі значення модуля пружності, ніж натуральний кукурудзяний крохмаль з вмістом амілози 25 % [12]. Така різниця пояснюється різною чутливістю амілози та амілопектину до пластифікаторів, а саме амілоза менш сприйнятлива до пластифікуючого ефекту, ніж амілопектин. Тому плівка, що містить більше амілопектину має кращу гнучкість та розширюваність, через кращу взаємодію із пластифікаторами (рис. 1, б-в) [12].

Термомеханічні властивості плівок ахіпи, маніюки та кукурудзяного крохмалю також значно відрізняються. Молекули пластифікатора ефективніше взаємодіють з крохмалем ахіпи, що містить більше амілопектину, ніж крохмалі маніюки та кукурудзи. Крім того, амілоза впливає на газозахисні властивості плівок ТПК [10]. Дані, які дозволяють порівняти паропроникності плівок в залежності від ботанічного походження крохмалю наведені на рис. 1, г. На їх основі можна зробити висновок, що паропроникність вища для плівок з більшим вмістом амілопектину. При цьому відмічається [11], що паропроникність у плівок прямо пропорційна вмісту амілопектину.

Пластифікатори – це нелеткі речовини з високою температурою кипіння, які змінюють механічні та теплові властивості полімерних матеріалів при їх додаванні в полімерну матрицю [13]. Без присутності

пластифікаторів натуральний крохмаль не вважається термопластичним полімером. Роль пластифікатора полягає в усуненні водневих зв'язків і збільшенні вільного об'єму, що призводить до більш високої рухливості ланцюгів крохмалю і зниження температури склування [14, 15]. У присутності пластифікаторів (наприклад, води, гліцерину, сорбіту) за високих температур (від 90 до 180 °С) та під дією зсувних зусиль, натуральний крохмаль легко плавиться і тече, що дозволяє використовувати його для екструзії, лиття під тиском або видудання матеріалу, подібно до більшості звичайних синтетичних термопластичних полімерів [16].

Додавання води – найпростіший варіант для приготування ТПК, проте приготовані у водному середовищі ТПК мають низькі механічні властивості, в основному через велику крихкість [17]. Усунути цей недолік можливо введенням додаткових пластифікаторів. Гліцерин найбільш часто використовується у якості пластифікуючої добавки. Окрім нього, до основних пластифікаторів, які успішно застосовуються в композиціях ТПК можна віднести етиленгліколь, сорбіт, сахарозу, фруктозу, глюкозу, сечовину, амід та амінокислоти [15, 18-25], а також ряд інших речовин, таких як поліоли, гліколі, формамід, ацетамід, лимонна або меллінова кислота, сполуки фосфору тощо [26].

Кількість води у композиції, природа і властивості пластифікаторів безпосередньо впливають на температуру склування полімерів на основі крохмалю. Пряме вимірювання температури склування сухого аморфного крохмалю унеможлиблюється його термічною деструкцією при підвищених температурах, але за оцінками, температура склування сухого натурального крохмалю знаходиться в діапазоні 220–250 °С [27], у той час як її значення для крохмалю з вмістом води, наприклад 12 %, становить близько 55 °С [28]. При виборі в якості пластифікатора гліцерину, сорбіту і моносахаридів для крохмальних плівок, відзначається що при пластифікуванні гліцерином вони мають нижчі температури склування, близько 70 °С, що вказує на те, що гліцерин має більший пластифікуючий ефект на крохмальну плівку, ніж сорбіт та моносахариди [24].

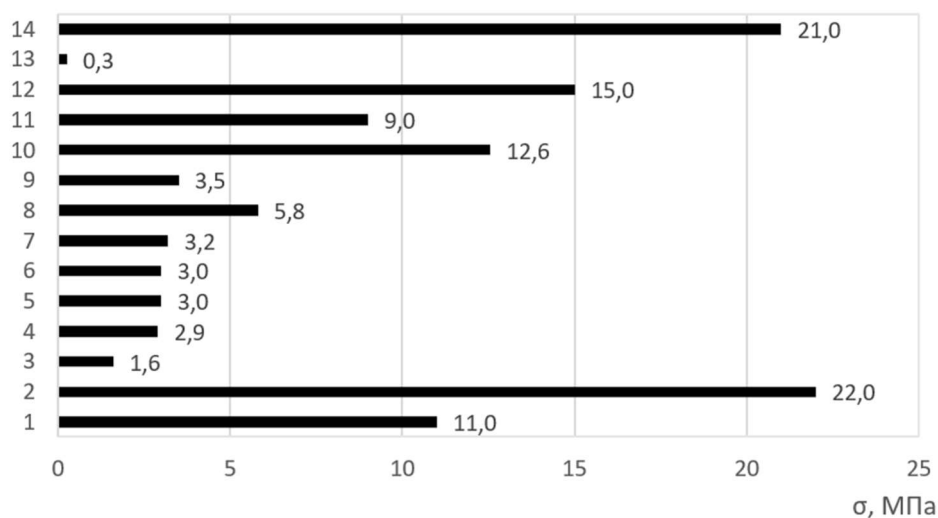
Пластифіковані гліцерином крохмальні плівки адсорбують воду з повітря швидше та у більшій кількості, ніж плівки, що пластифіковані сорбітом (рис. 2) [15]. Це пояснюється тим, що сорбіт може мати таку ж гідрофільність та гігроскопічність, як і у чистого крохмалю, внаслідок чого він запобігає міжмолекулярній взаємодії «крохмаль-крохмаль». Вміст вологи у плівках пластифікованих сорбітом дуже подібний до вмісту вологи у плівках з чистого крохмалю. Виходячи з цього, гліцерин діє як водоутримуючий агент, а більша кількість молекул води в пластифікованих гліцерином крохмальних плівках збільшує пластифікуючу активність, тоді як сорбіт діє як пластифікатор з мінімальним внеском молекул води. Найбільший вміст вологи у пластифікованих гліцерином плівках крохмалю пояснюється високою полярністю гліцерину (діелектрична проникність 42,5 при 25 °С), тоді як сорбіт має діелектричну проникність 33,5 при 80 °С [24].

При застосуванні пластифікаторів, що містять гідроксили (гліколі [29]) або поліоли (сорбіт, ксиліт, мальтитол [8,30]), важливу роль відіграє їх молекулярна маса. ТПК, що містять пластифікатори з більш високою молекулярною масою, міцніші, мають більш високу температуру склування, проте крихкіші [14].

Всі механічні параметри ТПК істотно залежать як від джерела крохмалю, так і від застосовуваного пластифікатора (рис. 2-4), що підтверджується експериментальними даними, за якими заявлені значення можуть відрізнятися до 88 разів для міцності на розрив (рис. 2), до 25 разів для деформації при розриві (рис. 3) і до 83,2 для модуля пружності (рис. 4) [31]. Найвища межа міцності на розрив і модуль пружності досягнуті для рисового крохмалю пластифікованого сорбітолом [32], в той час як найнижчі значення виявлені для кукурудзяного крохмалю у композиції з гліцерином і стеариновою кислотою (рис. 2) [33]. Найнижче відносне видовження при розриві виявлено для рисового крохмалю у композиції з сорбітом або з гліцерином [32], в той час як найбільш високе значення досягнуто для маніокового крохмалю з гліцерином [34], що дає різницю між ними приблизно в 7,5 разів (рис. 3).

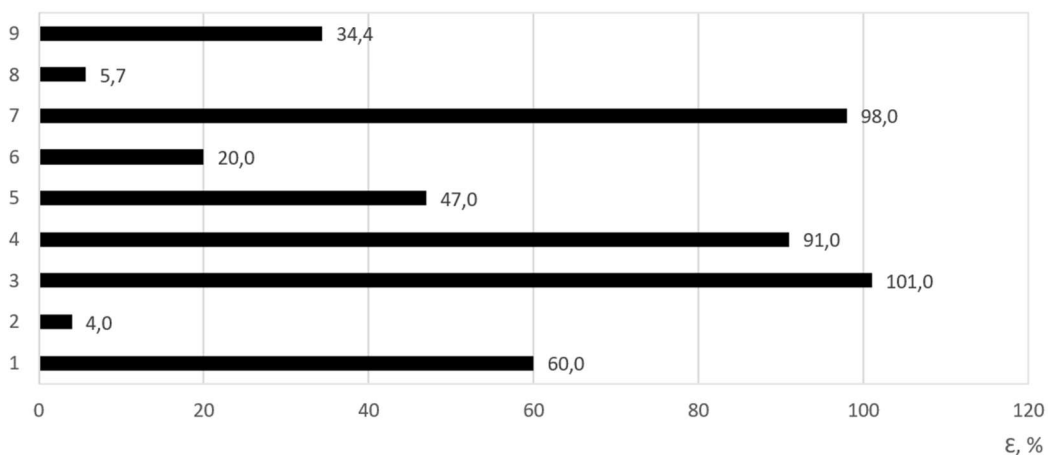
Істотне збільшення (від 3,5 МПа до 12,55 МПа) міцності на розрив ТПК спостерігається при застосуванні у якості пластифікатора сечовини без додавання гліцерину (рис. 2). Так, значення модуля пружності для зразків, що містять гліцерин, визначені в доволі низькому діапазоні (від 20 МПа до 50 МПа), в той час як модуль пружності для крохмалю, пластифікованого сечовиною без гліцерину, може приймати значення до 50 разів вищі [34] (рис. 4).

Для ТПК, пластифікованого тільки сечовиною, межа міцності на розрив має середні значення (12,55 МПа) (рис. 2), а модуль пружності досягає найвищих значень (1664 МПа) зі всіх попередньо згаданих для різних композицій (рис. 4), але межа деформації на розрив становила майже найнижче значення (5,7%) (рис. 3). Додавання до композиції етаноламіну призводить до отримання матеріалу з істотно більш високою пластичністю, порівняно з крохмалем, пластифікованим сечовиною без сопластифікатора. Так ТПК, пластифікований сечовиною (15 %) і етаноламіном (15 %), показав кращі термічну стабільність і механічні властивості: межа подовження розрив досягала середніх значень (34,4%) (рис. 3), модуль пружності (1344 МПа) (рис. 4) [35].



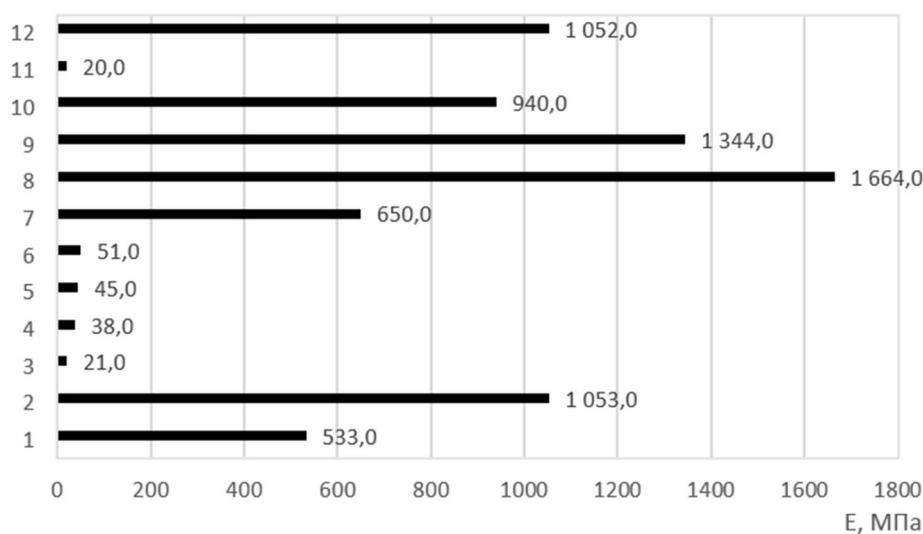
1 – рисовий крохмаль/гліцерин [33]; 2 – рисовий крохмаль/сорбітол [33]; 3 – маніоковий крохмаль/гліцерин [35]; 4 – кукурудзяний крохмаль/стеаринова кислота [34]; 5 – картопляний крохмаль/гліцерин [44]; 6 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин [45]; 7 – рисовий крохмаль/гліцерин [46]; 8 – гороховий крохмаль/гліцерин [25]; 9 – рисовий крохмаль/сечовина/гліцерин [33]; 10 – рисовий крохмаль/сечовина [33]; 11 – рисовий крохмаль/сечовина/етаноламін [36]; 12 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин [47]; 13 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин/стеаринова кислота [14]; 14 – рисовий крохмаль/сорбітол [22].

Рис. 2 – Залежність межі міцності на розрив від джерела крохмалю та типу пластифікатора



1 – рисовий крохмаль/гліцерин [33]; 2 – рисовий крохмаль/сорбітол [33]; 3 – маніоковий крохмаль/гліцерин [35]; 4 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин/стеаринова кислота [34]; 5 – картопляний крохмаль/гліцерин [44]; 6 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин [15]; 7 – гороховий крохмаль/гліцерин [25]; 8 – гороховий крохмаль/сечовина [33]; 9 – рисовий крохмаль/сечовина/етаноламін [36].

Рис. 3 – Залежність межі подовження на розрив від джерела крохмалю та типу пластифікатора



1 – рисовий крохмаль/гліцерин [33]; 2 – рисовий крохмаль/сорбітол [33]; 3 – маніоковий крохмаль/гліцерин [35]; 4 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин/стеаринова кислота [34]; 5 – картопляний крохмаль/гліцерин [44]; 6 – гороховий крохмаль/гліцерин [25]; 7 – рисовий крохмаль/сечовина/гліцерин [33]; 8 – рисовий крохмаль/сечовина [33]; 9 – рисовий крохмаль/сечовина/етаноламін [36]; 10 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин [15]; 11 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин/стеаринова кислота [34]; 12 – рисовий крохмаль/сорбітол [33].

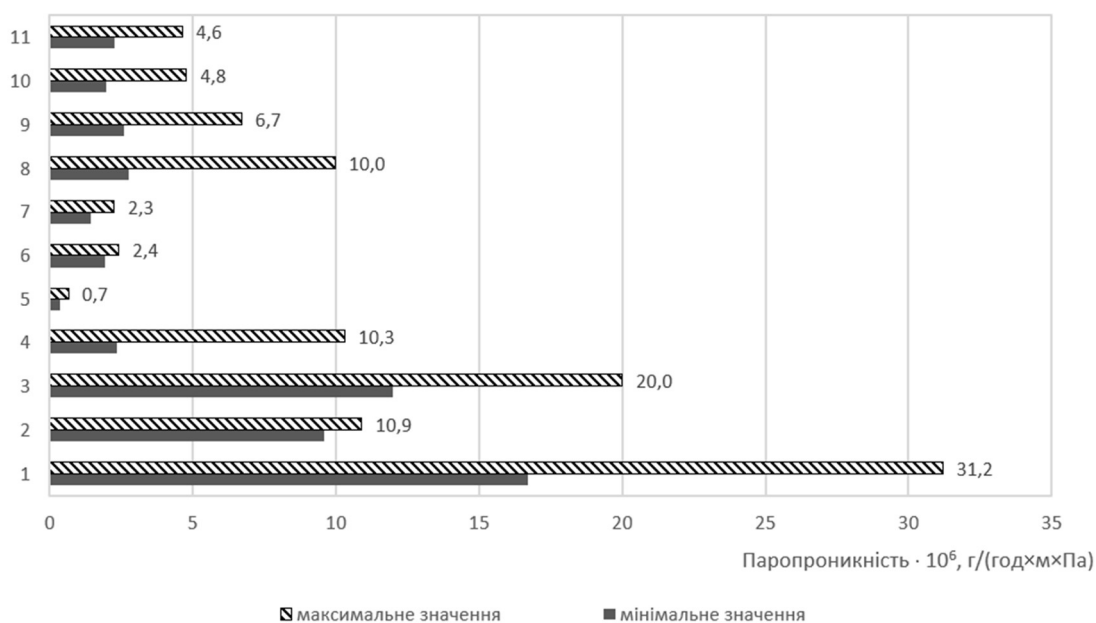
Рис. 4 – Залежність модуля пружності від джерела крохмалю та типу пластифікатора

За результатами дослідження впливу гліцерину та сорбіту на термозапечування крохмальних плівок встановлено [18], що пластифіковані сорбітолом плівки демонструють значно кращу герметичність, ніж плівки, пластифіковані гліцерином.

Пластифіковані фруктозою, глюкозою та маннозою плівки ТПК мають значно вищу межу міцності на розрив (рис. 2) і модуль пружності (рис. 4), нижчу паропроникність (рис. 5) і подібні межі подовження на розрив (рис. 3) у порівнянні з плівками, пластифікованими гліцерином або сорбітолом. Припускається, що моносахариди можуть бути кращими пластифікаторами з точки зору фізичних властивостей крохмальних плівок. У порівнянні з пластифікацією глюкозою, крохмальні плівки, пластифіковані гліцерином мають нижчі значення температури склування і меншу енергію активації. [24, 25]

Сечовина, формамід, етаноламін та етиленбісформамід також виявились ефективними пластифікаторами [36-41]. Суміші сечовини і формаміду ефективніше працюють як пластифікатори, ніж гліцерин, створюючи однорідніші та міцніші ТПК-плівки. Розрахунки енергії водневого зв'язку для пластифікованого сечовиною крохмалю, формамідного крохмалю, ацетамідного крохмалю та гліцеринових крохмальних матеріалів [43] свідчать про те, що міцність водневих зв'язків співвідноситься у такому порядку: сечовина > формамід > ацетамід > поліоли. З цього слідує висновок про більшу ефективність сечовини, формаміду та ацетаміду при пластифікації крохмалю у виробництві ТПК. Однак, з огляду на безпеку харчових продуктів, амідні групи, що містять пластифікатори, не рекомендується використовувати в пакуваннях для харчових продуктів та харчових плітках [42].

Висновки. Наведені результати свідчать про те, що одне з найважливіших питань у технології виготовлення термопластичного матеріалу на основі крохмалю полягає у коректному підборі пластифікаторів, їх концентрацій, режимних параметрів процесів, що необхідно для отримання заданих фізико-механічних характеристик матеріалу.



1 – рисовий крохмаль/гліцерин [33]; 2 – рисовий крохмаль/гліцерин [33]; 3 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин [34]; 4 – маніоковий крохмаль/гліцерин [35]; 5 – ямсовий крохмаль/гліцерин [15]; 6 – кукурудзяний крохмаль/гліцерин [15]; 7 – маніоковий крохмаль/гліцерин [15]; 8 – гороховий крохмаль/гліцерин [25]; 9 – гороховий крохмаль/сорбітол [25]; 10 – гороховий крохмаль/фруктоза [25]; 11 – гороховий крохмаль/маноза [25].

Рис. 5 – Залежність паропроникності від джерела крохмалю та типу пластифікатора (для різних співвідношень компонентів)

Перспективи подальших досліджень. Перспективне проведення подальших досліджень методів виготовлення біорозкладного пластику на основі крохмалю з метою: урізноманітнення пластиків за властивостями, підвищення ефективності технологій, впровадження їх у виробництво і розширення сфери використання продукції з даних матеріалів.

Список використаної літератури

1. European Commission, Press corner. 2021. Дата оновлення: 03.06.2019. URL: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_18_3909 (Дата звернення: 9 12 2020).
2. Sands, P., Peel, J., Fabra, A. and MacKenzie, R. Principles of International Environmental Law, 2018.
3. Bioplastics: A better plastic for a better environment-Projects. 2021. Дата оновлення: 07.08.2021 URL: https://ec.europa.eu/regional_policy/en/projects/italy/bioplastics-a-better-plastic-for-a-better-environment (Дата звернення: 9 12 2021).
4. Avérous, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 2004. 44(3), P.231-274.
5. Röper, H. and Koch, H., The Role of Starch in Biodegradable Thermoplastic Materials // Starch - Stärke, 1990. 42(4), P.123-130.
6. Thermoplastically processable starch and a method of making it. Patent number: 5362777 US. #5362777A; Filled 30.08.1993; Published 08.10.1994, P.10.
7. GOMEZ, M. and AGUILERA, J. A Physicochemical Model for Extrusion of Corn Starch // Journal of Food Science, 1984. 49(1), P.40-43.
8. Donovan, J. Phase transitions of the starch-water system // Biopolymers, 1979. 18(2), P.263-275.

9. Rindlav-Westling, A., Stading, M., Hermansson, A. and Gatenholm, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films // *Carbohydrate Polymers*, 1998. 36(2-3), P.217-224.
10. López, O. and García, M. Starch films from a novel (*Pachyrhizus ahipa*) and conventional sources: Development and characterization // *Materials Science and Engineering: C*, 2012. 32(7), P.1931-1940.
11. Phan, T., Debeaufort, F., Luu, D. and Voilley, A. Functional Properties of Edible Agar-Based and Starch-Based Films for Food Quality Preservation // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005. 53(4), P.973-981.
12. Myllärinen, P., Partanen, R., Seppälä, J. and Forssell, P. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films // *Carbohydrate Polymers*, 2002. 50(4), P.355-361.
13. McHUGH, T., AVENA-BUSTILLOS, R. and KROCHTA, J. Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects // *Journal of Food Science*, 1993. 58(4), P.899-903.
14. Pushpadass, H., Marx, D. and Hanna, M. Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films // *Starch - Stärke*, 2008. 60(10), P.527-538.
15. Galdeano, M., Mali, S., Grossmann, M., Yamashita, F. and García, M. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films // *Materials Science and Engineering: C*, 2009. 29(2), P.532-538.
16. MA, X., YU, J. and WANG, N. Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites // *Carbohydrate Polymers*, 2007. 67(1), P.32-39.
17. Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L. and Li, L. Thermal processing of starch-based polymers // *Progress in Polymer Science*, 2009. 34(12), P.1348-1368.
18. Abdorreza, M., Cheng, L. and Karim, A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films // *Food Hydrocolloids*, 2011. 25(1), P.56-60.
19. ROZ, A., CARVALHO, A., GANDINI, A. and CURVELO, A. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing // *Carbohydrate Polymers*, 2006. 63(3), P.417-424.
20. Lourdin, D., Bizot, H. and Colonna, P. "Antiplasticization" in starch-glycerol films? // *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. 63(8), P.1047-1053.
21. Calderón-Castro, A., Vega-García, M., de Jesús Zazueta-Morales, J., Fitch-Vargas, P., Carrillo-López, A., Gutiérrez-Dorado, R., Limón-Valenzuela, V. and Aguilar-Palazuelos, E. Effect of extrusion process on the functional properties of high amylose corn starch edible films and its application in mango (*Mangifera indica* L.) cv. Tommy Atkins // *Journal of Food Science and Technology*, 2018. 55(3), P.905-914.
22. Shulga, O., Chernaya, A. and Arsenieva, L. Influence of organic plasticizers on sensory, physical-mechanical properties and chemical changes of biodegradable films // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2016. 6(6 (84), P.36-42.
23. Smits, A., Kruiskamp, P., van Soest, J. and Vliegthart, J. The influence of various small plasticisers and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch // *Carbohydrate Polymers*, 2003. 51(4), P.417-424.
24. Stepto, R. The processing of starch as a thermoplastic // *Macromolecular Symposia*, 2003. 201(1), P.203-212.
25. Zhang, Y. and Han, J. Mechanical and Thermal Characteristics of Pea Starch Films Plasticized with Monosaccharides and Polyols // *Journal of Food Science*, 2006. 71(2), P.E109-E118.
26. Zhang, Y. and Han, J. Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols // *Journal of Food Science*, 2006. 71(6), P.E253-E261.
27. Mohammadi Nafchi, A., Moradpour, M., Saeidi, M. and Alias, A., Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects // *Starch - Stärke*, 2013. 65(1-2), P.61-72.
28. Poutanen K, Forsell P. Modification of starch properties with plasticizers // *TRIP*, 1996. 4. P.128.
29. Orford, P., Parker, R., Ring, S. and Smith, A. Effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin // *International Journal of Biological Macromolecules*, 1989. 11(2), P.91-96.
30. Da Róz A.L., Carvalho A.J.F., Gandini A., Curvelo A.A.S. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing // *Carbohydrate Polymers*, 2006. 63, P.417-424.
31. Talja, R., Helén, H., Roos, Y. and Jouppila, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films // *Carbohydrate Polymers*, 2007. 67(3), P.288-295.
32. Zhang, Y., Rempel, C. and McLaren, D. Thermoplastic Starch // *Innovations in Food Packaging*, 2014. P.391-412.
33. Dias, A., Müller, C., Larotonda, F. and Laurindo, J. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers // *LWT - Food Science and Technology*, 2011. 44(2), P.535-542.

34. Pushpadass, H. and Hanna, M. Age-Induced Changes in the Microstructure and Selected Properties of Extruded Starch Films Plasticized with Glycerol and Stearic Acid // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009. 48(18), P.8457-8463.
 35. Müller, C., Laurindo, J. and Yamashita, F. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values // *Carbohydrate Polymers*, 2009. 77(2), P.293-299.
 36. Ma, X., Yu, J. and Wan, J. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch // *Carbohydrate Polymers*, 2006. 64(2), P.267-273.
 37. HUANG, M., YU, J. and MA, X. High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites // *Carbohydrate Polymers*, 2006. 63(3), P.393-399.
 38. MA, X. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch // *Carbohydrate Polymers*, 2004. 57(2), P.197-203.
 39. Wang, N., Yu, J., Chang, P. and Ma, X. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends // *Carbohydrate Polymers*, 2008. 71(1), P.109-118.
 40. YANG, J., YU, J. and MA, X. Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS) // *Carbohydrate Polymers*, 2006. 66(1), P.110-116.
 41. Yang, J., Yu, J. and Ma, X. Preparation and properties of ethylenebisformamide plasticized potato starch (EPTPS) // *Carbohydrate Polymers*, 2006. 63(2), P.218-223.
 42. Zullo, R. and Iannace, S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure // *Carbohydrate Polymers*, 2009. 77(2), P.376-383.
 43. Yu, J., Chang, P. and Ma, X. The preparation and properties of dialdehyde starch and thermoplastic dialdehyde starch // *Carbohydrate Polymers*, 2010. 79(2), P.296-300.
 44. Thuwall, M., Boldizar, A. and Rigdahl, M. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. // *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65(4), P.441-446.
 45. Dai, H., Chang, P., Yu, J. and Ma, X. N,N-Bis(2-hydroxyethyl)formamide as a New Plasticizer for Thermoplastic Starch. // *Starch - Stärke*, 2008, 60(12), P.676-684.
 46. Mehyar, G. and Han, J. Physical and Mechanical Properties of High-amylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer. // *Journal of Food Science*, 2006, 69(9), P.E449-E454.
 47. N. Reddy, Y. Yang. Citric acid cross-linking of starch films. // *Food Chemistry*, 2010, 118, P.702-711.
-

Mykyta Byshko, Oleksandr Seminskyi, Oleg Zubriy

INFLUENCE OF PLASTIFICER SELECTION ON STARCH-BASED POLYMER PROPERTIES

Synthetic plastics have become widely used in everyday life and industry but, thus, have become one of the biggest factors in environmental pollution. One of the ways to reduce pollution is to replace synthetic plastics with their natural counterparts. The most common raw materials for the production of natural plastics are starch and cellulose. Starch bioplastics are interesting because they are easily modified and can be processed employing techniques and the same equipment that is used for synthetic plastics.

The peculiarity of obtaining bioplastics from starch is that the original starch is a dry granular material that cannot be molded in its original form. Starch can be molded at elevated temperatures using plasticizers. When heated together with the plasticizer, starch loses its crystallinity. This happens in two stages. The first stage is characterized by swelling and the second involves gelatinization and destruction of the starch granules.

The properties of starch biopolymers directly depend on the starch structure, production parameters and composition of the final additives used. Starches of different botanical origins have different "amylose-amylopectin" ratio, which influences the final characteristics of the product. Good film-forming ability is inherent in starch from hipa, cassava and corn. Corn starch films contain more amylose and, therefore, have greater moisture resistance but lower modulus of elasticity. Starch with a higher amylose content has higher values of elongation and tensile strength but lower modulus of elasticity. This is due to different sensitivities of amylose and amylopectin to plasticizers. Amylose is less susceptible to the plasticizing effect than amylopectin, so plasticizer molecules interact more efficiently with starch containing more amylopectin. Therefore, a starch film with a higher amylopectin content has better flexibility and extensibility. Amylose influences the gas-protective properties of films. We compared the values of vapor permeability

of films depending on different botanical origins and concluded that vapor permeability was higher for films with higher amylopectin content.

The type and amount of plasticizer are important in the production of thermoplastic starch (TPS). The introduction of a plasticizer breaks down hydrogen bonds and reduces the glass transition temperature of starch. At elevated temperatures and under shear forces, the starch in the presence of plasticizers turns into a liquid fluid mass that can be fed to the processes of extrusion, injection molding or blowing. TPS prepared only in an aqueous medium has low mechanical properties. Ethylene glycol, sorbitol, sucrose, fructose, glucose, urea, amides, amino acids and others are often used as plasticizers. The addition of glycerin increases the plasticity of TPS. Fillers plasticized with glycerin absorb much more moisture from the air than films plasticized with sorbitol. This is because sorbitol has the same hydrophilicity and hygroscopicity as pure starch. TPSs containing higher molecular weight plasticizers are stronger and have a higher glass transition temperature but are more brittle.

The mechanical properties of TPS are equally dependent on the botanical origin of the starch and plasticizer used. We determined that these values can differ up to 88 times for tensile strength, up to 25 times for tensile strain and up to 83.2 for the modulus of elasticity. The highest tensile strength and modulus of elasticity among the considered materials are achieved in rice starch, plasticized with sorbitol. Corn starch in the composition with glycerin and stearic acid has the lowest values. Starch films plasticized with sorbitol have higher tightness than films plasticized with glycerin. Urea, formamide and ethanalamine work better as plasticizers than glycerin, promoting stronger and more homogeneous films. The strength of hydrogen bonds is correlated in the following order: urea > formamide > acetamide > polyols.

We believe that one of the most important issues in the technology of producing thermoplastic material based on starch is the correct selection of plasticizers, their concentrations, and mode parameters, which are necessary for the material to acquire the specified physical and mechanical characteristics.

Keywords: starch, plasticizer, thermoplast, glycerol, bioplastics

References

1. European Commission - European Commission. 2021. Press corner. [online] Available at: <https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_18_3909> [Accessed 9 December 2020].
2. Sands, P., Peel, J., Fabra, A. and MacKenzie, R., 2018. Principles of International Environmental Law.
3. Ec.europa.eu. 2021. Bioplastics: A better plastic for a better environment-Projects. [online] Available at: <https://ec.europa.eu/regional_policy/en/projects/italy/bioplastics-a-better-plastic-for-a-better-environment> [Accessed 17 December 2021].
4. Avérous, L., 2004. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 44(3), pp.231-274.
5. Röper, H. and Koch, H., 1990. The Role of Starch in Biodegradable Thermoplastic Materials. Starch - Stärke, 42(4), pp.123-130.
6. Tomka, I., 1994. Thermoplastically processable starch and a method of making it. US5362777A.
7. GOMEZ, M. and AGUILERA, J., 1984. A Physicochemical Model for Extrusion of Corn Starch. Journal of Food Science, 49(1), pp.40-43.
8. Donovan, J., 1979. Phase transitions of the starch-water system. Biopolymers, 18(2), pp.263-275.
9. Rindlav-Westling, A., Stading, M., Hermansson, A. and Gatenholm, P., 1998. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. Carbohydrate Polymers, 36(2-3), pp.217-224.
10. López, O. and García, M., 2012. Starch films from a novel (*Pachyrhizus ahipa*) and conventional sources: Development and characterization. Materials Science and Engineering: C, 32(7), pp.1931-1940.
11. Phan, T., Debeaufort, F., Luu, D. and Voilley, A., 2005. Functional Properties of Edible Agar-Based and Starch-Based Films for Food Quality Preservation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53(4), pp.973-981.
12. Myllärinen, P., Partanen, R., Seppälä, J. and Forssell, P., 2002. Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. Carbohydrate Polymers, 50(4), pp.355-361.

13. McHUGH, T., AVENA-BUSTILLOS, R. and KROCHTA, J., 1993. Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *Journal of Food Science*, 58(4), pp.899-903.
14. Pushpadass, H., Marx, D. and Hanna, M., 2008. Effects of Extrusion Temperature and Plasticizers on the Physical and Functional Properties of Starch Films. *Starch - Stärke*, 60(10), pp.527-538.
15. Galdeano, M., Mali, S., Grossmann, M., Yamashita, F. and García, M., 2009. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science and Engineering: C*, 29(2), pp.532-538.
16. MA, X., YU, J. and WANG, N., 2007. Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 67(1), pp.32-39.
17. Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L. and Li, L., 2009. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), pp.1348-1368.
18. Abdorreza, M., Cheng, L. and Karim, A., 2011. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. *Food Hydrocolloids*, 25(1), pp.56-60.
19. ROZ, A., CARVALHO, A., GANDINI, A. and CURVELO, A., 2006. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63(3), pp.417-424.
20. Lourdin, D., Bizot, H. and Colonna, P., 1997. "Antiplasticization" in starch-glycerol films?. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(8), pp.1047-1053.
21. Calderón-Castro, A., Vega-García, M., de Jesús Zazueta-Morales, J., Fitch-Vargas, P., Carrillo-López, A., Gutiérrez-Dorado, R., Limón-Valenzuela, V. and Aguilar-Palazuelos, E., 2018. Effect of extrusion process on the functional properties of high amylose corn starch edible films and its application in mango (*Mangifera indica* L.) cv. Tommy Atkins. *Journal of Food Science and Technology*, 55(3), pp.905-914.
22. Shulga, O., Chernaya, A. and Arsenieva, L., 2016. Influence of organic plasticizers on sensory, physical-mechanical properties and chemical changes of biodegradable films. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6(6 (84)), pp.36-42.
23. Smits, A., Kruiskamp, P., van Soest, J. and Vliegenthart, J., 2003. The influence of various small plasticisers and malto-oligosaccharides on the retrogradation of (partly) gelatinised starch. *Carbohydrate Polymers*, 51(4), pp.417-424.
24. Stepto, R., 2003. The processing of starch as a thermoplastic. *Macromolecular Symposia*, 201(1), pp.203-212.
25. Zhang, Y. and Han, J., 2006. Mechanical and Thermal Characteristics of Pea Starch Films Plasticized with Monosaccharides and Polyols. *Journal of Food Science*, 71(2), pp.E109-E118.
26. Zhang, Y. and Han, J., 2006. Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols. *Journal of Food Science*, 71(6), pp.E253-E261.
27. Mohammadi Nafchi, A., Moradpour, M., Saeidi, M. and Alias, A., 2013. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch - Stärke*, 65(1-2), pp.61-72.
28. Poutanen K, Forsell P., 1996. Modification of starch properties with plasticizers. *TRIP*, 4. p.128.
29. Orford, P., Parker, R., Ring, S. and Smith, A., 1989. Effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylopectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 11(2), pp.91-96.
30. Da Róz A.L., Carvalho A.J.F., Gandini A., Curvelo A.A.S., 2006. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing, *Carbohydrate Polymers*, 63, pp.417-424.
31. Talja, R., Helén, H., Roos, Y. and Jouppila, K., 2007. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 67(3), pp.288-295.
32. Zhang, Y., Rempel, C. and McLaren, D., 2014. Thermoplastic Starch. *Innovations in Food Packaging*, pp.391-412.

33. Dias, A., Müller, C., Larotonda, F. and Laurindo, J., 2011. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. *LWT - Food Science and Technology*, 44(2), pp.535-542.
34. Pushpadass, H. and Hanna, M., 2009. Age-Induced Changes in the Microstructure and Selected Properties of Extruded Starch Films Plasticized with Glycerol and Stearic Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(18), pp.8457-8463.
35. Müller, C., Laurindo, J. and Yamashita, F., 2009. Effect of cellulose fibers on the crystallinity and mechanical properties of starch-based films at different relative humidity values. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), pp.293-299.
36. Ma, X., Yu, J. and Wan, J., 2006. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 64(2), pp.267-273.
37. HUANG, M., YU, J. and MA, X., 2006. High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 63(3), pp.393-399.
38. MA, X., 2004. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 57(2), pp.197-203.
39. Wang, N., Yu, J., Chang, P. and Ma, X., 2008. Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. *Carbohydrate Polymers*, 71(1), pp.109-118.
40. YANG, J., YU, J. and MA, X., 2006. Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch (ESPTPS). *Carbohydrate Polymers*, 66(1), pp.110-116.
41. Yang, J., Yu, J. and Ma, X., 2006. Preparation and properties of ethylenebisformamide plasticized potato starch (EPTPS). *Carbohydrate Polymers*, 63(2), pp.218-223.
42. Zullo, R. and 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), pp.376-383.
43. Yu, J., Chang, P. and Ma, X., 2010. The preparation and properties of dialdehyde starch and thermoplastic dialdehyde starch. *Carbohydrate Polymers*, 79(2), pp.296-300.
44. Thuwall, M., Boldizar, A. and Rigdahl, M., 2006. Extrusion processing of high amylose potato starch materials. *Carbohydrate Polymers*, 65(4), pp.441-446.
45. Dai, H., Chang, P., Yu, J. and Ma, X., 2008. N,N-Bis(2-hydroxyethyl)formamide as a New Plasticizer for Thermoplastic Starch. *Starch - Stärke*, 60(12), pp.676-684.
46. Mehyar, G. and Han, J., 2006. Physical and Mechanical Properties of High-amylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer. *Journal of Food Science*, 69(9), pp.E449-E454.
47. N. Reddy, Y. Yang, 2010. Citric acid cross-linking of starch films, *Food Chemistry*, 118, pp.702-711.