

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И БИОДЕСТРУКЦИЯ
КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА,
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И L-АСПАРАГИНОВОЙ
КИСЛОТЫ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 251 группы
направления 04.04.01 – «Химия»

Институт химии

Папкиной Виктории Юрьевны

Научный руководитель

Зав. кафедрой, д.х.н., доцент

А.Б. Шиповская

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

А.Б. Шиповская

Саратов 2017

Актуальность работы. В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды приобретает глобальный характер. В частности, серьезную озабоченность вызывает загрязнение огромным количеством полимерных материалов и изделий из них, которые разлагаются в течение достаточно длительного времени. Быстрый и практически неуправляемый рост потребления таких синтетических материалов приводит к резкому увеличению отходов, главным образом, бытового назначения. Как следствие, большое значение приобретают вопросы утилизации полимерных изделий после истечения срока их эксплуатации. Одним из наиболее приемлемых способов решения этих важных вопросов является создание материалов, разлагаемых в компостируемой среде до не токсичных низкомолекулярных веществ. Поэтому разработка и внедрение в практику новых биоразлагаемых полимерных материалов является важной и актуальной задачей физикохимии высокомолекулярных соединений.

В последние годы интенсивно ведутся работы по созданию нового класса биоразлагаемых, компостируемых материалов на основе веществ, не приносящих вред окружающей среде и здоровью человека. Для достижения этой цели используют смеси синтетических полимеров с различными полисахаридами, в частности крахмалом, содержание которого может достигать 70%. Поскольку температура термического разложения крахмала ниже температуры его плавления, переработка данного полимера в готовые изделия требует введение в полимерную композицию различных добавок (наполнителей, стабилизаторов, пластификаторов и т.д.).

Несмотря на то, что в литературе описано значительное количество работ, рассматривающих крахмалосодержащие композиции, проблема создания биodeградируемых систем с заданными физико-механическими свойствами окончательно еще не решена. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых подходов для получения биоразлагаемых композиций на основе смеси крахмала с синтетическими полимерами в присутствии пластификаторов,

обеспечивающих повышение технологических свойств и способность к биодegradации.

Цель работы – поиск новых подходов для получения биоразлагаемых композиционных материалов с заданными свойствами на основе смеси крахмала с поливиниловым спиртом и *L*-аспарагиновой кислотой.

Для достижения поставленной цели решали следующие **задачи**:

– исследовать вискозиметрические и реологические параметры композиций на основе водных растворов крахмала, поливинилового спирта и их смесей без и с добавкой *L*-аспарагиновой кислоты для определения оптимальных характеристик формовочных растворов;

– получить и изучить упруго-пластические и сорбционные свойства образцов композитных пленок и гранул на основе смеси крахмала с поливиниловым спиртом и *L*-аспарагиновой кислотой;

– оценить возможность пластифицирующего действия *L*-аспарагиновой кислоты на крахмал и поливиниловый спирт, термостабильность полученных на их основе образцов пленок и гранул;

– исследовать способность к биодegradации пленочных образцов в почвенных средах, оценить изменение морфологии поверхности пленок в процессе биодegradации;

– определить токсичность почвогрунта, оставшегося после 100%–ной биодеструкции образца биодegradируемого материала на основе смеси крахмала с поливиниловым спиртом в виде пленки.

Научная новизна:

– разработана новая пластифицирующая компонента на основе *L*-аспарагиновой кислоты для получения композитных материалов на основе смеси крахмала с поливиниловым спиртом;

– впервые с использованием смеси крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты с добавкой пластификатора получены композитные материалы в виде гранул, пленок и формованных изделий;

– установлено, что композиты на основе смеси крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты обладают удовлетворительными сорбционными и физико-механическими свойствами, 100%-ной биodeградируемостью, нетоксичностью.

Практическая значимость работы.

Разработан оптимальный состав формовочных растворов и расплавов для получения новых композитов из смеси крахмала с поливиниловым спиртом, пластифицированных модифицирующей добавкой на основе *L*-аспарагиновой кислоты.

Разработанные композиционные материалы могут найти широкое применение в биомедицине (одноразовые материалы), пищевой промышленности (упаковочный материал и предметы первой необходимости), сельском хозяйстве (разрушаемые пленки).

Основная часть работы выполнена при поддержке гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «УМНИК» в рамках проекта «Разработка новых биоразлагаемых композитов на основе крупнотоннажного сырья – крахмала и аспарагиновой кислоты», 2016–2017 г.г.

На защиту выносятся:

– результаты исследования вискозиметрических и реологических свойств разбавленных и умеренно концентрированных растворов крахмала, поливинилового спирта и их смесей без и с добавкой *L*-аспарагиновой кислоты и модификаторов;

– результаты оценки возможности пластифицирующего действия *L*-аспарагиновой кислоты и модификаторов на крахмал и поливиниловый спирт;

– результаты исследования структуры и морфологии поверхности, упруго-пластических и сорбционных свойств, термостабильности образцов композитных пленок и гранул, полученных из смеси крахмала с поливиниловым спиртом и *L*-аспарагиновой кислотой;

– экспериментальные оценки биодegradации пленочных композитов на основе смеси крахмала с поливиниловым спиртом и *L*-аспарагиновой кислотой в почвенных средах, а также токсичности почвогрунта, оставшегося после 100%–ной биодеструкции образца.

Объем и структура магистерской диссертации.

Диссертация состоит из введения, 3 глав (1 глава – обзор литературы по теме исследования, 2 глава – характеристика объектов и методов исследования, 3 глава – обсуждение полученных результатов), выводов, техники безопасности и списка литературы из 64 наименований.

Работа изложена на 83 стр., включает 21 рисунок и 12 таблиц, список литературы из 64 источников и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В **первой главе** представлен обзор научных работ и патентов, посвящённых биоразлагаемым полимерам и композитам, а также влиянию пластификаторов на свойства материалов. Обоснована постановка задачи исследования.

Во **второй главе** представлена характеристика объектов и методов исследований. В качестве объектов исследования использовали формовочные растворы, композитные пленки, гранулы и формованное изделие. Для получения композитных материалов использовали:

– крахмал картофельный (ООО «Аллегро-Специи», Россия, г. Саратов), массовая доля влаги 17-20%, кристалличность варьируется от 15-45%, температура клейстеризации $T=60^{\circ}\text{C}$.

– поливиниловый спирт низкомолекулярный (растворимость в воде до 8 мас.%);

Модификаторы:

– *L*-аспарагиновую кислоту (ЗАО «Биоамид», Россия, г. Саратов);

- 95-96%-ный этиловый спирт (ЗАО «РФК» 303665, Россия, Орловская обл., серия: 100915, Р.№: ЛСР-009896/09);
- глицерин (ЗАО «Вектон», Россия, ОКП 2632140072, ЧДА, ГОСТ 6259-75, партия б);
- 36%-ную концентрированную соляную кислоту;
- дистиллированную воду.

Растворы для формования пленок получали посредством смешения заранее приготовленных водных растворов крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты с добавкой модификаторов.

Расплав для получения гранул и формованных изделий готовили посредством смешения предварительно пластифицированных образцов крахмала и поливинилового спирта. Гранулы получали продавливанием полученного расплава через фильеру.

Материал в форме стаканчика получали литьем при $T=70-90^{\circ}\text{C}$ расплавленных гранул.

Методы исследования: вискозиметрия (вискозиметр Уббелоде с диаметром капилляра 0.54 мм), реология (ротационные вискозиметры Rheotest RN-4.1, Anton Paar серии Physica MCR 302), ДТА (дериватограф системы «Паулик-Эрден»), ТГА (дериватограф TGA Q 500), сорбция, рентгеновская дифрактометрия (дифрактометр ДРОН-3 с излучением Cu-K α при $U = 22\text{кВ}$ и $I_a = 20\text{ мА}$), физико-механический анализ (разрывная машина Tinius Olsen H1KS), сканирующая электронная микроскопия (микроскоп MIRA\LMU, напряжение 15 кV, проводящий ток 400 pA), ИК-спектроскопия (спектрометр Nicolet 6700 FT-IR (США) с точностью $\pm 0.1\text{ см}^{-1}$), биodeградация *in vitro* в почвенной среде, биотестирование (методика СанПиН 2.1.7.573-96.2.1.7).

В **третьей главе** приводятся и обсуждаются результаты, полученные при изучении свойств формовочных растворов, расплавов и материалов на их основе.

На первом этапе исследованы вискозиметрические свойства водных растворов крахмала, поливинилового спирта и их смесей без и с добавкой *L*-

аспарагиновой кислоты и пластификаторов. Проведены оценки возможного взаимодействия компонентов. График зависимости приведенной удельной вязкости от концентрации для всех систем имеет прямолинейный характер.

При добавлении к раствору крахмала или поливинилового спирта *L*-аспарагиновой кислоты предельное число вязкости увеличивается, что свидетельствует о разбухании макромолекулярного клубка. Добавление других модификаторов сопровождается снижением предельного числа вязкости. Для всех изучаемых систем значение константы Хаггинса < 0.5 , что говорит о хорошем качестве растворителя.

С целью характеристики течения макромолекул были исследованы реологические свойства более концентрированных растворов, содержащих 0.92 и 1.82 мас.% крахмала. Реологические кривые имеют вид, типичный для полимерных систем с ньютоновским характером течения.

Увеличение содержания крахмала приводит к росту вязкости. Проведенные исследования показывают, возможность получения композитных материалов из смеси крахмала с поливиниловым спиртом по растворной технологии.

На втором этапе проведена оценка пластифицирующего действия модификаторов на основе *L*-аспарагиновой кислоты на крахмал и поливиниловый спирт. Методами ДТА и определения точки плавления в капилляре показано расширение интервала температур плавления пластифицированных крахмала и поливинилового спирта без существенного термического разложения по сравнению с традиционными пластификаторами, например, водой. Увеличение температур плавления и дегидратации свидетельствует о взаимодействии компонентов состава с образованием новых связей.

Анализ ТГ-кривых, показал, что в процессе нагрева образцов полимерных материалов возникает ряд тепловых эффектов. Для всех исследуемых образцов на гравиметрической кривой наблюдается резкая убыль массы в диапазоне температур 120 – 420°C. Полное разложение полимерных материалов наступает

после $\sim 400^{\circ}\text{C}$. Проведенные исследования дают основание полагать, что возможно получать композитные пленки, гранулы и формованные изделия по расплавной технологии.

На следующем этапе изучали свойства полученных материалов с содержанием крахмала 25 и 40 мас.%. Важной характеристикой материалов является их способность к поглощению паров и их влияние на физико-механические свойства.

Кривая сорбции имеет экстремальный характер. В течение 32 часов происходит набухание, масса образцов увеличивается. После 32 часов сорбция переходит в неограниченное набухание, сопровождающееся растворением образцов. Наилучшей сорбционной способностью обладают композитные пленки с большим содержанием крахмала.

При изучении кинетики сорбции паров воды пленками было отмечено повышение их эластических свойств. Поэтому, были исследованы упруго-пластические характеристики исходных пленок и сорбировавших пары сорбата.

Композитные пленки, сорбировавшие пары воды, показывают значительные величины относительного удлинения при разрыве, что выгодно отличает их от исходных образцов. Отмечается также возрастание прочности. При чем, чем меньше содержание крахмала в образце, тем более прочным становится набухший образец.

Исследование термических свойств показало, что уменьшение массы образца в интервале температур от 25 до $\sim 100^{\circ}\text{C}$ реализуется вследствие испарения воды. Далее начинает развиваться процесс термической деструкции. При достижении 400°C убыль массы составляет порядка 88 мас.%. ИК-спектры газообразных веществ, образующихся при полном термическом разложении образца, свидетельствуют о выделении исключительно диоксида углерода. Данный факт свидетельствует об экологической чистоте разработанных материалов.

Композитные пленки на основе смеси крахмала и поливинилового спирта были исследованы на способность к биодegradации в модельной почвенной

среде. Процесс биодegradации оценивали по потере массы исследуемых образцов и визуальному осмотру. Было отмечено, что в ходе биодegradации плёнки претерпевают значительные изменения: становятся менее прочными, желтеют, а местами темнеют из-за не удаляемых вкраплений компонентов почвы или продуктов катаболизма микроорганизмов. В плёнках накапливаются дефекты в виде неровных краев и других деформаций. Были оценены также физико-механические свойства исходных и подвергшихся биодegradации пленочных образцов. Полученные данные доказывают ухудшение прочностных характеристик композитных пленок в процессе биодegradации.

Также был изучен процесс биодegradации композитных пленок в образцах почвы, взятой со свалок г. Саратова, в частности, с Александровского и Гусельского полигонов захоронения твердых бытовых отходов. Характер кривых зависимости потери массы от времени для всех образцов – идентичен. На первых этапах наибольшая скорость биодegradации характерна для образцов, находящихся в почве из карьера Гусельской и Александровской свалок. Отметим, что данные почвы обладают наибольшими значениями pH водной вытяжки. После 100-120 суток выдерживания скорость деструкции материала во всех образцах почвы приблизительно одинаковая. Полное разложение образцов наступает после 180 суток инкубирования в почвенной среде.

Для изучения изменений в структуре исследуемых образцов, происходящих при выдерживании их в почвенной среде, снимали рентгеновские дифрактограммы исходного и подвергшегося биодegradации пленочного образца. В результате проведенных исследований наблюдается уменьшение межплоскостного расстояния и увеличение степени кристалличности полимерной составляющей пленки в процессе биодegradации. Это подтверждает факт, что в начале биоразложению подвергается аморфная часть полимерного образца.

Методом СЭМ визуализированы образующиеся в процессе биодеградации дефекты в виде пор различного диаметра, вплоть до разрушения сплошности материала.

На заключительном этапе проводили оценку уровня токсичности продуктов биодеструкции разработанных композитных материалов на основе крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты. Для этого из образцов почвы, оставшихся после биодеструкции, получали водные вытяжки, которые использовали для проращивания тест семян редиса, кресс-салата и пшеницы. В качестве контроля использовали дистиллированную воду. Оказалось, что фитотоксичность почвогрунта с продуктами биоразрушения пленочного образца является незначительной: разница во всхожести тест-семян в сравнении с контролем составляет всего лишь 3-4%. Это свидетельствует о том, что утилизация разработанных пленочных образцов в почвенной среде не будет вызывать антропогенного загрязнения.

Выводы

1. Исследованы вискозиметрические и реологические свойства композиций на основе водных растворов крахмала, поливинилового спирта и их смесей с добавкой *L*-аспарагиновой кислоты и пластификаторов. При добавлении к раствору крахмала или поливинилового спирта *L*-аспарагиновой кислоты предельное число вязкости увеличивается, что свидетельствует о разбухании макромолекулярного клубка. Реограммы вязкости умеренно концентрированных систем соответствуют кривым течения ньютоновских жидкостей. Обоснован оптимальный состав формовочных растворов для получения композитных пленок.

2. Установлено, что *L*-аспарагиновая кислота, наряду с традиционными пластификаторами – водой с разным значением рН, этанолом, глицерином, оказывает пластифицирующее действие на крахмал и поливинилового спирта. Методами ДТА и определения точки плавления в капилляре показано расширение интервала температур плавления пластифицированных крахмала и поливинилового спирта без существенного

термического разложения. На основе данных экспериментов выбраны оптимальные составы для получения композитных гранул по расплавной технологии.

3. Получены образцы композитных пленок, гранул и формованных изделий на основе смеси крахмала с поливиниловым спиртом и *L*-аспарагиновой кислоты, проанализированы их сорбционные, физико-механические и термические свойства. Сравнительная оценка физико-механических свойств исходных и сорбированных пары воды образцов показала, что во всех случаях термодформационные кривые являются типичными для псевдопластичных материалов. При этом, прочность и эластичность набухших (~30–50 мас.%) пленок существенно выше исходных. ИК-спектры газообразных веществ, образующихся при полном термическом разложении образца композита, свидетельствуют о выделении диоксида углерода.

4. Полученные пленки на основе смеси крахмала с поливиниловым спиртом и *L*-аспарагиновой кислотой удовлетворяют требованиям, предъявляемым к биоразлагаемым полимерным материалам. Время биodeградации в почвенной среде составляет ~180 сут. Методом СЭМ визуализированы образующиеся в процессе биodeградации дефекты в виде пор различного диаметра, вплоть до разрушения сплошности материала. Результаты биотестирования показали безопасность разложения в почвенной среде разработанного композитного полимерного материала для растительных организмов.

Список публикаций по теме исследования

1. Папкина В.Ю., Перепонова Е.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. О возможности получения биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала и *L*-аспарагиновой кислоты // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине: Сб. матер. Всероссийск. шк.-семинара. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2015. С. 196-198.

2. Папкина В.Ю., Перепонова Е.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. О возможности получения биоразрушаемых упаковочных материалов на основе крахмала и *L*-аспарагиновой кислоты // Пищевые технологии и биотехнологии – 2016: Сб. науч. труд. XV Международ. конф. молодых ученых. Казань: Изд-во «Бриг». 2015. С. 331-333.

3. Папкина В.Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. Физико-механические свойства пленок на основе крахмала и *L*-аспарагиновой кислоты. // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. трудов XI Всероссийск. конф. молодых ученых (с международным участием). Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016. С.61-63.

4. Горячева В.А, Папкина В.Ю., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. Изучение поведения пленочных материалов на основе крахмала и *L*-аспарагиновой кислоты в модельных водных средах // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвуз. сб. науч. трудов XI Всероссийск. конф. молодых ученых с международным участием. Саратов: Изд-во «Саратовский источник». 2016. С. 52-54.

5. Гребенюк Л.В., Папкина В.Ю., Степанов М.В. Биотестирование почвогрунтов при деградации биополимеров // Вавиловские чтения – 2016: Сб. статей международной научно-практической конференции, посвященной 129-й годовщине со дня рождения академика Н.И. Вавилова. Саратов, ФГБОУ ВО Саратовский ГАУ. 2016. С. 261-263.

6. Папкина В.Ю., Перепонова Е.А., Малинкина О.Н., Шиповская А.Б. Биоразлагаемая крахмалсодержащая ненаполненная матрица // Физикохимия процессов переработки полимеров: Сб. науч. трудов VI Всероссийск. науч. конф. с международным участием. Иваново: Изд-во «Ивановский издательский дом». 2016. С. 144.