

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КУКУРУДЗЯНОГО КРОХМАЛЮ

Шуцький І.С. аспірант, Сухий К.М. д.т.н., професор, Третяков А.О. к.т.н., доцент,
Черваков Д.О. к.т.н., доцент, Беляновська О.А. к.т.н., доцент
Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний
університет», м. Дніпро

Анотація. Стаття присвячена створенню композитів на основі кукурудзяного крохмалю з синтетичним полімером. В роботі вирішуються задачі створення нових матеріалів, що здатні до біорозпаду та, які можна виготовляти з доступної рослинної сировини. В якості синтетичного полімеру застосовано сополімер етилену з вінілацетатом. В ході проведення роботи було досліджено можливість переробки композицій стандартними для полімерів методами, а саме екструзією та литтям під тиском. Було досліджено зміну механічних властивостей біокомпозиту від концентрації синтетичного полімеру. При цьому концентрація змінювалась від 0 до 40 масових відсотків синтетичного полімеру. Отримані результати дають можливість визначити мінімальну концентрацію синтетичного полімеру при якій біокомпозит має мінімально допустимі механічні властивості для його подальшого використання. Це значення складає 20 % синтетичного полімеру і 80% кукурудзяного крохмалю. Проведено порівняння механічних властивостей отриманих під час проведення дослідницької роботи матеріалів з тонажними синтетичними полімерами, такими як полістирол та поліетилен високого та низького тиску. Завдяки такому порівнянню показана можливість застосування отриманих композитів при виробництві упакування та одноразового посуду. Результати наукових досліджень дають можливість прогнозувати властивості біокомпозиту в залежності від співвідношення крохмаль-синтетичний полімер. Таким чином є можливість обирати склад композиції в залежності від вимог до конкретного виробу. Показана здатність композиту на основі крохмалю поглинати вологу. Висока здатність поглинати вологу пластифікованим крохмалем сильно обмежує можливість його використання в чистому вигляді без синтетичного полімеру. Досліджена кінетика процесу для ряду композитів. Досліджено залежність механічних властивостей біокомпозиту від його вологості. Експериментально встановлено, що з підвищенням вологи в композиті підвищуються його механічні властивості. Також проведені випробування, які свідчать, що отримані композити, навіть ті, які містять максимальну концентрацію синтетичного полімеру проявляють властивості саме біокомпозитів, тобто здатні до біорозпаду у відносно короткий проміжок часу. Для цього був використаний метод Штурма. Досліджено зміну фізико-механічних властивостей в процесі біодеградації отриманих композицій. Це, безумовно є непрямым доказом того, що композити здатні до біорозкладу. Також, такого роду дослідження показують працездатність виробів з біокомпозитів в екстремальних умовах. Таким чином у роботі показані перспективи використання композитів з високим вмістом рослинної сировини – кукурудзяного крохмалю. Такі композиції здатні вирішувати як екологічні задачі, так і економічні, бо по суті вони є альтернативними синтетичним полімерам.

Ключові слова: крохмаль, біополімер, композит, механічні властивості.

Вступ. Сучасне виробництво вимагає особливого ставлення до захисту природи та навколишнього середовища, тому для цього бажано замінити використання синтетичних матеріалів на біорозкладні.

Сьогодні масштаби забруднення навколишнього середовища ставлять перед науковцями завдання створення екологічно безпечних матеріалів, і в першу чергу тих, які мають менш негативний вплив на природу за рахунок повного та пришвидшеного розкладу у природних умовах. Можна сказати, що використання біополімерних матеріалів є необхідним з точки зору зменшення забруднення та швидшого очищення навколишнього середовища від шкідливих пластикових полімерних відходів. Це забезпечить не лише збільшення ресурсу нових матеріалів, але й покращить процес їх утилізації. Головна мета створення біорозкладних полімерів полягає у тому, що вироби з них повинні зберігати необхідні властивості протягом усього періоду експлуатації, але швидко деградуватися в процесі утилізації [1].

У світі є тенденція натурального, або штучного дефіциту корисних копалин, які є сировиною для полімерів. Тому актуальними джерелами сировини зараз є ті джерела, які мають щорічне відновлення, а саме рослинні. Рослинна сировина зараз не схильна до таких коливань у ціні як нафта, або газ. Зважаючи на той факт, що Україна завжди була і є аграрною країною, саме рослинна сировина ключ до економічної незалежності.

Біополімерний матеріал повинен замінити синтетичні матеріали за рахунок кращих або таких же фізичних якостей.

Створені композити: кукурудзяний крохмаль з сополімером етилену з вінілацетатом (EVA). Досліджено зміну механічних властивостей в залежності від концентрації EVA в композиті.

Мета роботи. Метою досліджень було дослідити зміну механічних характеристик біополімерних композитів при зміні співвідношення у композиції компонентів крохмаль-EVA, а саме: міцність при розриві, відносне подовження при розриві та ударна в'язкість за Шарпі.

Методика проведення експерименту. У процесі виконання поставлених задач в експериментальних дослідженнях використовували наступні методики: випробування на розрив полімерів ISO 527, визначення відносного подовження ASTM D 638 та випробування ударної в'язкості по Шарпі ISO 791.

Це основні механічні властивості термопластичних полімерів, а саме поліолефінів та полістиролу. Ціль роботи була не тільки дослідити механічні властивості біокомпозиту, але й порівняти їх з властивостями синтетичних полімерів широкого призначення. Для проведення вищезначених випробувань з біополімеру було отримано зразки методом лиття під тиском. Біополімерна композиція досить технологічна при переробці на стандартному обладнанні для переробки синтетичних полімерів. Температура переробки по зонах термопластавтомата складала 130-140-165°C. Для визначення міцності на розрив та відносного подовження відливали лопатки. Довжина робочої частини складала 60 мм, ширина 10 мм, товщина 4 мм. Навантаження та подовження зразка фіксували в момент його руйнування у розривній машині.

Для визначення ударної в'язкості методом лиття під тиском отримали зразки довжиною 120 мм, шириною 15 мм, товщиною 10 мм. Випробування проводили за зразках баз надріза.

Результати. Для дослідження впливу зміни співвідношення компонентів композиції на її механічні властивості було обрано наступні концентрації (мас.%), які наведені у таблиці 1:

Таблиця 1

Концентрації компонентів композиції

Кукурудзяний крохмаль	EVA
100	0
90	10
80	20
70	30
60	40

При цьому завданням випробувань було визначити концентрації, при яких використання композиту не має сенсу з точки зору надто низьких механічних властивостей. Визначити концентрації, при яких використання композиту можливо при виготовленні виробів не конструкційного призначення. Визначити, чи є такі концентрації, при яких можна отримати біокомпозит аналогічний за своїми механічними властивостями синтетичним полімерам. Саме такі дослідження можуть дати базис для подальшої більш глибокої розробки матеріалів призначених для виконання конкретних завдань. Це можуть бути або конструкційні матеріали, або матеріали для упакування за наперед заданими властивостями, або матеріали з регульованим строком життєдіяльності. Основні механічні властивості було досліджено і систематизовано у таблиці.

Дані випробувань наведені у таблиці 2.

Таблиця 2

Результати випробувань

Концентрація синтетичного полімеру, мас.%	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %	Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²
0	0,5	1,5	3
10	1,1	3	7,3
20	5,7	15	10
30	11,2	49	-
40	17,4	120	-

Згідно даних чітко видно, що з підвищенням у композиції вмісту синтетичного полімеру механічні властивості підвищуються. При цьому більш-менш «міцний» біокомпозит має співвідношення крохмалю-EVA 80:20 відповідно. Сам по собі кукурудзяний крохмаль не є полімером у класичному сприйнятті. Для того, щоб його можна було переробити стандартними методами він повинен бути пластифікований. В даному випадку при нульовій концентрації синтетичного полімеру використовувався пластифікований крохмаль.

Для пластифікації кукурудзяного крохмалю використовували чев'ячний прес типу МЧТ-90. Пластифікація відбувалась за рахунок високих деформацій зсуву [2], при цьому спостерігався саморозігрів суміші до 140°C.

Суміщення пластифікованого крохмалю з полімером проводили на черв'ячно-дисковому екструдері при температурі 150°C.

Механічні характеристики пластифікованого крохмалю досить невисокі, щоб говорити про те, що цей матеріал можна використовувати у будь якому виробництві. При концентрації EVA 10% отриманий матеріал, який може бути використаний для виробництва, наприклад, одноразового посуду, або упакування. Тобто, можна вважати, що 10% синтетичного полімеру, це мінімальна концентрація, при якій ми отримаємо біокompозит, який можна використовувати у виробництві. Після 30% можна вже говорити про те, що біокompозит в деяких випадках може повністю замінити собою такі полімери, як поліетилен, полістирол [3]. Такий висновок можна зробити виходячи з того, що біокompозит може бути перероблений на стандартному обладнанні, тобто він досить технологічний. Також під час переробки він дуже добре може бути зафарбований у масі стандартними пігментами, як органічними, так і неорганічними. Біокompозит хімічно нейтральний до пігментів під час переробки. Механічні властивості, а саме міцність при розриві і ударна в'язкість у композита, якій містить від 30% EVA на рівні механічних властивостей поліетилену та полістирола. Зважаючи на те, що сировина для виготовлення біокompозиту, а саме, крохмаль вітчизняна, а полістирол та поліетилен імпортується в Україну з економічної точки зору біокompозит має конкурентні переваги.

Отримані результати дають можливість визначити тенденцію змін механічних властивостей в залежності від підвищення у складі біокompозита синтетичної компоненти. Виходячи з даних досліджень механічні властивості з підвищенням вмісту синтетичної складової підвищуються. Максимальні механічні значення будуть наближатися відповідати значенням EVA за умови якісного суміщення пластифікованого крохмалю та EVA. З економічної точки зору максимальний вміст крохмалю в композиції є більш вигідним. Також можна припустити, що з підвищенням концентрації EVA здатність композиту до біорозпаду буде знижуватися.

У таблиці 3 для порівняння наведені властивості деяких синтетичних полімерів і отриманих композицій. В даному випадку наведені загальні властивості полімерів без прив'язки до конкретних виробників і марок.

Таблиця 3

Властивості синтетичних полімерів та отриманих композицій

Полімер	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження, %	Ударна в'язкість за Шарпі, кДж/м ²
Полістирол загального призначення	40	3	2
Поліетилен високої густини	18-32	300-800	-
Поліетилен низької густини	7-16	150-1000	-
Біокompозит, 90% крохмалю	1,1	3	7,3
Біокompозит, 60% крохмалю	17,4	120	-

Зважаючи на той факт, що крохмаль є гігроскопічним матеріалом доцільно було дослідити поглинання води отриманими композитами. Результати випробувань показали, що зі збільшенням вмісту в композиті синтетичного полімеру здатність поглинати воду знижується. На рисунку 1 показана залежність поглинання води від складу композита крохмаль-EVA. Для дослідження зразки композитів витримували у воді середовищі впродовж 24 годин.

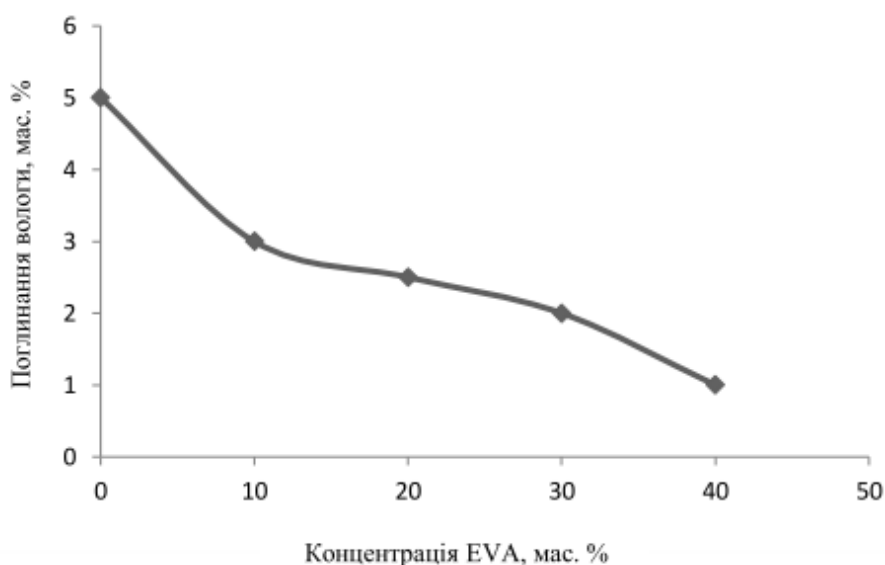


Рис. 1 – Залежність поглинання води (мас. %) від концентрації EVA (мас. %)

Висока здатність поглинати вологу пластифікованим крохмалем сильно обмежує можливість його використання в чистому вигляді без синтетичного полімеру [4]. Але треба зазначити, що в порівнянні з звичайним кукурудзяним крохмалем пластифікований крохмаль здатен поглинати набагато менше води. Так вологість кукурудзяного крохмалю згідно стандартів може досягати 20%. Але в ході пластикації та волога, які містяться у крохмалі взаємодіє з пластифікатором та приймає участь у перетворенні крохмалю на полімер (у класичному розумінні цього слова).

Також було помічено, вологість композиту впливає на його механічні властивості. Було досліджено композити після 24 годин витримки у вологому середовищі. В таблиці 4 показано як змінюються міцнісні параметри, а саме процент підвищення механічних характеристик.

Таблиця 4

Зміни механічних властивостей композиту

Концентрація синтетичного полімеру, мас. %	Підвищення механічних властивостей композиту, %		
	Міцність при розриві	Відносне подовження	Ударна в'язкість за Шарпі
0	0	35	10
10	40	30	15
20	50	30	15
30	65	50	-
40	65	60	-

Виходячи з отриманих даних можна зробити висновок, що підвищення міцності при збільшенні води відбувається за рахунок додаткової пластикації крохмалю. Також можна припустити, що паралельно змінюється міцність зв'язку між крохмалем і синтетичним полімером в композиті, саме цим можна пояснити, збільшення механічних властивостей зі збільшенням концентрації EVA.

Цікаво біло дослідити здатність отриманих композитів до біорозкладу. Отримані суміші крохмаль-синтетичний полімер розкладаються за таким механізмом, коли іде практично 100% розпад крохмалю, а синтетичний полімер розпадається на шматочки. При змішуванні крохмалю з синтетичним полімером відбувається взаємопроникнення сітчастої структури крохмалю в сітчасту структуру полімеру. Така структура буде неоднорідною, бо крохмаль буде накопичуватися в менш упорядкованих шарах полімера, щільність на межі розподілу фаз крохмаль-полімер буде меншою, ніж у об'ємі крохмалю, чи об'ємі полімеру. Тому при знищенні наповнювача бактеріями полегшується доступ мікроорганізмів до менш стійкої по відношенню до біодеструкції частини полімеру. Таким чином, здатність полімерних матеріалів до біодеструкції обумовлена в першу чергу їх хімічним складом, структурою та властивостями макромолекул. Водночас на стійкість полімерів до біологічного розкладання великий вплив надають деякі макроструктурні характеристики (величина пористості, рівномірність розподілу добавок у полімерній масі, особливості обробки поверхні виробів тощо), а також технологічні параметри виготовлення матеріалу та його переробки в упаковку.

Для оцінки здатності до деструкції використовували Штурм-тест ASTM 5209-91.

В основі методу лежить вимірювання швидкості асиміляції досліджуваного матеріалу у водному розчині у присутності бактеріальної мікрофлори, що реєструється за швидкістю виділення вуглекислого газу в результаті життєдіяльності мікроорганізмів. По зміні обсягу HCl пішла на титрування судили про кількість CO₂, що виділився.

Для тестування був обраний матеріал з найбільшим вмістом синтетичного полімеру, тобто 40 мас. % EVA та 60 мас. % крохмалю.

Кінетичні криві зміни індексу біорозпаду композиції (рис. 2 – 4) характеризуються наявністю ознак окислення вже у першу добу випробувань. У першу добу індекс біорозпаду знизився до 65% і потім монотонно знижувався до 10% впродовж 21 дня у порівнянні з чистим синтетичним полімером.

Згідно отриманих даних можна зробити висновок, що отримані композити здатні до біорозпаду за відносно короткий проміжок часу.

Ці данні важливі для оцінки здатності матеріалу виконувати свої функції в готових виробах під впливом бактерій і води. Так, вище було показано, що вода не знижує, а навпаки підвищує механічні властивості матеріалу, але це лабораторні випробування, які не приймають до уваги час впливу вологого середовища, та можливість деструкції крохмалю мікроорганізмами та бактеріями.

Тому, безперечно, цікаво було провести випробування фізико-механічних властивостей композиту одночасно з біовипробуваннями. Було проведено фізико-механічні дослідження композиції, яка містила 40 мас. % EVA. Дослідження фізико-механічних властивостей наочно демонструють якісні зміни структури композитів в процесі біорозпаду.

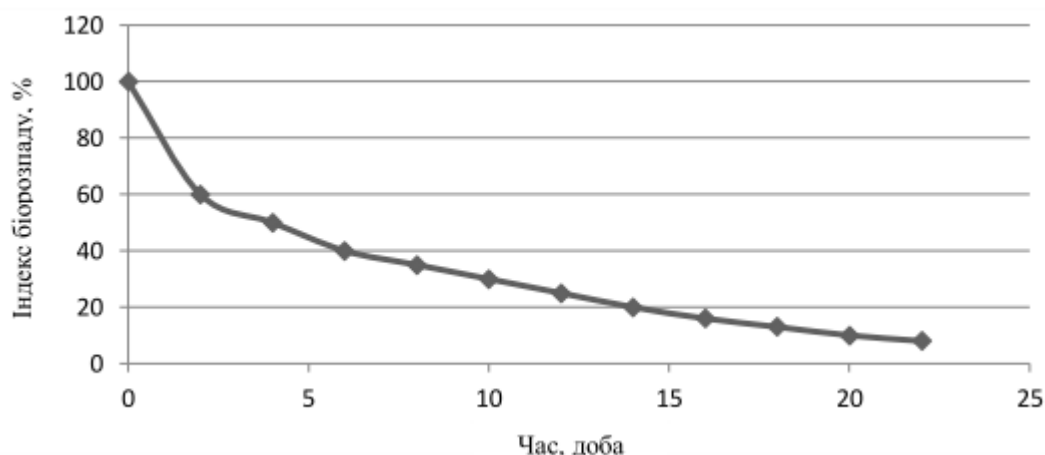


Рис. 2 – Залежність індексу біорозпаду (%) від часу витримки (доба)

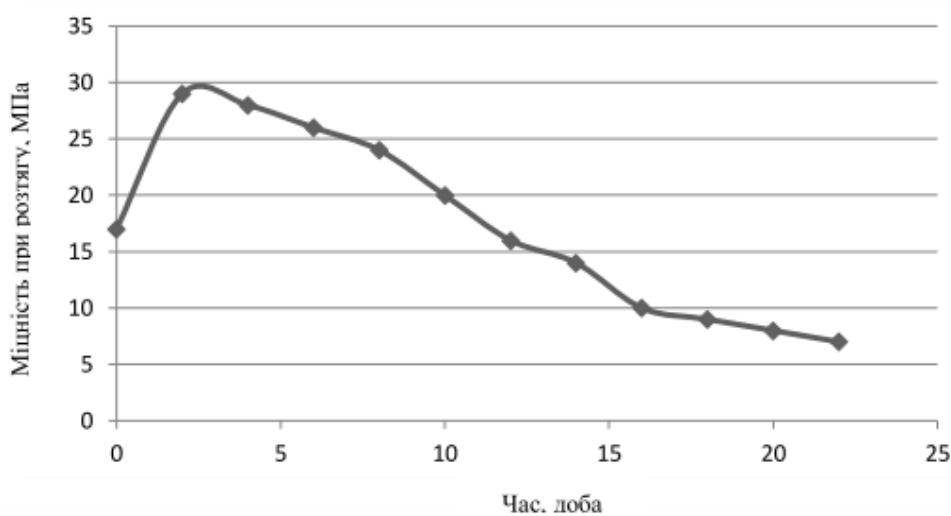


Рис. 3 – Залежність міцності при розтягу (МПа) від часу витримки (доба)

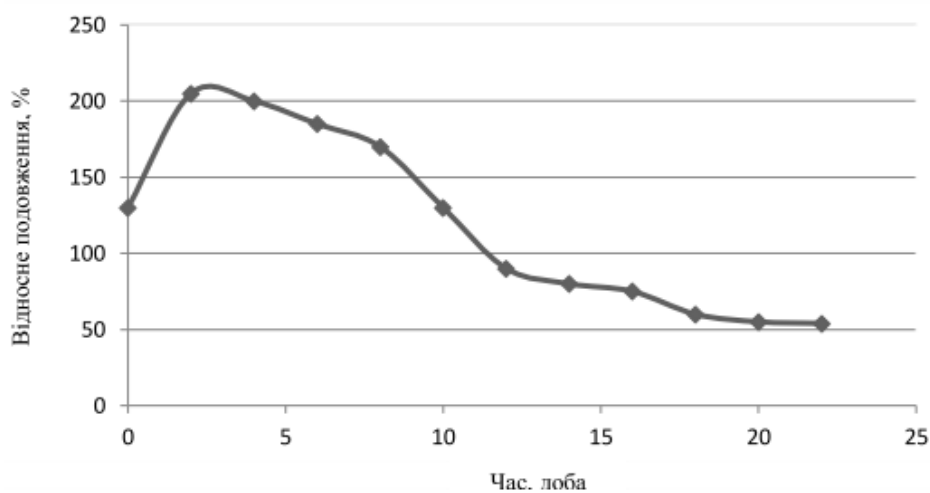


Рис. 4 – Залежність відносного подовження (%) від часу витримки (доба)

Згідно даних випробувань впродовж 21 доби спостерігається зниження механічних властивостей за рахунок деградації композитів бактеріями. Спочатку є підвищення механічних властивостей, але цей факт корегує в вищезначеними дослідженнями. Але потім, за рахунок того, що крохмаль розпадається спостерігається монотонне зменшення міцності, а саме міцності на розрив та відносного подовження.

Висновки. Опираючись на дані дослідження можна говорити про те, що сам по собі пластифікований кукурудзяний крохмаль не має потенціалу для його переробки класичними методами переробки полімерів у виробі, альтернативі виробам з синтетичних полімерів. Але, введення синтетичного полімеру, тобто суміщення крохмалю і синтетичного полімеру, дає можливість переробляти отриманий композит литтям під тиском, або екструзією у виробі, які отримають з тонажних полімерів. Тобто підвищення концентрації EVA у складі композиції дає можливість замінити такі полімери як поліолефіни, ПВХ та полістирол. Для вирішення конкретної задачі по заміщенню виробу з синтетичного полімеру на біокомпозит треба шукати баланс між потрібними механічними властивостями та здатністю матеріалу до біорозпаду. Слід відмітити, що використання біокомпозитів на основі крохмалю може вирішувати не тільки екологічні задачі суспільства, а і економічні. Крохмаль є рослинною сировиною, яку можна отримувати щороку, на відміну від нафти і газу, запаси яких обмежені. Окрім того, ціна на крохмаль значно нижче ціни на будь який синтетичних полімер. У роботі показана тенденція змін властивостей біокомпозиту в залежності від його складу: крохмаль-синтетичний полімер. Також показана залежність таких композитів від їх вологості, а саме залежність механічних властивостей. В роботі доказано, що композиційні матеріали, що містять пластифікований крохмаль здатні до біорозпаду.

References

1. Bastioli C. (2005). Handbook of Biodegradable Polymers. Italy: Rapra Technol. Limited.
2. Evan J., Sikdar S. (2012). Biodegradable plastic. An idea whose time has come. Chemtech.
3. Azizov A.N., Ibragimova M. D., Aliyeva L.I. (2012). Biorazlagayemye sinteticheskiye polimery (obzor) [Biodegradable synthetic polymers (review)] Chemistry for sustainable development, 20, 385 - 383.
4. Averous L., Pollet E. (2012) Biodegradable polymers. Environmental Silicate Nano-Biocomposites, 13 – 39.

STUDY OF MECHANICAL PROPERTIES OF BIOCOMPOSITES BASED ON CORN STARCH

Shunkin I.S. postgraduate student, Sukhyi K.M. Dr. Sci. Tech. Prof., Tretyakoff A.O. PhD, docent,
Chervakov D.O. PhD, docent, Belyanovskaya E.A. PhD, docent
State higher educational institution «Ukrainian State University of Chemical Technology», Dnipro

Abstract. The article is devoted to the creation of composites based on corn starch with a synthetic polymer. The paper solves the problems of creating new materials that are capable of biodegradation and can be made from available plant raw materials. An ethylene copolymer with vinyl acetate is used as a synthetic polymer. The change in the mechanical properties of the biocomposite depending on the concentration of the synthetic polymer was studied. The obtained results make it possible to determine the minimum concentration of the synthetic polymer at which the biocomposite has the minimum acceptable mechanical properties for its further use. The mechanical properties of materials obtained during the research work with tinted synthetic polymers, such as polystyrene and high-and low-pressure polyethylene, are compared. The trend of change in mechanical properties with increasing concentration of synthetic polymer was also investigated. The results of scientific research make it possible to predict the properties of the biocomposite depending on the starch-synthetic polymer ratio. Thus, it is possible to choose the composition of the composition depending on the requirements for a particular product. The ability of a starch-based composite to absorb moisture is shown. The dependence of the mechanical properties of a biocomposite on its humidity is studied. It has been experimentally established that with increasing moisture in the composite, its mechanical properties increase. Also, conducting tests that show that the resulting composites, even those that contain the maximum concentration of synthetic polymer, exhibit the properties of biocomposites, that is, they are capable of biodegradation in a relatively short period of time. Thus, the paper shows the prospects for using composites with a high content of vegetable raw materials – corn starch. Such compositions are able to solve both environmental and economic problems, because in fact they are alternatives to synthetic polymers.

Keywords: starch, biopolymer, composite, mechanical properties

Список використаної літератури

1. Bastioli C. Handbook of Biodegradable Polymers. Italy: Rapra Technol. Limited, 2005. - 552 p.
2. Evan J., Sikdar S. Biodegradable plastic. An idea whose time has come. Chemtech. - 2012. - P. 38-42.
3. Азизов А.Н. Биоразлагаемые синтетические полимеры (обзор) / А.Н. Азизов, М. Д. Ибрагимова, Л.И. Алиева// Химия в интересах устойчивого развития. - 2012.- No20. - С. 385 - 383.
4. Averous L. Biodegradable polymers/ L. Averous, E. Pollet// Environmental Silicate Nano-Biocomposites. - 2012. - P. 13 – 39.

Отримано в редакцію 18.05.2022

Прийнято до друку 26.09.2022

Received 18.05.2022

Approved 26.09.2022