

Жүгері крахмалы негізінде биоыдырайтын үлдірлер технологиясын жасау

Уркімбаева П.И., Есмұратов А.А.,
Рахметұллаева Р.К., Қалдыбеков Д.Б.,
Бақытжанұлы Б.*

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

Көптеген экологиялық мәселелерді шешуде қоршаған ортада қауіпсіз түрде ыдырайтын қасиетке ие материалдар маңызды болып табылады. Осыған байланысты, бұл жұмыста поливинилды спирт (ПВС) пен крахмалдың негізінде биоыдырайтын үлдірлер алудың физика-химиялық шарттары зерттелген болатын. ИҚ-спектроскопия әдісімен синтездік процесте сополимерлердің бір-бірімен сутектік байланыс арқылы байланысатындығы мәлім болды. ПВС пен крахмал негізінде синтезделетін үлдірлер γ -сәулеленуге ұшырап, әртүрлі еріткіштерде тігілген полимерлік компоненттердің сутектік байланысы есебінен беріктігі мен икемдігі, мықтылығы жағынан жақсарған сипатқа ие болды. Биоыдырайтын материал есебінде синтезделген үлдірлердің тәжірибелік қолданылу мүмкіндіктері көрсетілді.

Түйін сөздер: биополимер; биоыдырайтын үлдір; γ -сәулелену; поливинил спирті; тігілген полимерлер.

The creation of the technology of biodegradable films based on cornstarch

Urkimbayeva P.I., Esmuratov A.A.,
Rahmetullaeva R.K., Kaldybekov D.B.,
Bakytzhanuly B.*

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

Materials able to decompose safely are very important for solving the environmental problems. In this paper, the preparation conditions of biodegradable film based on polyvinyl alcohol (PVA) and starch were studied. IR-spectroscopy analysis showed that during the synthesis, copolymers connect with each other via hydrogen bonds. The films synthesized on the basis of PVA and starch have been subjected to γ -radiation. They have shown the improved characteristics on strength, elasticity and durability in various solvents at the expense of the polymeric components sewed by hydrogen bonds. Possibilities for application of the films as a biodegradable material were shown.

Keywords: biopolymer; biodegradable films; γ -rays; polyvinyl alcohol; cross-linked polymer.

Создание технологии биоразлагаемых пленок на основе кукурузного крахмала

Уркімбаева П.И., Есмұратов А.А.,
Рахметұллаева Р.К., Қалдыбеков Д.Б.,
Бақытжанұлы Б.*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

Для решения большого числа экологических проблем важное значение имеют материалы, обладающие свойством безопасно разлагаться в окружающей среде. В настоящей работе были изучены условия получения биоразлагаемых пленок на основе поливинилового спирта (ПВС) и крахмала. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в процессе синтеза сополимеры связываются друг с другом посредством водородных связей. Пленки, синтезированные на основе ПВС и крахмала, подвергнутые γ -облучению, показали улучшенные характеристики по прочности, эластичности и стойкости в различных растворителях за счет сшитых водородными связями полимерных компонентов. Показаны возможности практического применения синтезированных пленок в качестве биоразлагаемого материала.

Ключевые слова: биополимер; биоразлагаемые пленки; γ -лучи; поливиниловый спирт; сшитый полимер.



Жүгері крахмалы негізінде биоыдырайтын үлдірлер технологиясын жасау

Уркімбаева П.И., Есмұратов А.А., Рахметуллаева Р.К., Қалдыбеков Д.Б., Бақытжанұлы Б.*

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

*E-mail: bakytzhanuly.b@gmail.com

1. Кіріспе

Заманауи қоғамды полимерлі орамалар, жабындар және пластикалық материалдарсыз елестету мүмкін емес. Қолданылған соң барлық пластикалық материалдар қатты тұрмыстық қалдықтар ретінде тасталып, онжылдықтар бойы бұзылмай сақталады. Соның салдарынан жиналған қалдықтар адамзат денсаулығы мен қоршаған ортаға зор қауіп тудыруда. Ғылымның соңғы жетістіктерін пайдалана отырып қоршаған ортаны қорғау мен табиғи ресурстарды тиімді игеру экологиялық мәселелердің негізгі шешімі болып табылады. Осыған орай, қолданылған соң қайта өңдеуге келетін немесе биоыдырауға қабілетті жабындар синтезі қарқынды түсуде [1-2].

Биоыдырайтын полимерлер – микроағзалар, ультракүлгін сәулесі, күн радиациясы және өзге де табиғи факторлар есебінен, қоршаған ортаға зиянсыз бастапқы құраушыларына ыдырауға қабілетті материалдар. Биополимерлер негізінде алынған материалдар қарапайым құрылғылар көмегімен алынады және халық шаруашылығының көптеген салаларында жоғары қолданыстық көрсеткіштерге ие [3-4].

Биополимерлер өндірісінде аса үлкен қызығушылық тудыратын материал – крахмал (Кл). Крахмал – экономикалық тиімді, қолжетімді, қайта қалпына келетін, экологиялық таза шикізат көзі. Крахмал құрамында гидроксил топтарының болуы бойына суды жинай отырып, бастапқы құраушыларға ыдырауына мүмкіндік береді. Қосымша химиялық өңдеу крахмал негізіндегі алынған жабынның эксплуатациялық, беріктілік және эластикалық қасиеттерін арттырады [5].

Ұсынылған жұмыс жоғарыда айтылған мәселелерді шешу мақсатында жүгері крахмалы мен поливинил спирті негізінде биоыдырайтын үлдірлер алу және олардың басты физика-химиялық қасиеттерін тағайындауға арналған.

2. Тәжірибелік бөлім

Ұсынылған жұмыста молекулалық массасы (M_w) = 205000 болатын ПВС, жүгері крахмалы, мұзды сірке қышқылы және дистильденген су қолданылды. Қолданылған заттар қосымша тазартуды талап етпейді.

Жұмыста [ПВС]:[крахмал] = 95:5 мол% қатынасындағы үлдірлер алынды.

Синтез барысында алынған (со)полимердің бір бөлігінен құймалық әдіспен бөлме температурасында суда еритін үлдірлер алынған, ал тігілген үлгілер алу мақсатында үлдірлер ылғал және құрғақ күйінде жылдам-электронды сәулелендірілген өңдеуден өткізілген. Полимерлерді радиациялық өңдеу «Ядролық физика» институтында жартылай электронды үдеткіш ЭЛВ-4 аппаратында (қуаттылығы – 1,3 МэВ) жүргізілген. Радиациялық сәулелену диапазоны 40-120 кГр құрады.

ПВС-Крахмал (ПВС-Кл) сополимерлерінің ИҚ-спектрлері FTIR-Satellite Фурье-ИҚ спектрометрі арқылы жазылды. ИҚ-талдау жасау үшін ПВС-Кл негізіндегі үлдірлер, құрамындағы қалдық су және сірке қышқылынан арылту мақсатында алдымен дистильденген суда жуылған, сосын вакуумды пеште 40°C температурада кептірілген.

Ісінудің тепе-теңдік дәрежесін анықтау үшін үлдір үлгілерін ісіну дәрежесі тұрақтағанға дейін ерітіндіде ұстайды. Ісіну дәрежесін сулы, органикалық еріткіш – спирт, NaCl-дың түрлі концентрациялық ортасында және түрлі температурада анықтайды. Sartorius маркалы ISO 9001 (Ұлыбритания) аналитикалық таразысы қолданылды.

3. Нәтижелер және оларды талқылау

Қазіргі кезде белгілі бір пайдаланған уақыттан соң өздігінен қоршаған орта әсерінен ыдырайтын, қолжетімді арзан материалдар алудың маңызы зор. Осыған орай

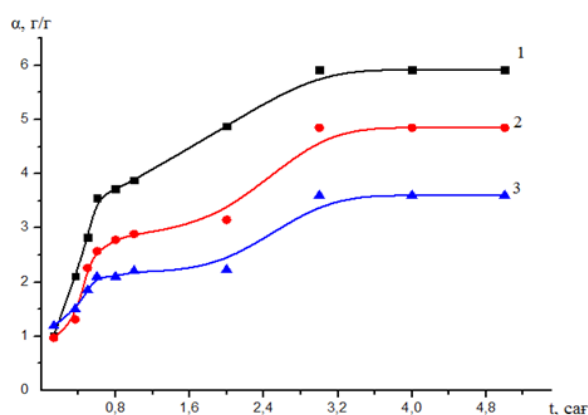
ұсынылған биоыдырайтын қаптағыш материалдар алу үшін өндірістік масштабтары кең, сулы ортада еру қабілеті жоғары ПВС пен сарқылмайтын әмбебап полимер крахмал қолданылды. Көптеген әдебиеттерде көрсетілгендей [1-6], ПВС және крахмал негізіне алынатын үлдір түрлерінің оптималды пайыздық құрамы 95:5 масс.% шамасында. Бұндай қатынастағы үлдірлердің механикалық беріктілігі, иілгіштігі және мөлдірлігі жоғары.

Синтез барысында алынған (co)полимердің бір бөлігінен құймалық әдіспен бөлме температурасында үлдірлер алынып, тігілген үлдір алу мақсатында ылғал және құрғақ күйінде γ -сәулеленуге жіберді. Қалған бөлігі сұйық күйінде радиациялық өңдеуге жіберілді. Құрғақ күйінде γ -сәулеленуге ұшыраған үлдірлер ылғалды ортада тез ыдырағыш болып келсе, сұйық күйінде өңдеуден өткен (co) полимерлер құймалық әдіспен үлдір алуға келмейтін өзгерістерге ұшырады.

Полимерлердің еруінің бастапқы сатысы ісіну болып табылады. Радиациялық өңдеуден өткен ПВС-Кл (БПҚ 95:5 мол.%) негізіндегі үлдірлердің судағы, NaCl және этанол ерітінділеріндегі ісіну параметрлері қоршаған ортаның әртүрлі температураларында зерттелінген.

ПВС суда жақсы еридітіңдіктен оның тәжірибелік қолданылу мүмкіндігі төмен болып табылады. ПВС суда ерігіштігі құрамындағы ацетальды топтардың болуына тікелей байланысты. Құрамында 5% ацеталь топтары бар ПВС бөлме температурасында қиын, 65-70°C температурада жеңіл ериді. ПВС суда ерімеуі үшін оның молекуласы көлденең байланыстармен тігілуі қажет. Сутектік байланыс энергиясы осы топтарға және топтар арасындағы байланыс аумағына тәуелді. Молекулалық массасы неғұрлым жоғары болған сайын оның суда ерігіштігі төмендейді және оның негізінде алынған өнімдердің қолданыстық көрсеткіштері артады. Сол себепті тігілген үлдір алу үшін $M_w(\text{PVC})=205000$ ПВС қолданылады. Сутектік байланыс энергиясы екі спирт топтары арасында азырақ болады. ПВС, крахмал және су құрамындағы -ОН топтары арасында сутектік байланыс түзіледі де полимердің ісінуі жүреді.

1 суретте 1, 2 және 3 қисықтарда, сәйкесінше үш түрлі 40, 80, 120 кГр сәулеленудің жұтылу мөлшерінен (дозасынан) өткен, $M_w(\text{PVC})=205000$ тігілген полимерлі үлдірлердің 20°C температурадағы ісіну дәрежесі көрсетілген. Алынған мәліметтерді салыстыра отырып, үлдірлердің ісіну дәрежесі жұтылған энергия мөлшеріне тәуелді екенін көреміз. Полимерлерге γ -сәулелермен әсер ету арқылы жаңа молекулааралық байланыстар түзіледі. Молекулааралық байланыстар түзілу барысында сызықты полимерлер тармақталған күйге ауысатыны белгілі. Сызықты және тармақталған полимерлерде молекулалар Ван-дер-Ваальс күштерімен байланысқандықтан, аталған байланыстар энергиясы төмен болып табылады. Сондықтан да бөлме температурасындағы сольватация энергиясы мен энтропиялық фактор Ван-дер-Ваальс күштерінен артық мәнге ие болады. Бұндай жағдайда, полимерлі материалдардың ісінуі шексіз түрде жүреді. Алайда,



[PVC]:[КЛ]=95:05 мол.%; Доза=40 (1); 80 (2) және 120 (3) кГр;
 $M_w(\text{PVC})=205000$; $T=20^\circ\text{C}$.

Сурет 1 – ПВС-Кл негізіндегі үлдірлердің ісіну дәрежесіне жұтылу мөлшерінің әсері

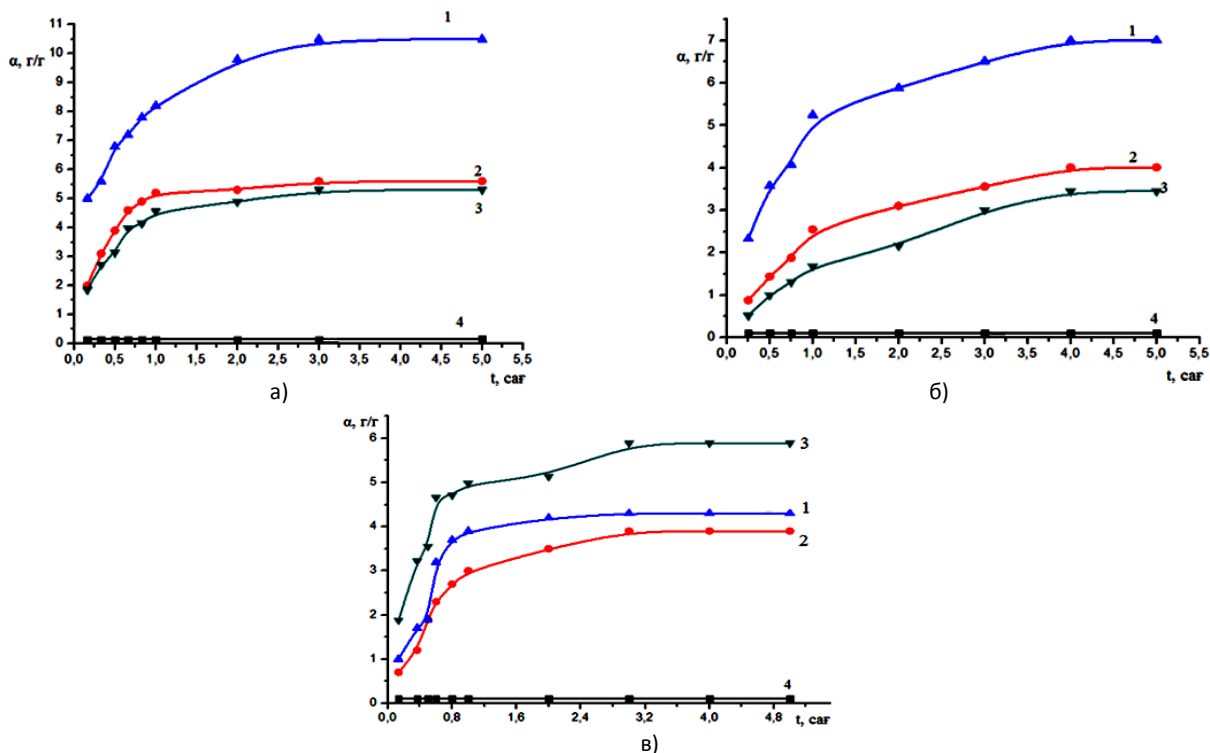
γ -сәулелену есебінен түзілген макромолекулалардың көлденең химиялық байланыспен тігілуі материалдың шексіз ісінуіне кедергі болады. Алынған үлдір үлгілерінің ісіну дәрежесі жұтылу дозасының мөлшері 40 кГр максималды мәнге жетіп, одан әрі 80 және 120 кГр реттілікпен артқан сайын кеміп отырады. (1) Доза әсер ету барысында карботізбекті қос полимердің тігілуі жүреді де, үлдірдің ісінуі шекті мәнге ие болады. (2) Және одан әрі (3) дозамен әсер ету барысында полимер деструкциясы жүреді. Иондаушы сәулелердің әсер ету дозасын арттыру полимер құрамынан бөлінетін радикалдар концентрациясын арттырады. Түзілген радикалдар полимерлердің негізгі тізбегіндегі байланыстардың үзілуіне және қысқа молекулалық қосылыстардың пайда болуына себепші болып табылады да, полимерлер деструкциясының жүруін қамтамасыз етеді. (2) және (3) дозалардан өткен үлдір үлгілерінің деструкциялану көрсеткіші жоғары болғандықтан ісіну дәрежесі төмен мәнге ие.

2-суретте үш түрлі (а, б, в) жұтылу дозасынан өткен тігілген полимерлі үлдірлердің 20°C температурада этанолдағы ісіну дәрежесі көрсетілген. Сәйкесінше 1, 2, 3 және 4 нөмірлерімен белгіленген этанолдың 100, 50, 75 және 30%-дық концентрациялары сәйкес келеді. Үш дозадағы үлгілердің 100% этанолда мүлдем ісінбейді. Тігілген сополимерлер түйіндерінде -ОН топтардың орналасуы полярлы спирт молекуласындағы -ОН топтарды «тебеді». Соның нәтижесінде спирттің молекулалары сополимер макромолекулаларының бос кеңістігіне өте алмайды, ісіну процесі жүрмейді. Полимер мен еріткіш арасында әрекеттесу болмайды. 40 (а) және 80 кГр (б) сәулелену мөлшерінен өткен үлгілер үшін ең жоғарғы ісіну дәрежесі 50% этанолда байқалады. Бұндай қатынаста ПВС пен судың аз бөлігі мен спирттердегі -ОН топтардың әсерінен сутектік байланыс түзуге ынталанады да полимердің жоғары

дәрежелі ісінуі байқалады. Бірақ бұл ретте RON топтары толығымен байланысуға ынталанбайды. Сүтектік байланыс химиялық байланыс сияқты қосымша полимерлі тізбектердің тігіліп, полимердің ісіну дәрежесін шектеу қызметін атқарады.

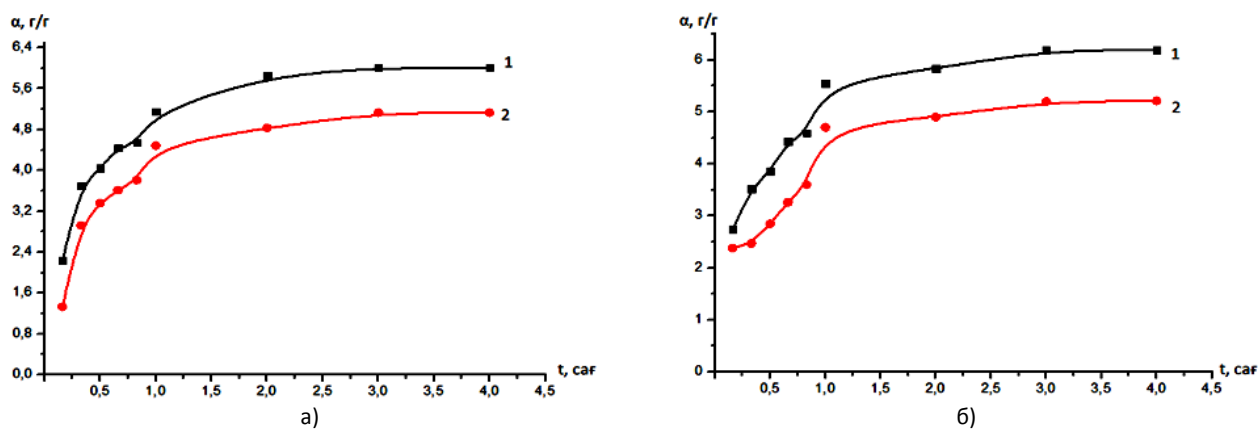
3-суретте ПВС пен крахмал негізіндегі үлдірлердің қоршаған ортаның температурасына тәуелділігі көрсетілген. Крахмал полисахарид болғанымен бөлме температурасындағы сумен молекула ішілік реакцияға түсуі қиындайды, сондықтан

да крахмалды еріту үшін қосымша суды қыздыру арқылы энергия көзі қажет болады. ПВС-тің суда еруі құрамындағы ацетат тобына тәуелді болады. Гидролиздену дәрежесі жоғары болған сайын оның ерігіштігі төмен болады, молекулалық массасы жоғары болған сайын ерітіндінің тұтқырлығы жоғарылайды. ПВС пен крахмал 65-70°C температурада жақсы ериді. Үлдір құрамында крахмал мөлшерінің көп болуы оның ерігіштігін нашарлатады.



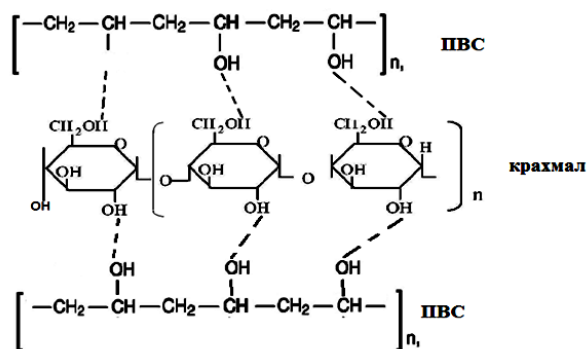
[ПВС]:[КЛ]=95:05 мол.%; Доза= 40 (а); 80 (б) және 120 (в) кГр; M_w (ПВС)=205000; $T=20^{\circ}\text{C}$. [Спирт]= 50 (1); 75 (2); 30 (3); 100% (4).

Сурет 2 – ПВС-Кл негізіндегі үлдірлердің органикалық еріткіш- этанолдағы ісіну параметрлері



[ПВС]:[КЛ]=95:05 мол.%; Доза=40 кГр; M_w (ПВС)=205000; $T=25$ (а) және 30°C (б); Су-1; [NaCl]=0,9% (2).

Сурет 3 – ПВС-Кл негізіндегі үлдірдің ісіну дәрежесінің температураға тәуелділік графигі



Сурет 4 – PVC пен крахмал арасындағы сутектік байланыстың түзілуі

Крахмал мен PVC құрамында гидроксил топтарының болуы олардың сутектік байланыс түзуге бейімділігін арттырады. Сондықтан да, оларды қыздырған уақытта сутектік байланыс ыдырап, Ван-дер-Ваальс күштері әлсіреуі нәтижесінде ісіну көрсеткіші жоғарылайды және ісіну тұрақтылығының уақыты кемиді.

Температура жоғарылаған сайын ісіну дәрежесінің артуын а және б суреттерін салыстыра отырып байқауға болады. 30°C температурадағы таза су мен натрий хлоридінің 0,9% ерітіндісіндегі үлгінің ісіну көрсеткіші 25°C үлгінің ісіну көрсеткішінен бақылаудың алғашқы 15 минутында 1,5 есеге жоғары болатынын байқаймыз. Жоғарыда атап өткендей, Ван-дер-Ваальс күштерінің әлсіреуі полимерлі материалдардың ісінуінің қарқындылығы

Алынған үлдірлер реакцияға түспеген бастапқы полимерлер мен сірке қышқылынан және басқа да қоспалардан тазалау үшін дистильденген суда жуылып,

Әдебиеттер тізімі

- 1 Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 494-504.
- 2 Тасекеев М.С., Еремеева Л.М. Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК. – Алматы: НЦ НТИ, 2009. – 200 с.
- 3 Ермолович О.А., Макаревич А.В. и др. Биоразлагаемые ориентированные плоские волокна на основе крахмал наполненного полипропилена // Вестник ГГТУ: Обработка конструкционных материалов. – 2006. – № 5. – С. 26-30
- 4 Легонькова О., Мелицкова Е., Пешехонова А. Будущее за биоразложением // Тара и упаковка. – 2003. – № 2. – С. 62-63.
- 5 Широков В.А. Краткая характеристика российского рынка КМЦ и модифицированных крахмалов. Анализ и прогноз // Материалы междунар. научно-технической конференции «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение». – Владимир, 2007. – С. 4-7.
- 6 Rieger B., Kunkel A., Coates G.W., Dinjus E., Zevaco T.A. Synthetic biodegradable polymers. – Berlin: Springer, 2012. – P. 134.
- 7 Ma X.F., Yu J.G. Hydrogen bond of thermoplastic starch and effects on its properties // Acta Chimica Sinica. – 2004. – Vol. 62, Is. 12. – P. 1180-1184.

References

- 1 Suvorova AI, Tyukova IS, Trufanova EI (2000) Russ Chem Rev+ 69:494-504. (In Russian)
- 2 Tasekeev MS, Yeremeyeva LM (2009) Production of biopolymers as one of solutions of environmental problems and agrarian and industrial complex [Proizvodstvo biopolimerov kak odin iz putey resheniya problem ekologii i APK]. NTS NTY, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)

үлгілер ИҚ-спектроскопия әдісі арқылы зерттелген. Алынған нәтижелерде бастапқы компоненттердің, яғни крахмалдың эфирлі топтарына қатысты С-О-Н және С-О-С буындарының жұтылу жолақтары бар екені анықталды және екі полимер ортасында сутектік байланыс түзілетіндігі белгілі болды. PVC-тің гидроксил топтары мен крахмалдың эфир топтары арасындағы сутектік байланыстың түзілуі 4-суретте көрсетілген.

Үлдірлердің топырақ ортасында ыдырауына топырақтағы су мөлшері, микроорганизмдер әлемінің мөлшері, сонымен қатар PVC молекулалық массасының әсері жоғары. PVC пен крахмал негізінде синтезделіп тігілген үлдірлер сулы топырақта 60 күнде, құрғақ топырақ ортасында 5-6 ай мерзімінде толық ыдырауға ұшырайды.

4. Қорытынды

Сонымен, ұсынылған жұмыста алғаш рет PVC пен крахмал негізіндегі үсәуленуден өткен тігілген, биодырайтын үлдір алынған. Үлдірдің қолданылу мүмкіндігін бағалау мақсатында оның ісіну дәрежесі мен құрамы, биодырауын бақылауға арналған зерттеулер жүргізілді. Зерттеу нәтижелері бойынша PVC пен крахмал негізіндегі үлдірдің сулы ортада, температура жоғарылаған сайын ісіну дәрежесінің артатыны анықталды. I PVC пен крахмал негізінде синтезделіп тігілген үлдірлер сулы топырақта 60 күн, құрғақ топырақ ортасында 5-6 ай мерзімінде толық ыдырайды.

Осылайша сулы ортада ісінген полимер қоршаған орта жағдайларында микроорганизмдер әсерінен ыдырайтыны тәжірибе жүзінде дәлелденді.

- 3 Yermolovich OA, Makarevich AV (2006) Bulletin of GSTU: Processing of structural materials [Vestnik GGTU: Obrabotka konstruktsionnykh materialov] 5:26-30. (In Russian).
- 4 Legonkova O, Melitskov E, Peshekhonov (2003) Packing and wrapping materials [Tara i upakovka] 2:62-63. (In Russian)
- 5 Shirokov VA (2007) The short characteristic of the Russian market of KMTs and the modified starches. Analysis and forecast [Kratkaya kharakteristika rossiyskogo rynka KMTS i moderrovannykh krakhmalov. Analiz i prognoz]. Abstract of 11th international scientific and technical conference "Air of cellulose and starch: synthesis, properties, application [Efiry tsellyulozy i krakhmala: sintez, svoystva, primeneniye]". Vladimir, Russia. P.4-7. (In Russian)
- 6 Rieger B, Kunkel A, Coates GW, Dinjus E, Zevaco TA (2012) Synthetic biodegradable polymers. Springer, Berlin, Germany. P.134. ISBN 9783642271540
- 7 Ma XF, Yu JG (2004) Acta Chim Sinica 62:1180-1184.