

РАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА КАК ОБЪЕКТ ИЗУЧЕНИЯ В СРЕДНЕЙ ШКОЛЕ

В. А. Халецкий

Брестский государственный технический университет, Беларусь
E-mail: chalecki@inbox.ru

Изучение углеводов является одной из самых сложных тем школьного курса органической химии. Большие и сложные структурные формулы, возможность существования моносахаридов в линейной и нескольких циклических формах, наличие структурных и оптических изомеров, сочетание у углеводов химических свойств многоатомных спиртов и карбонильных соединений – всё это в значительной степени затрудняет восприятие школьниками учебного материала. Вместе с тем углеводы играют огромную роль и в природе, и в технологии, поэтому учителю химии в средней школе приходится прикладывать значительные усилия при объяснении данной темы. Изучение углеводов в курсе средней школы в Республике Беларусь предусматривает рассмотрение моносахаридов (глюкозы и фруктозы), дисахаридов (сахарозы) и полисахаридов (крахмала и целлюлозы).

В базовом учебнике химии для 11-го класса А. П. Ельницкого и Е. И. Шарапы крахмалу посвящено два параграфа: «Полисахариды. Крахмал» и «Химические свойства, получение и применение крахмала» [1, с. 221–226]. В качестве лабораторного опыта учащимся предлагается осуществить качественную реакцию на взаимодействие данного углевода с йодной водой. Вместе с тем на факультативных занятиях по химии лабораторные опыты с участием крахмала могут быть более разнообразными. В частности с помощью простого оборудования и доступных реактивов можно получить и исследовать свойства полимерных плёнок на основе как чистого, так и модифицированного крахмала.

Такие плёнки представляют интерес в силу своего большого практического значения и перспективы использования в качестве упаковочного материала. Основные крупнотоннажные полимеры, используемые сегодня для упаковки, являются синтетическими продуктами, поэтому не существует природных микроорганизмов, которые могли бы их разлагать с удовлетворительной скоростью. Относительно высокая химическая стабильность синтетических упаковочных материалов приводит к низкой скорости их разложе-

ния в условиях окружающей среды; они способны к накоплению, превращаясь в долговременный фактор загрязнения природы.

Начиная с 1970-х гг. на волне экологизации общественного мнения начинается разработка разлагаемых упаковочных полимерных материалов. Одним из главных кандидатов в качестве сырья для производства таких пластиков рассматривался крахмал. В частности компанией Warner-Lampert Co было начато производство материала, известного под названием «биополимерный крахмал» (торговое наименование Novon). Сырьем для полимера служили картофель, рис, зерно. Предполагалось использовать Novon для фармацевтических капсул, производить на его основе саморазлагающиеся пленочные упаковки. Однако стоимость полимера оказалась очень высока (почти в 10 раз дороже полиэтилена), что сильно ограничило сферу его применения. Novon имел успех лишь в производстве мячей для гольфа и упаковки для чипсов. По этой причине производство данного материала было прекращено в 1994 г. [2].

В начале 2000-х гг. с увеличением цен на углеводородное сырьё возобновляются промышленные разработки разлагаемых полимеров. В 2010 году было произведено 724 тысячи тонн биопластиков (включая биоразлагаемые пластики из углеводородного сырья), что составляет примерно 0,2 % мирового рынка производства пластмасс (250 миллионов тонн в год) [3].

В настоящее время крахмал является самым распространенным видом сырья для биоразлагаемых материалов. С крахмалом работают более 30 % производителей разлагаемой упаковки. Для уменьшения хрупкости полимера в его состав вводят волокна льна, конопли или полимер молочной кислоты, полученный из кукурузы или свеклы. Модификация гидрофильных ОН-групп делает его устойчивым к влаге. Таким образом, крахмал используют не только в качестве наполнителя, но и модифицируют его, после чего получается полимер, который разлагается в окружающей среде, но при этом обладает свойствами коммерчески полезного продукта. Изделия из модифицированного крахмала производят на том же оборудовании, что и обычную пластмассу [3].

При попадании в почву крахмал подвергается гидролизу под действием ферментов почвенных микроорганизмов с образованием глюкозы, которая в конечном итоге метаболизируется до углекислого газа и воды [4].

В настоящее время разлагаемые материалы на основе крахмала используют [5]:

– в пищевой промышленности для получения безопасной упаковочной плёнки, сохраняющей органолептические показатели продуктов питания, в отдельных случаях такая плёнка также может быть употреблена в пищу;

– в сельском хозяйстве в качестве парниковой плёнки, для мульчирования, а также в качестве материала, с контролируемым высвобождением удобрений;

– в медицине для доставки лекарств и в качестве матрицы для выращивания костной ткани.

Для получения полимерных плёнок из чистого крахмала, а также крахмала, модифицированного многоатомными спиртами (глицерином, сорбитом, пропиленгликолем) в условиях школьной лаборатории предлагается использовать клейстер, изготовление которого осуществляется в две стадии:

– в химический стакан вносится 40 мл холодной водопроводной воды, при необходимости – рассчитанное количество модификатора (глицерина, сорбита или пропиленгликоля) и при постоянном перемешивании стеклянной палочкой добавляется 20 г крахмала;

– полученную суспензию медленно при постоянном перемешивании приливают в химический стакан, где находится 160 мл водопроводной воды, нагретой до кипения. Перемешивание продолжают до тех пор, пока не происходит «заваривание» смеси, сопровождающееся увеличением вязкости.

Полученный крахмальный клейстер оставляют для остывания до 40 °С, после чего из него формируют плёнку. Для этого стеклянной палочкой клейстер равномерно и аккуратно распределяют по поверхности листа из полиэтиленрефталата, служащего подложкой. По мере испарения воды из клейстера происходит формирование плёнки. После 48 ч сушки при комнатной температуре плёнка легко снимается с подложки.

Содержание модификатора в плёнках может быть значительным и составлять до 40 % от массы крахмала.

Большой интерес представляет получение окрашенных плёнок крахмала. Как известно пигментирование полимерных материалов на основе полиэтилена и полипропилена сопряжено со значительными трудностями. Полярные молекулы органических красителей очень плохо совмещаются с неполярными молекулами полимеров, поэтому для окраски полиолефинов используются мастербатчи – специальные пигментные концентраты, которые вводятся в расплав полимера. Цветная печать на полипропилене и полиэтилене также держится непрочно и легко удаляется при малейшем механическом воздействии, что знакомо всем, кто пользовался пакетами из супермаркета. Для промышленной окраски массивных изделий из полиэтилена иногда специально отжигается поверхностный слой для получения окисленных молекул, содержащих полярные карбонильные группы, к которым легко присоединяется краситель.

В отличие от полиолефинов крахмал является полярным полимером, поэтому он может быть окрашен широким спектром доступных и дешёвых красителей и пигментов. Были протестированы зелёные фталоцианиновые,

розовые хинакридоновые и фиолетовые диоксазиновые красители. Сами красители могут быть приобретены в магазинах строительных материалов в виде универсальных паст для тонирования красок. Кроме того, плёнка может быть окрашена и природными красителями, в частности свекольным бетанином, который дополнительно должен быть стабилизирован лимонной кислотой. Для получения непрозрачной белой плёнки в состав клейстера можно ввести белый пигмент – диоксид титана.

Пигменты и красители следует перемешивать с холодной водой на первой стадии изготовления крахмального клейстера (рис. 1).

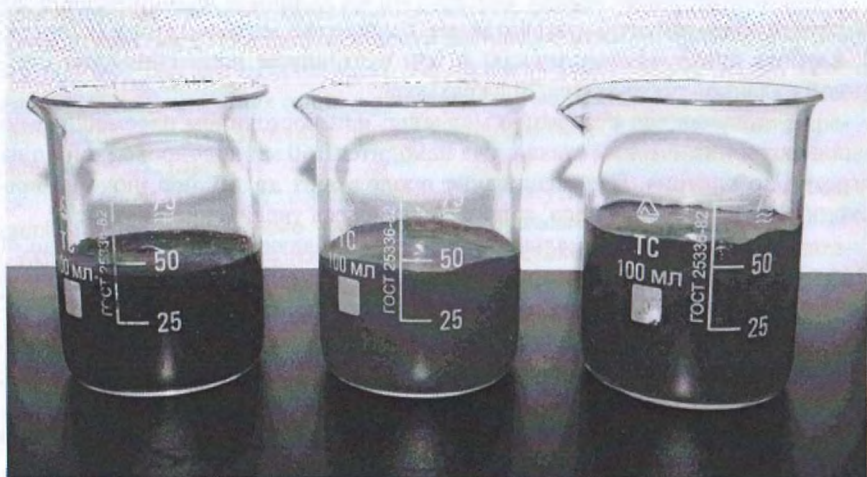


Рис. 1 – Крахмальный клейстер, пигментированный природными и синтетическими красителями

Важной частью работы является исследование свойств полученных плёнок. Толщина плёнок может быть определена с помощью гладкого микрометра, который имеется в кабинетах труда. Большой интерес представляет исследование стабильности плёнок в различных химических средах (дистиллированной воде и 1 М растворах соляной кислоты, гидроксида натрия, хлорида натрия). Самой агрессивной по отношению к крахмалу является щелочная среда, в которой плёнки растворяются за считанные минуты. Это может быть объяснено реакцией образования высокорастворимых алкоголятов переменного состава ($C_{12}H_{20}O_{10} \cdot NaOH$) [6, с. 28]. В дистиллированной воде и других средах плёнки стабильны в течение суток и более.

Для исследования биоразложения плёнок их можно поместить в увлажнённый почвогрунт. При комнатной температуре уже через 5 суток плёнки растворяются полностью.

Предлагаемые методики получения разлагаемых плёнок на основе модифицированного крахмала и исследования их свойств были разработаны под руководством автора при выполнении исследовательской работы учащимся 11-го класса государственного учреждения образования «Лицей № 1 имени А. С. Пушкина г. Бреста» Алексеем Боковцом. Данная исследовательская работа была удостоена диплома первой степени на XXIII Открытой московской естественнонаучной конференции учащихся «Потенциал», проводимой Национальным исследовательским университетом «Московский энергетический институт» и Департаментом образования города Москвы (февраль, 2014 г.). Также работа была удостоена диплома первой степени на XVIII Республиканском конкурсе работ исследовательского характера учащихся в секции «Химия», проводимым Министерством образования Республики Беларусь (март, 2014 г.).

Безусловно, крахмал не может полностью заменить полиэтилен как упаковочный материал. Нужно помнить, что крахмал является ценным продовольственным сырьём, и в условиях роста цен на продукты питания его использование для упаковки не всегда является этически оправданным. Но в качестве объекта изучения в рамках школьного факультатива крахмальные полимерные материалы позволят учащимся глубже познакомиться со свойствами этого очень важного соединения.

Литература

1. Ельніцкі, А.П. Хімія: падручнік для 11-га кл. устаноў агул. сярэд. адукацыі з беларус. мовай навучання / А.П. Ельніцкі, А.І. Шарапа. – 3-е выд., перагледж. і дап. – Мінск: Нар. асвета, 2013. – 318 с.
2. Novon biodegradable plastics business to close // *European Plastics News*. – 1994. No. 2. – p. 5.
3. Лешина, А. Пластики биологического происхождения / А. Лешина. – *Химия и жизнь* – XXI век. – 2012. – с. 2–5.
4. Primarini, D. Some enzyme properties of raw starch digesting amylases from streptomyces sp. / D. Primarini, Y. Ochta. – *Starch*. – Vol. 52. – 2000. – No. 4. – p. 28–32.
5. Lu, D.R. Starch-based completely biodegradable polymer materials / D.R. Lu, C. M. Xiao, S.J. Xu. – *eXPRESS Polymer Letters*. – Vol. 3. – 2009 – No. 6. – p. 366–375.
6. Технология крахмала и крахмалопродуктов / Н.Н. Трегубов [и др.], под ред. Н.Н. Трегубова. – 5-е изд., перераб и доп. – М.: Лёгкая и пищевая промышленность, 1981. – 472 с.