

Кучинська Д. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Ищенко О. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ КРОХМАЛЮ МОДИФІКОВАНОГО МОЛОЧНОЮ КИСЛОТОЮ

В статті надані дослідження реологічних кривих полімерних композицій на основі модифікованого крохмалю та полівінілового спирту, для потенційного використання у створенні біосумісних плівок. Досліджено ступень тиксотропного відновлення і встановлено залежності між напругою зсуву і швидкістю зсуву полімерних композицій. Вивчено вплив модифікації крохмалю молочною кислотою в кількості 0,5 моль/л та 1,0 моль/л на реологічні властивості. Встановлено, що процес модифікації крохмалю сприяє зміні структурної організації полімерних ланцюгів, що проявляється у зміні реологічних параметрів системи.

Значення реологічної константи K змінювалися в межах 6,84–8,01 Па·с залежно від складу та тривалості модифікації (1,5, 2,0, 2,5 год). Дослідження показало, що зі збільшенням вмісту полівінілового спирту в композиціях (відношення модифікований крохмаль/полівініловий спирт 25:75, 50:50, 75:25) спостерігається зниження показника плинності n до 0,55, що вказує на підвищену структурованість системи та її неньютонівську поведінку. Це свідчить про можливість регулювання механічних характеристик матеріалу шляхом варіювання співвідношення компонентів.

Визначено тиксотропність розчинів, показники знаходяться в діапазоні 87,1–96,8 %, що показало високий ступінь відновлення структури полімерної композиції. Висока тиксотропність є важливим параметром для забезпечення стабільності матеріалів під дією механічних навантажень, що є ключовим фактором при розробці біомедичних матеріалів, зокрема плівок для медичних застосувань. Крім того, отримані результати демонструють можливість прогнозованої зміни за рахунок контролю реологічних параметрів початкових розчинів.

Отримані результати можуть бути використані для розробки медичних плівок із заданими властивостями, що відкриває перспективи їх застосування у сфері регенеративної медицини, хірургії та створення біосумісних покриттів для ранових пов'язок.

Ключові слова: крохмаль, полівініловий спирт, ранові пов'язки, реологія, тиксотропність.

Постановка проблеми. Крохмаль, незважаючи на свою біосумісність та біодеградабельність, має певні обмеження при використанні для створення плівок медичного призначення. Чистий крохмаль часто характеризується недостатньою механічною міцністю, розчинністю та водостійкістю. Для подолання цих недоліків застосовують різноманітні методи модифікації, які дозволяють покращити функціональні властивості крохмалю. Однак, модифікація може вплинути на реологічні властивості полімерних розчинів, що, в свою чергу, впливає на процес формування плівок та їхні кінцеві властивості. Тому дослідження реологічних властивостей розчинів на основі модифікованого крохмалю є важливим етапом розробки нових біоматеріалів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Структурні та функціональні властивості медич-

них плівок, такі як міцність на розрив, еластичність, водостійкість та пропускна здатність для лікарських речовин, значною мірою залежать від реологічних властивостей полімерних розчинів, з яких вони формуються. В'язкість, псевдопластичність та інші реологічні параметри впливають на процес формування плівки, її однорідність та пористість. Крім того, реологічні характеристики визначають взаємодію полімеру з розчинником, що впливає на швидкість випаровування та утворення полімерної матриці [1].

Для успішного виробництва плівок з передбачуваними властивостями необхідне глибоке розуміння реологічних характеристик використовуваних матеріалів. В'язкість, як один з ключових реологічних параметрів, безпосередньо впливає на процес формування плівки, її товщину, одно-

рідність та механічні властивості. За допомогою реометрів досліджують залежність в'язкості від температури, тиску та швидкості зсуву, що дозволяє підібрати оптимальні умови виробництва. Отримані дані часто апроксимують різними реологічними моделями, такими як модель Бінгема чи модель Гершель-Булклі, для більш точного опису поведінки матеріалу в широкому діапазоні умов.

Реологічні характеристики матеріалу тісно пов'язані з його кінцевими властивостями. Вимірювання в'язкості та інших реологічних параметрів дозволяє нам оцінити, як матеріал поводитиметься під час обробки та експлуатації. Це особливо важливо для таких продуктів, як медичні плівки, де від властивостей матеріалу залежить ефективність застосування. Реологічні дані допомагають нам прогнозувати такі характеристики, як міцність, гнучкість, адгезія та біосумісність кінцевого продукту [2].

Реологічні параметри плівкоутворюючого розчину, такі як в'язкість, пластичність та тиксотропія, визначають його поведінку під час нанесення та формування плівки. Зміни реологічних властивостей під час переходу від рідкого до твердого стану можуть призвести до утворення внутрішніх напружень, які в подальшому можуть викликати появу дефектів на поверхні покриття. Крім того, реологія впливає на рівномірність розподілу пігментів та наповнювачів у плівці, що також впливає на її зовнішній вигляд та експлуатаційні характеристики.

Для характеристики поведінки водорозчинних полімерів при течії найчастіше використовується емпіричне рівняння Оствальда-де-Вілла:

$$\tau = k \cdot \gamma^n.$$

Воно описує псевдопластичні властивості таких матеріалів, тобто зменшення їх в'язкості зі зростанням швидкості зсуву. При цьому, залежність напруги зсуву від швидкості зсуву в логарифмічних координатах набуває лінійного характеру, що значно спрощує обробку експериментальних даних. Параметри рівняння Оствальда-де-Вілла – коефіцієнт консистенції K та індекс течії n – мають фізичний зміст і характеризують реологічні властивості матеріалу. Зокрема, коефіцієнт K визначає загальний рівень в'язкості, а індекс течії n – ступінь відхилення від ньютонівської поведінки. Важливо зазначити, що значення цих констант залежать від температури та інших зовнішніх факторів, а також від діапазону швидкостей зсуву, в якому проводяться вимірювання.

Реологічні властивості плівкоутворюючих розчинів, зокрема в'язкість, мають вирішальний

вплив на процес формування плівок та їхні властивості [3]. Однак, досі залишається недостатньо вивченим питання взаємодії різних компонентів у полімерних сумішах та їхній вплив на реологію системи. Крім того, механізми, що лежать в основі формування структури плівок з урахуванням реологічних характеристик розчинів, потребують подальшого дослідження.

Структура крохмалю та його похідних визначає широкий спектр їхніх властивостей, включаючи розчинність, в'язкість, здатність до утворення гелів та плівок. Модифікація крохмалю дозволяє контролювати ці властивості, однак часто призводить до зміни реологічних характеристик його розчинів. Недостатньо дослідженим питанням залишається вплив різних типів модифікації на реологічні властивості крохмалю та, як наслідок, на процес формування плівок та їхні механічні властивості. Розуміння цих зв'язків є необхідним для розробки нових біомедичних матеріалів на основі модифікованого крохмалю.

В'язкість розчину, що містить декілька компонентів та розчинених у низькомолекулярній рідині, є важливим показником, який визначає такі характеристики, як однорідність суміші, швидкість випаровування розчинника та, зрештою, властивості отриманого матеріалу [4].

Полівініловий спирт, завдяки своїй біосумісності та здатності утворювати гідрофільні гелі, полівініловий спирт знаходить широке застосування в фармацевтичній промисловості як допоміжна речовина, що впливає на реологічні характеристики лікарських форм та забезпечує пролонговане вивільнення активних фармацевтичних інгредієнтів [5–6].

Одним із прикладів фізичної модифікації полімерів є створення полімерних покриттів для регенеративної медицини. Залежно від призначення, такі покриття можуть бути у формі гелів, плівок, пластин або порошоків. Їх отримують шляхом комбінування різних полімерів, що дозволяє регулювати властивості матеріалу в широкому діапазоні. Особливий інтерес представляють полімерні композити, що поєднують в собі полімери з різною хімічною природою та молекулярною масою. Така різноманітність композиційних матеріалів відкриває широкі можливості для створення покриттів з заданими властивостями, що забезпечують оптимальні умови для загоєння ран та опіків [7]. Серед природних полімерів, які активно використовуються для створення біомедичних матеріалів, варто відзначити крохмаль. Цей полісахарид, що складається з лінійних (амілоза) та розгалужених (амілопектин) лан-

цюгів глюкози, характеризується високою біосумісністю та біодеградабельністю. Залежно від типу модифікації, змінюється структура крохмалю, що впливає на його розчинність, в'язкість, здатність до утворення гелів та плівок [8–9]. Це відкриває широкі можливості для створення біоматеріалів з контрольованими властивостями, які можуть бути використані для регенеративної медицини.

Незважаючи на значний прогрес у дослідженні модифікованого крохмалю, залишається ряд невирішених питань. Зокрема, недостатньо вивчений вплив різних методів хімічної модифікації на реологічні властивості крохмалю та їхній взаємозв'язок з механічними властивостями отриманих плівок [10]. Математичне моделювання реологічних процесів також є перспективним напрямком досліджень, який дозволить оптимізувати процеси отримання плівок і прогнозувати їхню поведінку в експлуатації.

Постановка завдання. Метою статті є дослідження та розробка рецептурного складу композиції на основі полівінілового спирту (ПВС) з додаванням крохмалю модифікованого (МК) молочною кислотою для подальшого виготовлення з неї плівок медичного призначення. Дослідження реології дозволить встановити умови для отримання плівок з необхідними механічними властивостями, а також контролювати процес вивільнення активних речовин. Це є актуальним завданням для розробки нових біомедичних матеріалів на основі крохмалю.

Виклад основного матеріалу. Об'єктом дослідження були композиційні матеріали на основі

полімерних розчинів, отриманих шляхом модифікації крохмалю молочною кислотою та подальшого комбінування з полівініловим спиртом. Метою дослідження було розроблення біосумісних плівок для потенційного застосування в медицині. Для одержання біосумісних плівок використовували картопляний крохмаль (CAS 9005-25-8), гліцерин, полівініловий спирт (ПВС 17-99, CAS: 9002-89-5). Картопляний крохмаль модифікували з використанням двох різних концентрацій розчину молочної кислоти (ДСТУ 4621:2006) 0,5 моль/л та 1,0 моль/л. Для кожної концентрації модифікацію проводили при постійній температурі 40 °С протягом 1,5; 2,0 та 2,5 годин. Для отримання плівок різного складу готували 10 % розчини модифікованого крохмалю і полівінілового спирту. Ці розчини змішували в трьох різних співвідношеннях (мас.ч.): 25:75, 50:50 і 75:25 (МК/ПВС). Як пластифікатор був використаний гліцерин (CAS 56-81-5) – 1 мас.ч. Для формування плівок з цих сумішей використовувався метод поливу з розчину, формувальний розчин наносили на поліпропіленову поверхню та сушили плівку при 40 °С протягом 24 год.

Для вимірювання в'язкості був обраний віскозиметр «Vevor NDJ-5D» (цифровий ротаційний віскозиметр) з температурним інтервалом 23–25 °С.

У ході проведених реологічних досліджень було отримано криві залежності в'язкості від швидкості зсуву для різних зразків розчину МК/ПВС. Графічні залежності наведені на рисунках 1 і 2. Аналіз отриманих кривих дозволяє визначити вплив кон-

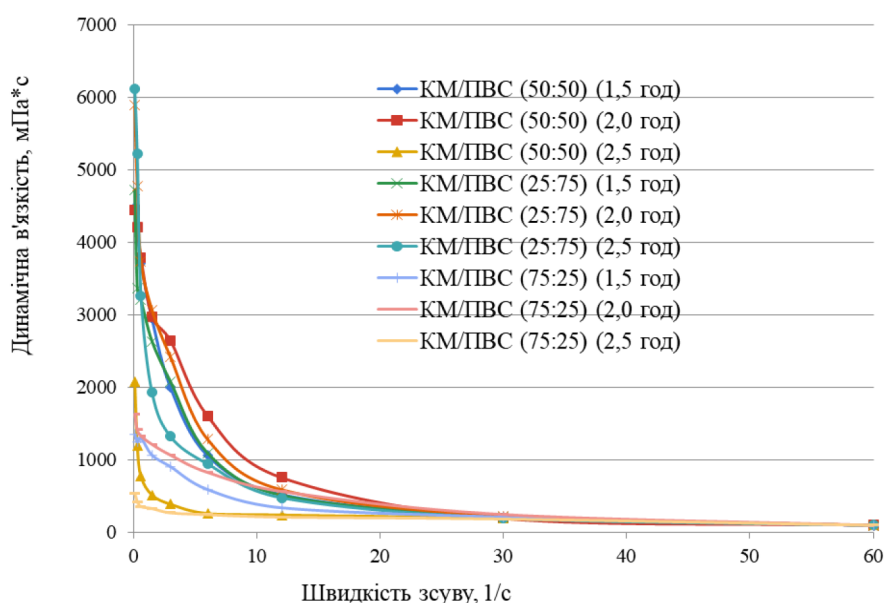


Рис. 1. Реологічні залежності для розчинів модифікований крохмаль/полівініловий спирт при концентрації молочної кислоти 1,0 моль/л

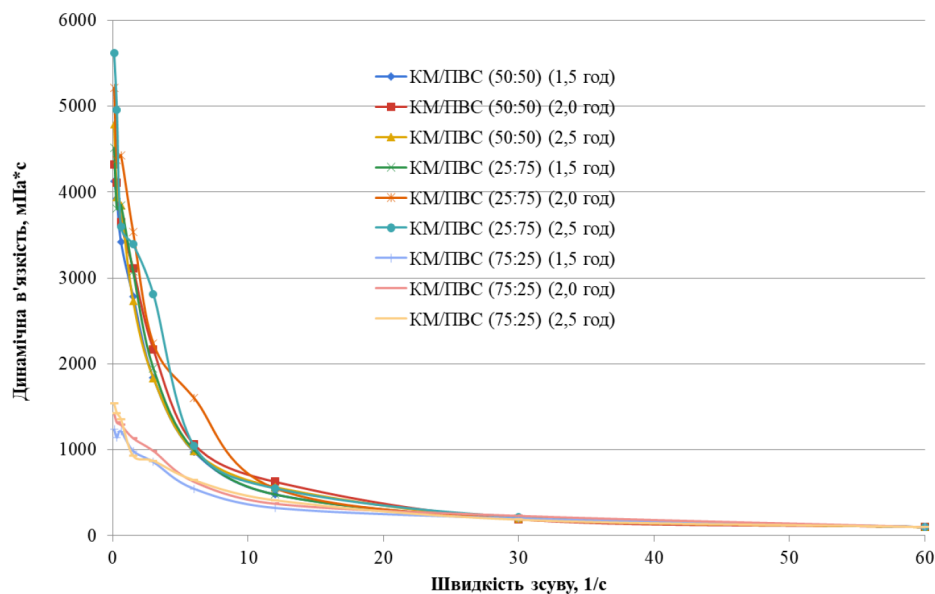


Рис. 2. Реологічні залежності для розчинів модифікований крохмаль/полівініловий спирт при концентрації молочної кислоти 0,5 моль/л

центрації молочної кислоти на реологічні властивості системи.

Після математичної обробки експериментальних даних було обчислено константи рівняння Оствальда-де-Вілля, що характеризують реологічну поведінку досліджуваних розчинів. Отримані значення представлені у таблиці 1.

В композиціях на основі полісахаридів, зі збільшення кількості ПВС спостерігається зниження константи рівняння n , що вказує на збільшення структурованості K .

Для полімерної композиції тиксотропні властивості є однією з основних характеристик, оскільки в виробничих умовах відбувається бага-

тократна зміна деформаційних навантажень, що призводить до зміни в'язкості в системі. Величину ступеня тиксотропного відновлення в'язкості розраховували за формулою (1):

$$S = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\eta_{li}}{\eta_{0i}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

де S – ступінь тиксотропного відновлення в'язкості розчинів; 1_i – в'язкість при i -тій швидкості зсуву, виміряна у режимі градієнту швидкості зсуву, що зменшується; 0_i – в'язкість при i -тій швидкості зсуву, виміряна у режимі градієнту швидкості зсуву, що збільшується; i – швидкість зсуву; n – число фіксованих значень градієнту швидкості зсуву.

Визначені показники тиксотропності за формулою (1) для розчинів полімерних композицій на основі крохмалю з ПВС наведено в табл. 2.

Встановлено високий ступінь тиксотропного відновлення в'язкості практично у всіх розчинах полімерних композицій.

Висновки. Вимірювання реологічних характеристик розчинів, зокрема в'язкості, є необхідним етапом у розробці медичних плівок. Саме в'язкість визначає, як рідина поводитиметься під час формування плівки, впливаючи на її товщину, однорідність та міцність. Таким чином, дослідження реології дозволяє нам оптимізувати процес виробництва плівок та отримати матеріали з потрібними властивостями.

Дослідження показали, що модифікація крохмалю молочною кислотою при концентраціях 0,5 моль та 1,0 моль і тривалості від 1,5 до

Таблиця 1

Значення констант K та n для розчинів модифікованого крохмалю молочною кислотою та ПВС

Модифікація крохмалю	0,5 моль/л		1,0 моль/л	
Склад розчинів	$K, \text{Па} \cdot \text{с}$	n	$K, \text{Па} \cdot \text{с}$	n
Час модифікації – 1,5 год				
МК/ПВС (25:75)	7,69	0,37	7,69	0,38
МК/ПВС (50:50)	7,58	0,39	7,85	0,34
МК/ПВС (75:25)	6,72	0,61	7,61	0,37
Час модифікації – 2,0 год				
МК/ПВС (25:75)	7,84	0,36	7,71	0,38
МК/ПВС (50:50)	7,72	0,38	7,81	0,40
МК/ПВС (75:25)	6,74	0,59	6,94	0,41
Час модифікації – 2,5 год				
МК/ПВС (25:75)	7,80	0,36	7,67	0,34
МК/ПВС (50:50)	7,66	0,38	6,26	0,56
МК/ПВС (75:25)	6,84	0,58	5,81	0,78

Таблиця 2
Величина ступеня тиксотропного відновлення
в'язкості полімерних композицій на основі
МК з додаванням ПВС

Склад полімерної композиції (мас.ч.)			Ступінь тиксотропності, %
Крохмаль (10 % розчин)			54,0
ПВС (10 % розчин)			97,0
Концентрація кислоти	Час модифікації	МК/ ПВС	
0,5 моль/л	1,5 год	25:75	87,1
		50:50	94,7
		75:25	91,2
	2,0 год	25:75	87,3
		50:50	96,3
		75:25	92,7
	2,5 год	25:75	95,4
		50:50	97,4
		75:25	90,1
1,0 моль/л	1,5 год	25:75	99,9
		50:50	94,1
		75:25	91,0
	2,0 год	25:75	92,5
		50:50	98,8
		75:25	96,5
	2,5 год	25:75	95,2
		50:50	83,3
		75:25	69,2

2,5 годин впливає на реологічні властивості розчинів. Так, значення реологічної константи К для модифікованого крохмалю при концентрації кислоти 0,5 моль змінюються в межах 6,84–7,69 Па·с

залежно від складу розчину та тривалості модифікації, тоді як для 1 моль значення К варіюють у діапазоні 7,65–8,01 Па·с.

Було виявлено, що зі збільшенням вмісту полівінілового спирту у композиції (МК/ПВС 25:75, 50:50 та 75:25) відзначається зниження показника n , що вказує на підвищену структурованість системи. Наприклад, при модифікації молочною кислотою (1 моль) протягом 2,5 годин показник n для розчину з відношенням 25:75 становив 0,55, що свідчить про більш виражені неньютонівські властивості системи.

Дослідження тиксотропного відновлення в'язкості показало, що ступінь тиксотропності для вихідного 10 % розчину крохмалю становить 54,0 %, тоді як для розчину ПВС – 97,0 %. У полімерних композиціях на основі модифікованого крохмалю та ПВС цей показник коливається в межах 87,1–96,8 %, що вказує на високий рівень структурованості системи.

Отримані результати демонструють перспективність використання модифікованого крохмалю у поєднанні з полівініловим спиртом для створення біосумісних полімерних плівок. Подальші дослідження можуть бути спрямовані на детальніший аналіз структурних змін у розчинах при різних швидкостях зсуву, а також на встановлення зв'язку між реологічними характеристиками та формуванням плівок. Окрім того, важливим напрямом є вивчення стабільності отриманих систем та їх потенційного використання у медичних і біотехнологічних застосуваннях.

Список літератури:

1. Lemos PVF, Marcelino HR, Cardoso LG, Souza CO, Druzian JI. Starch chemical modifications applied to drug delivery systems: From fundamentals to FDA-approved raw materials. *Int J Biol Macromol.* 2021;184:218-234. doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.06.077
2. Liu Y, Xu B, An F, Liu J. Physicochemical Properties of Cassava Starch-Konjac Glucomannan Composites. *Starch – Starke.* 2021;73(7–8). doi:10.1002/star.202000186.
3. Ishchenko O, Kuchynska D, Plavan V, Ostrauskaitė J. Wound Dressing Films Based on the Citric Acid Modified Starch. In: The 10th International Conference on Advanced Materials and Systems (ICAMS 2024); December 2024. doi:10.2478/9788367405805-014.
4. Plavan V, Ishchenko O, Resnytskyi I, Kuchynska D, et al. Modified Polysaccharides Application for Antiseptic Leather Processing. *Technical Sciences and Technologies.* 2019;4(18):209-214. doi:10.25140/2411-5363-2019-4(18)-209-214
5. Ahmed J, Dhull SB, Chandak A. Rheology and Rheological Measurements of Starch. In: *Advances in Food Rheology and Its Applications*; January 2023. doi:10.1016/B978-0-12-823983-4.00016-9
6. Shrestha B, Chapain K, Shah S, Pandit R. Starch/Polyvinyl Alcohol (PVA) Blend Bioplastics: Synthesis and Physicochemical Properties. *Journal of Nepal Chemical Society.* 2023;43(2):103-109. doi:10.3126/jncs.v43i2.53349
7. Krishnamurthy A, Amritkumar P. Synthesis and Characterization of Eco-friendly Bioplastic from Low-cost Plant Resources. *SN Applied Sciences.* 2019;1(11). doi:10.1007/s42452-019-1460-x

8. Abdullah ZW, Dong Y. Biodegradable and Water Resistant Poly(vinyl) Alcohol (PVA)/Starch (ST)/Glycerol (GL)/Halloysite Nanotube (HNT) Nanocomposite Films for Sustainable Food Packaging. *Frontiers in Materials*. 2019;6:58. doi: 10.3389/fmats.2019.00058.
9. Ren J, Dang KM, Pollet E, Avérous L. Preparation and Characterization of Thermoplastic Potato Starch/Halloysite Nano-Biocomposites: Effect of Plasticizer Nature and Nanoclay Content. *Polymers*. 2018;10(8):808. doi: 10.3390/polym10080808.
10. Aslam M, Kalyar MMA, Raza ZA. Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. 2018;58(6). doi: 10.1002/pen.24855.

Kuchynska D.A., Ishchenko O.V. STUDY OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOLUTIONS BASED ON LACTIC ACID-MODIFIED STARCH

This article presents research on the rheological curves of polymer compositions based on modified starch and polyvinyl alcohol, for potential use in the creation of biocompatible films. The degree of thixotropic recovery was investigated, and the relationships between shear stress and shear rate of the polymer compositions were established. The influence of starch modification with lactic acid at concentrations of 0.5 mol/L and 1.0 mol/L on the rheological properties was studied. It was found that the starch modification process contributes to changes in the structural organization of polymer chains, which is manifested in changes in the rheological parameters of the system.

The values of the rheological constant K varied within the range of 6.84–8.01 Pa · s, depending on the composition and duration of modification (1.5, 2.0, 2.5 hours). The study showed that with an increase in the content of polyvinyl alcohol in the compositions (modified starch/polyvinyl alcohol ratios of 25:75, 50:50, 75:25), a decrease in the flow index n to 0.55 is observed, indicating an increased structuring of the system and its non-Newtonian behavior. This suggests the possibility of regulating the mechanical characteristics of the material by varying the component ratio.

The thixotropy of the solutions was determined, with indicators in the range of 87.1–96.8 %, which showed a high degree of recovery of the polymer composition structure. High thixotropy is an important parameter for ensuring the stability of materials under mechanical stress, which is a key factor in the development of biomedical materials, particularly films for medical applications. Furthermore, the results obtained demonstrate the possibility of predictable changes by controlling the rheological parameters of the initial solutions.

The obtained results can be used to develop medical films with desired properties, which opens up prospects for their application in the field of regenerative medicine, surgery, and the creation of biocompatible coatings for wound dressings.

Key words: starch, polyvinyl alcohol, wound dressings, rheology, thixotropy.