

И. А. Шарафиеv, Ю. Е. Миронова, Д. Р. Хисамиева,
Р. Ю. Галимзянова, А. А. Никифоров, С. И. Вольфсон, Ю. Н. Хакимуллин

**СРАВНЕНИЕ АМИЛОПЕКТИНОВОГО И КУКУРУЗНОГО КРАХМАЛОВ
В СОСТАВЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В МЕДИЦИНЕ
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИЛИАРНЫХ СТЕНТОВ ЧЕРЕЗ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Ключевые слова: биоразлагаемость, композиции, термопластичный крахмал, билиарный стент, медицина, полилактид.

В условиях высокотемпературных сдвиговых деформаций в лабораторном смесителе Брабендер были получены смеси на основе полилактида с кукурузным и амилопектиновым термопластичным крахмалом. Процесс формования выполнялся методом плоскощелевой экструзии с последующим вырезанием лопаток из полученных лент на пресс-станке. Образцы проверялись на физико-механические показатели и производилось сравнение полученных результатов. Определение оптимального времени смешения проводилось на кукурузном крахмале. Выяснино, что у композиций с соотношением ТПК/ПЛА 100/100 массовых частей с различным временем смешения (5, 10 и 15 минут) значения физико-механических показателей, таких как крутящий момент, предел прочности, твердость и плотность практически не изменяются. Значение относительного удлинения и показателя текучести расплава образцов уменьшаются с повышением времени смешения. Сравнительные физико-механические испытания двух различных видов крахмалов показали, что композиции на основе амилопектинового крахмала имеют характеристики выше, чем для композиций на основе кукурузного крахмала. Таким образом, в качестве оптимального времени смешения было выбрано значение в 5 минут. Для дальнейших исследований был выбран состав с соотношением ТПК (амилопектиновый)-ПЛА 1:2, так как образцы, изготовленные из этой композиции, показывали лучшие значения по результатам физико-механических испытаний, в том числе предел прочности составлял 27,8 МПа, условный предел текучести был равен 24,2 МПа. Обнаружено, что при ускоренной деградации основные физико-механические показатели композиций снизились более чем в 2 раза, при этом снижение для смесей на основе кукурузного крахмала было более существенным.

I. A. Sharafiev, Yu. E. Mironova, D. R. Khisamieva,
R. Yu. Galimzyanova, A. A. Nikiforov, S. I. Volfsen, Yu. N. Khakimullin

**COMPARISON OF AMYLOPECTIN AND CORN STARCH IN COMPOSITIONS BASED
ON POLYLACTIDE USED IN MEDICINE FOR PRODUCTION OF BILIARY STENTS THROUGH STUDIES
OF PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES**

Keywords: biodegradability, compositions, thermoplastic starch, biliary stent, medicine, polylactide.

Under conditions of high-temperature shear deformations, mixtures based on polylactide with corn and amylopectin thermoplastic starch were obtained in the Brabender laboratory mixer. The molding process was performed by the method of flat-plate extrusion, followed by cutting blades from the obtained tapes on a press machine. The samples were tested for physical and mechanical parameters and the results were compared. The determination of the optimal mixing time was carried out on a corn starch. It was found out that compositions with a ratio of TPC/PLA 100/100 mass parts with different mixing times (5, 10 and 15 minutes), the values of physical and mechanical parameters such as torque, tensile strength, hardness and density practically do not change. The elongation and fluidity values of the melt samples decrease with increasing mixing time. Comparative physicomechanical tests of two different types of starches have shown that compositions based on amylopectin starch have higher characteristics than for compositions based on corn starch. Thus, a value of 5 minutes was chosen as the optimal mixing time. For further research, a composition with a ratio of TPC (amylopectin) was selected - PLA 1:2, since the samples made from this composition showed the best values according to the results of physical and mechanical tests, including the tensile strength was 27.8 MPa, the conditional yield strength was 24.2 MPa. It was found that with accelerated degradation, the main physical and mechanical indicators of the compositions decreased by more than 2 times, while the decrease for mixtures based on corn starch was more significant.

Введение

В России около 25 млн человек страдает от желчнокаменной болезни (холелитиаз) и заболеваний желчевыводящих путей [1]. Применение билиарных стентов является одним из актуальных направлений в медицинской практике для лечения данных патологий [2]. Из перспективных вариантов исполнения данных изделий можно выделить стенты, выполненные из биодеградируемых материалов, преимуществом которых является отсутствие необходимости замены. [3–6]. Полилактид

(PLA) один из наиболее подходящих материалов для производства билиарных стентов благодаря своей биосовместимости, биоразлагаемости и механическим свойствам [7]. Также известно, что использование в композиции с PLA термопластичного крахмала позволяет улучшить биоразлагаемость [8]. Однако влияние крахмала на физико-механические свойства композиций оказывает негативный эффект вследствие их несовместимости [9]. Таким образом, для оптимизации суммарного эффекта всех компонентов биоразлагаемой композиции важно правильно подобрать рецептуру [10]. По

всему миру активно изучаются возможности применения крахмала для создания биоразлагаемых полимерных композиций. В зависимости от региона и климата очень важным аспектом является производство данного возобновляемого сырья. Поэтому в различных странах фокус внимания исследователей нацелен на тот вид крахмала, который может быть произведен в данной местности [11-13].

Экспериментальная часть

В работе использовали полилактид марки IngeoTM 4043D производства NatureWorks LCC, США, крахмал кукурузный (ГОСТ 32159-2013, ООО «НД-техник», Россия), крахмал амилопекチンовый (ТУ 10.62.11-015-27291178-2017, ООО «Генетиклаб, Санкт-Петербург), сорбит (ГОСТ Р 52499-2005, ООО «Сладкий мир», г. Нижний Новгород) и глицерин (ГОСТ 6824-96, АО «Нэфис Косметикс, г. Казань»).

Для получения композиций производили двухстадийное смешение в закрытом роторном смесителе фирмы Brabender GmbH & Co. На первой стадии получали термопластичный крахмал путем смешения кукурузного крахмала с комбинацией двух пластификаторов – сорбита и глицерина при температуре 140 °C, 80 об/мин, в течение 12 минут. Аналогичная технология использовалась с амилопекチンовым крахмалом. Выбор данного температурного и скоростного режима был обусловлен относительно низкой температурой кипения глицерина и термостабильностью сорбита.

Далее на второй стадии смешивали полилактид и полученный на первой стадии ТПК при температуре 180 °C, близкой к температуре плавления полилактида, при 80 об/мин, в течение 5 минут. Далее для получения тонких листов смеси вальцевали на лабораторных вальцах. Затем для удобства дальнейшей переработки смеси дробились.

Оптимальное время смешение ПЛА с ТПК было определено на основе сравнительных испытаний физико-механических свойств композиций при различных длительностях смешения, 5, 10 и 15 мин. Как видно из таблицы 1, при времени смешения 5 мин физико-механические свойства полученных композиций являются наиболее высокими.

Далее образцы были экструдированы в виде ленты на лабораторном одношнековом экструдере при скорости 70 об/мин. Экструдер имеет четыре зоны нагрева: T1=150 °C, T2= 165 °C, T3=175 °C, T4=185 °C.

После этого из полученной ленты вырубались образцы согласно ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) “Пластмассы. Метод испытания на растяжение” для исследования характеристик материала. Прочность при растяжении образцов определяли на разрывной машине ТРМ-П 50 С1 (1 С1) при температуре 23±2°C, в соответствии с ГОСТ Р11262-80. Скорость движения зажима – 10 мм/мин.

Твердость образцов определяли ручным твердомером по ГОСТ 24621-91 (ИСО 868-85) «Пластмассы и эbonит. Определение твердости при вдавливании с помощью дюрометра (тврдость по Шору)».

Плотность определяли при помощи комплекта измерения плотности для высокоточных электронных

весов марки Vibra серии ALE на основе датчика Tuning Fork в соответствии с ГОСТ 15139-69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)».

Ускоренную деградацию образцов провели в пропитывающем растворе (фосфатно-буферный раствор, буфер Соренсена) при pH = 7,4; что соответствует кислотности организма человека, при 70 °C образцы были выдержаны в растворе в течении 24 часов.

Результаты и их обсуждение

В составе биоразлагаемых композиций, используемых в медицине, важно использовать нетоксичные ингредиенты. Поэтому в работе были рассмотрены такие материалы, как полилактид, кукурузный и амилопекチンовый крахмал, глицерин в качестве пластификатора и сорбит [10]. Полученный набор ингредиентов позволяет получить композит, пригодный для производства билиарных стентов методом 3-Д печати, преимуществом которых является отсутствие повторных манипуляций и обследований для извлечения ранее установленных стентов.

В данном исследовании были изучены такие характеристики материала композитов, как: твердость, плотность, предел прочности при разрыве, условный предел текучести, относительное удлинение при растяжении.

Таблица 1 – Влияние времени смешения композиций ПЛА-ТПК (1:1) на физико-механические показатели полученных образцов

Table 1 – Effect of mixing time of PLA-TPC (1:1) compositions on the physical and mechanical properties of the samples obtained

Время смешения, мин	Твердость по Шору А, усл. ед.	Плотность, г/см ³	Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %
5	95,0	1,32	12,8	8,7	32,7
10	92,0	1,32	12,1	8,2	30,0
15	95,0	1,31	12,7	10,0	24,8

Рецептуры композиции на основе ПЛА и двух различных ТПК на основе кукурузного и амилопекチンового крахмалов, с которыми производились физико-механические испытания, приведены в таблицах 2.

Композиции с соотношением ПЛА/ТПК (амилопекチンовый) 100/133 мас. ч. и 100/200 мас. ч. с помощью экструзии получить не удалось ввиду резкого снижения вязкости и потери свойств формируемости у экструдата. Далее, были проведены физико-механические испытания образцов.

Как показано на рис. 1, предел прочности уменьшается с увеличением содержания ТПК в композициях. При максимальном содержании ТПК в 200 мас. ч. наблюдается максимальное уменьшение предела прочности на 79,5 % в случае кукурузного крахмала и при содержании ТПК в 100 мас. ч. на 25 % в случае

амилопектинового крахмала. Такое снижение можем объяснить несовместимостью полилактида и ТПК, что приводит к уменьшению прочности композиций по мере увеличения доли наименее прочного компонента [14]. Предел прочности чистого полилактида составляет 65,7 МПа, а чистого ТПК – 4,2 МПа. Значения у образцов с амилопектиновым крахмалом выше, чем у образцов с кукурузным крахмалом. Это объясняется разветвленной структурой амилопектина, что способствует большей адгезии к молекулам полилактида [15].

Таблица 2 – Содержание ингредиентов в композиции на основе ПЛА с кукурузным крахмалом

Table 2 – Ingredient content in PLA-based composition with corn starch

	Содержание ингредиента, мас. ч.						
	ПЛА	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
ТПК	50,0	57,1	66,6	80,0	100,0	133,3	200,0

	Состав ТПК, мас. ч.							
	Крах- мал	30,0	34,3	40,0	48,0	60,0	80,0	120,0
Гли- це- рин	15,0	17,1	20,0	24,0	30,0	40,0	60,0	
Сор- бит	5,0	5,7	6,7	8,0	10,0	13,3	20,0	

Таблица 3 – Содержание ингредиентов в композиции на основе ПЛА с амилопектиновым крахмалом

Table 3 – Ingredient content in PLA-based composition with amylopectin starch

	Содержание ингредиента, мас. ч.				
	ПЛА	100,0	100,0	100,0	100,0
ТПК	50,0	57,1	66,6	80,0	100,0

	Соотношение компонентов в ТПК, мас. ч.				
	Крах- мал	30,0	34,3	40,0	48,0
Глице- рин	15,0	17,1	20,0	24,0	30,0
Сор- бит	5,0	5,7	6,7	8,0	10,0

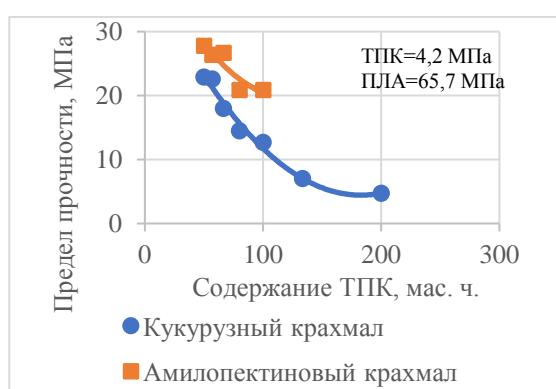


Рис. 1 – Зависимость предела прочности композиций ПЛА/ТПК от содержания ТПК

Fig. 1 – Dependence of the tensile strength of PLA/TPC compositions on the TPC content

Как показано на рис. 2, с увеличением содержания ТПК в композициях относительное удлинение в случае смесей с кукурузным крахмалом уменьшается, а в случае композиций с амилопектиновым крахмалом увеличивается.

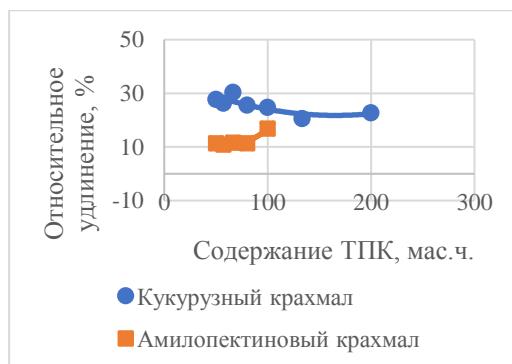


Рис. 2 – Зависимость относительного удлинения композиций ПЛА/ТПК от содержания ТПК

Fig. 2 – Dependence of the relative elongation of PLA/TPC compositions on the TPC content

При максимальном содержании ТПК в 200 мас. ч. наблюдается уменьшение значения относительного удлинения на 18 % в случае кукурузного крахмала, а при содержании ТПК в 100 мас. ч. в случае амилопектинового крахмала происходит увеличение относительного удлинения на 48 %. Такую зависимость можно объяснить разветвленной структурой амилопектина (амилопектиновый крахмал), которая положительно влияет на эластичность композиции, и линейной структурой амилозы (кукурузный крахмал), которая не имеет связей, способных к эластичной деформации.

Также можно заметить, что с увеличением содержания ТПК в композициях, условный предел текучести уменьшается. На рис.3 показано, что при максимальном содержании ТПК в 200 мас. ч. наблюдается уменьшение условного предела текучести на 83 % в случае кукурузного крахмала и при содержании ТПК в 100 мас. ч. на 26,5 % в случае амилопектинового крахмала. Такое снижение можем объяснить снижением доли кристалличной фазы в полилактиде ввиду включений ТПК, снижающих упорядоченность структуры полимерной матрицы. Условный предел текучести чистого полилактида составляет 56,6 МПа, а чистого ТПК – 4,9 МПа. Таким образом вне зависимости от типов рассмотренных крахмалов, но в большей мере для кукурузного, происходит снижение основных физико-механических показателей.

По результатам измерений твердости по Шору А и плотности композиций было обнаружено отсутствие сильного различия и показатели всех образцов находились в пределах 93 – 95 единиц и 1,28 – 1,36 г/см³ соответственно.

В результате ускоренной деградации проанализированы изменения значений предела прочности композиционных материалов ПЛА/ТПК для оценки влияния ТПК на биоразлагаемость композиции на основе полилактида. Значения предела прочности после деградации существенно отличаются от тех, что

были до деградации. Это свидетельствует об ощущимом эффекте влияния крахмала на скорости разложения полученной композиции, что является важным результатом наблюдения. Измерения данных характеристик представлены на рис. 4, 5.

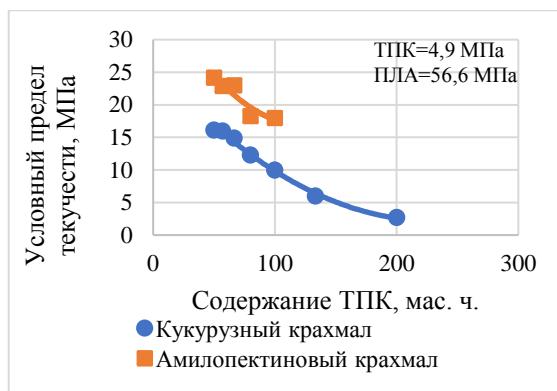


Рис. 3 – Зависимость условного предела текучести композиций ПЛА/ТПК от содержания ТПК

Fig. 3 – Dependence of the conditional yield strength of PLA/TPC compositions on the TPC content

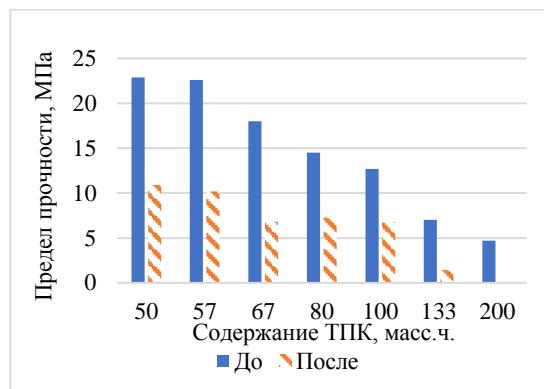


Рис. 4 – Зависимость предела прочности композиций ПЛА/ТПК до и после ускоренной деградации от содержания кукурузного ТПК

Fig. 4 – Dependence of the tensile strength of PLA/TPC compositions before and after accelerated degradation on the corn TPC content

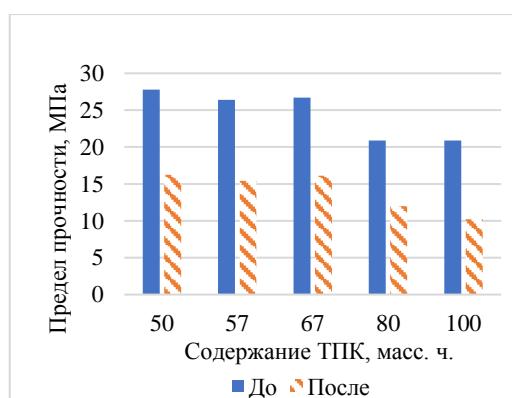


Рис. 5 – Зависимость предела прочности композиций ПЛА/ТПК до и после ускоренной деградации от содержания амилопектинового ТПК

Fig. 5 – Dependence of the tensile strength of PLA/TPC compositions before and after accelerated degradation on the amylopectin TPC content

Как видно из представленных рисунков предел прочности после ускоренной деградации существенно снижается с увеличением содержания ТПК в композиции. Прочность композиций также снижается более чем в 2 раза ввиду существенной разницы прочностных свойств ПЛА и ТПК. Однако в случае с амилопектиновым крахмалом данное снижение меньше, чем с кукурузным вследствие пространственно-разветвленной и, следовательно, более прочной структуры молекул амилопектина.

Выходы

1) Выяснено, что у композиций на основе кукурузного крахмала с соотношением ТПК/ ПЛА 100/100 масс. частей с различным временем смешения (5, 10, 15 минут) значения крутящего момента, предела прочности, твердости и плотности практически не изменяются. Значение относительного удлинения и показателя текучести расплава образцов уменьшаются с повышением времени смешения. Таким образом, оптимальное время смешения составляет 5 минут.

2) Установлено, что характеристики композиций с применением амилопектинового крахмала по сравнению с кукурузным крахмалом при соотношении ТПК/ ПЛА 50/ 100 масс. частей выше, а именно: предел прочности на 18 %, условный предел текучести на 33,5 %. Значение относительного удлинения этих композиций с использованием амилопектинового крахмала ниже на 16,3 % по сравнению с кукурузным крахмалом. Снижение прочности после ускоренной деградации для композиции с амилопектиновым крахмалом меньше, чем в случае использования кукурузного.

3) Установлено, что ускоренная деградация снижает прочность композиций более, чем в 2 раза, причем для композиций на основе кукурузного крахмала снижение более существенное.

4) Для дальнейших исследований был выбран состав с соотношением ТПК (амилопектиновый)/ ПЛА 50/100 масс. частей, так как образцы, изготовленные из этой композиции, показывали лучшие значения по результатам физико-механических испытаний, в том числе предел прочности составляет 27,8 МПа, условный предел текучести равен 24,2 МПа

Литература

1. Вахрушев Я.М., Хохлачева Н.А. *Архивъ внутренней медицины*, **6**, 3, 30-35 (2016).
2. Сайфутдинов И. М., Славин Л. Е., Галимзянов А. Ф., Зимагулов Р. Т. // *Практическая медицина*, **2**, 67, 52-55, (2013).
3. Ginsberg G., Cope C., Shah J. et al. , *Gastrointest. Endosc.* V. **58**. N 5. P. 777–784, (2003).
4. Meng B., Wang J., Shu N et al., *J. Mater. Sci. Med*, V.**17**. P. 611–617, (2006).
5. Judah J.R., Draganov P.V., *Wld J. Gastroenterol*, V. **13**. N 26.P. 3531–3539, . 2007).
6. Tashiro H., Ogawa T., Itamoto T. et al., *J. Surg. Res.*, V. **151**. P. 85–88, (2009).
7. Борисов Е. В, Химический журнал, № 4. N 101781448 С. 68–71, (2005).
8. Е. Н. Подденежный, Н. Е. Дробышевская, А. А. Бойкос., В. М. Шаповалов, *Вестник ГТТУ им. П. О. Сухого*, **4**, 31–36, (2019)

9. С. З. Роговина, Э. В. Прут, К. В. Алексанян, В. Г. Крашенинников, Е. О. Перепелицина, Д. П. Шашкин, А. А. Берлин, *Высокомолекулярные соединения*, Серия Б, **61**, 3, 226–232 (2019).
10. Esmaeili, M., G. Pircheraghi, R. Bagheri, *Polymer International*, **66**, 6, 809–819, (2017).
11. Paull R., Quast L. et al., *Starch*, **63**, 595-603, (2011).
12. Краус С.В., Лукин Н.Д., Иванова Т.В., Сдобникова О.А., *Хранение и переработка сельхозсырья*, **1**, 8-11 (2011).
13. Flores P., Meras F. et al., *Starch*, **63**, 550-556 (2011)
14. Huneault, M.A., Li, H, *Polymer*, **48**, 270-280, (2007)
15. Н. Г. Гулюк, А. И. Жушман, Т. А. Ладур, Е. А. Штыркова, *Крахмал и крахмалопродукты*, Москва, Агропромиздат, 1985. - 239 с.

References

1. Vakhrushev Y.M., Khokhlacheva N.A. *Archives of Internal Medicine*, **6**, 3, 30-35 (2016).
2. Saifutdinov I.M., Slavin L.E., Galimzyanov A.F., Zimagulov R.T. // *Practical Medicine*, **2**, 67, 52-55, (2013).
3. Ginsberg G., Cope C., Shah J. et al. , *Gastrointest. Endosc.* V. **58**, N 5. P. 777–784, (2003).
4. Meng B., Wang J., Shu N et al., *J. Mater. Sci. Med*, V.**17**. P. 611–617, (2006).
5. Judah J.R., Draganov P.V., *Wld J. Gastroenterol*, V. **13**. N 26.P. 3531–3539, . 2007).
6. Tashiro H., Ogawa T., Itamoto T. et al., *J. Surg. Res.*, V. **151**. P. 85–88, (2009).
7. Borisov E. V., *Chemical Journal*, No. **4**. N 101781448 C. 68–71, (2005).
8. E. N. Poddenezhny, N. E. Drobyshevskaya, A. A. Boikos, V. M. Shapovalov, *Bulletin of the P. O. Sukhoi State Technical University*, **4**, 31-36, (2019)
9. S. Z. Rogovina, E. V. Prut, K. V. Aleksanyan, V. G. Krasheninnikov, E. O. Perepelitsina, D. P. Shashkin, A. A. Berlin, *High Molecular Weight Compounds*, Series B, **61**, 3, 226–232 (2019).
10. Esmaeili, M., G. Pircheraghi, R. Bagheri, *Polymer International*, **66**, 6, 809–819, (2017).
11. Paull R., Quast L. et al., *Starch*, **63**, 595-603, (2011).
12. Kraus S.V., Lukin N.D., Ivanova T.V., Sdobnikova O.A., *Storage and Processing of Agricultural Raw Materials*, **1**,8-11 (2011).
13. Flores P., Meras F. et al., *Starch*, **63**, 550-556 (2011)
14. Huneault, M.A., Li, H, *Polymer*, **48**, 270-280, (2007)
- N.G. Gulyuk, A.I. Zhushman, T.A. Ladur, E.A. Shtyrkova, *Starch and Starch Products*, Moscow, Agropromizdat, 1985. - 239 p.

© И. А. Шарафьев – аспирант кафедры Химии и технологии переработки эластомеров (ХТПЭ), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, ilsur.sharafiev@mail.ru; Ю. Е. Миронова – магистрант кафедры ХТПЭ, КНИТУ, julia.mironova@mail.ru; Д. Р. Хисамиева – аспирант кафедры Медицинской инженерии (МИ), КНИТУ, osenzima1811@gmail.com; Р. Ю. Галимзянова – канд. тех. наук, доцент кафедры МИ, КНИТУ, galimzyano-var@gmail.com; А. А. Никифоров – доцент кафедры ХТПЭ, КНИТУ, svolfson@kstu.ru; Ю. Н. Хакимуллин – д-р тех. наук, профессор кафедры ХТПЭ, КНИТУ, KhakimullinYuN@corp.knrtu.ru

© I. A. Sharafiev – PhD-student of the Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing (CTEP), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, ilsur.sharafiev@mail.ru; Yu. E. Mironova – Master-Student of the CTEP department, KNRTU, julia.mironova@mail.ru; D. R. Khisamiyeva – PhD-student of the Department of Medical Engineering (ME), KNRTU, osenzima1811@gmail.com; R. Yu. Galimzyanova – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the ME department, KNRTU, galimzyano-var@gmail.com; A. A. Nikiforov – Associate Professor of the CTEP department, KNRTU, antonniki-for@gmail.com; S. I. Wolfson – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the CTEP department, KNRTU, svolfson@kstu.ru; Yu. N. Khakimullin – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor of the CTEP department, KNRTU, KhakimullinYuN@corp.knrtu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 23.09.25.

Дата принятия рукописи в печать – 30.10.25.