



Вплив модифікації на вологостійкість і структурні властивості плівкового матеріалу на основі біополімеру

А.А. Дубініна, к.т.н., О.С. Круглова, О.Ю. Тургенева, Харківський державний університет харчування та торгівлі

Упродовж багатьох століть упаковка була невід'ємною частиною життя людини. Необхідність у ній виникла тоді, коли людям стали потрібні засоби для зберігання і захисту продуктів. Для цього використовувалися шкіри тварин, порожнисті стовбури дерев, а як обгортковий матеріал — листя великих розмірів і береста. Сьогодні упаковка є всюди. Її так багато, що увага на ній вже не затримується. Тим не менш сучасна упаковка спроектована так, щоб діяти

матеріалів становить десятки і сотні років, тому перспективним рішенням проблеми забруднення навколишнього середовища полімерними відходами є освоєння широкого спектру природних полімерів та їхніх композитів [4, 5]. У даний час у харчовій промисловості широкого поширення набули плівки на основі таких природних біодеградуємих полімерів, як целюлоза, хітозан, желатин, поліпептиди, казеїн та ін. Вони руйнуються впродовж декількох

властивості, а також високі показники бактерицидності [12, 13]. Оскільки найпоширенішою упаковкою сьогодні є упаковка з комбінованих пакувальних матеріалів на основі картону, у статті розглядається можливість створення плівки на основі біополімеру із заданими фізико-хімічними властивостями, яку можна буде використати у подальшому як плівкове покриття — складову комбінованого пакувального матеріалу. Розроблена плівка може слугувати заміником

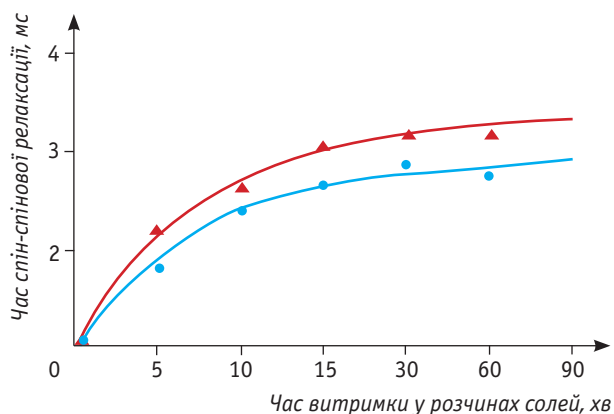


Рис. 1. Залежність спіно-спінової релаксації протонів води від способу модифікації: 1 % розчином $ZnSO_4$ (—); 1 % розчином Na_2SO_4 (—)

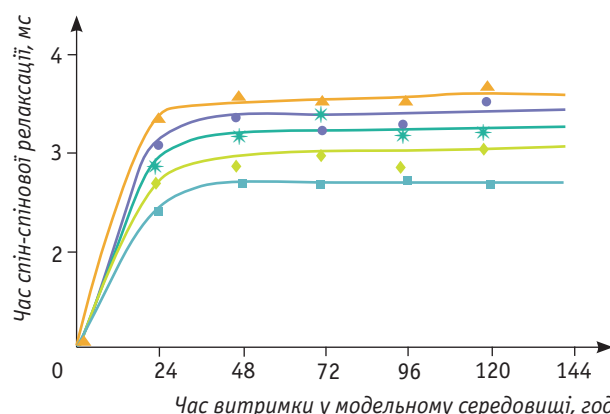


Рис. 2. Залежність спіно-спінової релаксації протонів води у плівках, модифікованих розчином Na_2SO_4 (5 —, 10 —, 15 —, 30 —, 60 — хв) і витриманих у модельному середовищі

на підсвідомість споживача. Завдяки їй харчові продукти можуть розповсюджуватися широко і раціонально [1–3]. Пакувальна індустрія на сучасному етапі розвивається такими стрімкими темпами, що, мабуть, є одним з лідерів ринкової економіки. Полімерна упаковка та комбіноване пакування на основі полімерних плівок вважаються найпоширенішими видами пакування для харчових продуктів, але, незважаючи на всі переваги, вони мають недолік — їхня утилізація після використання небезпечна та дорога. Розкладання традиційних полімерних

місяців під дією УФ-випромінювання, ферментних систем і мікроорганізмів, що знаходяться у ґрунті. При цьому дані матеріали служать добривом і поживним середовищем для мікрофлори ґрунту [6–11]. Унікальні властивості хітину і хітозану привертають увагу великої кількості фахівців різних спеціальностей. Використання саме хітозану обумовлене наявністю в ньому реакційно здатних аміногруп. Таке природне походження і хімічна будова забезпечують хітозану біосумісність і здатність до біодеградації, комплексотвірні та іоннообмінні

синтетичних аналогів, що у свою чергу дозволить скоротити кількість проблем екологічного характеру, спричинених неконтрольованим використанням полімерної упаковки в усьому світі. Метою роботи було створення біодеградуємого плівкового матеріалу на основі хітозану, його модифікація та дослідження структурних властивостей. Для отримання плівок використовували харчовий низькомолекулярний хітозан із ступенем деацетилювання 79 та 82 % виробництва ЗАТ «Біопродрес» (Росія). Плівки формували методом поливу плівкотвірною розчином з хітозану.

Під час проведення попередніх досліджень [14] було виявлено що хітозанові плівки мають високу паропроникність і сорбційну здатність, що призводить до необмеженого набухання з наступним розчиненням у вологому середовищі. Це обумовлено наявністю гідроксильних груп ($-OH$) у молекулі хітозану, які легко притягують молекули води. Оскільки для таких харчових продуктів, як фруктово-овочеві пасти і соуси, відмінною характеристикою є високий вміст води (75–85 %), важливо, щоб пакувальний матеріал для них зберігав свої властивості протягом усього періоду експлуатації. Для отримання необхідних характеристик створені плівки необхідно модифікувати. Для модифікації використовували оброблення сформованих плівок 20 % розчином $NaOH$ та сульфатування, а саме 1 % розчинами Na_2SO_4 і $ZnSO_4$. Результати досліджень показали, що витримка хітозанових плівок у 20 % роз-

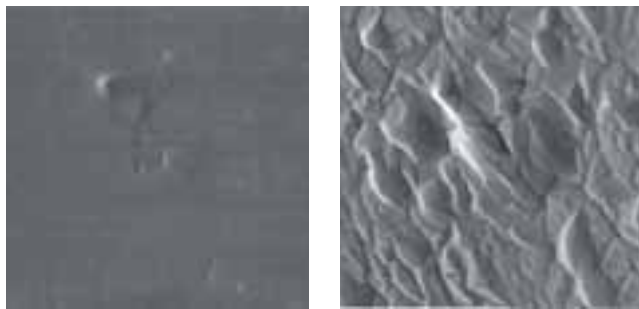
ки у модельному розчині збільшилися до розміру 60×60 мм, але надалі процес набухання призупинився, зразки не розчинялися в модельному середовищі. Час витримки зразків у лужному розчині впливає на вологопоглинання обернено пропорційно. Аналізуючи дані, слід зробити висновок, що плівки, оброблені лугом, мають вологопоглинальну здатність майже у 5 разів меншу, ніж необроблені зразки. Отже, менший ступінь вологопоглинання хітозанових плівок в основній формі, порівняно із сольовою, є безперечною перевагою, тому що це забезпечує можливість більш тривалого перебування плівки в контакт з харчовим продуктом без руйнування. Для модифікації хітозанових плівок були також обрані солі сульфатної кислоти через здатність аміногруп хітозану взаємодіяти із сульфатогрупами. Концентрація розчинів 1 % є оптимальною, бо встановлено, що її збільшення не впливає на результат, а концентрація

моментів протонів) у протонному магнітному резонансі. Час спін-спінової релаксації дозволяє оцінити рухливість протонів водню в досліджуваній системі. Таким чином, можна відмітити, що чим менше час спін-спінової релаксації, тим менше води увібалося досліджуваними зразками плівок [16].

Результати дослідження залежності спін-спінової релаксації протонів води від способу модифікації хітозанових плівок представлено на рис. 1, 2.

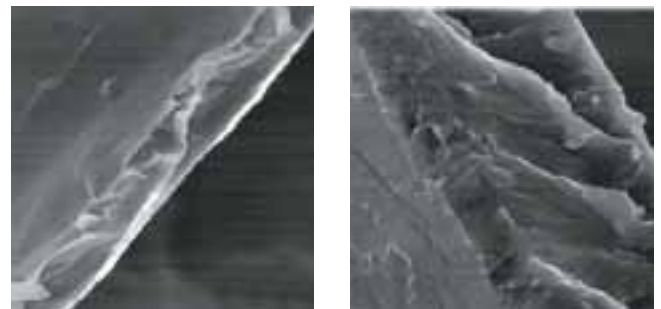
Як видно з рис. 1, час спін-спінової релаксації збільшується із тривалістю витримки зразків плівки в розчинах сульфатів. Менший час спін-спінової релаксації характерний для плівок, модифікованих розчином Na_2SO_4 , що свідчить про блокування більшої кількості реакційних аміногруп, ніж у випадку з розчином $ZnSO_4$.

Оскільки кращі результати зниження вологопоглинання були отримані під час витримання плівок у розчині



а) б)

Рис. 3. Мікроструктура поверхні нового плівкового матеріалу (10 мкм): немодифікованого (а), модифікованого (б)



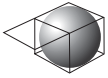
а) б)

Рис. 4. Мікроструктура поперечного зрізу нового плівкового матеріалу (10 мкм): немодифікованого (а) і модифікованого (б)

чині $NaOH$ супроводжується переходом хітозану із сольової форми в основну. Перехід в основну форму призводить до значного збільшення щільності розташування молекул хітозану з відповідним зменшенням ступеня доступності хітозанових ланок для взаємодії з вологою, таким чином зменшується ступінь набухання плівкових зразків. Результатами досліджень встановлено, що хітозанові плівки, оброблені лугом, на відміну від необроблених характеризуються відсутністю розчинення у воді, хоча процес набухання і має місце. Так, зразки розміром 40×40 мм після 10-денної витрим-

менше 1 % не дає бажаного ефекту. Визначення сорбційних характеристик модифікованих хітозанових плівок отримували за допомогою методу ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [15]. ЯМР (magnetic resonance imaging — MRI) — метод дослідження, оснований на аналізі поглинання і передачі високочастотних радіохвиль молекулами води за їхнього розміщення в сильному магнітному полі. Спектроскопія ЯМР відноситься до неруйнівних методів аналізу. Спін-спінова релаксація дає можливість встановити термічну рівновагу в системі спінів (ядерних магнітних

Na_2SO_4 , подальші дослідження проводили із цими зразками. Наступним етапом досліджень було прослідити ступінь набухання плівок через насичення вологою під час витримання їх у модельному розчині. Згідно із санітарно-гігієнічними вимогами [17], модельне середовище, що імітує фруктово-овочеві пасти та соуси, містить водний розчин оцту, кухонної солі та нерафінованої соняшникової олії. Зразки плівок розміром 40×40 мм занурювали в отримане модельне середовище температурою $(20 \pm 2)^\circ C$ і витримували їх протягом 1–5 діб (рис. 2).



З рис. 2 видно, що час спін-спінової релаксації стрімко збільшується протягом перших 24 годин витримування модифікованих плівок у модельному середовищі. У цей час відбувається сорбція води хітозановими плівками, тобто збільшення кількості молекул води, які подовжують час спін-спінової релаксації. Далі процес набухання уповільнюється і призупиняється (час спін-спінової релаксації стає незмінним). Таким чином, виходячи з результатів досліджень, представлених на рис. 2, визначено, що доцільно використовувати розчин Na_2SO_4 з часом модифікації 30–60 хв — дає найнижчий час спін-спінової релаксації. Крім того, результати показують, що модифікація дозволяє блокувати вільні аміногрупи хітозану і стабілізувати плівку, тобто знизити її сорбційні властивості.

Однак зміни, яких набуває новий плівковий матеріал під час модифікації, проявляються і у змінах мікроставностей поверхні. З метою виявлення цих змін було проведено дослідження поверхневих властивостей модифікованих хітозанових плівок за допомогою електронного мікроскопу (рис. 3, 4).

У результаті аналізу мікрознімків виявлено суттєві відмінності у змінах мікроструктури плівок. Топографія поверхні плівок показує, що характер їхнього мікрорельєфу залежить від модифікації. Так, сформована плівка на основі хітозану (немодифікована) (рис. 3, а) має більш рівномірну структуру і меншу шорсткість. Поверхня немодифікованої плівки майже гомогенна, без надривів та здимання. Це свідчить про рівномірне розчинення хітозану та формування гомогенного розчину. Топографія поверхні модифікованої плівки показує нерівномірну структуру (рис. 3, б). Рельєф поверхні характеризується значною шорсткістю, на поверхні з'являються нерівності та, навіть, тріщини, що може свідчити про утворення певних комплексів під час модифікації (сульфатування) плівок. Модифікований плівковий матеріал має крихку структуру розрізу і менш структурований.

Висновки

Проведені дослідження з модифікації хітозанових плівок показали, що, змінюючи умови приготування плівок, тобто застосовуючи модифікацію лугом або сульфатами, можна отримувати полімерні покриття із суттєво різною швидкістю вологопоглинання. Слід

відмітити позитивний ефект, який дає можливість отримувати полімерні покриття із заданими властивостями, зокрема нерозчинністю у воді, що значно розширює сферу застосування таких плівок (наприклад, із продуктами, вологість яких перевищує 25 %). У той самий час модифіковані плівки, частково втрачаючи здатність до водорозчинення, стають крихкими і ламкими, знижується їхня еластичність.

Отримані результати модифікації хітозанових плівок, а також дослідження їхніх структурних властивостей підтверджують доцільність використання лугів та сульфатів для модифікації цих плівок. Однак для їхнього практичного застосування запропоновані способи модифікації плівкового матеріалу потребують подальшого вдосконалення.

Література

1. Кривошея В.М. Упаковка в нашому житті — К.: ІАЦ «Упаковка», 2001. — 160 с.
2. Галат Е. Общепит и упаковка // Упаковка. — 2005. — № 3. — С. 55–57.
3. Старокадомский Д.В. Рынок упаковки Украины // Тара и упаковка. — 2007. — № 1. — С. 48–50.
4. Жук О. Биоупаковка: векторы развития // Мир упаковки. — 2008. — № 5. — С. 16–19.
5. Дубинина А.А., Ленерт С.А., Круглова О.С. Биоразлагаемые пищевые покрытия и пленки: история и современность // Вавиловские чтения: сб. статей международной научно-практической конференции. — Саратов, 2010. — С. 210–217.
6. Биопластик становится экологическим трендом [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.agroru.com>
7. Биоразлагаемые полимеры — упаковка будущего [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.himhelp.ru>
8. Иванова Т. Экологически безопасная упаковка — залог успешной конкурентоспособности продукции // Тара и упаковка — 2006. — № 3. — С. 56–57.
9. Дубинина А.А., Ефимова В.О., Круглова О.С. Використання крохмалонаповненої упаковки — один із шляхів вирішення проблеми відходів // Прогресивна техніка та технологія харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. праць — Харків: ХДУХТ, 2008. — С. 162–165.
10. Упаковки, які легко утилізувати // Харч. і перероб. пром-сть. — 2006. — № 6. — С. 9.

11. Легонькова О., Сдобникова О., Милицькова Е. и др. Биоразлагаемые материалы в технологии упаковки // Тара и упаковка. — 2003. — № 6. — С. 78–80.


12. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение. — М.: ХИМИЯ, 2001. — 525 с.

13. Дубинина А.А., Летуца Т.М., Круглова О.С. Вивчення бактерицидних властивостей плівок на основі природних компонентів // Прогресивна техніка та технологія харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі: зб. наук. праць ХДУХТ — Харків: ХДУХТ, 2008. — Вип. 2(9). — С. 146–150.

14. Дубинина А.А., Ленерт С.О., Круглова О.С. Вивчення стійкості хітозанових плівок у модельному середовищі // Сучасні проблеми тари та пакування споживчих товарів: матер. наук.-практ. конф. (25.11.2009 р.). — Харків: НФУ. — 2009. — С. 67–70.

15. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. — М.: Мир, 1992. — 402 с.

16. Ядерний магнітний резонанс у питаннях і відповідях: навч. посібник / М.Ю. Корнілов, О.В. Туров, Р. Борсдорф, Е. Клейнпетер. — К.: Вища шк., 1995. — 287 с.

17. Інструкція по санітарно-хімічному дослідженню виробів, виготовлених з полімерних та інших синтетичних матеріалів, призначених для контакту з харчовими продуктами, № 880-71 від 02.02.1971 р. 

Влияние модификации на влагостойкость и структурные свойства пленочного материала на основе биополимера

А.А. Дубинина, к.т.н., О.С. Круглова, Е.Ю. Тургенева
 Авторами проведены исследования по разработке пленочного материала на основе биополимера хитозана и усовершенствованию его свойств. Также исследовано влияние модификации на влагопоглощение и структурные свойства хитозановых пленок.

Ключевые слова: полимерные пленки; хитозан; влагостойкость.

Influence of modification on the water resistance and structural properties of the film based on biopolymer

A.A. Dubinina, Ph.D., O.S. Kruglova, O.U. Turgeneva
 Studies of developing of biopolymer chitosan based film material and improving its properties were analysed. The influence of modification on moisture absorption and structural properties of chitosan films was studied.

Key words: polymer films; chitosan; water-resistance.

