

# Пакувальні біодеградабельні плівки на основі полівінілового спирту

А.І. Чорна, О.С. Шульга, к.т.н., Л.Ю. Арсеньєва, д.т.н., Національний університет харчових технологій, м. Київ, С.М. Кобилінський, к.т.н., Л.А. Гончаренко, Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

З розвитком і удосконаленням ринку товарів у постійній динаміці перебуває і супутній ринок – ринок упаковки. До недавнього часу основною сировиною для багатьох пакувальних матеріалів була целюлоза. З розвитком нафтохімії почали широко використовувати нафту як сировину для виробництва полімерних пакувальних матеріалів. Разом із цим актуалізувалася проблема утилізації відходів полімерної упаковки. Більшість відходів виробництва та використання полімерних виробів, у тому числі відходів упаковки, традиційно розміщується на полігонах, що призводить до збільшення некерованої міграції відходів у довкілля. Світовий обсяг виробництва упаковки, яка дедалі набуває все більшого значення як чинник підвищення конкурентоспроможності продукції, щорічно зростає на 2–3 %. Виробники та споживачі цієї продукції зацікавлені в безпечній, привабливій, екологічно чистій та легко перероблюваній упаковці.

## Напрямок досліджень

Мета новітніх розробок для пакувальної індустрії полягає в тому, щоб установити загальні закономірності в доборі компонентів і технологічних параметрів для виготовлення пакувальних матеріалів та упаковки, які поєднували б високий рівень експлуатаційних характеристик (міцність, газо- і вологонепроникність, екологічну безпечність та ін.) із здатністю відходів упаковки до біорозкладання [1].

Сучасні дослідження в галузі створення біодеградабельних матеріалів, у тому числі пакувальних, ведуться в двох напрямках:

- розроблення композицій полімерних матеріалів із домішками допоміжних речовин, які під впливом мікроорганізмів швидко б розкладались і повністю мінералізувались (при цьому самі полімери можуть бути виготовлені як із нафтохімічної, так і з відновлюваної сировини рослинного або тваринного походження);
- розроблення композицій полімерних матеріалів із домішками допоміжних речовин без вимог до їх швидкого розкладання [2].

Деградабельні пакувальні матеріали поділяють на:

- матеріали, отримані синтетичним способом;
- матеріали на основі природних полімерів, отримані біологічною модифікацією останніх;

- добавки, які надають синтетичним полімерам під час їх захоронення здатність розкладатися на безпечні компоненти [3].

У дослідженнях було обрано перший напрям розроблення біодеградабельних пакувальних матеріалів.

## Матеріали та методика досліджень

Основою для виробництва плівки обрали полівініловий спирт (ПВС), який доволі широко застосовують як модифікатор і загусник полівінілацетатних клеїв. На території Китаю цю сполуку використовують як захисний колоїд під час виробництва полівінілацетатних дисперсій, а також як стабілізатор емульсійної полімеризації. У сфері текстильного виробництва полімер використовують під час виготовлення волокна. У харчовій промисловості полімер знаходить застосування як глазуруючий агент і компонент, що забезпечує зв'язування води. Неприятливий вплив на організм людини ПВС як харчової добавки Е-1203 не встановлено. Речовина дозволена на території України та країн Європейського Союзу, проте в Росії її застосування заборонено [4]. ПВС завдяки біосумісності, еластичності і хімічній стабільності широко використовують у медичній практиці як компонент штучного суглобового хряща, матриці для іммобілізації білків, ферментів, ДНК, у складі препаратів пролонгованої дії [5]. Як пока-

зав аналіз наукової літератури, протягом останніх років у напрямі розроблення біодеградабельних полімерів помітно активний розвиток полімерів на основі гідроксикарбонових кислот [6]. Були досліджені плівки на основі полісахариду пулулану і ПВС. Завдяки введенню диальдегіду гліюксалу до складу суміші з ПВС у масовому співвідношенні 40 : 60 та подальшої реакції зшивання отримано однорідну плівку з високими фізико-механічними властивостями [7]. Оpubліковано спосіб формування виробів із підвищеною швидкістю до біорозкладання з суміші ПВС і целюлозовмісних наповнювачів із дріжджами, з яких видалено нуклеїнові кислоти [8]. Біодеградабельні матеріали для пакування харчових продуктів з покращеною стійкістю до зволоження отримують з суміші ПВС, крохмалю, целюлози з додаванням протеїнів, природних барвників, лимонної кислоти та гліцерину [9]. Біодеградабельні матеріали на основі ПВС застосовують під час виготовлення плівки для покриття заморожених продуктів, а також фруктів і овочів [10–12].

Пектин (Е-440) – це добавка природного походження, яка має високий рівень нешкідливості і яку можна використовувати в певній кількості. Завдяки своїй комплексоутворюючій здатності вона є однією з найважливіших харчових добавок. Пектин міститься в рослинній сировині, плодах, овочах, коренеплодах, належить до

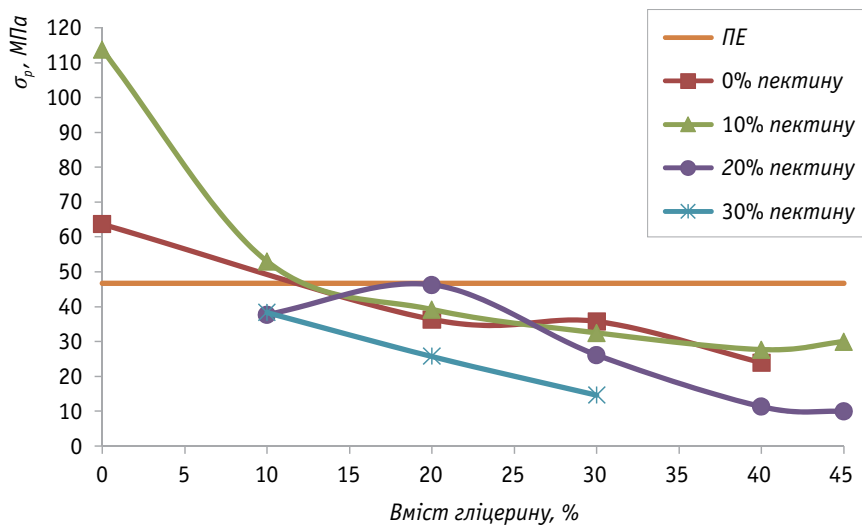


Рис. 1. Зміна міцності під час розриву плівок з ПВС залежно від вмісту в них пектину і гліцерину

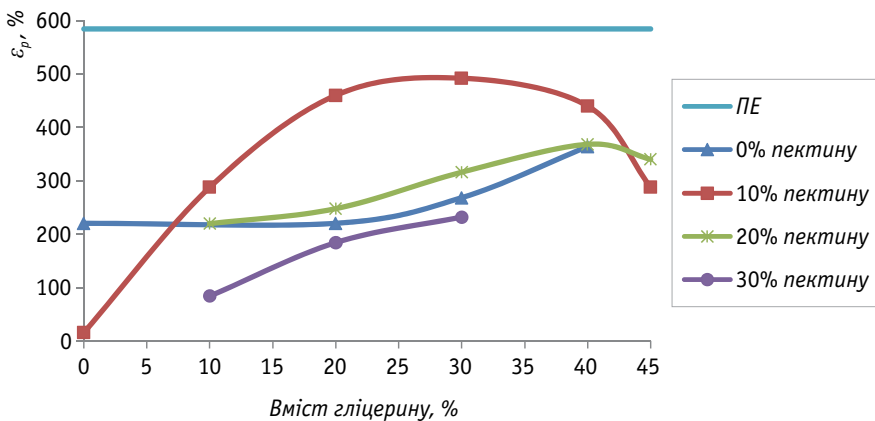


Рис. 2. Зміна відносного подовження плівок з ПВС залежно від вмісту в них пектину і гліцерину

розчинних харчових волокон та відіграє важливу роль у стабілізації обміну речовин, проявляє сорбційні властивості щодо радіоактивних і важких металів. Пектин використовують як желетвірний, стабілізуючий, вологостримуючий агент у харчовій промисловості та в непродовольчому секторі [13]. Пластифікатор — дуже важлива складова, яка впливає на фізико-механічні властивості полімерних матеріалів. Зазвичай, пластифікатори додають для зменшення крихкості полімеру. Водночас введення пластифікатору може призвести до помітного збільшення коефіцієнта дифузії для газу

чи водяної пари і зниження зчеплення, міцності на розрив і температури склування полімерних матеріалів [14]. Для виготовлення біодеградабельних плівок використовували такі види сировини: ПВС ( $M = 10350$  г/моль), пектин яблучний зі ступенем етерифікації 66,9 %, гліцерин. Плівки готували в кілька стадій за такою методикою: розчиняли ПВС у дистильованій воді; додавали пектин під час перемішування на магнітній мішалці для забезпечення однорідності розчину; додавали гліцерин. З метою запобігання утворення в плівці повітряних бульбашок розчин дегазували. Плівки

формували на тефлоновій поверхні. Сушіння здійснювали за температури 25 °С.

Визначення відносного подовження і міцності плівки на розрив проводили за ГОСТ 14236-81 [15] на розривній машині F-1000 без попереднього кондиціонування плівки. Термомеханічні дослідження виконували методом penetрації в режимі одновісного постійного навантаження ( $\sigma = 0,5$  МПа) на установці УИП-70М. Лінійний нагрів зразків здійснювали зі швидкістю 2,5 град./хв. у температурному інтервалі від 0 до + 350 °С протягом 140 хв.

### Результати досліджень та їх обговорення

Досліджено зразки плівок з ПВС, що містять пектин у кількості від 0 до 30 мас.% і гліцерин у кількості від 0 до 40 мас.%. Зміни міцності під час розриву ( $\sigma_p$ , МПа) та відносного подовження ( $\epsilon_p$ , %) для плівок залежно від їх складу наведено на рис. 1 та 2. Для порівняння наведено значення відносного подовження (584 %) і міцності під час розриву (46,7 МПа) для поліетиленової (ПЕ) пакувальної плівки.

Показник міцності під час розриву ( $\sigma_p$ ) плівок з ПВС зменшується (рис. 1) зі збільшенням вмісту гліцерину й пектину в складі плівок і відповідно збільшується за відсутності гліцерину в складі плівки. Під час додавання понад 20 % гліцерину еластичність плівок зростає (рис. 2), а за відсутності — зменшується, оскільки гліцерин виконує роль пластифікатору. Введення пектину в систему ПВС—гліцерин покращує фізико-механічні властивості одержаних плівок, причому величина подовження зростає більш суттєво і майже не залежить від вмісту гліцерину. Для досягнення кращої міцності плівки без погіршення її еластичності оптимальним є вміст 10 % пектину та гліцерину в складі плівки.

Значення деяких теплофізичних показників, а саме температур склування ( $T_c$ , °С) та плавлення ( $T_{пл}$ , °С) плівок залежно від їх складу, наведено на рис. 3.

$T_{пл}$  зразків зазнавала лінійного зниження на 31–57 °С порівняно з вихідними даними плівки на основі 100 % ПВС ( $T_{пл} = 220^\circ\text{C}$ ).  $T_c$  для вихідного ПВС становила 43 °С, що є нижчим за довідникові дані (85 °С). Проте в

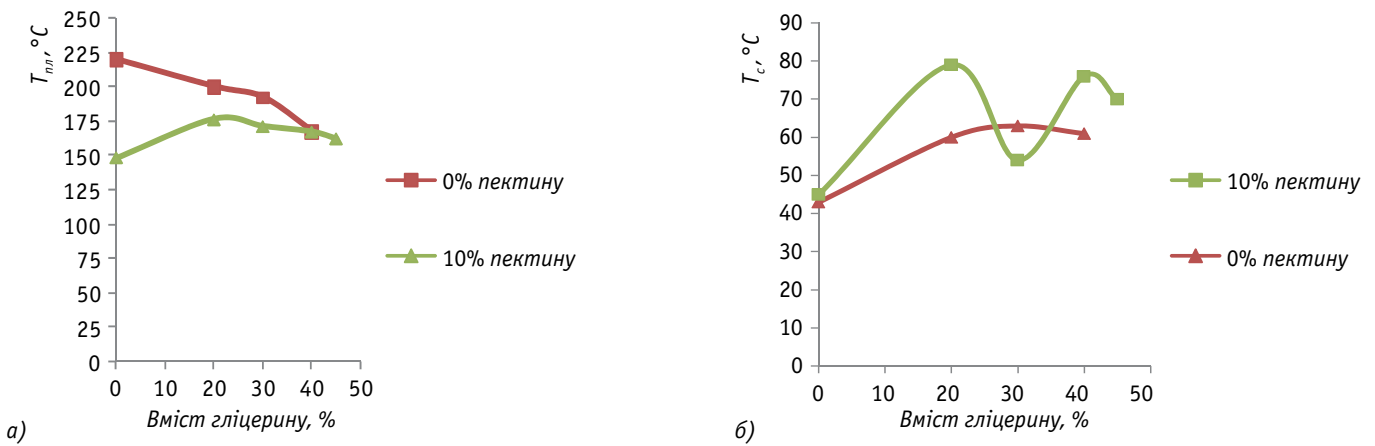


Рис. 3. Зміна температури плавлення ( $T_{пл}$ , °C) (а) та температури склування ( $T_g$ , °C) (б) плівки з ПВС різного складу

літературних джерелах наведено значення в досить широкому інтервалі – від 24 до 91 °C, що залежить як від молекулярної маси полімеру, так і від методу дослідження. Для систем ПВС–пектин–гліцерин значення  $T_g$  зразків були вищими за  $T_g$  вихідного полімеру і майже не змінювалися за різного вмісту гліцерину (60–63 °C). Термомеханічні дослідження плівок, як і фізико-механічні, свідчать про пластифікуючий ефект пектину в складі ПВС, що проявляється в зниженні  $T_{пл}$  системи.

За відсутності гліцерину початок плавлення ПВС (плівка ПВС : Пектин = 90 : 10) спостерігали за 148 °C, як і в разі введення 20 % пектину (рис. 4а). Для цих систем також спостерігали лінійне зниження  $T_{пл}$  за умови збільшення вмісту пектину (рис. 4в) і гліцерину (рис. 4 а, б).

Біодеградабельні полімери є необхідною складовою сучасного ринку полімерів. Для пришвидшення впровадження біодеградабельних матеріалів на споживчому ринку України необхідно розв'язати багато проблем, найважливіші з яких – зниження вартості біодеградабельних полімерів та їх перероблення. Необхідно також здійснити певну реорганізацію інфраструктури утилізації відходів, зокрема, впровадити роздільне збирання відходів упаковки, у тому числі із біодеградабельних полімерів, виділення місця для їх компостування та ін. Всі ці питання мають бути вирішені на державному рівні. Отже, розроблення нових біодеградабельних пакувальних матеріалів є необхідним і перспективним для розвитку пакувальної індустрії.

### Література

1. Jenkins P.J. The influence of amylose on starch granule structure / P.J. Jenkins, A.M. Donald // Int. J. Biol Macromol. – 1994. – Vol. 17. – P. 315–321.
2. Легонькова О. Еще раз о биоразложеним полимерных материалов // Тара и упаковка. – 2006. – № 2. – С. 57–58.
3. Сирохман І.В. Товарознавство пакувальних товарів і тари: підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / І.В. Сирохман, В.М. Завгородня. – К.: Центр учбової літератури, 2009. – 616 с.
4. Поливиниловый спирт [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://vesvnorme.net/zdorovoe-pitanie/polivinilovuj-spirt.html>.
5. Мусская О.Н. Пленочные композиционные материалы на основе гидроксипатита и поливинилового спирта / О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько, С.А. Ула-

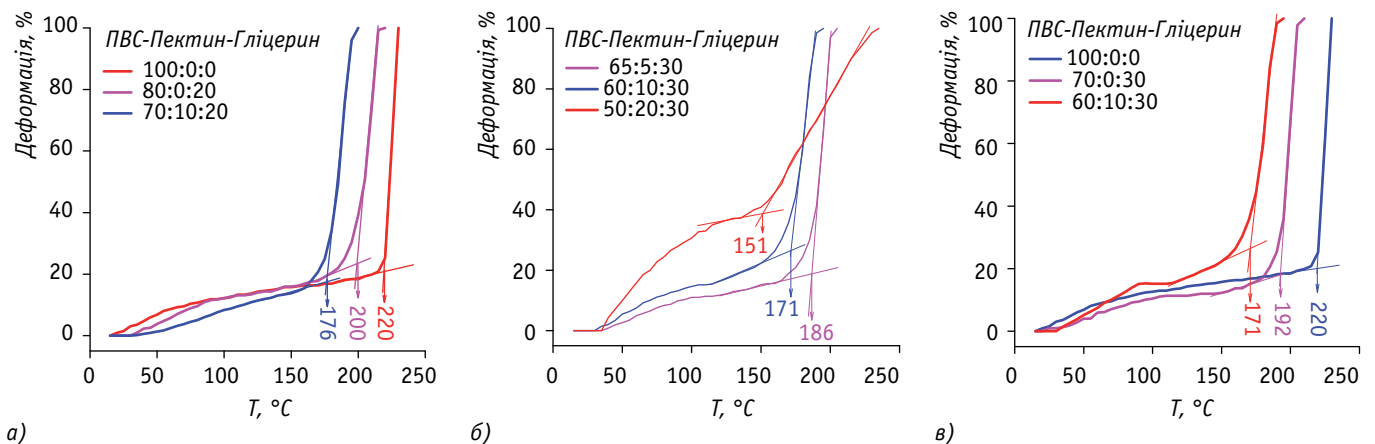


Рис. 4. Термомеханічні криві зразків ПВС–пектин–гліцерин із різним співвідношенням компонентів



севич, Л.А. Лесникович, Л.Ф. Суходуб // Журнал нано- та електронної фізики. – 2015. – № 1. – С. 2–5. – Режим доступа: [http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/1/articles/jnep\\_2015\\_V7\\_01022.pdf](http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2015/1/articles/jnep_2015_V7_01022.pdf).

6. Mod. Plast. Int. – 1996. – V. 26. – № 3. – P. 86.

7. Teramoto N. Morphology and mechanical properties of pullulan/poly(vinyl alcohol) blends crosslinked with glyoxal / N. Teramoto, M. Saitoh, J. Kuroiwa, M. Shibata, R. Yosomiya // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – V. 82. – P. 2273–2280.

8. Пат. 6596788 США, МПК<sup>7</sup> С 08 Л 5/00. Biodegradable composition and method of producing the same; Nippon Paper Ind. Co., Ltd, Kawamura Masanobu, Nishijima Eiji, Tabata Masahiko, Arai Makoto. – № 09/944077; Заявл. 04.09.2001; Опубл. 22.07.2003.

9. Буряк В.П. Биополимеры – настоящее и будущее // Полимерные материалы. – 2005. – № 12 (79). – С. 8–10.

10. Маркетинговое исследование рынка биоразлагаемой упаковки: де-

кабрь 2010 года // Департамент маркетинговых исследований Research Techart [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.research-techart.ru](http://www.research-techart.ru).

11. Тарасюк В.Т. Актуальность и перспективы применения биополимеров в пищевой промышленности // Консервная промышленность сегодня: технологии, маркетинг, финансы. – 2011. – № 3. – С. 55–62.

12. Бабаева С. Биополимеры или разлагающие добавки? // Тара и упаковка. – 2008. – № 5. – С. 12–16.

13. Schols H.A. Plant cell wall architecture: Pectin structure, extraction and enzymatic modification // Internal Presentation. – CP Kelco, 2005.

14. Guilbert S. (1986). Technology and application of edible protective films. In: M. Mathlouthi (Ed.), Food Packaging and Preservation: Theory and Practice. Elsevier Applied Science Publishing Co., London, England.

15. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение [Текст]. – Введен 1981-07-01. – Издательство стандартов, 1989. – 10 с. *Ж*

**Упаковочные биоразлагаемые пленки на основе поливинилового спирта**

А.И. Черная, О.С. Шульга, к.т.н., Л.Ю. Арсеньева, д.т.н., С.Н. Кобылинский, к.т.н., Л.А. Гончаренко  
Целью данной работы было исследование физико-механических и термических свойств биodeградируемых пленок на основе поливинилового спирта. Установлено, что при увеличении количества глицерина эластичность пленок улучшается, а прочность при разрыве пропорционально уменьшается. Также на изменение физико-механических характеристик пленок влияет содержание пленкообразователей: ПВС и пектина.

**Ключевые слова:** биodeградируемая пленка; ПВС; прочность; удлинение.

**Biodegradable packaging films based on polyvinyl alcohol**

A.I. Chernaya, O.S. Shulga, Ph.D., L.Y. Arsenieva, Dr., S.M. Kobylinskyi, Ph.D., L.A. Goncharenko  
The aim of this work was to study the mechanical and thermal properties biodegradable films based on polyvinyl alcohol. It is found that increasing the amount of glycerol increases the elasticity of the films, and strength at break decreases proportionally. Also, the change of physical and mechanical characteristics of the films affects the content of film-forming (PVA and pectin).

**Keywords:** biodegradable film; PVA; strength; elongation.



ООО «НОВОПАК СВ»

+38 045 732 1703  
+38 045 732 2498  
+38 045 732 2511

WWW.NOVOPACKSV.COM.UA

КИЕВСКАЯ обл., г. РЖИЩЕВ, ул. РАДИАТОРНАЯ, 42

**СДЕЛАНО В УКРАИНЕ!**

ПРОИЗВОДСТВО И РЕАЛИЗАЦИЯ  
ОДНОРАЗОВОЙ УПАКОВКИ  
(ЛОТКИ, ЛАНЧ-БОКСЫ)  
ИЗ ВСПЕНЕННОГО ПОЛИСТИРОЛА  
ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

