

Е. В. Крякунова, Т. Н. Манахова, З. А. Канарская,  
О. С. Михайлова, Я. В. Казаков

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА

*Ключевые слова:* крахмал, желатин, альгинат натрия, пластификаторы, пленочные материалы.

*Установлено, что влияние глицерина, сорбитола, карбамида, латекса как пластификаторов на свойства пленочных материалов взаимосвязано с содержанием в них крахмала, альгината натрия и желатина. Показано, что введение карбамида в качестве пластификатора в состав пленочных материалов на основе крахмала и желатина позволяет получить пленочные материалы с наилучшими физико-механическими свойствами.*

*Keywords:* starch, gelatin, sodium alginate, plasticizers, film materials.

*It has been established that the effect of glycerol, sorbitol, carbamide, latex as plasticizers on film materials properties is correlated with starch, sodium alginate and gelatin content in them. It has been shown that the introduction of carbamide as the plasticizer in the film materials based on starch and gelatin allows to obtain film materials with the best physical and mechanical properties.*

### Введение

В последние десятилетия наблюдается тенденция применения крахмала в составе пленочных материалов для упаковки пищевых продуктов. Пленочные материалы на основе пластифицированного крахмала удачно сочетают технологичность и высокие эксплуатационные характеристики со способностью к биодеструкции. Крахмал по механическим свойствам сравним с обычными полимерами (например, полипропиленом), устойчив к воздействию жиров и алкоголя. Значительное различие в свойствах крахмала зависит, в основном, от соотношения амилопектина и амилозы, а также других добавок.

В чистом виде крахмал не является пленкообразующим веществом, поэтому его переработка на стандартном технологическом оборудовании (экструдерах, литьевых машинах и других) возможна только совместно с пластификаторами. С увеличением содержания крахмала увеличивается и хрупкость материалов [1]. Поскольку крахмал является типичным гидрофильным полимером, он может содержать до 30–40 % связанной влаги. Данное свойство позволяет использовать воду как один из наиболее доступных пластификаторов крахмала. Такая пластификация проводится при одновременном воздействии температуры и механических напряжений. В результате происходят значительные изменения физических и механических свойств крахмала, заключающиеся в необратимом разрушении крахмальных гранул, при этом механическое воздействие является основным фактором необратимости процесса. Пластифицирующее действие на крахмал оказывают также глицерин и олигомерные полигликоли. Обычно их используют в сочетании с водой [2].

Известно, что присутствие пластификатора в составе пленочных материалов увеличивает их проницаемость [3]. Макроскопические исследования показали, что двух- или трехкомпонентные пленочные материалы имеют равномерную структуру. При содержании пластификатора ниже 17 % физико-механические свойства пленочных материалов на-

ходятся в допустимых пределах для их применения в качестве упаковочных материалов [4].

Из крахмала, пластифицированного водой или другими гидроксилсодержащими веществами, методами компрессионного прессования и экструзии формируют термопластичные материалы одноразового или недолговременного применения. Существенным недостатком таких материалов является их подверженность действию воды. Поэтому большое число исследований последних лет посвящено композициям крахмала с другими природными полимерами, такими, как пектины, целлюлоза или с продуктами их химической модификации [5, 6].

Известно, что при введении в композицию лигнина и желатина усиливается устойчивость пленочных материалов к воде. С увеличением содержания желатина наблюдается увеличение показателей предела прочности при разрыве и относительного удлинения, тогда как присутствие глицерина в составе пленочных материалов уменьшает показатель модуля упругости и прочности при разрыве [7].

Исследовалось влияние сорбитола, кситола, маннита и глицерина на свойства пленочных материалов из карбоксометилированного крахмала. Установлено увеличение показателей предела прочности и удлинения с увеличением доли сорбитола, кситола и маннита. Пленочные материалы, содержащие в своем составе несколько пластификаторов, оказались более прочными по сравнению с пленочными материалами, содержащими в своем составе только один пластификатор [8].

Проведенные ранее исследования связаны с получением пленочных материалов на основе крахмала сухими способами. Поскольку вода является пластификатором крахмала, целью проведенного исследования было изучение влияния пластификаторов на физико-механические свойства пленочных материалов на основе крахмала, сформованных в водной среде.

### Материалы и методы исследований

*Характеристика используемых материалов.* В качестве основных компонентов использова-

ли крахмал картофельный, альгинат натрия, желатин. В качестве пластификаторов применяли глицерин в концентрации 85 % ( $M = 92,09$  г/моль) [9], латекс КФ-5102 (сополимер бутилакрилата, стирола и метакриловой кислоты) в концентрации 9,7 % ( $pH=5,5-7,5$ ), вязкость при 20 °С не менее 0,8 мПа·с, карбамид и сорбитол, которые вносили в процентном соотношении от общей массы сухих веществ (СВ).

При формировании пленочных материалов варьировали соотношение компонентов. Крахмал предварительно обрабатывали тепловым способом.

*Тепловая обработка крахмала.* Суспензию крахмала с концентрацией СВ 5 % клейстеризовали и выдерживали в термостате в течение 30 мин. при температурах 90 °С и 120 °С. Затем вносили альгинат натрия и глицерин до конечной концентрации 0,6 г на 1 г СВ. Гомогенизацию суспензии проводили на механической мешалке в течение 30 мин. После гомогенизации проводили деаэрацию смеси компонентов в течение 1 часа [10].

*Формование пленочных материалов.* Формование пленочных материалов проводили методом полива на пластины из органического стекла размером 14×14 см, затем высушивали конвективно при комнатной температуре [2].

*Физико-механические испытания пленочных материалов.* Испытание на растяжение пленочных материалов проводили по ГОСТ 13525.1-79 [11] на лабораторном испытательном комплексе, включающем разрывную машину ТС 101–0,5 (г. Иваново) и ПЭВМ со скоростью приложения нагрузки ( $10 \pm 1$ ) мм/мин. Испытывались образцы шириной 15 мм при расстоянии между зажимами 50 мм. Определение деформационных свойств материалов проводили по методикам, разработанным на кафедре технологии ЦБП САФУ, с получением графика зависимости «напряжение–деформация». Математическую обработку результатов проводили по методике Комарова-Казакова [12].

## Результаты и обсуждение

*Влияние сорбитола на физико-механические свойства пленочных материалов на основе крахмала.* Результаты физико-механических испытаний пленочных материалов на основе крахмала с разным содержанием сорбитола представлены в таблице 1, анализ которых показывает, что увеличение содержания сорбитола в составе пленочных материалов способствует увеличению их механической прочности. Однако при увеличении содержания сорбитола в пленочных материалах до 50 % не наблюдается увеличения значения показателя деформация при максимальной нагрузке.

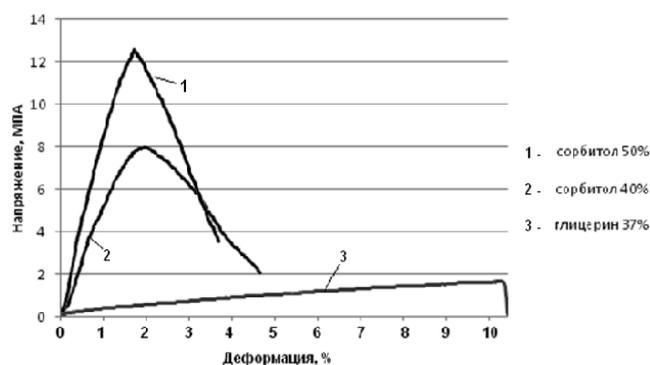
Увеличение показателя работа разрушения и анализ диаграмм «напряжение–деформация» (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что пленочные материалы с высоким содержанием сорбитола более жесткие и прочные.

*Влияние глицерина и карбамида на физико-механические свойства пленочных материалов на основе крахмала.* Из представленных в таблице 1

данных видно, что введение в пленочные материалы карбамида приводит к увеличению ряда физико-механических показателей, по сравнению с пленочными материалами, содержащими глицерин. Однако более высокие значения таких показателей как деформация при максимальной нагрузке и работа разрушения у пленочных материалов, содержащих в своем составе глицерин, свидетельствуют о достаточно высокой пластичности таких материалов.

**Таблица 1 – Влияние сорбитола, глицерина, карбамида и латекса на физико-механические свойства пленочных материалов**

Биополимеры	Содержание биополимеров, %					
	-	-	40	50	-	-
Сорбитол	-	-	40	50	-	-
Глицерин	-	-	-	-	37	-
Карбамид	20	-	-	-	-	31
Латекс	-	20	-	-	-	-
Альгинат натрия	40	40	-	-	-	-
Крахмал	40	40	60	50	63	69
Свойства пленочных материалов						
Толщина, мкм	88,5	84,7	69,7	66,0	65,0	61,7
Масса, г/м <sup>2</sup>	164,7	104,0	84,9	89,5	120,1	69,3
Максимальная нагрузка, Н	23,0	41,5	8,2	12,5	1,7	15,7
Деформация при макс. нагрузке, %	1,1	1,3	3,1	3,1	21,2	1,3
Максимальное напряжение, МПа	18,5	32,5	8,0	12,6	1,7	17,8
Модуль упругости, МПа	1990	3090	520	810	44	1920
Работа разрушения, мДж	7,1	13,6	8,7	14,2	12,2	5,5
Жесткость при изгибе, мН·см	0,8	1,9	0,2	0,3	0,01	0,6
Прочность при нулевой базе, Н/см	48,0	74,8	21,4	28,4	9,4	17,5



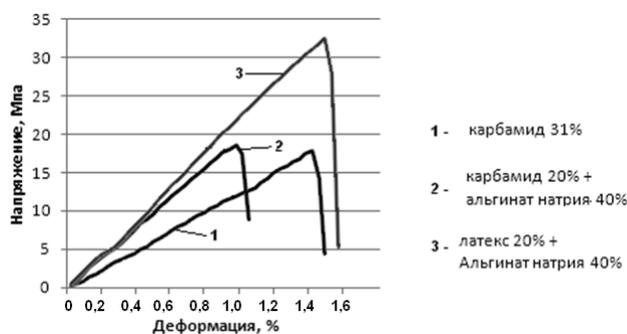
**Рис. 1 – Диаграмма «напряжение–деформация» пленочных материалов на основе крахмала, сорбитола и глицерина**

Установлено, что значение показателя максимальная нагрузка выше у пленочных материалов, в состав которых входит карбамид по сравнению с

пленочными материалами, содержащими глицерин. Пленочные материалы, содержащие карбамид, также имеют высокие значения показателей максимальное напряжение, модуль упругости, жесткость при изгибе, прочность при нулевой базе, чем пленочные материалы, содержащие глицерин. При этом пленочные материалы, содержащие глицерин, имеют более низкие значения показателей жесткости при изгибе, модуля упругости и прочности при нулевой базе по сравнению с пленочными материалами, содержащими латекс или сорбитол.

Следует отметить, что работа, необходимая для разрушения пленочных материалов, содержащих глицерин выше, чем работа, необходимая для разрушения пленочных материалов, содержащих карбамид, за счет их высокой растяжимости.

Диаграммы зависимости деформации пленочных материалов, содержащих глицерин или карбамид, представлены на рис. 1 и 2.



**Рис. 2 – Диаграмма «напряжение-деформация» пленочных материалов на основе крахмала, карбамида, латекса и альгината натрия**

Обобщая результаты исследований пленочных материалов, содержащих карбамид и глицерин, можно сделать вывод, что пленочные материалы на основе крахмала и карбамида имеют более высокие прочностные характеристики, тогда как пленочные материалы, содержащие глицерин, обладают лучшими деформационными показателями.

*Влияние карбамида и латекса на физико-механические свойства пленочных материалов на основе крахмала и альгината натрия.*

Из представленных в таблице 1 данных видно, что введение латекса в состав пленочных материалов на основе крахмала и альгината натрия придает им более высокие прочностные характеристики по сравнению с пленочными материалами, содержащими в качестве пластификатора карбамид.

Пленочные материалы на основе крахмала и альгината натрия, содержащие латекс, разрушаются при более высокой нагрузке, чем аналогичные пленочные материалы, содержащие карбамид.

Из данных, представленных на диаграммах «напряжение – деформация» (рис. 2) видно, что значение максимального напряжения, приводящего к равной деформации образцов, выше у пленочных материалов на основе крахмала и альгината натрия, имеющих в своем составе латекс, чем у пленочных материалов этого же состава с введением карбамида. На лучшие деформационные свойства пленоч-

ных материалов на основе крахмала и альгината натрия, имеющих в своем составе латекс, указывает и значение показателя работы, необходимой для разрушения материала.

Основываясь на результатах проведенных исследований, можно сделать вывод, что добавление в состав пленочных материалов на основе крахмала и альгината натрия латекса позволяет получать пленочные материалы с лучшими физико-механическими характеристиками, чем у аналогичных пленочных материалов, содержащих карбамид.

*Влияние латекса и карбамида на физико-механические свойства пленочных материалов на основе крахмала и желатина.* Анализ результатов проведенных исследований показал, что, в общем случае, увеличение содержания в составе пленочных материалов латекса приводит к увеличению практически всех показателей, характеризующих физико-механические свойства пленочных материалов (табл. 2). Однако с повышением содержания латекса в пленочных материалах до 30 % снижается значение таких показателей как деформация при максимальной нагрузке, максимальное напряжение и работа разрушения.

**Таблица 2 – Влияние латекса и карбамида на физико-механические свойства пленочных материалов**

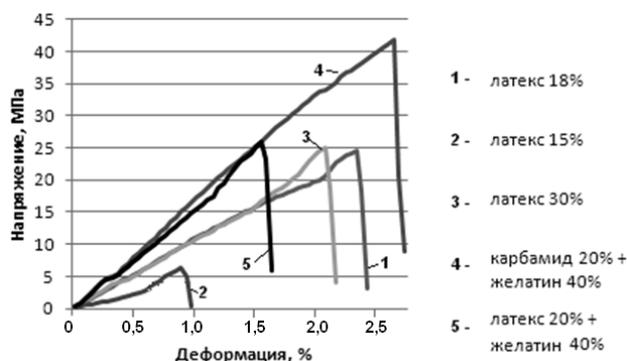
Биополимеры	Содержание биополимеров, %				
Карбамид	-	-	-	20	-
Латекс	15	18	30	-	20
Желатин	-	-	-	40	40
Крахмал	85	82	70	40	40
Свойства пленочных материалов					
Толщина, мкм	59,0	61,0	59,7	188,0	212,2
Масса, г/м <sup>2</sup>	64,7	72,1	76,5	261,4	234,2
Максимальная нагрузка, Н	6,4	22,0	22,6	119,9	81,8
Деформация при макс. нагрузке, %	0,7	2,3	2,1	2,8	1,5
Максимальное напряжение, МПа	7,2	24,6	25,0	41,8	25,9
Модуль упругости, МПа	1470	1860	1800	2130	2220
Работа разрушения, мДж	1,0	18,1	14,7	95,2	31,3
Жесткость при изгибе, мН·см	0,3	0,5	0,6	116,9	90,2
Прочность при нулевой базе, Н/см	31,4	24,4	24,7	111,1	128,5

Анализ диаграмм «напряжение – деформация» позволяет сделать вывод о том, что пленочные материалы с высоким содержанием латекса менее пластичны, нежели пленочные материалы с содержанием латекса 18 % (рис. 3).

Из представленных в таблице 2 результатов исследований видно, что введение карбамида в состав пленочных материалов на основе крахмала и желатина способствует увеличению их прочностных

характеристик по сравнению с пленочными материалами на основе крахмала и желатина с введением латекса.

В частности, пленочные материалы на основе крахмала и желатина, содержащие карбамид, разрушаются при более высокой нагрузке, чем пленочные материалы такого же состава, содержащие латекс.



**Рис. 3 – Диаграмма «напряжение-деформация» пленочных материалов на основе крахмала и желатина с введением карбамида и латекса**

Анализ диаграмм «напряжение – деформация» (рис. 3) показывает, что пленочные материалы на основе крахмала и желатина, содержащего карбамид, имеют более высокую величину показателя максимальное напряжение и деформация и для их разрушения требуется более высокая работа, чем пленочные материалы, содержащие латекс.

### Выводы

1. Влияние глицерина, сорбитола, карбамида, латекса как пластификаторов на свойства пле-

ночных материалов взаимосвязано с содержанием в них крахмала, альгината натрия и желатина.

2. Введение карбамида в качестве пластификатора в состав пленочных материалов на основе крахмала и желатина позволяет получать пленочные материалы с наилучшими физико-механическими свойствами.

### Литература

1. Н.А. Казьмина. Дисс. канд. тех. наук. 02.00.06: Москва, 2002. 131 с.
2. А.Ш. Закирова, Т.Н. Манахова, А.В. Канарский, З.А. Канарская. *Вестник Казан. технол. ун-та*, **16**, 6, 117-120 (2013).
3. M. Rodriguez, J. Oses, K. Ziani, J.I. Mate. *Food Research International*, **39**, 10, 840-846 (2006).
4. I. Arvanitoyannis, C.G. Biliaderis. *Food Chem.*, **63**, 3, 333-342 (1998).
5. Э.Л. Аким. *Дизайн. Материалы. Технология*, **25**, 5, 85-89 (2012).
6. А.Г. Кузнецов, Л.Г. Махотина, Э.Л. Аким, *Дизайн. Материалы. Технология*, **25**, 5, 82-84 (2012).
7. I. Arvanitoyannis, E. Psomiadou, A. Nakayama, S. Aiba & N. Yamamoto, *Food Chem.*, **59**, 4, 593-604 (1997).
8. K.W. Kim, C.J. Ko, H.J. Park, *J. Food Sci.*, **67**, 1, 218-222 (2002).
9. ГОСТ 6259-75 Реактивы. Глицерин. Технические условия. – М.: Из-во стандартов, 2001.
10. А.Ш. Закирова, Д.Ш. Ягофаров, А.В. Канарский, Ю.Д. Сидоров, *Вестник Казан. технол. ун-та*, **13**, 9, 621-625 (2010).
11. ГОСТ 13525.1–79. Полуфабрикаты волокнистые, бумага и картон. Методы определения прочности на разрыв и удлинения при растяжении – Введен 01.01.88. – М.: Стандартиформ, 2007.
12. В.И. Комаров, Я.В. Казаков, *Лесной вестник МГУЛ*, **12**, 3, 52-62 (2000).

© **Е. В. Крякунова** – к.б.н., асс. каф. ПИМП КНИТУ, Oscillatoria@ Rambler.ru; **Т. Н. Манахова** – аспирант каф. технологии целлюлозно-бумажного производства, Северный (Арктический) федеральный университет, t.manhova@narfu.ru; **З. А. Канарская** – к.т.н., доцент каф. ПИМП КНИТУ, zosya\_kanarskaya@mail.ru; **О. С. Михайлова** – асп. той же кафедры, olga.83@mail.ru; **Я. В. Казаков** – к.т.н., зав. каф. технологии целлюлозно-бумажного производства, Северный (Арктический) федеральный университет, j.kazakov@narfu.ru.