

А. Ш. Закирова, З. А. Канарская, О. С. Михайлова,
С. В. Василенко

БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ЧАСТЬ 2. БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ, ИСКУССТВЕННЫХ И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: биополимеры природные, искусственные, модифицированные, пленочные материалы, биодегградация.

Показана тенденция создания на основе природных, искусственных и химически модифицированных биополимеров «биотары» для пищевых продуктов

Keywords: natural biopolymers, synthetic, modified, film materials, biodegradation.

Shows a tendency to create on the basis of natural, synthetic and chemically modified biopolymers "biotary" food.

Актуальность. Ученые и специалисты, работающие в сфере создания и производства упаковочных материалов, находятся в поиске целесообразных решений, направленных на производство биodeградируемых упаковочных материалов [1]. Это вызвано следующими причинами.

В России, по разным оценкам, годовой уровень накопления полимерных отходов составляет 710 – 750 тыс. т. И только 3 – 10 % подвергается вторичной переработке, из них:

- бумага и картон — 25 – 30 %;
- упаковки пищевых продуктов — 10 – 12 %;
- полимеры — 20 – 30 %;
- прочие — 5 – 10 %.

Практически все полимерные упаковочные материалы пищевых продуктов переходят на свалку. Эти 10 – 12 % включают:

- полиэтилены (до 38 %);
- поливинилхлорид и его производные (до 15 %);
- полипропилен (до 8 %);
- другие пластики (полиэтилентерефталат, полиамиды и др. — до 19 %).

Остальные отходы захоранивают, сжигают, подвергают пиролизу. Однако сжигание — это дорогостоящий процесс, приводящий к образованию высокотоксичных, а также супертоксичных (таких, как фураны и диоксины) соединений. При этом увеличение объемов отходов полимерных материалов растет быстрее, чем мы успеваем их уничтожить.

И все же традиционные упаковочные материалы из полимеров заметно сдают позиции, и все больше популяризируется использование биоразлагаемой упаковки.

Биоразлагаемые упаковочные материалы заслужили название материалов с регулируемыми сроками службы. Для их изготовления используют специальные добавки, ускоряющие распад макромолекулы полимера. Биоразлагаемые полимеры разрушаются в естественных условиях под влиянием света, температуры, влажности, а также под влиянием деятельности живых микроорганизмов. Эти природные факторы обуславливают процесс разложения

высокомолекулярных веществ на низкомолекулярные: воду, углекислый газ и т.д.

Самая распространенная технология изготовления биоразлагаемых упаковочных материалов основывается на введении в синтетический полимер веществ растительного происхождения. Исходным сырьем в данном случае могут выступать картофель, свекла, тапиока, зерновые и бобовые культуры, целлюлоза. Очень часто используется такой воспроизводимый природный полимер, как крахмал. В качестве биоразлагаемого компонента он входит в состав сополимера этилена и винилацетата — достаточно востребованного в биополимерной индустрии сырья.

«Съедобную» водонепроницаемую пленку получают из молочного белка — казеина. Ее наносят непосредственно на пищевые продукты. Тонкая молочная упаковка отлично справляется с барьерными функциями и создает надежную защиту от механических, атмосферных и прочих воздействий. Она хорошо сохраняет влажность, поэтому чаще всего используется при упаковке сырков. В производстве биоразлагаемых упаковок для йогуртов применяется ламинированный пленочный казеин.

Целью настоящей работы — анализ тенденций развития производства биodeградируемых материалов на основе природных, искусственных и химически модифицированных полимеров.

Биополимерные материалы на основе природных полимеров. Для упаковочных целей отрасли широко используют биопленки из целлюлозы, хитина и хитозана, желатина, полипептидов, лигнина и других. Исследован конкретный вклад каждого компонента и их синергетическое влияние на прочность, водопоглощение и прозрачность композиционных плёнок. В последние годы повысился интерес к крахмалу как к наиболее дешевому виду сырья для промышленного производства биопластиков [1].

Биоразлагаемые материалы из растительных полимеров впервые появились в 70 годы XX века на рынке упаковки в США, Италии, Германии. По сравнению с термопластами биопленочные материалы на основе пластифицированного

крахмала удачно сочетали технологичность и высокие эксплуатационные характеристики, присущие синтетическому компоненту, со способностью к биодеструкции, обусловленной наличием в их составе природного полимера – крахмала [2].

В настоящее время проводятся исследования, по разработке широкого ассортимента материалов на основе различных видов крахмала, крахмалосодержащих продуктов, технических лигнинов и белков [3]. Известно производство пленочных материалов из амилозы методами термопластификации [4].

Источником амилозы является крахмал. Соотношение амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растения и стадии его развития. В среднем крахмал содержит 15 - 25 % амилозы и 75 - 86 % амилопектина; в результате селекции выделены сорта растений, крахмал которых обогащен одним из этих полисахаридов.

Картофельный крахмал по сравнению с другими видами крахмала имеет ряд уникальных особенностей: молекулярная и морфологическая структура с большими и ровными гранулами, высокое содержание ковалентно связанного фосфора, наличие длинных амилопектиновых цепей и высокомолекулярной амилозы. Эти особенности картофельного крахмала позволяют использовать его в качестве функционального биополимера для пищевых и технических целей [5]. В частности, картофельный крахмал находит свое применение в производстве высококачественной бумаги и для образования вязких гидроколлоидных систем (загустители, коллоидные стабилизирующие и желирующие вещества, наполнители и водоудерживающие вещества) [6]. По сравнению с зерновым крахмалом, вполне упорядоченная и плотная структура гранул картофельного крахмала, делают его резистентным к ферментативному гидролизу [4, 7].

Гороховый крахмал интересен с точки зрения его непосредственного использования и дальнейшей модификаций, поскольку от других видов крахмала он отличается повышенным содержанием амилозы (35 - 75 %). Горох также известен высоким содержанием белковых веществ, содержание которых превышает их содержание в зерне злаковых культур. Благодаря высокому содержанию амилозы и белка горох может рассматриваться как сырье в производстве биопленок [8].

Необходимо отметить, что содержание амилозы и амилопектина в крахмале может изменяться в зависимости от вида, сорта растения и от того, из какой части растения он получен. Например, различают крахмал круглого и мозгового гороха, крахмал из листьев и клубней картофеля или же крахмал из зерна различных сортов кукурузы. Содержание амилозы в крахмале из клубней картофеля составляет 22 %. В крахмале из молодых побегов картофеля амилоза равна 46 %.

Если в крахмале из зерна обычной кукурузы содержится 22 % амилозы, то в крахмале

восковидной кукурузы (*zea mays carina*) амилоза отсутствует полностью. Созданы сорта кукурузы, крахмал которых содержит до 82 % амилозы.

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 пленки [9].

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. Причина этих изменений заключается в необратимом разрушении крахмальных гранул, причем механическое воздействие является основным фактором необратимости процесса.

Пластифицирующее действие на крахмал оказывают также глицерин и олигомерные полигликоли. Обычно их используют в сочетании с водой.

Влияние пластификатора и поверхностно-активных веществ на физические свойства пленок на основе крахмала изучалось в работе [10]. Пленки получали из картофельного крахмала. В качестве пластификатора вводили глицерин, Tween 20, Span 80 и соевый лецитин использовали в качестве поверхностно-активных веществ. Оценивалась паропроницаемость и механические свойства пленок.

Установлено, что пластификатор увеличивает проницаемость пленок. Поверхностно-активные вещества в отсутствие глицерина влияют на механические свойства пленок, при этом проницаемость практически остается неизменной. Пленки, в составе которых были ПАВ и глицерин имели свойства характерные для пленок с большим количеством пластификатора (низкие показатели прочности при разрыве, высокие значения удлинения и высокая проницаемость).

Влияние пластификатора на механические и барьерные свойства пленок из рисового крахмала изучалось в работе [11].

Физические свойства пленок из казеината натрия и растворимого крахмала, пластифицированные полиолом изучались в работе [12]. Пленки получали из водной смеси казеината натрия и растворимого крахмала методом литья, экструзии и горячего прессования. В качестве пластификатора добавляли полиол.

Полученные пленки хранили при разных значениях относительной влажности и изучали механические, тепловые свойства и проницаемость пленок. С увеличением содержания пластификатора (воды, полиолы) увеличивалось относительное удлинение пленок, а показатели модуля упругости и прочности на растяжение снижались.

Макроскопические исследования показали, что двух или трех компонентные пленки имеют равномерную структуру. При содержании пластификатора ниже, чем 17 % тепловые и механические свойства пленок находятся в допустимых пределах для получения упаковочных материалов.

Изучено влияние пластификаторов, таких как глицерин, сорбит и полиэтиленгликоль на механические и барьерные свойства пленок из рисового крахмала [13]. Добавление в состав пленок сорбита и глицерина делает пленку однородной, прозрачной, гладкой и содержит меньше нерастворимых частиц по сравнению с непластифицированными пленками из рисового крахмала. Пленки, пластифицированные этиленгликолем, не обладают заданными свойствами. Установлено оптимальное соотношение пластификаторов: глицерин 35 % и сорбит 45 %.

Исследования показали, что добавление глицерина и сорбитола в состав пленок из рисового крахмала улучшает проницаемость кислорода. Показатель прочности при растяжении пленок из рисового крахмала, пластифицированного глицерином ниже показателя прочности при растяжении пленок из рисового крахмала, пластифицированного сорбитолом [13]. Авторы рекомендуют пленки из рисового крахмала (с содержанием амилозы 30 %) использовать в пищевой промышленности, так как пленки из рисового крахмала обладают хорошими механическими и биodeградирующими свойствами.

В результате исследования влияния глицерина на поведение амилозных и амилопектиновых пленок, установлено, что при низких концентрациях Tween-20 является наиболее эффективным ПАВ [14]. Таким образом, наличие поверхностно-активных веществ повышает пластичность, и увеличить проницаемость пленок, в составе которых есть глицерин.

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 смесям крахмала с другими природными полимерами, такими, как пектины, целлюлоза или с продуктами их химической модификации [15, 16].

Проведены исследования газопроницаемости и барьерных свойств пленок, предназначенных для упаковки пищевых продуктов с целью увеличения сохранения их первоначальной свежести [17]. В обзор статьи входит история развития полимерных материалов, сравнительные исследования биопленок с пленками из синтетических полимеров. Покрытие пищевых продуктов биопленками для сохранения первоначальных свойств продукта является

актуальным направлением и представляет интерес для исследователей.

Автор указывает, что такие параметры как химическая структура полимера, плотность связанной энергии, свободный объем, кристалличность, регулярность молекулярной структуры, ориентация полимера в пространстве, сшивка полимеров, состав и структура биопленок, проницаемость кислорода, барьерные свойства биопленок, микробная стабильность являются определяющими. В дальнейшем будут изучать влияние антиоксидантов на барьерные свойства и проницаемость биопленок.

Паропроницаемость пленок на основе крахмала является сложным процессом из-за взаимодействия молекул воды с полимерной структурой крахмала [18]. Проницаемость, как правило, зависит от ряда параметров, таких как температура, толщина пленки и содержания пластификатора. В данной работе исследовали пленки из высокоамилозного кукурузного крахмала.

Установлено, что проницаемость увеличивается с увеличением температуры от 5 до 40 °C, показана зависимость проницаемости пленки от содержания пластификатора в его составе. Глицерин благодаря своей гидрофильности увеличивает скорость диффузии воды в пленке.

В работе [19] изучалась дисперсия оптического вращения (ДОВ) амилозных пленок методом рентгеновской дифракции. Амилоза была выделена фракционированием из кукурузного крахмала бутиловым спиртом. Наличие межмолекулярных водородных связей между соседними цепями амилозы В-структуры объясняет высокие показатели ДОВ. Для определения конформации молекул амилозы в растворе только одних значений ДОВ не достаточно. По результатам исследований можно сделать вывод о том, что в нейтральных водных растворах молекулы амилозы не имеют спиральной конформации. α -D- (1-4)-глюкозидные связи является наиболее вероятной формой амилозы в нейтральных водных растворах.

Новые биоразлагаемые крахмало-глинны нанокompозитные пленки, для упаковки пищевых продуктов были получены путем литья гомогенного расплава [20]. Исследованы физические и механические характеристики пленок, по европейским стандартам проведены тесты на биоразлагаемость пленок в контакте с овощами.

Исследовали крахмало-глинны пленки и с добавлением в их состав полиэстера. Добавление глины увеличивает модуль упругости и прочность при растяжении, в то время как добавление полиэстера уменьшает эти показатели. Исследования на биоразлагаемость показали, что эти пленки имеют низкий предел миграции и могут быть использованы для упаковки пищевых продуктов.

Хитозан является биополимером, обладающим способностью к биоразложению, хорошими химическими и физическими свойствами, и является безвредным для пищевых продуктов [21].

Изучены физико-термические свойства хитозановых пленок и хитозана с крахмалом [22]. Хитозан приводит к уменьшению гидрофобности крахмальных пленок. По химической структуре хитозан относят к полисахаридам, мономером хитина является N-ацетил-1,4-β-D-глюкопиранозамин.

Молекула хитозана содержит в себе большое количество свободных аминогрупп, что позволяет ему связывать ионы водорода и приобретать избыточный положительный заряд. Отсюда и идет свойство хитозана, как хорошего катионита. Хитозан способен образовывать большое количество водородных связей. Поэтому он может связать большое количество органических водорастворимых веществ (бактериальные токсины и токсины, образующиеся в процессе пищеварения).

Хитозан плохо растворим в воде. Это связано с тем, что связи между молекулами хитозана более прочные, чем между молекулами хитозана и молекулами воды. При этом он довольно хорошо растворяется в уксусной, лимонной, щавелевой и янтарной кислотах. Может удерживать в своей структуре растворитель, а также растворенные в нём вещества.

Хитозан обладает высокими сорбционными свойствами. Он нетоксичен, обладает ранозаживляющим действием, антикоагулянтной, антитромбогенной, бактерицидной и противоопухолевой способностью. Хитозан связывает соли тяжелых металлов, способен выводить из организма токсины. Угнетает секрецию соляной кислоты и снижает уровень холестерина в крови.

Хитозан обладает антибактериальной активностью и является не токсичным материалом. Функциональные свойства хитозана могут быть улучшены при использовании его с другими пленкообразующими материалами [23]. Природа и свойства хитозана позволяют создать биоупаковки с антибактериальными свойствами с целью сохранения первоначальных свойств продуктов питания.

Доказано, что полностью биodeградируемые в водной среде или почве (за 1 - 3 недели) полимерные пленки могут быть получены с использованием природного полимера хитозана [24].

Разработан эффективный способ получения хитозана из дешевого и доступного сырья - панциря речного рака, отличающаяся меньшей стадийностью и высоким качеством целевого продукта [25]. Изучено влияние технологических параметров на свойства хитозана. Доказано влияние хитозана на биodeградацию полистирола, выражающуюся в снижении физико-механических показателей и образовании различных микродефектов.

В работе [26] исследованы пленки из хитозана и желатина полученные формованием из водных растворов (рН <4,0) при 60°C. Процесс сушки пленок проводили низко- и высокотемпературными методами при температуре 22°C и 60°C. Изучали физические (тепловые,

механические и проницаемость газ / вода) свойства композитных пленок. В качестве пластификатора использовали полиолы. Исследования показали, что при увеличении количества пластификатора уменьшается показатель модуля упругости и прочности при разрыве (до 50%). При этом относительное удлинение увеличилось на 150 % от первоначального значения.

Установлено, что при низкотемпературном способе сушки увеличивается кристалличность желатина, что в свою очередь приводит к снижению проницаемости CO₂ и O₂ хитозан-желатиновых пленок. Установлено, что показатель газопроницаемости прямопропорционален общему количеству пластификаторов (вода, полиолы) [26].

Пленки, полученные низкотемпературным методом сушки, имеют высокие прочностные характеристики и лучшие показатели газопроницаемости, чем пленки, полученные высокотемпературным способом сушки.

В работе [27] изучали пленки на основе желатина и растворимого крахмала. В качестве пластификатора добавляли глицерин и сахарозу. Исследовали механические и термические свойства полученных пленок. Использовали два метода получения пленок: низкотемпературный и высокотемпературный метод литья пленок из растворов при 20 °C и 60 °C соответственно.

Установлено, что с увеличением содержания желатина увеличились показатели предела прочности при разрыве и относительного удлинения. Глицерин уменьшает показатель модуля упругости и прочности при разрыве.

Сравнительные исследования пленок, полученных низкотемпературным и высокотемпературным способом литья, показали разные термические и механические свойства пленок.

Изучено влияние липидов, вида крахмала и пластификатора на микроструктуру и паро-, газопроницаемость пленок на основе крахмала [28]. Использовали два вида крахмала: кукурузный крахмал и высокоамилозный кукурузный крахмал. В качестве пластификатора использовали глицерин и сорбит. Результаты исследований показали, что паро-, газопроницаемость пленок из высокоамилозного крахмала была ниже по сравнению с пленками из кукурузного крахмала. Пленки, пластифицированные сорбитом, имели низкую паро-, газопроницаемость, чем пленки, пластифицированные глицерином.

Результаты исследований показали, что пленки с добавлением пластификатора и липидов менее прозрачные, чем пленки без добавок. Пленки с добавлением липидов менее паропроницаемы, так как липиды гидрофобные вещества.

В работе [29] исследовали пленки на основе крахмала с казеином, желатином и альбумином. Исследовали механические свойства, газо- и паропроницаемость пленок при различных условиях относительной влажности. Пленки получали методами нетеплового и интенсивного теплового смешивания основных компонентов.

Результаты исследований показали, что при нетепловом смешивании компоненты плохо смешивались и пленки имели непрочную структуру. При тепловом методе наблюдали полную молекулярную смешанность компонентов. Пленки на основе крахмала с казеиновым белком имели низкую паропроницаемость и высокие показатели предела прочности по сравнению с желатином и альбумином.

Характеристика термопластичных пленок на основе крахмала и зейна изучена в работе [30]. Пленки получили из термопластичного крахмала путем обработки расплава кукурузного крахмала и зейна. Зейн - белковое вещество с высоким содержанием гидрофобных аминокислот и содержится в больших количествах в семенах кукурузы.

В качестве пластификатора использовали глицерин. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеновской дифракции показали, что крахмал кристаллизуется в структуры В-типа. Установлено, что зейн не влияет на тип и кристалличность структуры крахмала. Равновесное поглощение воды и коэффициент диффузии уменьшаются с увеличением содержания зейна. Использование зейна в термопластичных композициях крахмала придает материалам гидрофобность и уменьшает вязкость раствора крахмала.

По результатам исследований авторы работы рекомендуют использовать зейн в комплексе с крахмалом для создания биоразлагаемых материалов.

Что касается поглощения воды, обнаружено, что лигнин и желатин эффективно усиливают устойчивость плёнок к воде, тогда как введение волокон целлюлозы имело ограниченное положительное влияние на гидрофобность плёнок. Однако увеличение доли целлюлозы заметно уменьшало гидрофобность. Прозрачность - зависит, главным образом, от содержания целлюлозных волокон и лигнина. Благодаря дисперсному распределению в объёме плёнки целлюлозные волокна, вызывают повышенное рассеивание света и одновременное снижение прозрачности плёнки. Лигнин также снижает прозрачность плёнки благодаря своей хромофорной природе и делает плёнки темнее. Впрочем, лигнин ингибирует влияние УФ-излучения, даже в низких концентрациях [31].

Альгинат натрия представляет собой соль альгиновой кислоты. С химической точки зрения это полисахарид природного происхождения, состоящий из остатков D-маннуроновых и L-гулууроновой кислот. Это порошок кремового светло-коричневого цвета, который хорошо растворяется в воде, удерживает влагу, обладает стабилизирующим действием и, в общем, является желирующим веществом. Применение альгината натрия (добавки Е401) основано на способности образовывать гели.

Производят альгинат натрия из красных и бурых водорослей, добываемых на Филиппинах и в

Индонезии. США, Франция, Китай и Япония являются основными производителями альгината натрия. Так же есть небольшие производства в России, Индии, Чили.

В работе [32] были получены композитные пленки из изолята белка молочной сыворотки, желатина и альгинат натрия. Изучались такие показатели как предел прочности на разрыв, относительное удлинение при разрыве, прочность на разрыв, паропроницаемость и проницаемости кислорода. Исследовали микроструктуру композитных пленок с методом сканирующей электронной микроскопии.

Проведены исследования влияния ионов кальция на свойства альгинатных пленок [33]. Полученные пленки исследовали методами термогравиметрии.

Декстрин, несмотря на отсутствие присущей нативным крахмалам пленкообразующей способности, часто используют при приготовлении красок в качестве связующих и клеящих веществ. Относительно низкие вязкости декстринов позволяют использовать их при высоких концентрациях, в результате их высушенные пленки крепче и обеспечивают большую клейкость, чем пленки из нативного крахмала. Устойчивость их растворов при высоких концентрациях намного выше, чем растворов исходного крахмала [34 - 37]. Поэтому декстрин кукурузный легко образуют клеи. Полученный клей имеет намного лучшие рабочие свойства, чем приготовленный только из нативного крахмала. Растворимость в холодной воде у декстринов высокая, это позволяет использовать их там, где требуется частично или полностью растворимое связующее. При получении бумаги используют также декстрины промежуточной и высокой вязкости, в основном для скрепления с бумагой пигментов, таких, как глина, в процессе окраски бумаги.

В работе [38] были получены пленки на основе альгината натрия и декстрина. В качестве пластификатора использовали глицерин. Изучали влияние стеариновой кислоты на физико-химические свойства декстрино-альгинатных пленок.

Целлюлоза представляет собой полимер бета-глюкозы. В отличие от крахмала и гликогена этот полисахарид выполняет структурную функцию. Степень полимеризации у целлюлозы намного больше, чем у крахмала. Макромолекулы целлюлозы располагаются в одном направлении и образуют волокна (лен, хлопок, конопля) [39].

В каждом остатке молекулы глюкозы содержатся три гидроксильные группы. Целлюлоза – волокнистое вещество. Она не плавится и не переходит в парообразное состояние: при нагревании примерно до 350°C целлюлоза разлагается – обугливается. Целлюлоза нерастворима ни в воде, ни в большинстве других неорганических и органических растворителях [40, 41].

Поиск критериев оценки растворяющей способности растворителей в отношении целлюлозы проводится на протяжении многих лет. Знание

одной только термодинамики взаимодействия полимера с растворителем не позволяет предсказывать возможность растворения целлюлозы в том или ином растворителе без проведения предварительного эксперимента [42]. Произведена количественная оценка влияния системы водородных связей в целлюлозе и гидрофильно - гидрофобного баланса макромолекул при введении ацетатных групп на термодинамическое сродство полимера с протонодонорными растворителями и его растворимость в воде.

Разработаны рекомендации по улучшению физико-механических свойств пленок метилцеллюлозы путем целенаправленного предварительного гелеобразования в растворах с последующим получением из них полимерных изделий [42].

Полученные данные о влиянии природы растворителя, его термодинамического качества на реологические свойства и ассоциативную структуру растворов целлюлозы и ее производных, о свойствах термообратимых гелей эфиров целлюлозы могут быть использованы в химической, нефтедобывающей промышленности, а также в косметике, медицине и в пищевой промышленности [42].

Были проведены комплексные исследования факторов, оказывающих влияние на растворимость целлюлозы в неводных средах [43]. Изучались реологические свойства и ассоциативная структурная организация растворов целлюлозы и ее производных, сорбционные и механические характеристики полученных из них пленок.

Биополимерные материалы на основе искусственных полимеров, получаемых химической модификацией природных полимеров. Одним из методов, позволяющих получать материалы на основе крахмала, является его химическая модификация, заключающаяся в проведении полимераналогичных превращений (чаще всего путем этерификации гидроксильных групп) или во введении в макромолекулу полисахарида фрагментов иной химической природы (получение привитых сополимеров) [44].

Значительно меньшей гигроскопичностью, чем нативный крахмал, обладают его ацетилированные продукты. Однако ацетаты крахмала менее способны к биоразложению, так как этерификация препятствует воздействию энзимов на крахмал.

Из высокозамещенного ацетата кукурузного крахмала по экструзионной технологии получены вспененные упаковочные материалы, по пластичности и прочности при сжатии превосходящие вспененные полистиролы. В качестве перспективных композиций предлагаются смеси ацильных производных крахмала с другим биоразлагаемым полимером - поли-3-гадроксибутиратом [49].

Изучен процесс ацетилирования крахмала [45] для получения термопластичных, гидрофобных пленок на основе крахмала. Исследовали свойства пленок с различным содержанием ацетилированной

амилозы и амилопектина. Результаты исследований показали, что разное содержание ацетата амилозы и ацетата амилопектина не повлияли на показатель модуля упругости. При этом показатель относительного удлинения уменьшился с увеличением доли ацетата амилопектина.

Авторы отмечают, что ацетилирование является приемлемым методом модификации для получения термопластичных, гидрофобных пленок на основе крахмала. Установлено, что ацетат амилопектина влияет на механические свойства пленок, придавая пленкам хрупкость и жесткость.

Для получения пленок из желатина и гидроксипропилкрахмала из водных растворов использовали два метода: низкотемпературный и высокотемпературный [46]. Изучали тепловые и механические свойства, а также паро- и газопроницаемость пленок. В качестве пластификатора использовали глицерин и воду. Увеличение общего содержания пластификатора (до 25 %) привело к значительному снижению модуля упругости и прочности на разрыв (до 60 %). Относительное удлинение увеличилось (до 200 %).

Пленки, полученные низкотемпературным способом литья, имеют более плотно упакованную полимерную цепь, высокий процент кристалличности и более высокие показатели прочности при растяжении [46].

Изучены [47] предел прочности, удлинение, паропроницаемость пленок из карбоксометилированного крахмала. В качестве пластификатора использовали сорбитол, кситол, маннит и глицерин. Показатели предела прочности и удлинение увеличились с увеличением доли пластификаторов сорбитола, ксилола и маннита. Пленки, содержащие в своем составе несколько пластификаторов, имели лучший показатель, предела прочности по сравнению с пленками, содержащие в своем составе только один пластификатор. Результаты исследований показали, что с увеличением доли пластификаторов маннита, ксилитола и глицерина паропроницаемость пленок уменьшилась.

При проведении дополнительной химической обработки (модификации) крахмала возможно увеличение теплостойкости, устойчивости к воздействию кислот и срезающему усилию пленок. Пленки из модифицированного крахмала успешно окрашиваются, пригодны к нанесению печати [48].

Экструзией смесей кукурузного крахмала и микрокристаллической целлюлозы и метилцеллюлозы с добавками пластификаторов (полиолов) или без них получены съедобные пленки, предназначенные для защиты пищевых продуктов от потери массы (за счет снижения скорости испарения влаги) и порчи [49]. Пленки обладают высокой сорбционной способностью (в том числе к радионуклидам, ионам тяжелых металлов и иным вредным соединениям), что предопределяет их положительное физиологическое воздействие на организм. Способность съедобных пленок удерживать (иммобилизовать) различные соединения позволяет обогащать продукты питания

полезными веществами (минеральными солями, витаминами, комплексами микроэлементов), компенсируя дефицит таких необходимых человеку компонентов пищи. Возможно введение в съедобную пленку специальных добавок (ароматизаторов, красителей) для регулирования вкусовых и ароматических свойств упакованного пищевого продукта. Методом инъекционного формования получены пластифицированные триацетилглицерином термопластичные пленки из смеси картофельного или кукурузного крахмалов с диацетом целлюлозы (ДАЦ). По своим механическим свойствам они близки к пленкам из полистирола, но способны к биодegradации. Процесс биоразложения композиционных пленок начинается с крахмала и пластификатора; после чего происходит непосредственная деструкция ДАЦ. Пленки неустойчивы в морской воде, могут применяться как биоразлагаемые нетоксичные пластики для кратковременного использования на воздухе.

Исследовано влияние деальдегида крахмала (модифицированного крахмала) на свойства пленок из изолята соевого белка [50]. В качестве пластификатора использовали глицерин. Исследовали механические свойства, проницаемость и водопоглощение пленок. Результаты исследований показали, что деальдегид крахмала снижает растворимость пленок на основе изолята соевого белка в воде. Добавление деальдегида крахмала в состав пленок на основе изолята соевого белка приводит к увеличению механической прочности.

Пленки на основе изолята соевого белка с добавлением деальдегида крахмала могут быть использованы для создания мульч-упаковок. Деальдегид крахмала является не токсичным и рекомендуется как добавка для улучшения свойств пленок на основе белков [50].

Изучены композиционные пленки на основе термопластичного крахмала с различными добавками [51]. В качестве добавок использовали целлюлозу, гемицеллюлозу и зеин (белок). Результаты механических испытаний показали, что целлюлоза несовместима с матрицей термопластичного крахмала. Ферментативный гидролиз термопластичного крахмала протекает активнее по сравнению с термопластичным крахмалом, армированного целлюлозными волокнами. Отмечено, что термопластичный крахмал имеет лучшую гидрофобность, чем его композиция с целлюлозой [52 - 55].

Результаты испытаний показали, использование гемицеллюлозы и зеина увеличивает показатель механической прочности. Гемицеллюлоза и зеин хорошо совместимы с крахмалом и могут образовывать гидрофобные структуры.

Выводы

Биодegradируемые пленочные материалы на основе природных, искусственных и химически модифицированных природных полимеров

соответствуют по физико-химическим свойствам упаковочным материалам, пригодным для длительного хранения продуктов питания. Это указывает на тенденцию создания на основе этих биополимеров «биотары» для пищевых продуктов.

Литература

1. Экологичный полимер. <http://pakkograff.ru>.
2. Биоразлагаемые полимерные упаковочные материалы. <http://article.unipack.ru>.
3. Биоразлагаемые полимерные материалы. <http://ref.unipack.ru>.
4. Karlsson M. Starch in Processed Potatoes. Influence of the tuber structure, Thermal treatments an Amylose/Amylopectin ratio, doctoral thesis, Media – Tryck, Lund University, Lund, (2005).
5. Roper H. The role of starch in biodegradable thermoplastic materials // Starch-Sterke. 42. №4. P. 123-130. (1990).
6. Курван Дж. Упаковка на основе бумаги и картона. СПб.: Профессия. 488 с. (2008).
7. Hoover R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review // Carbohydrate polymers, 45, p.253-267. (2001).
8. Андреев Н.П., Карпов В.Г. Хранение и переработка сельхозсырья. №7. С. 32-33. (1999).
9. Казьмина, Н.А. Дис. на соискание кандидата тех. наук. Москва. 131 с. (2002).
10. Rodriguez M., Oses J., Ziani K., Juan I. Mate Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films. Food Research International. № 39. P. 840–846. (2006).
11. Laohakunjit N., Nookhorm A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. Starke. № 56. P. 348–356. (2004).
12. Arvanitoyannis I., Costas G. Biliaderis Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. Food Chemistry. № 3. P. 333 – 342. (1998).
13. Laohakunjit N., Nookhorm A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. Starke. № 56. P. 348–356. (2004).
14. Myllarinen P., Partanen R., Seppala P. Forssell Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. Carbohydrate Polymers. № 50. P. 355 – 361. (2002).
15. Абрамов И.Н., Аким Э.Л. VIII Всеросс. олимпиада молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПб. с. 32. (2012).
16. Кузнецов А.Г., Махотина Л.Г. VIII Всеросс. олимпиада молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПб. с. 52. (2012).
17. Miller K.S., Krochta J.M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. Trends in food science & technology. P. 228-237. (1997).
18. Bertuzzi, M.A., Castro Vidaurre E.F., Armada M., Gottifredi J.C. Water vapor permeability of edible starch based films. Journal of Food Engineering. № 80. P. 972–978. (2007).
19. Purvinas R. M., Zobel H.F. Optical rotatory dispersion of amylose films. Carbohyd. Research. № 10. P. 129-139. (1969).
20. Avella M., Jan J. De Vlieger, Errico M. Em., Fischer S., Vacca P., Volpe M. Gr. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. Food Chemistry. № 93. P. 467–474. (2005).
21. Dutta P.K., Tripathi Sh., Mehrotra G.K., Dutta J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. Food Chemistry. № 114. P. 1173–1182. (2009).

22. Lazaridou A., Costas G. Biliaderis Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. Carbohydrate polymers. № 48. P. 179 - 190. (2002).
23. Романовская Д.П., Абдуллин В.Ф. Технология получения биополимера хитозана с высокой степенью химической чистоты. Всеросс. олимпиада молодых ученых «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПр. с. 67. (2012).
24. Устинов М.Ю. Дис. на соискание канн. тех. наук. Саратов. 138 с. (2004).
25. Абдуллин В.Ф. Технология и свойства биополимера хитозана из панциря речного рака: автореф. дис. кандидата техн. наук. Саратов. 20 с. (2006).
26. Ioannis S., Arvanitoyannis, Nakayama At. Sei-ichi Aiba Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. Carbohydrate Polymers. № 37. P.371–382. (1998).
27. Arvanitoyannis I., Psomiadou E., Nakayama A., Aiba S. Yamamoto Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. Food Chemistry. № 4. P. 593 – 604. (1997).
28. Garcia M.F., Martino M.N., Zaritzky N.E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. Journal of food science. № 6. P. 941-947. (2000).
29. Jagannath, J. H., Nanjappa C., D. K. Das Gupta, Bawa A. S. Mechanical and barrier properties of edible starch-protein-based films. Journal of applied polymer science. P. 64–71. (2003).
30. Corradini E., Carvalho A.J.F., Curvelo A.A.S. Preparation and characterization of thermoplastic starch/zein blends. Materials Research. № 3. P.227 – 231. (2007).
31. Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала. Успехи химии. № 5. С. 494 – 502. (2000).
32. Wang L., Auty M.A.E., Kerry J.P. Physical assessment of composite biodegradable films manufactured using whey protein isolate, gelatin and sodium alginate. Journal of Food Engineering. P. 199–207. (2010).
33. Dominic W.S. Wong, Kay S. Gregorski, Joyce S. Hudson Thermal Properties and Permeability to Sorbate and Ascorbate. Journal of Food Science. P. 337–341. (1996).
34. Pat 6117485, США.
35. Pat 3758328, США.
36. Pat 3425972, США.
37. Pat 6183808 B1 США.
38. Landman, E. P., Focke W.W. Stearate intercalated layered double hydroxides: effect on the physical properties of dextrin-alginatefilms. J MATER SCI. № 4. P. 2271–2279. (2006).
39. Кирван М.Дж. Упаковка на основе бумаги и картона. СПб.: Профессия. 488 с. (2008).
40. Байклза Н., Сегала Л. Целлюлоза и ее производные. Т.1. М.: Мир. 580 с. (1974).
41. Байклза Н., Сегала Л. Целлюлоза и ее производные. Т.2. М.: Мир. 510 с. (1974).
42. Бочек А.М. Дис. на соис.док. хим.наук. Саратов. 306 с. (2002).
43. Фролова С.В. Авт.. дис. док. хим. наук. Иваново. 20 с. (2009).
44. Singh J., Kaur L., McCarthy O. Potato starch and its modification. Advances in Potato Chemistry and Technology. Academic Press. Inc. P. 273 - 312. (2009).
45. Fringant, C., Desbrieres J., Rinaudo M. Physical properties of acetylated starch-based materials relation with their molecular characteristics. Polymer. № 13. P. 2663-2673. (1996).
46. Arvanitoyannis I., Nakayama A., Aiba S. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. Carbohydrate Polymers. № 36. P. 105 - 119. (1998).
47. Kim, K.W., Ko C.J., Park H.J. Mechanical properties, water vapor permeabilities and solubilities of highly carboxymethylated starch-based edible films. Journal of food science. № 1. P. 218-222. (2002).
48. Кочнев А.М. Модификация полимеров. Изд. Каз. гос. технол. унив. 179 с. (2002).
49. Власова Г., Макаревич А. Pakkograff. №4. (2002).
50. Jong-Whan Rhim, Aristippos Gennadios, Curtis L. Weller, Carole Cezeirat, Milford A. Hanna. Industrial Crops and Products. № 8. P. 195–203. (1998).
51. Gaspar M., Benko Zs., Dogossy G., Reczey K., Czigan T. Reducing water absorption in compostable starch-based plastics. Polymer Degradation and Stability. № 90. P. 563 - 569. (2005).
52. Закирова А.Ш., Зарипова С.К., Канарский А.В., Канарская З.А. Вестник Казан. технол. универ. Т. 16. № 1. с. 157 – 163. (2013).
53. Закирова А.Ш., Манахова Т.Н., Канарский А.В., Канарская З.А. Вестник Казан. технол. универ. Т. 16. № 6. с. 117 – 121. (2013).
54. Закирова А.Ш., Канарский А.В., Канарская З.А. Вестник Казан. технол. универ. Т. 16. № 7. с. 164 – 167. (2013).
55. Закирова А.Ш., Манахова Т.Н., Канарский А.В. Канарская З.А. Вестник Воронежского гос. универ. инженерных технологий № 2. – Воронеж, 2013. – С. 182 - 193.

© А. Ш. Закирова - аспирант каф. ПИМП КНИТУ, aygulzakirova@mail.ru; З. А. Канарская – канд. тех. наук, доц. каф. пищевой биотехнологии КНИТУ, zosya_kanarskaya@mail.ru; О. С. Михайлова – аспирант каф. ПИМП КНИТУ, olga.83@mail.ru; С. В. Василенко – канд. биол. наук, доцент каф. ПИМП КНИТУ.