

УДК 66.063.72 : 539.2

Шульга О.С., к.т.н.,

Чорна А.І.,

Арсеньєва Л.Ю., д.т.н.

Національний університет харчових технологій (НУХТ), м. Київ, Україна

ВПЛИВ РІЗНИХ ПЛАСТИФІКАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК

Вступ. Пластифікатори є важливим класом сполук, які широко використовуються для виготовлення полімерних матеріалів в якості добавок [1], які покращують гнучкість і еластичність біодеградабельних плівок [2]. Вони розміщуються між ланцюгами плівкоутворювачів, тим самим зменшуючи міжмолекулярну силу, що призводить до поліпшення гнучкості та еластичності плівок [3]. Введення пластифікаторів може призвести до збільшення коефіцієнтів дифузії для газів або парів води, а також до зменшення когезії та міцності на розрив полімерних плівок. Ступінь пластичності полімерів в значній мірі залежить від хімічної структури пластифікатора, його хімічного складу, молекулярної маси і функціональних груп [4].

Актуальність теми. На сьогодні використовується доволі широкий спектр пластифікаторів, проте немає порівняльної характеристики щодо впливу кожного з них на властивості плівок, тому доцільним є провести порівняльний аналіз щодо впливу найбільш поширених та недорогих пластифікаторів на основні показники біодеградабельних плівок.

Матеріали і методи. Плівки виготовлялися з кукурудзяного крохмалю та хімічно модифікованого крохмалю з високоамілозних сортів кукурудзи, желатину швидкорозчинного. Використані пластифікатори: гліцерин (E422), сорбіт (E420), глюкоза, фруктоза, сахароза та сечовина (E927b), а також їх різні комбінації: сечовина і гліцерин, сорбіт і глюкоза, сечовина і сорбіт, сечовина і сахароза. Зразки виготовлялися в однакових умовах: розчини плівкоутворювачів нагрівалися окремо до повного розчинення (желатин, модифікований крохмаль) або клейстеризації (кукурудзяний крохмаль), після чого додавався пластифікатор і обидва розчини перемішувалися до однорідного стану. Плівки виливалися на тефлонову поверхню та витримувалися в кімнатних умовах до повного висихання (24-36 год).

Визначення міцності на розрив (σ_p , МПа) та відносного подовження (ϵ_p , %) здійснювалося згідно з ASTM standard method D 882-88 на розривній машині F-1000 [5].

ІЧ-спектри зразків реєстрували з використанням спектрометра Bruker Tensor 37 з Фур'є-перетворенням в області хвильових чисел 4000-400 cm^{-1} , з роздільною здатністю 4 cm^{-1} .

Результати та обговорення. За органолептичними показниками всі досліджувані плівки безкольорові, прозорі та мали нейтральний запах. Комплексний показник якості найгірший (0,7) для плівок, де сечовина була пластифікатором, яка надає зразкам дещо гіркуватого присмаку. Для плівок, де присутні пластифікатори глюкоза, сахароза та фруктоза комплексний показник складає 0,9, вони мали солодкуватий присмак. Всі інші плівки мали найбільше значення комплексного показника – 1.

За фізико-механічними властивостями підтверджені літературні дані [6] відносно того, що плівки з сахарозою крихкі. Зазначена закономірність є логічною, оскільки сахароза – гігроскопічна речовина і тому сильніше утримує воду по відношенню до інших речовин плівки, це не дає можливості в повній мірі набухати та утворювати повноцінну матрицю плівки з крохмалю та желатину. Глюкоза також надає крихкість плівці, проте в меншій мірі, оскільки гігроскопічність зазначеної речовини менша. Плівка з глюкозою на хімічно модифікованому харчовому крохмалі із високоамілозних сортів кукурудзи менш крихка порівняно з плівкою на кукурудзяному крохмалі, оскільки амілопектин наявний в кукурудзяному крохмалі повністю не набухає, що створює менш розгалужену матрицю плівки, оскільки розгалужена структура амілопектину додатково містить 1,6-глюкозидний

зв'язок потребує більшого часу для поглинання води порівняно з нерозгалуженою структурою амілози, яка містить лише 1,4-глюкозидний зв'язок.

Найбільшою міцністю володіють плівки на комбінації сорбіту і глюкози, фруктози та глюкози. Найбільше подовження мають зразки з використанням комбінації сечовини і глюкози. Найменш міцними є плівки з використанням сечовини, оскільки решта використаних пластифікаторів мають у своєму складі ОН-групи, які сприяють утворенню водневих зв'язків, що скріплює плівку. Плівки з пластифікатором сахарозою дуже крихкі.

Результати досліджень вказують, що різні види пластифікаторів здійснюють однаковий вплив на показник міцності та подовження незалежно від виду використаного крохмалю (кукурудзяний або хімічно модифікований харчовий крохмаль очищений із високоамілозних сортів кукурудзи).

Різні види крохмалю здійснюють не значний вплив на фізико-механічні властивості плівок. Пояснення різної міцності зразків плівок з пластифікатором сечовиною пояснюється далі за рахунок хімічної взаємодії, що підтверджено ІЧ-спектроскопією.

Всі використовувані пластифікатори, окрім сечовини, в хімічну взаємодію зі складовими плівки не вступають.

Інша ситуація спостерігається в плівках, де використовується сечовина, як пластифікатор. ІЧ-спектр сечовини містить подвійний пік (див. рис. 1), що лежить при 3340,52; 3436,95 cm^{-1} , що є характерним для первинної аміногрупи.

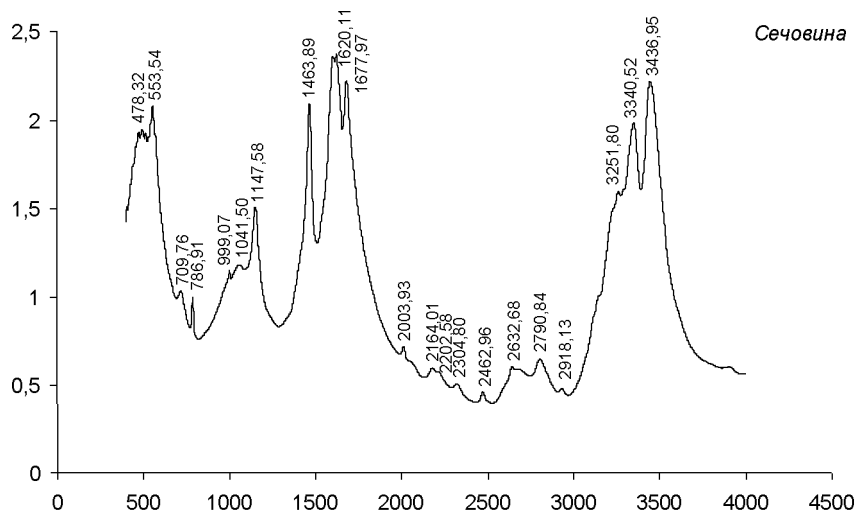


Рисунок 1 – ІЧ-спектр сечовини

В спектрі плівки, яка складається з крохмалю, желатину і сечовини зазначеного яскраво вираженого піку немає та залишилися лише сліди з малою інтенсивністю при 3317,37; 3421,52 cm^{-1} , що підтверджує хімічну взаємодію сечовини з карбоксильними групами желатину. Міцність такої плівки становить 7 МПа. Тоді як для плівки з кукурудзяного крохмалю, желатину та сечовини міцність становить 5,5 МПа, оскільки аміногрупа сечовини не повністю прореагувала, що видно зі спектру плівки (рис. 2а) і піки при 3238,30 і 3415,74 cm^{-1} .

Більша інтенсивність зазначених піків спостерігається на плівці з кукурудзяним крохмалем (рис. 2б) при 3323,16 і 3423,45 cm^{-1} , що вказує на ще меншу ступінь взаємодії сечовини з желатином та підтверджується міцністю, яка становить 2,5 МПа.

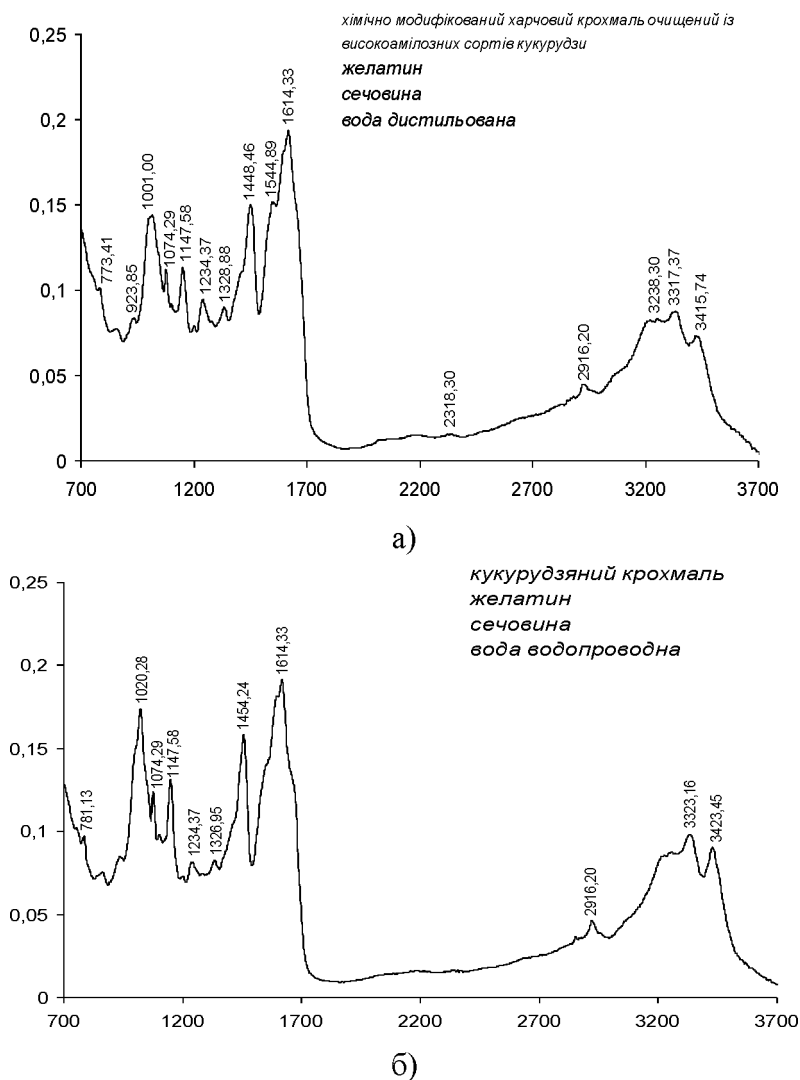


Рисунок 2 – ІЧ-спектри плівки з різними видами крохмалів

Висновки. Проведений аналіз впливу різних пластифікаторів показав, що залежно від класу сполук до яких вони відносяться здійснюється різний вплив на якість плівки. ІЧ-спектроскопія показала, що вуглеводи (фруктоза, глюкоза, сахароза) та багатоатомні спирти (гліцерин) не вступають в хімічну взаємодію з плівкоутворюючими речовинами (крохмалем та желатином). Тільки амідні кислоти (сечовина) вступає у взаємодію з желатином.

Література

1. Sejidov FT, Mansoori Y, Goodarzi N. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition. *J Mol Catal A: Chem* 2005;240(1–2):186–90.
2. Guilbert S.&Biquet B. *Les films et enrobages comestibles*, 1989. – P. 320-359.
3. Krochta J.M. (2002) Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status and opportunities. In: A. Gennadios (Ed.), *Protein-based Films and Coatings* (pp. 1-32).
4. Moreno R. The role of slip additives in tape casting technology, part II - binders and plasticizers. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992;71(11): 1647–57.
5. ASTM D 882-88 (1989). Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. In *Annual book of ASTM standards*. Philadelphia, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials.
6. Galdeano MC, Grossmann MVE, Mali S, Bello-Perez LA, Garcia MA, Zamudio-Flores PB. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch. *Mater Sci Eng C* 2009;29(2):492–8.