

УДК 544.77.022.082:621.798

О.П. Мельник, В.В. Манк, В.С. Костюк, В.В. ФоменкоИнститут биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины
г. Киев, бульвар Академика Вернадского, 42, Украина, 03680

ПРИРОДНЫЕ НАНОКОМПЗИТЫ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА

Ключевые слова: крахмал, глау-
конит, наноккомпозит

Рассмотрены особенности получения биodeградирующих пленочных материалов на основе крахмала и глинистого минерала глауконита для упаковки пищевых продуктов и изучены их свойства. Показано, что при нагревании глауконит-крахмальной дисперсии до 70–90 °С возникает сильное взаимодействие на наноразмерном уровне между звеньями полимерной цепи и частицами минерала.

Введение

На протяжении последних десятилетий спрос на полимерные материалы значительно возрос, причем большая часть полимеров производится для упаковки, в том числе и пищевых продуктов. Активное использование упаковочных материалов в повседневной жизни приводит к накоплению огромного количества полимерных отходов, опасных для окружающей среды. Эти полимеры в природе разлагаются продолжительное время и выделяют токсичные вещества. Поэтому особый интерес вызывает полная замена синтетических пластмасс на основе нефти на биodeградируемые полимерные материалы из возобновляемых источников.

Для этой цели наиболее подходящими являются полисахариды, которые характеризуются относительно низкой стоимостью, высокой способностью к деградации и возобновляемостью. В работах [16, 26] показана возможность преобразования полисахаридов в термопластические материалы. Основными пластификаторами для них являются вода и полиолы (например глицерин). Недостаток указанных материалов – чувствительность к воде.

Для уменьшения возможности проникновения воды сквозь термопластики было предложено использовать инкорпорацию наноразмерных органических и неорганических наполнителей в матрицу биополимеров [2, 12, 17, 26].

Использование нанотехнологий расширило возможности таких материалов. Образованные наноккомпозиты обладают новыми улучшенными физико-механическими, термическими, барьерными, электрическими, оптическими и другими специальными свойствами, что делает их новым коммерчески интересным классом инженерных пластмасс. Очень важным аспектом в крупномасштабном производстве биоплас-

тиков является возможность не только улучшить свойства конечных изделий, но и снизить их цену.

Поэтому создание нанокомпозитов на основе природных полисахаридов, которому посвящена данная работа, является перспективным направлением. В связи с этим возрос интерес к крахмалу как одному из наиболее дешевых и простых в переработке представителей полисахаридов для организации промышленного производства биопластиков. Исследования ученых направлены также на использование в качестве наполнителей матриц полисахаридов дисперсных глинистых минералов – монтмориллонита, сепиолита [14–17, 22, 23, 27]. В водной среде такие минералы способны к самодиспергации, вследствие чего образуются частицы или плейтлеты нанометрического размера [4, 11, 16, 26].

Крахмал также является природным наноматериалом, поскольку крахмальные зерна имеют разные уровни организации – от гранул (2–100 мкм) до колец роста (120–500 нм), блоков (20–500 нм), ламелей (9–10 нм), молекул амилозы и амилопектина (0,1–1,0 нм) [5, 31, 32].

Целью данной работы было исследование влияния температуры на повышение адсорбции макромолекулы полисахарида крахмала к частицам природного дисперсного глинистого минерала глауконита, получение эффективного нанокомпозита и исследование его свойств.

Методика эксперимента

Для приготовления пленок биопластиков использовали нативный картофельный крахмал (производство ЧМП “Вимал”, г. Чернигов). К суспензии 7 масс.% крахмала в дистиллированной воде добавляли тонкой струйкой при перемешивании глицерин (производство “Галичфарм”, г. Львов). Полученную дисперсию выдерживали 60 мин в термостате при 90 °С, перемешивали 15 мин со скоростью 1500 об./мин, выливали на стеклянную поверхность и сушили при комнатной температуре. Для приготовления композита в крахмало-глицериновую дисперсию добавляли 2,5 масс.% магнитно-сепарированного глауконита и получали пленки тем же способом.

Дифрактограммы образцов крахмала записывали на приборе ДРОН-2. Для этого суспензии 7 масс.% картофельного крахмала выдерживали в термостате 30 мин при 25, 60, 70, 80 °С и 12 ч при 100 °С. Затем образцы сушили при комнатной температуре и измельчали до получения порошка.

Дериватограмму нативного образца картофельного крахмала регистрировали на дериватографе Q-1000, скорость сканирования температуры 2,5 °С/мин. При этом применяли методы термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА), в результате получили четыре кривые: ТГ (кривая потери массы от температуры), ДТГ (дифференциальная форма записи), ТА (кривая нагревания), ДТА (дифференциальная форма записи).

Распределение частиц по размерам изучали на лазерном анализаторе “Zetasizer Nano ZS” (“Malvern Instruments”, Великобритания), микрофотографии всех образцов получали с помощью микроскопа марки “Микмед-1” (“ЛОМО”, Россия) и камеры DCM 300 (3M-pixels, USB 2.0).

Прочностные характеристики полученных пленок определяли при растяжении по методикам, указанным в стандартах ГОСТ 9550, ГОСТ 14236. Образцы кондиционировали не менее 1 ч при 23±2 °С и относительной влажности 50±5%. Толщину образцов определяли механическим сканированием при помощи толщиномера с двумя плоскими измерительными поверхностями диаметром 10 мм (ГОСТ 17035) как среднее арифметическое результатов измерений.

Прочность при разрыве (σ) полученных пленок в МПа определяли по следующей формуле [1, 3, 6, 10]:

$$\sigma = \frac{F_p}{A_0},$$

где F_p – растягивающая нагрузка в момент разрыва образца, Н; A_0 – исходная площадь поперечного сечения образца, мм²; $A_0 = h_c \times a$, h_c – толщина, a – ширина образца.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов, полученных температурной обработкой водных суспензий картофельного крахмала. Эти дифрактограммы представляют собой мощное гало в области от 7 до 35°, на фоне которого выделяются отдельные узкие рефлексy, соответствующие частично кристаллической структуре его молекул. Здесь интересно отметить, что аналогичные дифрактограммы являются характерными и для других высокомолекулярных полисахаридов, например пектина [22], декстрана [18, 19], целлюлозы [21, 33], камеди [24], инулина [29] и пр. Можно предположить, что квазикристаллическая структура полисахаридов в растениях образуется в процессе роста благодаря наличию хиральных молекулярных структур в биополимерах.

При повышении температуры обработки суспензий характер дифрактограмм существенно меняется, что свидетельствует о структурных

преобразованиях макромолекулы крахмала. Так, при нагревании суспензии выше 70 °С узкие рефлексy практически исчезают, а выше 90 °С – возникают новые рефлексy. Это связано с тем, что после разрушения нативной структуры крахмала между его молекулами восстанавливаются более сильные взаимодействия, которые приводят к формированию новой квазикристаллической структуры, т. е. к процессу ретроградации.

Детальные исследования температурного поведения суспензий крахмалов методами измерения электропроводности суспензий, ИК- и ЯМР-спектроскопии ¹H и ¹³C, рентгенофазового и термического анализа показали [7–9, 28, 34], что при температуре 75 °С происходит фазовый переход – плавление кристаллогидрата крахмала. На это четко указывает наличие эндозффекта на дериватограмме крахмала в температурной области 70–80 °С (рис. 2). Удаление молекул воды из внутренних полостей везикул крахмала приводит к освобождению внутримолекулярных водородных связей, т. е. к возрас-

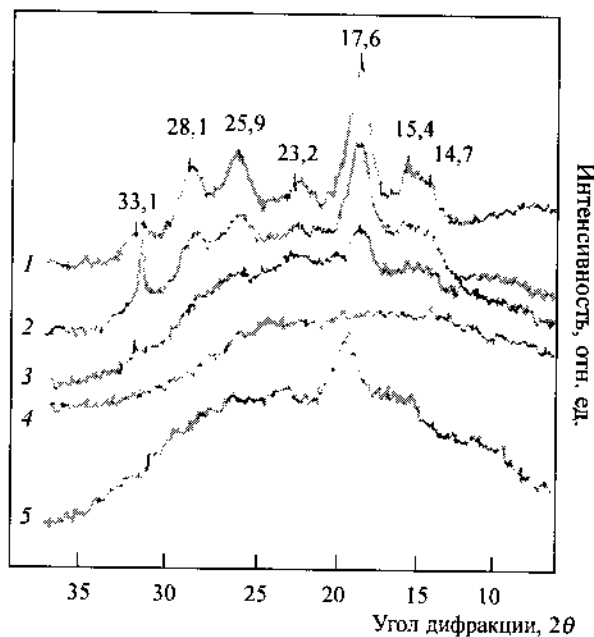


Рис. 1. Дифрактограммы образцов крахмала, полученных обработкой водных растворов при 25 (кривая 1), 60 (кривая 2), 70 (кривая 3), 80 (кривая 4) и 100 (кривая 5) °С

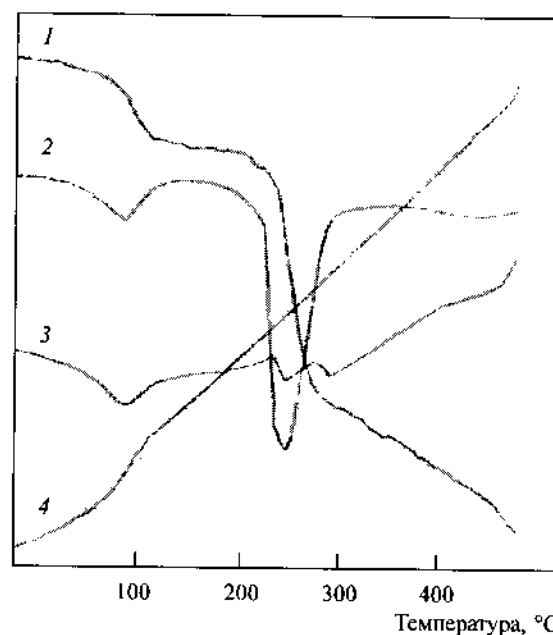


Рис. 2. Дериватограммы образцов крахмала: ТГ (кривая 1), ДТГ (кривая 2), ДТА (кривая 3), ТА (кривая 4)

танию свободной поверхностной энергии системы. Разрушение структуры вызывает активное образование новых водородных связей как между молекулами крахмала, так и между упорядоченными молекулами и другими компонентами суспензии, например при адсорбции крахмала на поверхности минералов.

На кривых распределения частиц по размерам (рис. 3) и микрофотографиях (рис. 4) также прослеживаются изменения структуры макромолекулы крахмала до и после термообработки его суспензии. Гранулограмма суспензии нативного крахмала представлена кривой с двумя пиками, которые соответствуют фракциям с размером частиц 68 и 345 нм (рис. 3, кривая 1). Эти фракции четко прослеживаются и на микрофотографиях. После термообработки суспензии крахмала появляются более интенсивные новые пики (рис. 3, кривая 2), соответствующие частицам с размером 3 и 38 нм. На микрофотографии эти размеры соответствуют толщине длин-

ных переплетенных нитей макромолекул крахмала (рис. 4б).

При интенсивном диспергировании суспензии глауконита в воде также образуются элементарные частицы или плейтлеты размером 62 и 198 нм (рис. 3, кривая 3). Плейтлеты имеют отрицательный заряд, величина которого в значительной степени определяется ионными изоморфными замещениями в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях минерала. Добавление глауконита в дисперсию прогретого при 90 °С крахмала приводит к появлению новых пиков на гранулограмме. На микрофотографии этого образца (рис. 4в) видно, что нити полимера четко фиксируются на поверхности минерала за счет адсорбции концевых групп крахмала. Следует отметить, что полученная при этом глауконит-крахмальная дисперсия является устойчивой, тогда как смешивание минерала с дисперсией нативного крахмала в воде при 20 °С приводит к его быстрому оседанию.

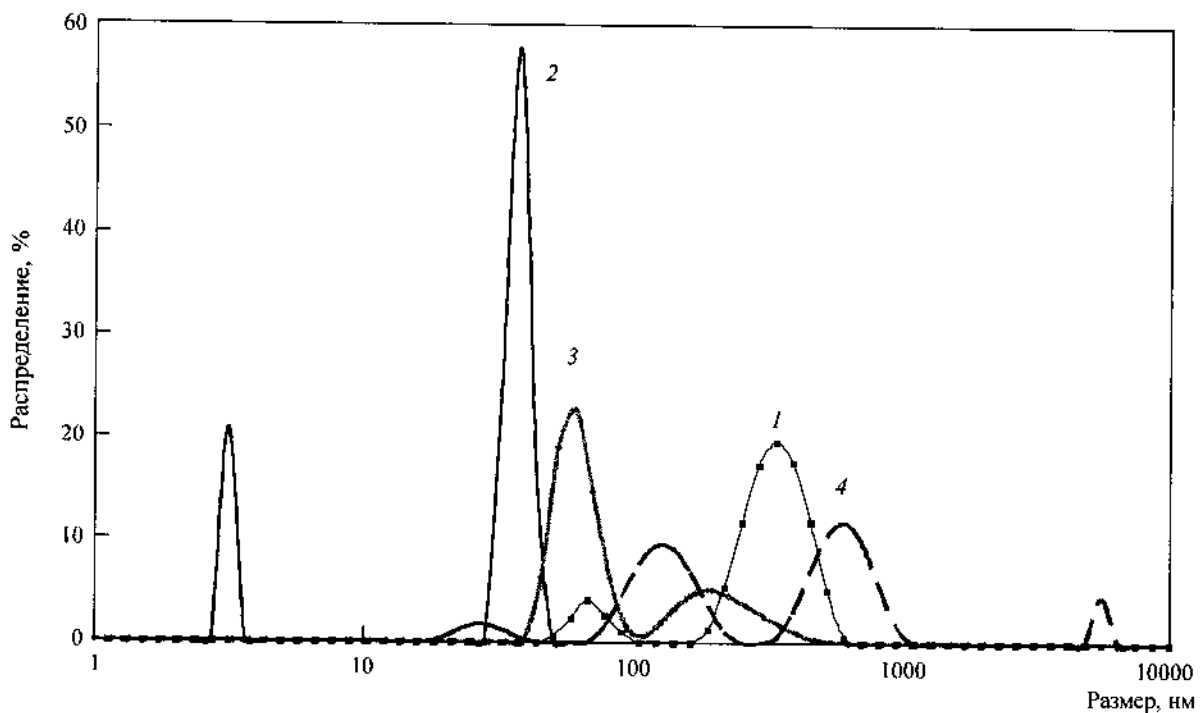


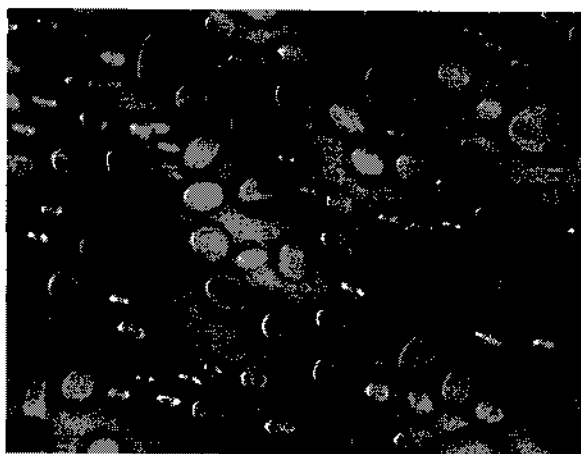
Рис. 3. Гранулограммы суспензий крахмала нативного (кривая 1), термообработанного при 90 °С (кривая 2), глауконита (кривая 3), глауконит-крахмального композита (кривая 4)

Таким образом, после преобразования структуры крахмала под воздействием температуры возникает сильное взаимодействие между звеньями полимера и частицами минерала, вследствие чего образуются устойчивые глауконит-крахмальные дисперсии на наноразмерном уровне.

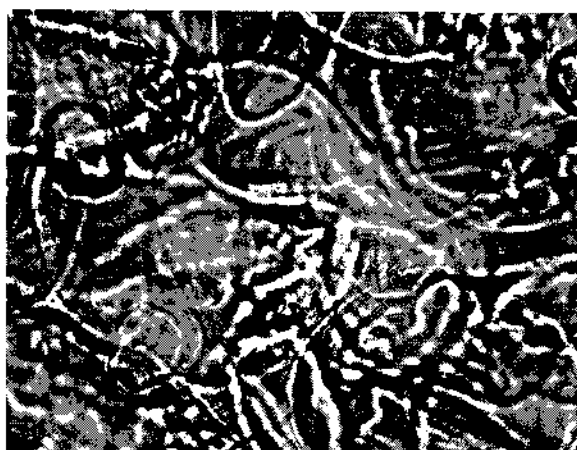
Данные исследований взаимодействия глинистого минерала и полимера позволили предположить наличие разных механизмов образования наноразмерных композитов: интеркалированные системы формируются в результате внедрения цепей полимера в межпакетное пространство минерала, а расслоившиеся нанокompозиты образуются при проникновении цепей

полимера между неупорядоченно расположенными пластинками минерала [14, 15, 17, 22, 23, 26, 27, 32]. Последний механизм является характерным для минералов типа монтмориллонита и сепиолита.

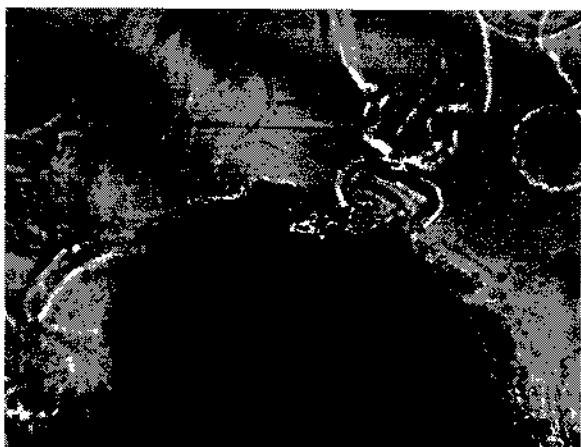
В случае слоисто-радиального минерала глауконита цепи биополимера могут частично интеркалироваться в межпакетное пространство алюмосиликатных слоев минерала только на внешней поверхности его частиц. В результате образуются сольватированные дисперсные частицы минерала размером 28, 141, 615, 5560 нм (рис. 3, кривая 4). В отличие от слоисто-пластинчатых минералов, вокруг частиц глауконита образуются объемные структуры, а не плоские.



а



б



в

Рис. 4. Микрофотографии суспензий крахмала нативного (а, $\times 400$), термообработанного при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б, $\times 1000$), глауконит-крахмального композита (в, $\times 1000$)

Таблица. Прочностные характеристики биокомпозитных пленок

Образец	A_0 , мм ²	F_p , Н	σ , МПа
Крахмальная пленка	3,3	4,61	1,397
Наноккомпозит	4,1	7,72	1,883

При высыхании крахмальных и глауконит-крахмальных дисперсий образуются пленки. Толщина полученных пленок составляет 0,3–0,4 мм и находится в пределах толщины упаковочных материалов (ГОСТ 10354). Такие пленки нетоксичны и могут использоваться в температурной области от –20 до +55 °С. Они не проявляют адгезионных свойств к упаковываемым материалам, что имеет положительный эффект для упаковки. Прочностные характеристики таких пленок приведены в таблице.

Видно, что значения прочности на разрыв образцов полученных биопластиков, хотя они и меньше значений промышленных полимерных пленок, находятся в пределах характеристик упаковочных материалов [1, 17, 26], причем наноккомпозит имеет разрывную прочность на 35% выше по сравнению с крахмальной пленкой.

Полученные пленки легко биodeградируют в стандартных компостных условиях на протяжении 30 дней с образованием биогаза, который используют в сельском хозяйстве. Следует отметить, что минерал глауконит применяется как калийное или комплексное удобрение с высокими сорбционными свойствами и способностью удерживать влагу в почве и поглощать пестициды [13, 27].

Глауконит-крахмальные пленки проявляют бактерицидные свойства, что дает положительный эффект при использовании их для упаковки пищевых продуктов [20, 25, 30].

Выводы

Проведенные исследования крахмальной и глауконит-крахмальной суспензий указывают на разрушение квазикристаллической структуры

макромолекулы полисахарида при нагревании его суспензии до температуры 70–80 °С с образованием наноразмерных формирований, которые характеризуются повышенной адсорбцией к тонкодисперсным частицам глинистого минерала. В результате этого наночастицы глауконита инкапсулируются в матрицу макромолекулы крахмала.

Розглянуто особливості утворення біодеградувальних плівкових матеріалів на основі крохмалю та глинистого мінералу глауконіту для пакування харчових продуктів. Показано, що при нагріванні глауконіт-крахмальної дисперсії до 70–90 °С виникає сильна взаємодія на нанорозмірному рівні між ланками полімерного ланцюга й частинками мінералу.

Ключові слова: крохмаль, глауконіт, наноккомпозит

1. Брестон Х., Катан Л.Л. Полимерные пленки: Пер. с англ. М.: Химия, 1993. 384 с.
2. Достижения в области композиционных материалов: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Пиатти. М.: Металлургия, 1982. 352 с.
3. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение.
4. Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 1986. 247 с.
5. Ліпєц А.А. Технологія крохмалю та крохмалепродуктів. К.: НУХТ, 2003. 165 с.
6. Малкин А.Я. Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 336 с.
7. Манк В.В., Мельник О.П. // Доповіді НАНУ. Сер. хім. 2010. № 9. С. 114.
8. Манк В.В., Мельник О.П., Трачевский В.В. // Химия и технология воды. 2011. Т. 33, № 6. С. 666.
9. Мельник О.П., Манк В.В. // Вопр. хім. и хім. технол. 2010. № 2. С. 49.
10. Мэттьюс Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология: Пер. с англ. М.: Техносфера, 2004. 407 с.
11. Плоснина И.И., Фролов В.Т. // Вестник МГУ. Серия "Геология", 2005. Вып. 1. С. 10.
12. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии / Под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
13. Шалімов М.О. Геологія з основами геоморфології. Одеса: Наука и техника, 2006. 144 с.
14. Chivrac F., Pollet E., Dole P., Averous L. // Carb. Polymers. 2010. V. 79. P. 941.

15. Chivrac F., Pollet E., Schmutz M., Averous L. // *Carb. Polymers*. 2010. V. 80. P. 145.
16. Chivrac F., Angellier-Coussy H., Guillard V. et al. // *Carb. Polymers*. 2010. V. 82. P. 128.
17. De Azeredo M.C. // *Food Res. Int.* 2009. V. 42. P. 1240.
18. Hirata Y., Sano Y., Aoki M. et al. // *Carb. Polymers*. 2003. V. 53. P. 331.
19. Honga X., Guoa W., Yuanb H. et al. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. V. 269. P. 95.
20. Hong S.I., Rhim J.W. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008. V. 8. P. 5818.
21. Keshk A.S., Razek M.A., Sameshima K. // *J. Biotech.* 2006. V. 5. P. 1519.
22. Mangiacapra P., Gorrasi G., Sorrentino A., Vittoria V. // *Carb. Polymers*. 2006. V. 64. P. 516.
23. Mishra D.R., Nayak N.C., Mohanty P., Nayak P.L. // *Int. J. Plant. Anim. Environ. Sci.* 2011. V. 1. P. 134.
24. Mudgil D., Barak S., Khatkar B.S. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2012. V. 50. P. 1035.
25. Na Meng, Zhou N.-L., Zhang S.-Q., Shen J. // *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. P. 667.
26. *Nanocomposites with biodegradable polymers: synthesis, properties, and future perspectives* / Ed. V. Mittal. Oxford University Press, 2011. 421 p.
27. Pinheiro A.C., Bourbon A.L., de S. Medeiros B.G. et al. // *Carb. Polymers*. 2012. V. 87. P. 1081.
28. Ratnayake W.S., Jackson D.S. // *Carb. Polymers*. 2007. V. 67. P. 511.
29. Ronkarta S.N., Paquot M., Fougnyes C. et al. // *Food Hydrocol.* 2009. V. 23. P. 922.
30. Sothornvit R., Hong S., Jun An D., Rhim J.-W. // *Food Sci. Technol.* 2010. V. 43. P. 279.
31. *Starch: chemistry and technology* / Ed. J.N. BeMiller, R.L. Whistler. Academic Press is an imprint of Elsevier, 2009. 879 p.
32. *Starches: characterization, properties, and applications* / Ed. C.A. Bertolini. New York: Taylor and Francis Group, LLC, 2010. 276 p.
33. Wada M., Chanzy H., Nishiyama Y., Langan P. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 8548.
34. Zhou Y., Wang D., Zhang L. et al. // *Food Hydrocol.* 2008. V. 22. P. 505.

NATURAL STARCH-BASED NANOCOMPOSITES FOR FOOD PACKAGING

O.P. Melnyk, V.V. Mank, V.S. Kostuk, V.V. Fomenko

SUMMARY

Considered the features of formation of biodegradable composites based on starch and clay mineral glauconite for food packaging. For the formation of a composite of 7 wt% suspension of native starch was added with stirring plasticizer glycerol and magnetic suspension of separated glauconite. The resulting mixture was stirred and kept in an incubator at a temperature of 90 °C.

The methods of X-ray diffraction and thermal analysis have shown that when heated glauconite-starch dispersion to a temperature of 70–90 °C is the destruction of the quasi-crystalline structure of the biopolymer, starch and increase its adsorption properties to the particles of dispersed natural clay minerals. On the curves of particle size distribution and the micrographs are also tracked changes in the structure of macromolecules of starch before and after heat treatment of his suspension. Thus, after the transformation of the structure of starch under the influence of temperature, there are strong interactions between the units of the polymer and the mineral

particles, resulting in formation of glauconite-resistant starch dispersion at the nanoscale level.

After drying the dispersion formed a film thickness of 0.3–0.4 mm, they are not toxic and can be used in a normal room, and atmospheric conditions. The performance characteristics of the films are in the range of minus 20 – plus 55 °C. They also do not exhibit adhesive properties of materials to packaging, which has a positive effect to pack.

Assessment of the strength characteristics of the films produced under tension by conventional methods. The results of tests of samples of the films indicate that the tensile strength, although less than the values of industrial polymer films, but are within the characteristics of packaging materials. Moreover, the nanocomposite has a tensile strength by 35% compared with the starch film. Another advantage of glauconitic films is that they exhibit antibacterial properties when used for food packaging.

Key words: starch, glauconite, nanocomposite