

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПИЩЕВОЙ УПАКОВКИ

В.Г. Матвеева, Б.Б. Тихонов, Д.Р. Лисичкин, М.Г. Сульман

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

В статье проведен синтез биоразлагаемых пленок на основе хитозана для дальнейшего использования в качестве пищевой упаковки. Для получения пленок хитозан растворяли в водном растворе уксусной кислоты или соляной кислоты, формовали из смеси на чашке Петри, испаряли растворитель до образования пленочной структуры, после чего заливали образец пленочного материала 1М раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и сушили до воздушно-сухого состояния. Были исследованы толщина, влагопоглощение, водопоглощение, разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве полученных пленок. Получены ИК-Фурье спектры пленок и проведено их сравнение с исходным хитозаном. Изучен рельеф поверхности образцов пленок методом атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа «Nanoeeducator». Из результатов экспериментов выявлено, что наиболее прочные и стабильные хитозановые пленки получаются при использовании 1%-ного раствора хитозана в 0,2 Н уксусной кислоте при удельном объеме раствора 0,2 мл на 1 см² поверхности подложки.

Ключевые слова: хитозан, биоразлагаемые пленки, пищевая упаковка.

В настоящее время идет постоянный поиск альтернативы пищевой упаковке из небiorазлагаемых пластиков, которые являются в основном продуктами нефтепереработки. Ежегодно в мире образуется несколько миллионов тонн пластикового мусора, который скапливается в огромных количествах на свалках, не может разлагаться до конца и очень устойчив к воздействию факторов внешней среды. Перспективными материалами для получения пищевых упаковок являются биополимеры, которые способны образовывать при определенных условиях устойчивые и прочные пленки, полностью биodeградируемы, то есть при попадании в окружающую среду полностью без остатка перерабатываются микроорганизмами почвы [1]. Среди биополимеров внимание исследователей привлекает хитозан – деацетилированное производное хитина, один из немногих природных поликатионов [2]. Хитозан в форме поликатиона хорошо растворяется в воде, а в форме полиоснования, наоборот, проявляет гидрофобные свойства [3]. Способность хитозана растворяться в разбавленных водных растворах кислот, а также его

волокну- и пленкообразующая способность, наряду с наличием в его составе реакционноспособных аминогрупп, облегчает модификацию полимера и его переработку в полимерные изделия [4]. Пленки и волокна, полученные из таких растворов, водорастворимы, и для перевода хитозана из солевой формы в нерастворимую в воде форму полиоснования используют обработку растворами аммиака или щелочи, обеспечивающие депротонирование аминогрупп хитозана [5, 6].

Основная функция пищевой упаковки – поддерживать качество и безопасность пищевых продуктов во время хранения, транспортировки, защищая продукты от микроорганизмов, физических и химических воздействий. [7]. Сам материал для получения биоразлагаемой пленки должен быть безопасным, нетоксичным, устойчивым, прочным и недорогим.

В связи с этим в данной статье проведен синтез биоразлагаемых пленок на основе хитозана и исследованы их физико-химические и прочностные свойства.

Для получения образцов пленочного материала различной толщины хитозан (Fluka, medium viscosity, молекулярная масса около 400 КДа) растворяли в водном растворе уксусной кислоты или соляной кислоты фиксированной концентрации, интенсивно перемешивали смесь при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 часа, формовали из смеси на чашке Петри образец пленочного материала, испаряли растворитель до образования пленочной структуры, после чего заливали образец пленочного материала 1М раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, закрепляли на противоусадочном кольце и сушили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 часов до воздушно-сухого состояния. Высушенные пленки использовались для дальнейших исследований структурных, физико-механических, гидрофильно-гидрофобных свойств: толщину, влагопоглощение, водопоглощение, разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве.

Толщину образцов пленочного материала измеряли с помощью встроенной функции ИК Фурье спектрометра IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония). Степень поглощения образцами пленочного материала водяных паров (влагопоглощение) и воды (водопоглощение) определяли весовым методом по разности масс пленочного образца после и до его набухания в парах воды или в дистиллированной воде, соответственно. Упругопластические свойства образцов пленочного материала (разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве) определяли на универсальной электромеханической испытательной машине согласно ГОСТ 14236-81. Для испытаний применяли образцы в форме прямоугольника шириной от 10 до 25 мм с длиной не менее 15 мм. Структурные исследования выполняли методом ИК Фурье-спектроскопии на аппарате IR Prestige-21 (Shimadzu, Япония). Кроме

того, рельеф поверхности образцов пленок исследовался методом атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа «Nanoeducator».

Фотографии полученных нерастворимых в воде хитозановых пленок представлены на рисунке 1.

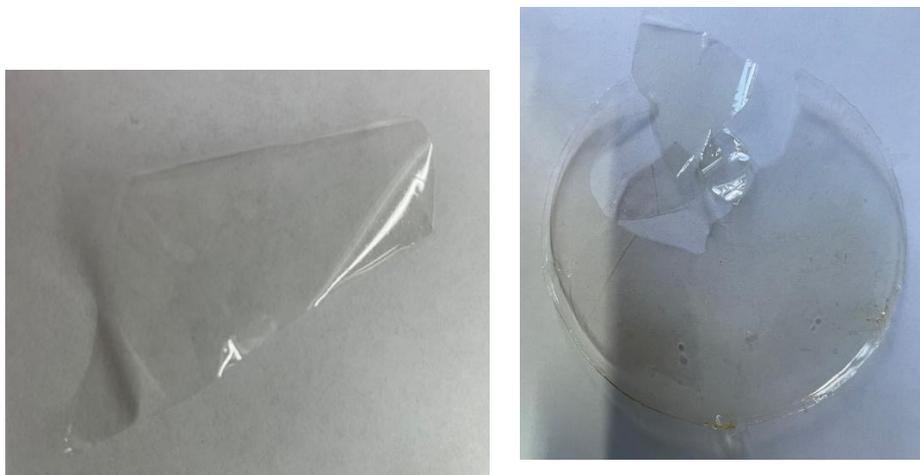


Рис. 1. Синтезированные образцы нерастворимых в воде хитозановых пленок

Характеристики синтезированных образцов пленок сведены в таблице. Из результатов экспериментов очевидно, что наиболее прочные и стабильные хитозановые пленки получаются при использовании 1%-ного раствора хитозана в 0,2 Н уксусной кислоте при удельном объеме раствора 0,2 мл на 1 см² поверхности подложки. Данный тип пленок обладает хорошими параметрами водо- и влагопоглощения, имеют большую толщину и прочность.

Инфракрасные спектры оптимальных хитозановых пленок, полученных из растворов в соляной кислоте и уксусной кислоте, приведены на рис. 2. Как видно из спектров, оба спектра имеют схожие пики, отличающиеся только по интенсивности, что абсолютно логично, так как фактически хитозановые пленки представляют собой повторно переосажденный за счет сдвига значения рН в щелочную сторону хитозан, которому придана форма пленки толщиной 100-200 мкм.

Таблица.

Характеристики синтезированных образцов упаковочных пленок

№	Концентрация хитозана, %	Растворитель*	Удельный объем раствора, мл на см ²	Толщина пленки, мкм	Влажность, %	Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Влагопоглощение, %	Водопоглощение, %
1	1	У	0,1	114±5	10,2	112,6	3,2	39,7	119,6
2	1	У	0,2	101±5	12,0	120,1	3,6	41,6	116,0
3	0,5	У	0,1	75±5	9,6	91,3	2,9	41,3	120,1
4	0,5	У	0,2	79±5	9,9	90,0	2,5	39,6	122,4
5	1	С	0,1	69±5	13,1	92,6	2,8	38,4	117,6
6	1	С	0,2	115±5	12,9	101,5	3,4	42,7	115,5
7	0,5	С	0,1	77±5	11,6	91,4	2,8	42,4	115,8
8	0,5	С	0,2	86±5	11,3	89,5	2,8	39,6	117,4

* У – 0,2 Н уксусная кислота; С – 0,1 Н соляная кислота

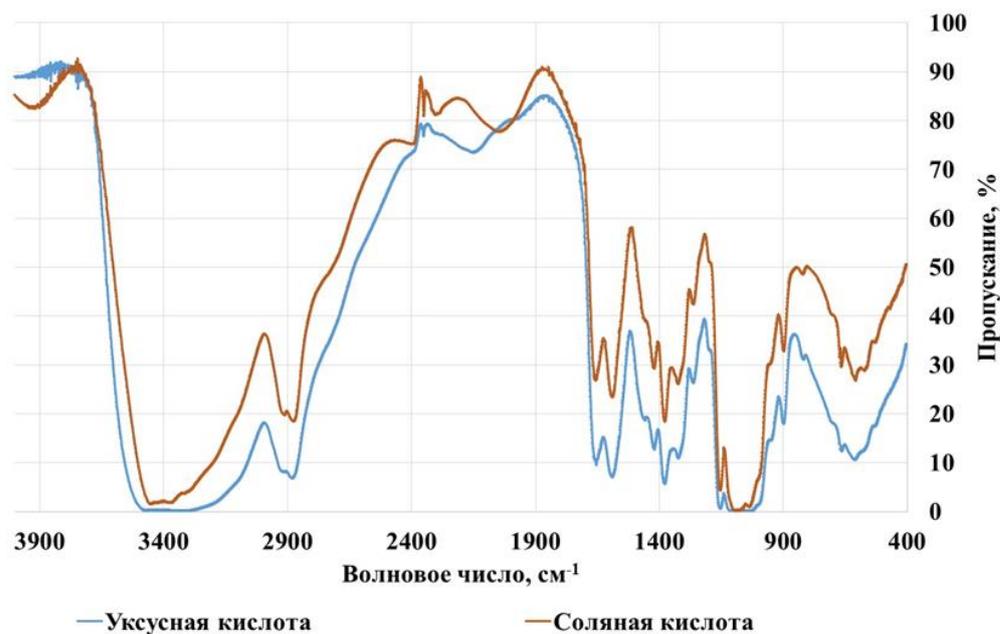


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов хитозановых пленок, полученных с помощью различных растворителей

На рис. 3 представлены изображения атомно-силовой микроскопии синтезированных пленок, полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа «Nanoeducator».

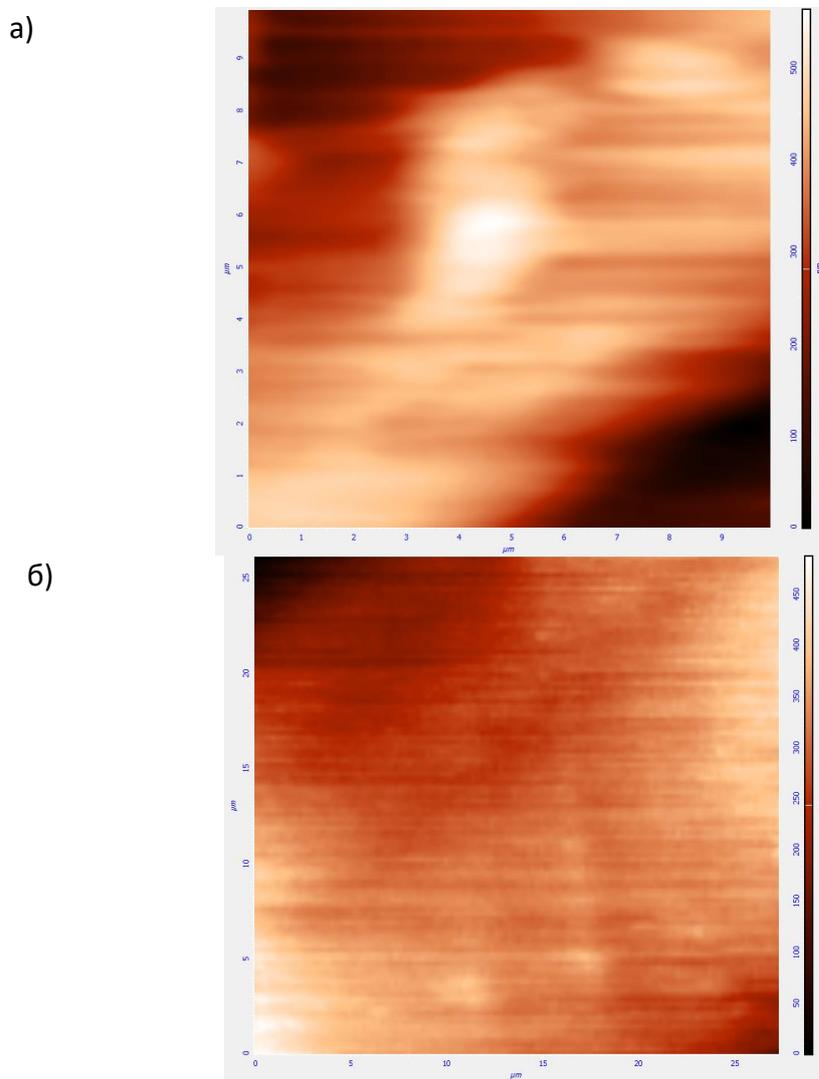


Рис. 3. Рельеф поверхности синтезированных хитозановых пленок, полученных с помощью сканирующего зондового микроскопа «Nanoeducator»: а) размер скана 10*10 мкм; б) размер скана 25*25 мкм

Из рис. 3 видно, что поверхность образцов пленок имеет достаточно равномерную сетчатую структуру с небольшими включениями нерастворенных конгломератов, которые могут быть следствием присутствия в использованном образце хитозана примесей белков и хитина.

Таким образом, как показали исследования, из хитозана могут быть синтезированы стабильные тонкие пленки. Основным недостатком солевых хитозановых пленок является неограниченная сорбция ими паровой и жидкой влаги, отсутствие равновесной степени набухания, что приводит к их низкой влагостойкости и к потере прочности. При прямом контакте с водой все солевые хитозановые пленки неограниченно набухают и полностью растворяются [4, 7]. Именно поэтому наибольшим потенциалом с точки зрения как механической, так и микробиологической защиты пищевой продукции являются пленки, полученные переосаждением хитозана из солевой формы растворами щелочей, что существенно повышает их прочность, исключает впитывание ими воды и растворение их в водной среде, а также снижает возможность микробиологической порчи упаковки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 075-15-2022-1232).

Список литературы

1. Samaneh B., Hamidreza S., Abtin E. A., Saeed Sh., Seeram R. Biodegradable Polymers for Membrane Separation // Separation and Purification Technology. 2021. V. 269. 118731.
2. Rinaudo M. Chitin and chitosan: properties and applications // Progress in polymer science. 2006. V. 31. № 7. P. 603—632.
3. Ke C.L., Deng F.S., Chuang C.Y., Lin C.H. Antimicrobial actions and applications of Chitosan // Polymers. 2021. V. 13. P. 904.
4. Белоконь М.А. Использование сшивающих реагентов ковалентного или ионного типа для получения материалов медико-биологического назначения на основе гидрогелей хитозан. Дис. к.т.н., Москва – 2016, 152 с.
5. Mello R. S., Bedendo G. C., Nome F., Fiedler H. D., Laranjeira M. C. Preparation of chitosan membranes for filtration and concentration of compounds under high pressure process // Polymer Bulletin. 2006. V. 56. № 4-5. P. 447–454.
6. Wang X., Yan Y., Xiong, Z. Lin, F. Wu, R. Zhang, R. Lu Q. Preparation and evaluation of ammonia-treated collagen/chitosan matrices for liver tissue engineering // J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomat. 2005. V. 75. № 1. P. 91–98.
7. Белова Д. Д. Исследование и разработка защитного покрытия с антимикробными свойствами для полутвердых сыров. Дис. к.т.н., Кемерово, 2019, 155 с.

Об авторах:

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: valen-matveeva@yandex.ru

ТИХОНОВ Борис Борисович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: tiboris@yandex.ru

ЛИСИЧКИН Даниил Русланович – студент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: danok9900@gmail.com

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22); e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

OBTAINING STABLE BIODEGRADABLE CHITOSAN-BASED FILMS FOR USE AS FOOD PACKAGING

V.G. Matveeva, B.B. Tikhonov, D.R. Lisichkin, M.G. Sulman

Tver State Technical University, Tver

The article synthesizes biodegradable chitosan-based films for further use as food packaging. To obtain the films, chitosan was dissolved in an aqueous solution of acetic acid or hydrochloric acid, formed from the mixture on a petri dish, the solvent was evaporated to form a film structure, after which a sample of the film material was poured by 1M NaOH solution, washed with distilled water to neutral pH and dried to air-dry state. The thickness, moisture absorption, water absorption, stress breaking and elongation at break of the obtained films were investigated. IR-Fourier spectra of the films were obtained and compared with the original chitosan. The surface relief of the film samples was studied by atomic force microscopy using scanning probe microscope Nanoeducator. From the results of experiments, it was found that the most durable and stable chitosan films are obtained by using a 1% solution of chitosan in 0.2 N acetic acid with a specific volume of the solution of 0.2 ml per 1 cm² of the surface of the substrate.

Keywords: *chitosan, biodegradable films, food packaging*

Дата поступления в редакцию: 02.04.2024.

Дата принятия в печать: 09.04.2024.