УДК 615.012.1

# ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ, ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ АНАЛОГОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО ЖЕЛАТИНА

Ульрих Е.В., Просеков А.Ю., Дышлюк Л.С.

ФГБОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности», Кемерово, e-mail: elen.ulrich@mail.ru

Природные гидроколлоиды являются перспективным материалом для производства биоразлагаемых пленок. Целью данной работы было провести сравнительный анализ физико-механических, термических и диэлектрических свойств биоразлагаемых пленок, полученных на основе природных полисахаридов (кукурузный крахмал, амилазный крахмал, каррагинаны) и желатина. Установлено, что толщина и прочностные характеристики пленок на основе желатина выше, чем пленок на основе каррагинанов. Отмечено уменьшение толщины и прочностных характеристик пленок с увеличением содержания в их составе пластификатора глицерина. Показано, что температура плавления пленок на основе каррагинанов выше данной величины для пленок на основе крахмала и желатина. По результатам сканирующей дифференциальной калориметрии установлено, что максимальной величиной температуры плавления (70,4°C) характеризуются пленки на основе каррагинанов, а минимальной (66,4°C) – пленки на основе кукурузного крахмала. Пленки на основе желатина имеют наибольшую величину температуры стеклования (155,8°C), пленки на основе каррагинанов – наименьшую (155,8°C). Анализ диэлектрических свойств пленок показал, что с увеличением частоты происходит снижение диэлектрической проницаемости для всех анализируемых образцов, при этом максимальное снижение данной величины наблюдается в интервале частот от 5 до 1000 Гц.

Ключевые слова: биоразлагаемый полимер, пленка, полисахарид, крахмал, желатин, каррагинан, температура плавления, температура кристаллизации, диэлектрическая проницаемость

## PHYSICOMECHANICAL, THERMOCHEMICAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF FILMS BASED ON PLANT ANALOGES PHARMACEUTICAL GELATINE

Ulrikh E.V., Prosekov A.Y., Dyshlyuk L.S.

FGBOU VPO «Kemerovo Technological Institute of Food Industry», Kemerovo, e-mail: elen.ulrich@mail.ru

Natural hydrocolloids are a promising material for the production of biodegradable films. The aim of this study was to conduct a comparative analysis of the physico-mechanical, thermal and dielectric properties of biodegradable films prepared on the basis of natural polysaccharides (corn starch, amylase starch, carrageenan) and gelatin. It has been established that the thickness and strength properties of films based on gelatin higher than that of films based on carrageenan. Marked reduction in the thickness and strength properties of films with increasing content of plasticizer in the composition of glycerin. It was shown that the melting point of the films on the basis of the above carrageenans values for films based on starch and gelatin. According to the results of differential scanning calorimetry revealed that the maximum value of the melting temperature (70,4°C) characterized by a film based on carrageenan and minimum (66,4°C) – a film based on maize starch. Gelatin based films have the largest value of glass transition temperature (155,8°C), a film of carrageenans – lowest (155,8°C). An analysis of the dielectric properties of the films showed that with increasing frequency there is a decrease of the dielectric constant for all samples analyzed, with the maximum reduction of the magnitude observed in the frequency range from 5 to 1000 Hz.

Keywords: biodegradable polymer, film, a polysaccharide, starch, gelatin, carrageenan, melting point, crystallization temperature, permittivity

Одной из актуальных проблем современности является вредное воздействие на окружающую среду чрезмерного количества неразлагаемых в природных условиях полимерных отходов. Данный факт исследования, направленстимулирует ные на разработку новых биоразлагаемых упаковочных материалов, которые можно считать безвредными для окружающей среды (Averrous et al., 2001). Среди таких материалов пристальное внимание ученых привлекают те, которые получаются из возобновляемых источников, участвующих в углеродном цикле, поскольку они объединяют в себе экологические преимущества и устойчивость [1].

Перспективным материалом для производства биоразлагаемых пищевых пленок являются природные гидроколлоиды (полисахариды). Так, в работе R.P.H. Brandelero et al. (2011) изучены структурно-механические свойства биоразлагаемой пленки на основе крахмала, полученной методом выдувной экструзии [2]. Сообщалось [3] о возможности получения биоразлагаемых нанокомпозитных пленок на основе нанокристаллической целлюлозы, модифицированной альгинатом (T. Huq et al., 2012). Исследовались барьерные свойства биоразлагаемых композиционных пленок [4] на основе смеси каппа-каррагинана и пектина (V.D. Alves et al., 2010). В работе S. Rimdusit

et al. (2008) получены и охарактеризованы биоразлагаемые пленки на основе метилцеллюлозы [5].

Ряд исследований прошедшего десятилетия свидетельствует о применении муки в качестве сырья для производства упаковочных биоразлагаемых пленок. Rayas и Hernarndez (1997) получили пищевые пленки из трех видов сывороточной муки [6], а Mariniello et al. (2003) использовали цельную соевую муку и яблочный пектин [7]. Таріа-Вlar cido et al. (2005) и Colla et al. (2006) применили амарантовую муку в качестве сырья для получения съедобных пленок [8].

В. Ghanbarzadeh et al. (2010) предложили способ модификации барьерных и механических свойств съедобных пленок на основе крахмала, предусматривающий использование лимонной кислоты и карбоксиметилцеллюлозы [9].

**Цель работы** – сравнительный анализ физико-механических, термических и ди-

электрических свойств биоразлагаемых пленок, полученных на основе природных полисахаридов (кукурузный крахмал, амилазный крахмал, каррагинаны) и белка желатина.

#### Материалы и методы исследований

Материалы

В работе использованы материалы:

- крахмал кукурузный (Danisco, Дания);
- глицерин (99,0%, компания AppliChem, Германия);
- желатин (компания AppliChem, Германия);
- каппа-каррагинан (Danisco, Дания);
- йота-каррагинан (Danisco, Дания);
- геламил 308 (Danisco, Дания);
- крахмал амилазный (Danisco, Дания).

Получение пленок

Пленки, исследуемые в работе, условно подразделялись на три группы в зависимости от состава, состав пленок представлен в таблице 1. К І группе относится пленка № 1, ко ІІ группе – пленки № 2–5, к ІІІ группе – пленки № 6–10.

Пленка № 1 высушена при температуре 80°С, пленки № 2–10 высушены при комнатной температуре.

### Состав исследуемых пленок

Таблица 1

		Количество, масс. %								
Ингредиенты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Крахмал кукурузный	33,5	_	_	_	_	_	_	_	_	_
Глицерин	10,0	10,0	5,0	10,0	5,0	10,0	11,5	12,0	11,5	11,463
Вода	66,5	66,5	50,0	40,0	35,0	66,5	70,0	65,67	55,0	65,0
Желатин	_	33,5	45,0	50,0	60,0	_	_	_	_	_
Каппа-каррагинан	_	_	_	_	_	3,0	3,0	2,0	3,0	3,0
Йота-каррагинан	-	-	_	_	_	0,5	0,5	0,33	0,5	0,5
Геламил 308	_	_	_	_	_	20,0	_	_	30,0	20,0
Крахмал амилазный	_	_	_	_	_	_	15,0	20,0	_	_
Калия хлорид	_	_	_	_	_	_	-	_	_	0,02
Пропилпарагидроксибензоат	_	_	_	_	_	_	_	_	_	0,0035
Метилпарагидроксибензоат	-	_	_	_	_	_	_	_	_	0,014

Характеристика пленок

Толщина пленок

Толщину пленок измеряли с использованием микрометра (nr 2804-10, Mitutoyo, Japan). Выполняли по крайней мере по 10 параллельных измерений на 5-ти различных участках пленки и рассчитывали среднюю величину.

Механические свойства

Нагрузку при разрыве, удлинение при разрыве, модуль Юнга, предел текучести при растяжении пленок определяли с использованием настольной электромеханической испытательной машины Instron 3369. Параметры измерений: усилие 1 кН (225 фунтов силы); испытательное пространство 1067 мм (42 дюйма) по вертикали; погрешность измерения нагрузки  $\pm$  0,5%; скорость передвижения траверсы 100 мм/мин; расстояние между зажимами 15 мм; ширина образца 10 мм.

Относительное удлинение находили по формуле

$$L_{\text{max}} = \frac{l_{\text{k}} - l_{\text{H}}}{l_{\text{H}}}.$$
 (1)

Термические свойства

Определение температуры плавления пленок проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Netzsch Poemix DSC 401 при скорости нагрева 10°С/мин в атмосфере воздуха. Температуры кристаллизации и стеклования определяли на комплексе синхронного термического анализа ТГ-ДТА/ДК с квадрупольным массспектрометром QМС 403 С в атмосфере аргона.

Диэлектрические свойства

Измерение диэлектрических свойств образцов пленок проводили стандартным конденсаторным методом с помощью прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A.

Контактные площадки — обкладки измерительного конденсатора представляли собой прямоугольные площадки размером 19×19 мм. Они изготовлены с помощью проводящего геля типа Kontactol. Измеряемыми величинами являлись емкость конденсатора и тангенс угла потерь. Величина диэлектрической проницаемости рассчитывалась по формуле для плоского конденсатора:

$$\varepsilon' = 11,29 \cdot C \cdot d/S,\tag{2}$$

где C — емкость ( $\Phi$ ); d — толщина образца (мм); S — площадь обкладок (мм²).

Мнимая часть проницаемости вычислялась по формуле

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \mathsf{tg} \delta. \tag{3}$$

Статистическая обработка

Все эксперименты проводились по крайней мере в трехкратной повторности. Статистическая обработка данных осуществлялась методами математической статистики. Уровень доверительной вероятности для статистического анализа принимался равным 0,95.

### Результаты исследования и их обсуждение

Физико-механические свойства

Результаты измерения физико-механических свойств исследуемых пленок представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что наибольшей толщиной характеризуются плен-

ки № 2 (1,24 мм в поперечном направлении, 1,50 мм в продольном направлении), 6 (1,30 мм), 5 (1,20 мм) и 4 (1,10 мм), минимальная толщина характерна для образцов № 7 (0,60 мм) и 8 (0,61 мм). Отсюда можно сделать вывод о том, что с увеличением содержания пластификатора — глицерина в составе пленок их толщина уменьшается. Кроме того, видно, что толщина пленок на основе желатина больше, чем толщина пленок на основе каррагинанов.

Максимальными величинами нагрузки при разрыве характеризуются образцы пленок № 2 (116,4 Н в продольном направлении, 95,6 Н в поперечном направлении), 5 (91,2 Н) и 9 (82,5 Н в продольном направлении, 68,4 Н в поперечном направлении). Минимальная величина нагрузки при разрыве наблюдается для образцов пленок  $\overline{N}$   $\overline{2}$  (46,3 H), 3 (42,9 H) и 8 ( $\overline{4}$ 0,3 H). Таким образом, величина нагрузки при разрыве больше для пленок на основе желатина, чем для пленок на основе каррагинанов. С увеличением концентрации пластификатора – глицерина в составе пленок нагрузка при разрыве уменьшается. В целом данные по прочности коррелируют с результатами измерения толщины пленок: чем тоньше пленка, тем меньшую нагрузку необходимо приложить для ее разрыва.

 Таблица 2

 Физико-механические свойства изучаемых пленок

Номер образ- ца	Продольное/ поперечное измерение	Толщина образца, мм	Нагрузка при раз- рыве, Н	Удлинение при разры- ве, мм	Модуль Юнга, МПа	Предел текучести при растяжении, МПа
1	Поперечное	$0.92 \pm 0.09$	$61,9 \pm 6,2$	$24,9 \pm 2,5$	$98,4 \pm 9,8$	$8,4 \pm 0,8$
2	Поперечное	$1,24 \pm 0,12$	$95,6 \pm 9,6$	$42,0 \pm 4,2$	$34,6 \pm 3,5$	$7,4 \pm 0,7$
	Продольное	$1,50 \pm 0,15$	$116,4 \pm 11,6$	$37,5 \pm 3,8$	$40,3 \pm 4,0$	$8,4 \pm 0,8$
3	Поперечное	$0.81 \pm 0.08$	$42,9 \pm 4,3$	$28,9 \pm 2,9$	$41,9 \pm 4,2$	$8,3 \pm 0,8$
4	Продольное	$1,10 \pm 0,11$	$73,6 \pm 7,4$	$38,7 \pm 3,9$	$51,4 \pm 5,1$	$7.8 \pm 0.8$
5	Поперечное	$1,20 \pm 0,12$	$91,2 \pm 9,1$	$40,2 \pm 4,0$	$33,7 \pm 3,4$	_
6	Продольное	$1,30 \pm 0,13$	$54,8 \pm 5,5$	$21,9 \pm 2,2$	$47,6 \pm 4,8$	$6,4 \pm 0,6$
7	Поперечное	$0,60 \pm 0,06$	$46,3 \pm 4,6$	$21,9 \pm 2,2$	$25,8 \pm 2,6$	$6,0 \pm 0,6$
8	Продольное	$0,61 \pm 0,06$	$40,3 \pm 4,0$	$25,6 \pm 2,6$	$80,1 \pm 8,0$	$5,6 \pm 0,6$
9	Поперечное	$0.88 \pm 0.09$	$68,4 \pm 6,8$	$28,0 \pm 2,8$	$130,8 \pm 13,1$	$6,8 \pm 0,7$
	Продольное	$0,90 \pm 0,09$	$82,5 \pm 8,3$	$22,7 \pm 2,3$	$144,3 \pm 14,4$	$8,6 \pm 0,9$
10	Поперечное	$0.89 \pm 0.09$	$58,9 \pm 5,9$	$21,8 \pm 2,2$	$91,7 \pm 9,2$	$8,1 \pm 0,8$
	Продольное	$0.86 \pm 0.09$	$68,3 \pm 6,8$	$33,3 \pm 3,3$	$71,9 \pm 7,2$	$9,3 \pm 0,9$

Максимальное удлинение при разрыве наблюдается для образцов пленок № 2 (42,0 мм в поперечном направлении, 37,5 мм в продольном направлении), 5 (40,2 мм) и 4 (38,7 мм), минимальное — для образцов 6 (21,9 мм) и 7 (21,9 мм). Следовательно, большей величиной удлинения

при разрыве характеризуются желатиновые пленки по сравнению с пленками на основе каррагинанов. Полученные результаты коррелируют с данными по измерению толщины и нагрузки при разрыве: чем больше толщина пленки, тем больше нагрузка при разрыве и удлинение при разрыве.

Наибольшая величина модуля Юнга характерна для образца пленки № 9 (130,8 МПа в поперечном направлении, 144,3 МПа в продольном направлении), наименьшим модулем Юнга отличается образец пленки № 7 (25,8 МПа). Таким образом, присутствие в составе пленок геламила 308 способствует увеличению модуля Юнга. Кроме того, высоким значением модуля Юнга (98,4 МПа) характеризуется образец № 1, содержащий кукурузный крахмал.

Величина предела текучести при растяжении для анализируемых образцов пленок варьирует в небольшом диапазоне от 5,6 до 9,3 МПа. При этом минимальная величина предела текучести при растяжении наблюдается для образцов № 8 (5,6 МПа) и 7 (6,0 МПа), а максимальная — для образца № 10 (8,1 МПа в поперечном направлении, 9,3 МПа в продольном направлении).

Термические свойства

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии представлены в табл. 3.

**Таблица 3** Результаты измерения температур плавления  $(t_{_{\Pi\Pi}})$  и стеклования  $(t_{_{er}})$  пленок методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Номер	Номер группы	$t_{_{ m II,I}}$	, °C	t <sub>cr</sub> , °C			
образца		Единичное	Среднее	Единичное	Среднее		
		измерение	значение по группе	измерение	значение по группе		
1	II	$70,4 \pm 3,5$	$ 66,8 \pm 3,3  70,4 \pm 3,5 $ $ 69,5 \pm 3,5 $	$151,2 \pm 7,6$			
2		$66.8 \pm 3.3$		$153,3 \pm 7,7$	$155,8 \pm 7,8$		
3		$70,4 \pm 3,5$		$159,8 \pm 8,0$	155,8 ± 7,8		
4		$70,3 \pm 3,5$		$159,0 \pm 8,0$			
5	I	$66,4 \pm 3,3$	$66,4 \pm 3,3$	$154,7 \pm 7,7$	$154,7 \pm 7,7$		
6	III	$77.0 \pm 3.9$	$70,4 \pm 3,5$	_			
7		$71.8 \pm 3.6$		$156,9 \pm 7,8$			
8		$66,7 \pm 3,3$		$146,0 \pm 7,3$	$149,0 \pm 7,5$		
9		$68,9 \pm 3,4$		$149,8 \pm 7,5$			
10		$67,6 \pm 3,4$		$143,4 \pm 7,2$			

Из табл. 3 следует, что максимальной величиной температуры плавления (70,4°С) характеризуются пленки, относящиеся к ІІІ группе (на основе каррагинанов), а минимальной (66,4°С) — пленка І группы (на основе кукурузного крахмала). Пленки ІІ исследуемой группы (на основе желатина) занимают промежуточное положение, средняя температура плавления для них составляет 69,5°С.

Для пленок II группы (на основе желатина) отмечена наибольшая величина температуры стеклования (155,8°С), наименьшая величина температуры стеклования (155,8°С) характерна для пленок III группы.

На основании анализа физико-механических свойств биоразлагаемых пленок наибольший интерес для дальнейших исследований представляют образцы пленок № 2, 5 и 9 как характеризующиеся максимальными величинами прочностных характеристик. В этой связи для них проведены дополнительные термогравиметрические исследования (рис. 1–3).

Данные рис. 1–3 свидетельствуют о том, что у всех исследуемых образцов наблюда-

ется эндотермический пик плавления. Начальная температура варьируется от 54 до 60°С. Для образцов № 5 и 9 на DSC кривой также присутствует перегиб, соответствующий переходу в высокоэластичное состояние. Температура стеклования для этих образцов составляет 154–159°С. Для образца № 2 на термоаналитической кривой отсутствуют изменения, которые можно связать с переходом в высокоэластичное состояние.

Для всех исследуемых образцов на гравиметрической кривой наблюдается убыль массы вблизи 200°С, сопровождающаяся несколькими эндотермическими пиками на DSC кривой. Термическое разложение образцов идет в несколько стадий, что видно по большому числу эндотермических пиков и по изменению наклона гравиметрической кривой. Полное разложение полимеров наступает после 400°С.

Диэлектрические свойства

Исследование диэлектрических свойств пленок проводили на выборочных образцах № 2, 5 и 9 из разных групп. Спектры диэлектрической проницаемости пленок представлены на рис. 4, из которого следу-

ет, что с увеличением частоты происходит снижение диэлектрической проницаемости для всех анализируемых образцов. Видно, что максимальное снижение диэлектриче-

ской проницаемости происходит в интервале частот от 5 до  $1000~\Gamma$ ц, в то время как в интервале частот от  $1~\kappa$ Гц до 1~MГц снижение данной величины незначительно.

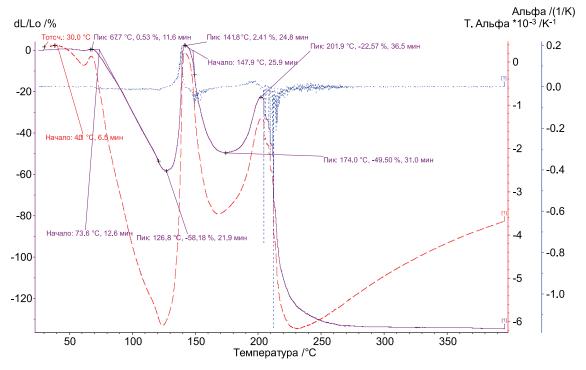


Рис. 1. Термограмма для образца пленки № 2

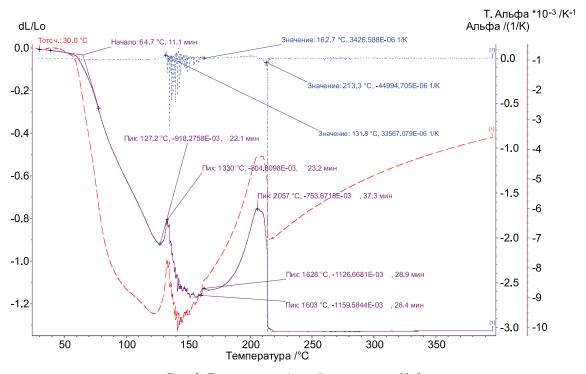


Рис. 2. Термограмма для образца пленки № 5

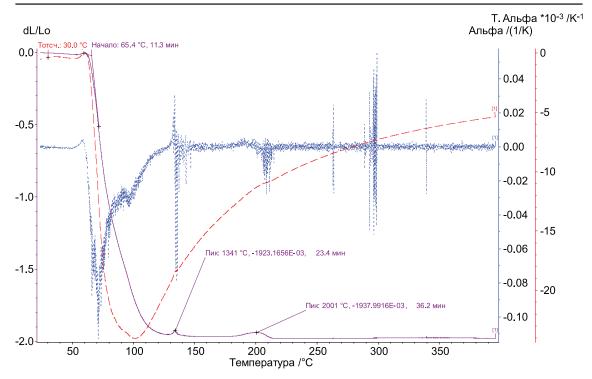


Рис. 3. Термограмма для образца пленки № 9

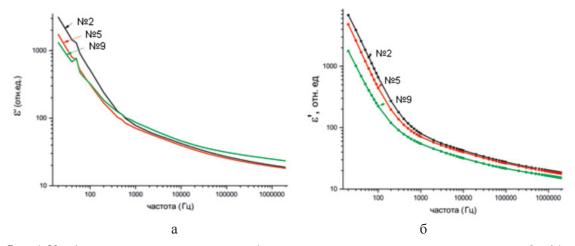


Рис. 4. Усредненные значения зависимости диэлектрической проницаемости от частоты без (a) и c (б) нанесением металлического покрытия для образцов № 2, 5 и 9

### Заключение

Изучены физико-механические, термические и диэлектрические свойства биоразлагаемых пленок на основе природных полисахаридов (крахмала, каррагинанов) и желатина.

Установлено, что толщина пленок на основе желатина больше, чем толщина пленок на основе каррагинанов; наблюдается уменьшение толщины пленок с увеличением содержания пластификатора, функцию которого выполняет глицерин.

Показано, что большей величиной нагрузки при разрыве и удлинения при разрыве характеризуются желатиновые пленки по сравнению с пленками на основе каррагинанов. С увеличением концентрации пластификатора в составе пленок наблюдается уменьшение нагрузки при разрыве и удлинения при разрыве.

По результатам сканирующей дифференциальной калориметрии установлено, что максимальной величиной температуры плавления (70,4°C) характеризуются пленки на основе каррагинанов, а минимальной

 $(66,4\,^{\circ}\mathrm{C})$  — пленки на основе кукурузного крахмала. Пленки на основе желатина имеют наибольшую величину температуры стеклования  $(155,8\,^{\circ}\mathrm{C})$ , пленки на основе каррагинанов — наименьшую  $(155,8\,^{\circ}\mathrm{C})$ .

Анализ диэлектрических свойств пленок показал, что с увеличением частоты происходит снижение диэлектрической проницаемости для всех анализируемых образцов, при этом максимальное снижение данной величины наблюдается в интервале частот от 5 до 1000 Гц.

Благодарности. Основанием для проведения научно-исследовательских, технологических работ является Договор  $\mathcal{N}_2$  1 от 01.01.2013 на выполнение научно-исследовательских, опытно-технологических работ с Дополнением  $\mathcal{N}_2$  1 от 13.02.2013 в рамках Комплексного проекта «Разработка технологии и организация высокотехнологичного промышленного производства фармацевтического желатина для капсул и его аналогов» по постановлению Правительства  $P\Phi \mathcal{N}_2$  218, 3 очередь.

### Список литературы/References

- 1. Alves V.D. Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes / V.D. Alves, N. Costa, I.M. Coelhoso // Carbohydrate Polymers. 2010. N2 79. P. 269–276.
- 2. Averrous L. Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharides composites / L. Averrous, C. Fringant, L. Moro // Polymer. 2001. № 42. P. 6565–6572.
- 3. Biodegradability and property characterizations of methyl cellulose: effect of nanocompositing and chemical crosslinking / S. Rimdusit, S. Jingjid, S. Damrongsakkul, et al // Carbohydrate Polymers. − 2008. − № 72. − P. 444–455.

- 4. Brandelero R.P.H. Effect of the method of production of the blends on mechanical and structural properties of biodegradable starch films produced by blown extrusion / R.P.H. Brandelero, M.V.E. Grossmann, F. Yamashita // Carbohydrate Polymers. -2011.-N2 86. -P. 1344-1350.
- 5. Colla E. Amaranthus cruentus flour edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties / E. Colla, P.J.A. Sobral, F.C. Menegalli // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2006. N 54. P. 6645–6653.
- 6. Ghanbarzadeh B. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose / B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, A.A. Entezami // Industrial Crops and Products. 2010, doi:10.1016/j.indcrop.2010.10.016.
- 7. Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film / T. Huq, S. Salmieri, A. Khan, et al // Carbohydrate Polymers. 2012.  $\Re 90.$  P. 1757–1763.
- 8. Rayas L.M. Development and characterization of biodegradable/edible wheat protein films / L.M. Rayas, R.J. Hernarndez // Journal of Food Science. 1997. № 62 (1). P. 160–164.
- 9. Tapia-Blarcido D. Development and characterization of edible films based on amaranth flour (Amaranthus caudatus) / D. Tapia-Blarcido, P.J.A. Sobral, F.C. Menegalli // Journal of Food Engineering. − 2005. − № 67. − P. 215–223.

#### Рецензенты:

Попов А.М., д.т.н., профессор, зав. кафедрой прикладной механики, ФГБОУ ВПО «КемТИПП», г. Кемерово;

Курбанова М.Г., д.т.н., зав. кафедрой технологии хранения и переработки сельскохозяйственной продукции, ФГБОУ ВПО «Кемеровский государственный сельскохозяйственный институт», г. Кемерово.

Работа поступила в редакцию 15.09.2014.