

УДК 544.023.233:661.163.4

ВИЗНАЧЕННЯ СОРБЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПАКОВАЛЬНИХ ПЛІВОК МЕТОДОМ ЯМР-АНАЛІЗУ

А.А. Дубініна

Кандидат технічних наук, професор, завідувача
кафедрою*

E-mail: tovaroved206@rambler.ru

О.Г. Дьяков

Кандидат технічних наук, доцент
Кафедра енергетики та фізики**

О.С. Круглова

Аспірант*

E-mail: yuola@rambler.ru

*Кафедра товарознавства та експертизи товарів**

**Харківський державний університет харчування і
торгівлі

вул Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051

Контактний тел.: 349-45-60

Розглянуто питання щодо створення паковальних плівок на основі природних компонентів. У роботі наведено результати можливої модифікації паковальних плівок для отримання водонерозчинних матеріалів. Досліджено сорбційні властивості хітозанових плівок методом ЯМР-аналізу

Ключові слова: хітозан, плівка, нерозчинний

Рассмотрен вопрос создания упаковочных пленок на основе натуральных компонентов. В работе приведены результаты возможной модификации упаковочных пленок для получения нерастворимых материалов. Исследованы сорбционные свойства хитозановых пленок методом ЯМР-анализа

Ключевые слова: хитозан, пленка, нерастворимый

The question of creation of packing films on the basis of natural components is considered. The results of possible modification of packing tapes are in-process resulted for the receipt of insoluble materials. Soluble properties of chitosan films are investigational by the method of nuclear-magnetic resonance analysis

Key words: chitosan, аuidь, insoluble

Перспективним рішенням проблеми забруднення оточуючого середовища полімерними відходами, являється освоєння широкого спектру природних полімерів і їх композитів.

Відмінною особливістю цих матеріалів є їх здатність біорозкладатися до звичайних для природи речовин. Це визначає можливість їх використання при створенні біодеградабельних полімерних пакувань. Але для таких продуктів харчування як фруктово-овочеві пасти і соуси, відмінною рисою яких є високий вміст води (75-85%), важливо, щоб біодеградабельний паковальний матеріал зберігав свої властивості протягом всього необхідного періоду експлуатації. І лише після закінчення цього строку паковальний матеріал має достатньо швидко руйнуватися у природних умовах до низькомолекулярних сполук, які здатні приймати участь у колообігу речовин у природі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Хітозан – природний полісахарид, має добрі плівкоутворюючі властивості, біодеградабельний, біосумісний і нетоксичний. Зазначені властивості

обумовлюють доцільність створення з цього полімеру плівкових пакувальних матеріалів для харчових продуктів. Але хітозанові плівки мають високу паропроникність і сорбційну здатність, що обумовлює їх необмежене набухання з послідовним розчиненням у вологому середовищі. Для усунення цих недоліків необхідна фізико-хімічна модифікація хітозанових плівок. В якості модифікації може використовуватися обробка сформованих плівок у лужному розчині з метою переведення плівок із сольової форми в основну, але така модифікація не дає високих показників [1]; термічна модифікація, яка здійснюється шляхом прогрівання плівки протягом певного часу при температурі близько 120°C створює умови для певної стабілізації властивостей плівки, але така модифікація призводить до втрати матеріалом гнучких властивостей та надання йому ламкості [2]. Ще одним способом модифікації є обробка хітозанових плівок хімічними речовинами, що призводить до формування нерозчинного у воді поліелектролітного комплексу і модифікації поверхні, що супроводжується втратою розчинності плівок у воді.

Для більш детального вивчення механізму утворення плівок та підвищення їх здатності щодо протидії впливу води, були проведені їх дослідження методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Дослідження, що базуються на цьому методі можна поділити на два напрямки: детальне вивчення мікроструктури полімерних ланцюгів, що утворюють плівку та дослідження стану води, яка знаходиться у плівках [3].

Метою статті було дослідження явища сорбції модифікованими хітозановими плівками у модельному середовищі методом ЯМР.

В якості об'єкта дослідження було обрано плівки на основі високомолекулярного хітозану (виробництва ЗАТ «Біопрогрес», Росія, ТУ 9289-067-00472124-03) зі ступенем дезацетилювання 79%, відвару деревію та гліцерину в якості пластифікатора. Об'єкти дослідження представляли собою плівки, отримані методом поливу при висушуванні розчинника за кімнатної температури [4]. Товщина плівок коливалась від 0,05 до 0,15 мм.

Враховуючи те, що розчинність хітозанових плівок обумовлена наявністю реакційноздатних аміногруп в протоніваній формі, в якості реагентів для модифікування нами були обрані сульфати натрію і цинку, які здатні до утворення іонних зв'язків з протоніваними аміногрупами. Модифікацію плівок проводили шляхом занурення зразків плівок у 1%-ві розчини Na_2SO_4 і ZnSO_4 і витримували в них протягом 5, 15, 30, 60 і 90 хв. Солі сульфатної кислоти були обрані через здатність аміногруп хітозану взаємодіяти з сульфатогрупами [5]. Концентрація розчинів 1% є оптимальною, так як збільшення її не впливає на результат, а концентрація менше 1% не дає бажаного ефекту. Після витримання плівки видаляли з розчинів і промивали дистильованою водою, висушували при кімнатній температурі. Потім плівки занурювали у модельний розчин, який імітує середовище фруктово-овочевих паст і соусів та містить дистильовану воду, 2% розчин оцтової кислоти, 2% кухонної солі і нерафіновану соняшникову олію [6] і витримували в ньому протягом 5 діб.

Дослідження проводили на імпульсному спектрометрі ЯМР з робочою частотою 16 МГц [7]. Зразок для дослідження поміщали у скляну ампулу, яка знаходилася у постійному магнітному полі. Далі на котушку подавали два радіочастотних імпульси з інтервалом τ між ними і вимірювали амплітуду здобутого сигналу. Реєстрація сигналу проводилася системою управління спектрометром ЯМР з попередньою статистичною обробкою для зменшення впливу дії перешкод.

Визначення значення T_2 (спін-спінової релаксації) проводилося за формулою (1).

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \quad (1)$$

де A_i – вимірне значення амплітуди сигналу зразка для інтервалу часу τ ;

A_0 – початкова амплітуда сигналу.

Результати дослідження залежності спін-спінової релаксації протонів води від способу модифікації представлено на рис. 1.

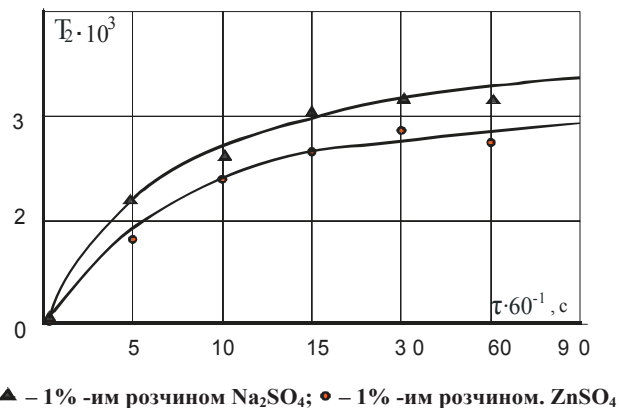


Рис. 1. Залежність спін-спінової релаксації протонів води від способу модифікації

Як видно з рисунку, час спін-спінової релаксації збільшується з тривалістю витримки зразків плівки у розчинах сульфатів. Менший час спін-спінової релаксації характерний для плівок, модифікованих розчином Na_2SO_4 , що свідчить про блокування більшої кількості реакційних аміногруп ніж у випадку з розчином ZnSO_4 .

На етапі модифікації плівок тривалістю 5-15 хв. час спін-спінової релаксації стрімко зростає, далі тривалість витримання у розчинах не впливає на показники релаксації.

На рис. 2. наведено результати вимірювання спін-спінової релаксації зразків хітозанових плівок, модифікованих 1%-м розчином Na_2SO_4 , витриманих у модельному розчині.

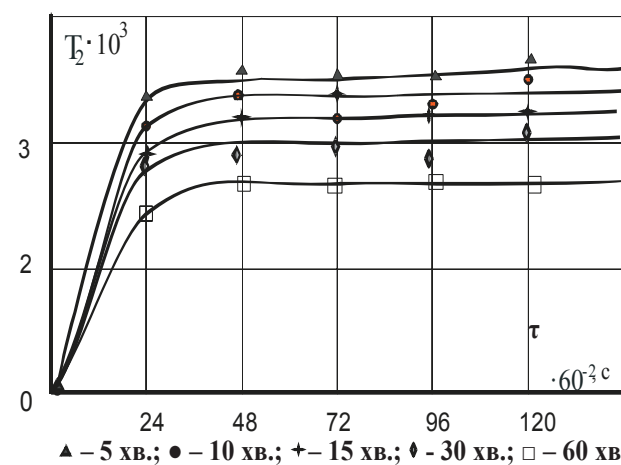


Рис. 2. Вплив тривалості витримання у модельному розчині τ плівок, модифікованих Na_2SO_4 на стан води у них

З рисунку видно, що зі збільшенням тривалості витримки плівок у модельному розчині збільшується час спін-спінової релаксації, що може бути свідченням сорбції води хітозановими плівками, тобто збільшення кількості молекул води, які збільшують час спін-спінової релаксації.

На четвертий-п'ятий день витримки плівок у модельному розчині спостерігається уповільнення процесу сорбції.

Наведені результати дослідження корелюють з результатами, що були отримані іншими методами визначення зміни стану плівок під дією впливу води.

Проведені дослідження показують, що обробка хітозанових плівок розчинами Na_2SO_4 і ZnSO_4 впливає на їх здатність до водорозчинення.

Плівки, що модифіковані відповідними розчинами, на початку менш насичуються водою і їх здатність протидіяти воді підвищується. Про це свідчить незначне підвищення значення T_2 і подальша його стабілізація на певному рівні протягом проведення дослідження.

Проведеними дослідженнями визначено, що доцільно використовувати розчин Na_2SO_4 з часом моди-

фікації 5-15 хв. Даного часу достатньо для блокування вільних аміногруп хітозану, які викликають водорозчинення.

Таким чином, порівнюючи модифіковані хітозанові плівки з немодифікованими, які одразу розчиняються у воді, слід відмітити позитивний ефект, який дає можливість отримувати полімерні покриття з заданими властивостями, зокрема нерозчинністю у воді.

Пакувальні матеріали з використанням модифікованих хітозанових плівок можуть використовуватися, наприклад, при контакті з фруктово-овочевими пацстами і соусами.

Література

1. Дубініна А.А., Круглова О.С., Дубініна С.О. Вивчення стійкості хітозанових плівок у модельному середовищі // Сучасні проблеми тари та пакування споживчих товарів [Текст]: науково-практична конференція, 25 листопада 2009 р.: [тези] / редкол.: В.П. Черних [та ін.] – Харків: НФУ, 2009.
2. Кулиш Е.И., Чернова В.В., Володина В.П. Ферментативное разложение пленочных покрытий на основе хитозана [Текст] // Пластические массы. – 2008. - №9. – С. 42-45.
3. Блюмих Б. Основы ЯМР [Текст]. – М.: Техносфера, 2007. – 160 с.
4. Дубініна А.А., Летута Т.М., Круглова О.С. Залежність в'язкості плівкоутворюючих розчинів від концентрації полімеру та пластифікатору [Текст] // Товарознавство та торгівельне підприємництво: фахова професіоналізація, дослідження, інновації: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (15-16 квітня 2009 р., м. Київ) / відп. ред. А.А. Мазаракі. – К.: Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2009. – С. 225-227.
5. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение [Текст]. – М.: ХИМИЯ, 2001. – 525 с.
6. Інструкція по санітарно-хімічному дослідженню виробів, виготовлених з полімерних та інших синтетичних матеріалів, призначених для контакту з харчовими продуктами №880-71 від 02.02.1971 р.
7. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований [Текст]. – М.: Мир, 1992. – 402 с.