

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Гузенко О.А.¹, Кузнецов В.В.²

¹Гузенко Оксана Александровна – Аспирант,

²Кузнецов Владимир Васильевич – Доктор химических наук, профессор
Ивановский государственный химико-технологический университет
г. Иваново

Аннотация: синтезированы биоразлагаемые пленки, модифицированные пищевыми кислотами и натуральными красителями с целью придания заранее заданных свойств. Полученные образцы пленок исследованы современными методами - рентгеновская дифракция применялась для исследования кристалличности и аморфности полученных образцов.

Ключевые слова: биоразлагаемые пленки, пищевые кислоты, натуральные красители, рентгеновская дифракция, индикаторы срока годности, антоциановые красители.

Загрязнение окружающей среды пластиковым мусором приобрело глобальные масштабы. Причиной таких загрязнений служит использование населением планеты в огромном количестве пластиковых упаковочных материалов, разложение которых занимает более ста лет. Решением данной проблемы может стать частичный переход на биоразлагаемые упаковочные материалы.

Биоразлагаемыми материалами называются такие материалы, которые способны к деструкции под воздействием солнечного света, воды, почвенных микроорганизмов, грибов. Разложение таких материалов в окружающей среде происходит намного быстрее, чем разложение пластиковых упаковочных материалов, и может составлять менее трех месяцев.

Нами были разработаны, по запатентованной технологии, образцы биоразлагаемых пленок, модифицированные пищевыми кислотами и натуральными красителями. Пищевые кислоты использовались в качестве сшивающих агентов. Предполагалось, что их внесение может повысить прочность пленок и придать однородность структуре. В качестве индикаторов использовались натуральные антоциановые красители, полученные из выжимок клюквы, черноплодной рябины, черной смородины. Они добавлялись к пленкам с целью придания им свойств индикации срока годности продуктов питания, которые будут помещены в пленки. Это становится возможным благодаря тому, что окраска природных антоциановых красителей зависит от pH среды [1]. И таким образом, пленки могут изменять свою окраску в результате порчи продуктов.

Полученные опытные образцы были исследованы современными физико-химическими методами, а именно рентгеновской дифракцией.

Рентгенография относится к группе дифракционных методов исследования. Данный метод применяется для изучения строения кристаллических и аморфных веществ, путем определения параметров кристаллической решетки и расположения атомов в элементарной ячейке [3]. Для проведения рентгеновского анализа использовался рентгеновский дифрактометр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе эксперимента, для получения образцов биоразлагаемых пленок, использовался метод литья. Метод изготовления пленок состоял из следующих этапов:

1. Желатинизация крахмальной суспензии в присутствии сшивающего агента, которым выступали пищевые кислоты (лимонная, ортофосфорная, адипиновая, щавелевая) в соотношении 1:3 (сшивающий агент: сухой крахмал);

2. Смешивание готового раствора крахмала с пластификатором, которым выступал глицерин, антоциановыми красителями и пленкообразователем – поливиниловым спиртом.

3. Сушка формовочной смеси для получения пленок при определенных условиях [4].

В результате эксперимента были получены следующие образцы пленок:

Образец №1 – Пленка, модифицированная лимонной кислотой;

Образец №2 – Пленка, модифицированная ортофосфорной кислотой;

Образец №3 – Пленка, модифицированная лимонной кислотой и соком черноплодной рябины;

Образец №4 – Пленка, модифицированная лимонной кислотой и соком клюквы;

Образец №5 – Пленка, модифицированная лимонной кислотой и соком черной смородины;

Образец №6 – Пленка, модифицированная адипиновой кислотой;

Образец №7 – Пленка, модифицированная щавелевой кислотой.

Внешний вид полученных пленок представлен на рисунках 1 – 7.



Рис. 1. Образец №1

Рис. 2. Образец №2

Рис. 3. Образец №3



Рис. 4. Образец №4

Рис. 5. Образец №5

Рис. 6. Образец №6



Рис. 7. Образец №7

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения исследования методом рентгеновской дифракции были получены рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов пленок.

Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов пленок представлены на рисунке 8.

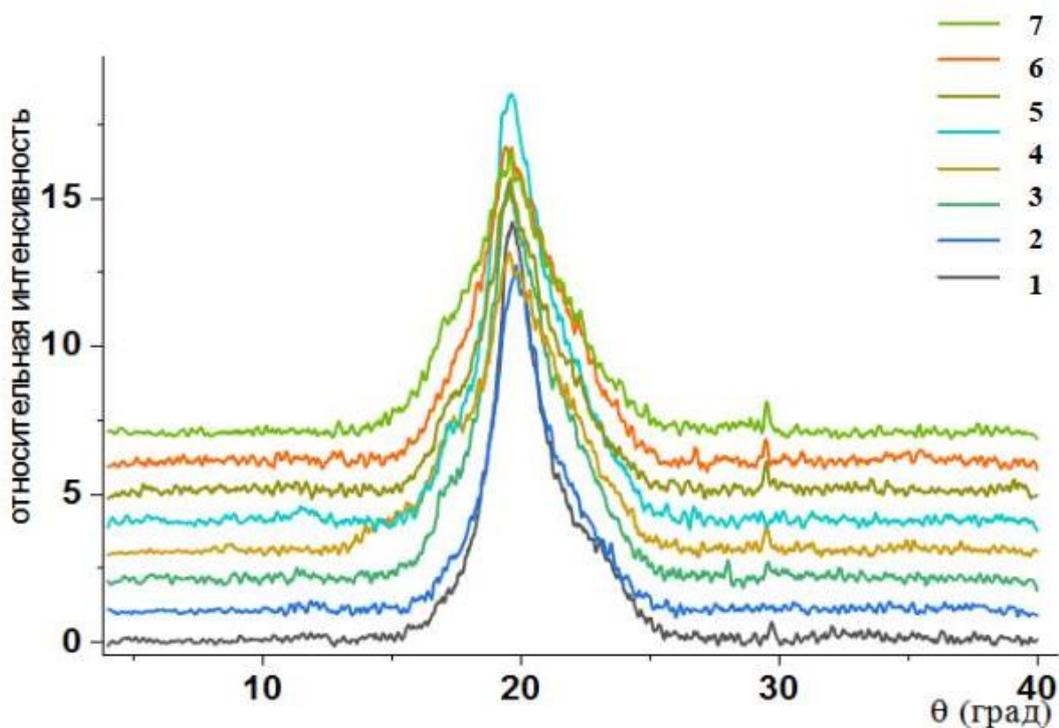


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов пленок.

На дифракционной кривой для всех образцов наблюдается один ярко выраженный максимум при угле $19,6^\circ$ (угол 2θ).

По формуле Фульфа-Брэгга было вычислено межплоскостное расстояние, соответствующее основному максимуму [3]:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

где d – межплоскостное расстояние;

θ – угол скольжения (угол, дополнительный к углу отражения);

n – порядок дифракционного максимума (целое положительное число, т.е. 1, 2, 3...);

λ – длина волны падающего излучения (1,54 ангстрема).

Вычисленное межплоскостное расстояние равно 0,453 нм. Это расстояние соответствует размеру кристаллитов, образующихся в результате разрушения полимерных цепочек крахмала в процессе синтеза пленок.

Анализ максимумов (полуширина максимума, его площадь) позволил вычислить степень кристалличности (в программе EVA) исследуемых образцов.

Степень кристалличности представлена в таблице 1.

Таблица 1. Степень кристалличности.

Образцы	%-Crystallinity	%-Amorphous
Пленка, модифицированная лимонной кислотой (образец №1)	37,8	62,2
Пленка, модифицированная ортофосфорной кислотой (образец №2)	32	68
Пленка, модифицированная лимонной кислотой и соком черноплодной рябины (образец №3)	39,4	60,6
Пленка, модифицированная лимонной кислотой и соком клюквы (образец №4)	40,3	59,7
Пленка, модифицированная лимонной кислотой и соком черной смородины (образец №5)	39,2	60,8
Пленка, модифицированная адипиновой кислотой (образец №6)	46,7	53,3

Пленка, модифицированная щавелевой кислотой (образец №7)	44,5	55,5
---	------	------

Анализ степени кристалличности показывает, что синтезируемые пленки характеризуются неоднородностью внутренней структуры, степень кристалличности варьируется от 32 до 46%, соответственно аморфная область представлена от 53 до 63%, можно сказать, что объемная структура пленки имеет гетерогенное строение – типа гидратированной структуры в пластифицированной пленке крахмала с участием молекул глицерина, что характеризует максимум на дифракционной кривой на 19,6°. Плечо при главном максимуме наблюдаемое при 17,3°, имеющий много меньшую интенсивность по сравнению с основным максимумом, может характеризовать действие глицерина как пластификатора: глицерин проникает между молекулярными частицами крахмала и нарушает его кристалличность за счет замещения внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей. Снижение кристалличности указывает на то, что структурные фрагменты крахмала значительно повреждены.

Заключение

Были получены биоразлагаемые пленки, модифицированные пищевыми кислотами – лимонной, ортофосфорной, адипиновой, щавелевой, которые добавлялись для повышения прочности пленок, и натуральными красителями - соком черноплодной рябины, клюквы и черной смородины, которые добавлялись для придания пленкам свойств индикации кислотности среды.

Полученные пленки были всесторонне исследованы современными методами анализа. Благодаря исследованию на рентгеновском дифрактометре удалось установить, что полученные образцы имеют и аморфную, и кристаллическую структуру. Наиболее аморфным образцом является пленка, модифицированная ортофосфорной кислотой.

Таким образом, необходимо продолжить исследования влияния модификации ортофосфорной кислотой пленок из природных полисахаридов.

Список литературы

1. *Пищевая химия / Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А. и др. Под ред. А.П. Нечаев. – Спб.: ГИОРД, 2001. – 592 с;*
2. *Васильев В. П. Аналитическая химия. в 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учеб. для химико – технол. спец. Вузов. 6-е изд. М.: Высш. шк., 2004. – 383 с;*
3. *Сулягин, В. М. Физико-химические методы исследования полимеров : учебное пособие / В. М. Сулягин, А. А. Ляпков. — 3-е изд., испр. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 140 с. — ISBN 978-5-8114-2712-3. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/169006> (дата обращения: 15.06.2023). — Режим доступа: для авториз. пользователей;*
4. *Study on flexible large-area Poly(vinylidene fluoride)-based piezoelectric films prepared by extrusion-casting process for sensors and microactuators // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – Vol. 275. – P. 78–87.*