

Структурирование биополимерных композиций и пленок на их основе Structuring biopolymer compositions and films based on them

В.И. ЧУРСИН

V.I. CHURSIN

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия

AN Kosygin State University of Russia, Moscow

mars8848@rambler.ru

Приведены данные о свойствах биополимерных композиций, модифицированных полисахаридами и структурированных глиоксалем. Дана оценка механических, оптических и диэлектрических свойств композитных пленок в зависимости от массовой доли полисахаридных компонентов, расхода сшивающего реагента и времени выдерживания композиции.

Ключевые слова: белковый порошок, альгинат натрия, яблочный пектин, композиции, структурирование, вязкость, биополимеры

Data on the properties of biopolymer compositions modified with polysaccharides and structured by glyoxal are presented. The mechanical, optical, and dielectric properties of composite films are estimated as a function of the mass fraction of the polysaccharide components, the consumption of crosslinking reagent, and the holding time of the composition.

Keywords: protein powder, sodium alginate, apple pectin, compositions, structuring, viscosity, biopolymers

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-38-42

Получение биоразлагаемых полимерных материалов в настоящее время является одним из актуальных направлений исследований в связи с их широким применением в медицине, косметологии, пищевой промышленности [1–3]. В медицине такие материалы используются для изготовления ранозаживляющих повязок, в качестве носителей лекарственных препаратов пролонгированного действия. В производстве продуктов питания биоразлагаемые материалы применяют для упаковки пищевых продуктов и создания съедобных пленок. Основу таких материалов составляют белки животного происхождения (коллаген) и полисахариды. Преимуществами биополимерных пленок являются низкие затраты на их производство, обусловленные простотой технологии получения и доступностью сырья, экологическая безопасность, возможность повышения функциональности посредством их модификации.

Под функциональностью следует понимать совокупность показателей, позволяющих определять эффективность применения биополимерных пленок в соответствии с их назначением. Для композиций медицинского назначения к таким показателям можно отнести биосовместимость, отсутствие токсичности, значение pH геля или раствора, гигроскопичность, транспортные свойства. Для съедобной упаковки основными требованиями являются безопасность, антимикробные свойства, физико-механические характеристики (прочность, удлинение, паро- и влагопроницаемость). Для пленок технического назначения особую значимость приобретают прочностные и электрофизические характеристики (проводимость, диэлектрическая проницаемость).

Выбор полимеров для создания биодеградируемых пленок достаточно широк, но в целом предпочтение отдается полисахаридам, таким как хитозан, альгинат натрия, производные крахмала, пектин, каррагинан [4, 5]. Перспективными материалами для получения композиционных пленок являются не только природные полимеры, но и синтетические, например, полиакриловая кислота, характеризующаяся биосовместимостью, способностью к биоразрушению, хорошей пленкообразующей способностью. В ряде работ описываются биополимерные композиции и пленки на основе природного белка коллагена, синтетических полимеров и полисахаридов. При этом коллагенсодержащие компоненты получают на основе побочных продуктов кожевенного производства [2, 6]. Показано, что, варьируя качественный и количественный состав композиций, можно целенаправленно регулировать комплекс физико-механических и потребительских свойств получаемых пленочных материалов.

Из литературных данных [5, 7] известно, что биополимерные пленки, полученные на основе белков и полисахаридов, обладают неудовлетворительными механическими свойствами. Так, пленки, полученные из композиций, содержащих раствор белка в уксусной кислоте, полиакриловую кислоту и агар-агар, несмотря на высокую прочность 11,1 МПа, характеризовались незначительным относительным удлинением 8,2% [7].

Повысить прочностные характеристики таких композиционных пленок можно при введении в состав композиции синтетического полимера или структурирующей добавки. При этом следует иметь в виду, что структура и свойства биополимерных пленок во многом зависят от интенсивности межмолекулярных взаимодействий между отдельными компонентами смеси, то есть от их совместности. Таким образом, установление оптимальных соотношений полимеров различного происхождения в конкретной композиции, позволяющих получить пленочные материалы с требуемыми функциональными свойствами, является одной из основных задач настоящего исследования.

В качестве основных компонентов использовали белковый порошок, полученный из дермы шкур крупного рогатого скота по методике, изложенной в работе [6]. Присутствие в составе белка аминокислотных и гидроксильных групп позволяет осуществлять структурирование биополимерных композиций и пленок на их основе. Другим компонентом базовой композиции выбрана полиакриловая кислота (ПАК 30) производства НИИ Полимеров (ТУ 2219-480-00208947-2007). Для расширения спектра функциональных свойств базовой композиции использовали полисахариды: яблочный пектин (ТУ 9369-003-011602-1713-2007) и альгинат натрия (ТУ 15-544-83). В качестве сшивающего реагента ковалентного типа применяли глиоксаль (производства Новохим ТУ 2633-003-67017122-2011). Для приготовления композиций использовали 3%-й раствор белкового порошка (БП) в 1,5%-ном водном растворе гидроксида натрия, 3%-й водный раствор полиакриловой кислоты, 3%-й водный раствор альгината натрия и 3%-й водный раствор пектина.

Композиции получали смешением водных растворов ПАК, щелочного раствора белка и полисахарида одинаковых концентраций при различных массовых соотношениях. В качестве пластификатора использовали глицерин. Вязкость растворов измеряли на вискозиметре ВПЖ-2 с диаметром капилляра 1,31 мм при 20°C. Электропроводность исследовали на кондуктометре HANNA 7389. Для повышения прочностных свойств полимерных пленок в композиции вводили структурирующий реагент глиоксаль в количестве от

0,5 до 2% от массы композиции. Пленки получали на целлофановых подложках в чашках Петри из растворов 3%-ной концентрации и высушивали в свободном состоянии при температуре 18–20°C. Толщину пленок измеряли микрометром. Диэлектрическую проницаемость пленок определяли стандартным конденсаторным методом (ГОСТ 22372-77). Механические свойства пленок исследовали на приборе Поляни.

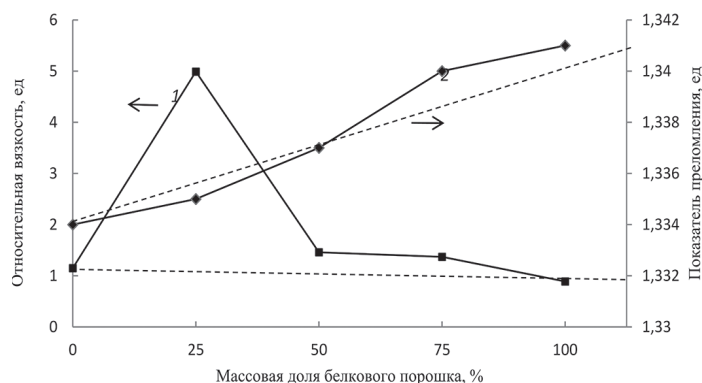


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости (1) и показателя преломления (2) композиции от массовой доли раствора БП (штриховые линии — аддитивные зависимости).

Известно [4], что свойства биополимерных композиций и пленок на их основе во многом определяются соотношением и структурными характеристиками отдельных компонентов, определяющими интенсивность межмолекулярного взаимодействия. Свойства приготовленных композиций и оптимальное соотношение компонентов определяли по комплексу показателей, таких как вязкость, показатель преломления, электропроводность (рис. 1). Экспериментально установлено, что в композиции ПАК/БП оптимальным соотношением компонентов является соответственно 75/25, что подтверждено положительным отклонением значений относительной вязкости и показателя преломления смеси от аддитивных значений [7, 8]. В табл.1 приведены механические характеристики биополимерных пленок, полученных при различных соотношениях исходных компонентов.

Таблица 1. Прочностные характеристики пленок состава белок/полиакриловая кислота.

Состав композиции, масс.ч.	Толщина, мм	Удлинение, %	Напряжение, МПа	Модуль упругости, МПа
белок 100	0,41	10	0,027	0,13
белок / ПАК 75/25	0,423	14	0,026	0,01
белок / ПАК 50/50	0,236	3	0,091	0,23
белок / ПАК 25/75	0,153	7	1,973	1,37

Из представленных данных следует, что основную роль в прочностных характеристиках биополимерных пленок играет синтетический полимер, поскольку напряжение при разрыве возрастает с увеличением массовой доли ПАК. По мере увеличения содержания ПАК в композиции толщина биополимерных пленок уменьшается, что свидетельствует о компактизации структуры. Исходя из полученных результатов в качестве базовой композиции был выбран состав белок/ПАК при соотношении 25/75, поскольку оно является оптимальным с точки зрения совместимости, а композитные пленки характеризуются наиболее высокими прочностными характеристиками.

Следует отметить, что биополимерные пленки, полученные на основе базовой композиции, характеризуются малой эластичностью. Относительное удлинение пленок составляет от 3 до 14%. В этой связи представлялось целесообразным введение в композицию третьего компонента, который бы позволил улучшить прочностные характеристики пленок без снижения их способности к биодegradации. В качестве таких компонентов были выбраны полисахариды: пектин и альгинат натрия (АН). Эти соединения хорошо растворяются в воде, обладают волокно- и пленкообразующими свойствами [8].

На рис. 2 (а, б) представлены диаграммы в координатах "напряжение-деформация", полученные при испытании трехкомпонентных биополимерных пленок, сформированных с введением в базовую композицию полисахаридов. Из представленных на рис. 2а зависимостей можно сделать вывод, что базовая композиция в системе выполняет роль пластификатора, то есть при сохранении прочности пленки относительное удлинение увеличивается в 2–4 раза. Этот эффект может быть объяснен нарушением системы водородных связей в структуре АН при более высокой массовой доле базовой композиции в системе. Максимальное удлинение соответствует массовой доле АН в базовой композиции, равной 25, а вид зависимости свидетельствует о вязком характере разрушения пленки при приложении нагрузки.

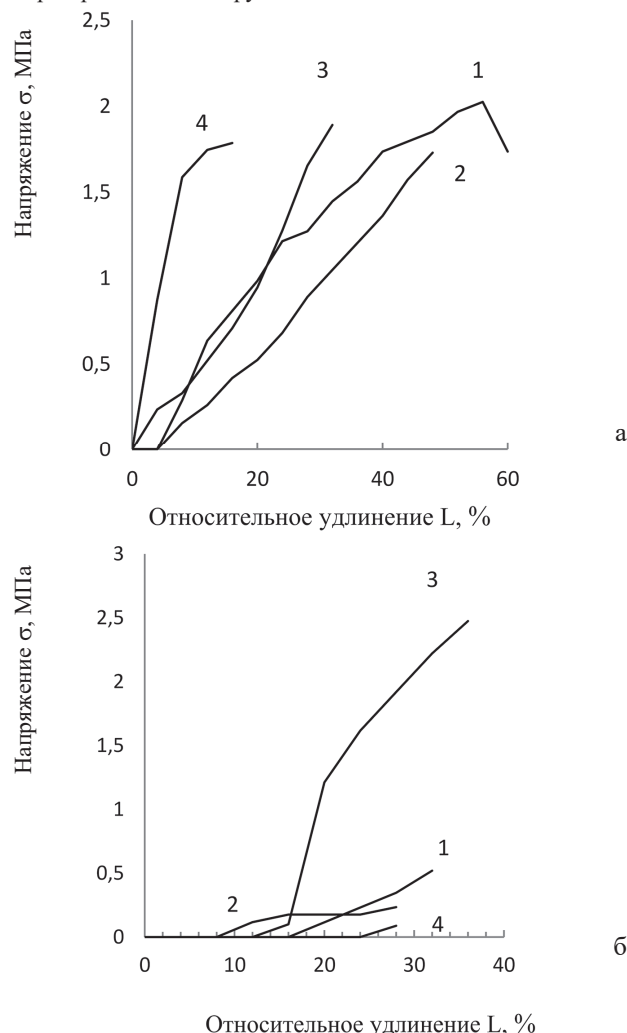


Рис. 2. Диаграмма напряжение-деформация биополимерных пленок с массовой долей АН: 1 – 25, 2 – 50, 3 – 75, 4 – 100.

Высокометилованный пектин (степень этерификации 67–69%) по сравнению с АН менее структурирован [9], поэтому при модификации композиции пектином существенного увеличения прочностных показателей не установлено, вероятно, вследствие образования меньшего количества электрвалентных связей между функциональными группами компонентов при формировании пленки, поскольку значительная часть карбоксильных групп в пектине замещена метоксильными группами. И только увеличение доли пектина в композиции до 75% позволяет увеличить прочность и удлинение композитной пленки.

Исходя из полученных данных, в качестве оптимальных композиций выбраны составы базовая композиция/полисахарид при соотношении 25/75.

Экспериментальные данные по оценке влияния полисахаридов на прочностные характеристики биополимерных пленок представлены в табл. 2. Влияние полисахаридных компонентов проявляется в увеличении толщины композитных пленок, причем при модификации базовой композиции АН прирост толщины составляет 25%.

Из данных табл. 2 следует, что пленки, модифицированные полисахаридами, характеризуются более высокими механическими

свойствами, чем пленки, полученные на основе базовой композиции. То есть, можно говорить о синергизме прочностных характеристик биополимерных пленок. Важно отметить, что при модификации базовой композиции полисахаридами этот синергизм проявляется во всем диапазоне соотношений. Можно предположить, что повышению прочностных свойств композитных пленок способствует образование водородных связей между карбоксильными группами полисахаридов и функциональными группами полимеров базовой композиции, которые дополнительно стабилизируют структуру пленки. Вероятно, этим обусловлен незначительный эффект структурирования базовой композиции при использовании пектина, карбоксильные группы которого частично этерифицированы.

Таблица 2. Прочностные характеристики пленок, полученных из модифицированной полисахаридами базовой композиции.

Массовая доля полисахарида в композиции	Толщина, мм	Относительное удлинение, %	Прочность, МПа	Модуль упругости, МПа
АН	25	0,19	60	1,7
	50	0,21	48	1,7
	75	0,24	32	1,9
	100	0,28	16	1,8
Пектин	25	0,19	32	0,52
	50	0,19	28	0,24
	75	0,22	36	2,48
	100	0,25	28	0,09

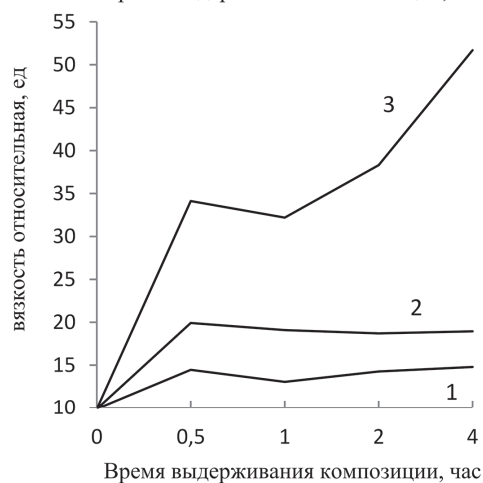
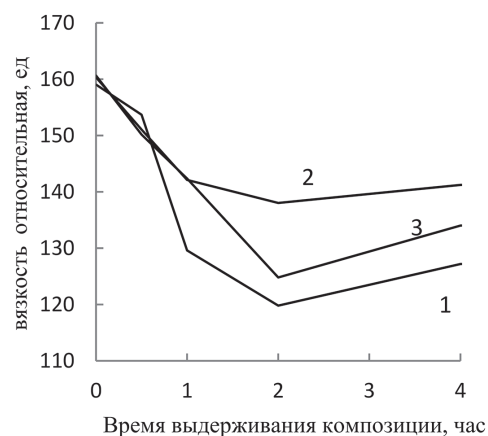


Рис. 3. Относительная вязкость биополимерных композиций в зависимости от расхода глиоксали и времени выдерживания биополимерной композиции, модифицированной АН (а) и пектином (б). Расход глиоксали (%) 0,5 – (1), 1,0 – (2), 1,5 – (3).

Известно [8], что пленки, сформированные из смесей совместимых компонентов, обладают хорошими механическими свойствами, при этом прочность таких пленок выше, чем среднемассовая прочность исходных компонентов. В соответствии с этим можно сделать вывод, что исходные компоненты, из которых получены

исследованные биополимерные пленки, можно характеризовать как совместимые.

Несмотря на достигнутое упрочнение биополимерных пленок, следует признать, что прочностные свойства в пределах 1,9–2,5 МПа и удлинение не выше 36% не являются оптимальными значениями, что потребовало проведения дополнительных исследований по возможности структурирования их за счет образования поперечных сшивок между отдельными макромолекулами. В литературе приводятся сведения об увеличении прочности биополимерных пленок при введении в композицию альдегидов, карбодиимидов, эпоксидов [10]. С учетом требований к биоразлагаемости, отсутствию аллергенности и токсичности, наиболее приемлемым химическим реагентом для этой цели может быть диальдегид глиоксаль.

Глиоксаль вводили в композиции, модифицированные полисахаридами, в количестве 0,25, 0,5 и 1,0% от массы композиции. Исследовали кинетику изменения вязкости системы в зависимости от расхода глиоксали и времени обработки.

Из представленных на рис. 3а зависимостей видно, что в первый момент времени введение глиоксали в композицию, модифицированную АН, приводит к снижению вязкости системы. Это может являться следствием взаимодействия глиоксали с аминогруппами белка и гидроксильными группами альгината натрия, что приводит к разрыву части водородных связей в композиции. Однако с течением времени между отдельными функциональными группами компонентов смеси образуются мостики за счет конденсации метильных производных, что приводит к увеличению вязкости композиции. Интересно отметить, что минимальное падение вязкости системы наблюдается при расходе глиоксали 1 масс.%. Вероятно, это количество глиоксали является оптимальным с точки зрения соотношения реакционноспособных функциональных групп в составе композиции.

В ходе эксперимента через 30 минут и через 2 часа после введения глиоксали из композиции отбирали соответствующий объем жидкости, из которого получали пленки и исследовали их механические характеристики (табл. 3).

Таблица 3. Влияние расхода глиоксали и времени выдержки композиции на свойства композитных пленок.

Время отбора пробы, час	Расход глиоксали, %					
	0,25		0,5		1,0	
	σ, МПа	L, %	σ, МПа	L, %	σ, МПа	L, %
АН 0,5	6,42	52	10,61	84	11,0	104
	2,85	28	2,01	20	5,47	72
	Расход глиоксали, %					
	1,0		1,5		2,0	
	σ, МПа	L, %	σ, МПа	L, %	σ, МПа	L, %
Пектин 0,5	0,34	80	0,1	60	3,45	28
	1,21	64	7,72	84	0,50	20

Из табл. 3 следует, что на механические характеристики композитных пленок оказывает влияние не только расход сшивающего реагента, но и время выдерживания композиции. В процессе формирования пленки концентрация раствора возрастает, что способствует увеличению скорости реакции сшивки. Сшивка бифункциональным глиоксалем, фиксируя полимерные цепи, не позволяет им принимать равновесные конформации в процессе испарения растворителя [8, 10]. Этот факт объясняет снижение физико-механических свойств биополимерных пленок, полученных из композиций, выдержанных в течение двух часов: прочность таких пленок ниже прочности пленки, полученной в условиях равновесной релаксации полимерных цепей (длительное время выдерживания композиции). При получении пленок через 0,5 часа после смешения компонентов испарение растворителя происходит быстрее, чем происходит сшивка макромолекулярных цепей биополимеров, что увеличивает прочность пленки, вследствие фиксации макромолекулярных цепей в равновесном положении, в котором в наибольшей степени реализуются межмолекулярные взаимодействия.

Наиболее высокие значения прочности и удлинения зафиксированы при испытании пленок, полученных при минимальном времени выдерживания композиции после введения глиоксали с расходом от 0,5 до 1,0%. При этом прочность увеличивается по сравнению с исходной пленкой в 5 раз, а удлинение - в 3 раза.

При введении глиоксала в композицию, модифицированную пектином, наблюдается иной характер изменения вязкости (рис. 3б), а именно при расходе глиоксала 0,5 и 1,0% вязкость увеличивается незначительно, и только при расходе сшивающего реагента 1,5% вязкость композиции возрастает с увеличением времени выдерживания композиции. По всей вероятности, вследствие меньшей структурированности пектина, гидроксильные группы молекулы полисахарида оказываются более доступными для взаимодействия с диальдегидом, что и обуславливает возможность их сшивания и образования дополнительных сшивок по функциональным группам белкового компонента.

Для композитной пленки, модифицированной пектином (табл. 3), увеличение механических свойств также зафиксировано, но в меньшей степени. Максимальная прочность композитной пленки достигнута при расходе глиоксала 1,5% и соответствует по пределу прочности значению 7,72 МПа, а по удлинению – 84%. Таким образом, обоснована возможность получения биополимерных композитных пленок с более высокими прочностными свойствами путем структурирования с использованием в качестве сшивающего реагента глиоксала.

Влияние расхода глиоксала и времени выдерживания композиции на свойства композитных пленок можно проследить, анализируя оптическую плотность этих пленок (рис. 4 а,б).

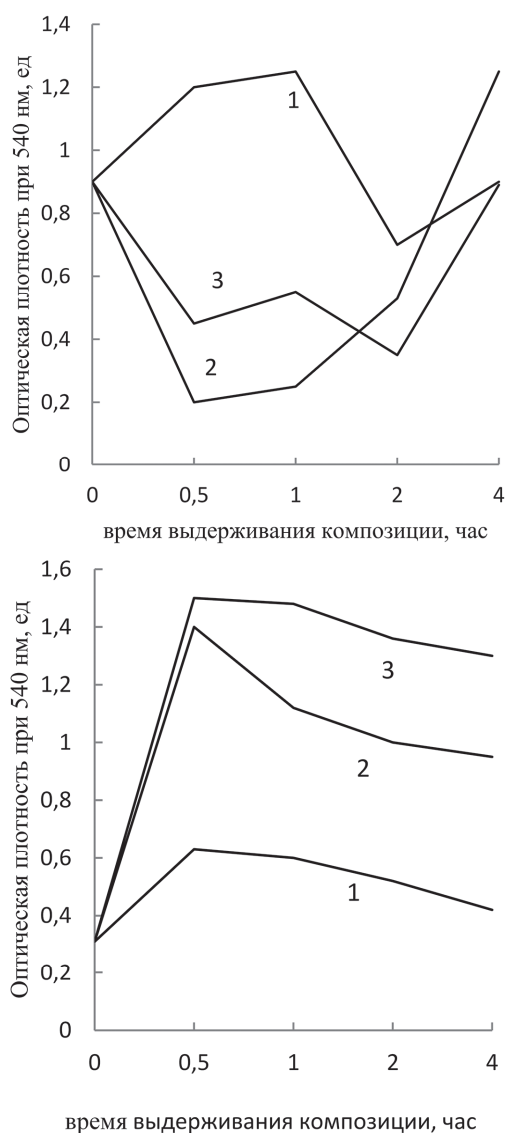


Рис. 4. Оптическая плотность композитных пленок в зависимости от расхода глиоксала и времени выдерживания биополимерной композиции, модифицированной АН (а) и пектином (б). Расход глиоксала (%) 0,5 – (1), 1,0 – (2), 1,5 – (3).

Из представленных зависимостей видно, что время выдерживания композиции и расход сшивающего реагента оказывают существенное влияние на оптическую плотность сформированных пленок. При этом наблюдаются отличия в характере изменения оптической плотности при обработке глиоксалем композиций,

модифицированных различными полисахаридами. Так, при минимальном расходе глиоксала и 30-минутной выдержке композиции, модифицированной АН, оптическая плотность пленки увеличивается. При этом достигаются максимальные значения прочности и удлинения, как это было показано ранее. Увеличение расхода сшивающего реагента в данном случае приводит к пластификации и снижению оптической плотности композитной пленки. Для композиций, модифицированных пектином (рис. 4б), увеличение расхода глиоксала при минимальном времени выдержки композиции способствует увеличению оптической плотности биополимерных пленок. Зависимость оптической плотности композитных пленок от расхода сшивающего реагента носит экстремальный характер только при малом времени выдерживания биополимерных композиций. При выдерживании композиций в течение двух и более часов оптические свойства пленок зависят только от расхода глиоксала. Сравнивая зависимость вязкости биополимерных композиций (рис. 3 а, б) и оптической плотности композитных пленок (рис. 4 а, б) от времени выдержки и расхода сшивающего реагента, можно отметить аналогичные тенденции, что позволяет сделать вывод о решающем влиянии кинетического фактора, связанного со скоростью процесса фазового разделения в процессе формирования пленки с изменением вязкости композиции [8].

В последние годы растет интерес к изучению диэлектрического поведения биополимерных композитов из-за их потенциального применения в качестве диэлектрического материала в различных электронных устройствах, таких как микросхемы и печатные платы. Известно [11], что диэлектрическая проницаемость полимеров определяется их химическим строением, морфологической структурой и составом. Диэлектрическая проницаемость несшитых глиоксалем композиционных пленок составляет 2,7 Ф/м для пленок, модифицированных АН, и 2,85 Ф/м для пленок, сформированных с участием пектина, что соответствует литературным данным для биополимерных пленок [12]. Как следует из рис. 5, введение в композицию раствора глиоксала приводит к увеличению диэлектрической проницаемости композитных пленок, модифицированных полисахаридами. При этом максимум приходится на расход глиоксала в диапазоне 0,5–1,0%.

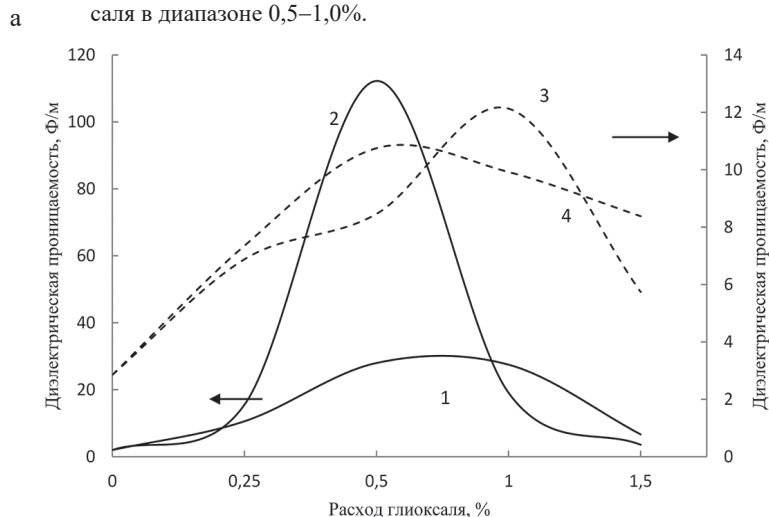


Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость композитных пленок в зависимости от расхода глиоксала и времени выдерживания биополимерной композиции: модифицированной АН (1, 2) и пектином (3, 4). Время выдерживания 30 мин (1, 3) и 2 часа (2, 4).

Наблюдаемое повышение диэлектрической проницаемости композитных пленок можно объяснить пластифицирующим действием при расходе глиоксала до 1,0% от массы композиции. Небольшие по размеру по сравнению с полимерной матрицей молекулы альдегида, вступая во взаимодействие с функциональными группами полимерной цепи, уменьшают интенсивность межмолекулярного взаимодействия, что приводит к увеличению сегментарной подвижности макромолекулярных цепей.

Косвенным подтверждением увеличения сегментарной подвижности является увеличение значений относительного удлинения биополимерных пленок, модифицированных АН.

Возможно и другое объяснение повышения диэлектрической проницаемости исследованных композитных пленок, которое

может основываться на том, что при связывании глиоксаля с аминогруппами белка ослабляется межмолекулярное взаимодействие между полипептидными цепями коллагена и макромолекулами полисахарида, содержащими карбоксильные группы. Вполне вероятно, что наблюдаемый рост диэлектрической проницаемости связан с увеличением ориентации и межфазной поляризации полимерных цепей АН. При увеличении расхода глиоксаля свыше 1% от массы композиции диэлектрическая проницаемость композитных пленок снижается за счет превалирующего процесса сшивания диальдегидом смежных полимерных молекул.

Для композитных пленок, модифицированных пектином, наблюдаются аналогичные зависимости, однако значения диэлектрической проницаемости этих композитных пленок не превышают 12 Ф/м, поскольку макромолекулы этого высокоэтерифицированного полисахарида содержат меньшее количество карбоксильных групп.

В результате выполненной работы получены данные о влиянии различных полисахаридов на свойства биополимерных композиций. Рассмотрены прочностные и электрофизические характеристики структурированных глиоксалем композитных пленок в зависимости от расхода и выдержки биополимерной композиции. Показано, что модификация базовой композиции полисахаридами с последующим введением в композицию сшивающего альдегида позволяет существенно повысить функциональные свойства композиционных биополимерных пленок, которые могут быть использованы для создания широкого спектра материалов различного назначения.

Литература

1. Цветкова Е.А., Ухарцева И.Ю. Аспекты применения высокомолекулярных соединений направленного биологического действия // Пластические массы. – 2012. – №9 – С. 45–51.
2. Васильев М.П., Алексеева Г.А. Получение и исследование биологически активных коллагеновых материалов нового поколения // Химические волокна. – 2018. – №4 – С. 67–70
3. Ibrahim M.S., Hamza M.Y., Fazal-ur-Rehman M., Zaharadeen I.M., Sirajo I.I. Biopolymer Materials, an Alternative to Synthetic Polymer Materials // International Invention of Scientific Journal. – 2018. – V.2. – № 8. – P. 286–295.
4. Роговина С.З., Алексанян К.В., Берлин А.А. Структура и свойства биоразлагаемых полимерных композиций на основе синтетических и природных полимеров // Химические волокна. – 2016. – №3. – С. 14–21.
5. Murillo-Martinez M.M., Pedroza-Islas R., Lobato-Calleros C., Martinez-Ferez A., Vernon-Carter E.J. Designing emulsions stabilized by protein-polysaccharide complexes for producing edible films: rheological, mechanical and water vapour properties // Food Hydrocolloids. – 2011. – V.25. – P. 577–585.
6. Чурсин В.И., Громова К.А. Ферментативно-термическая деструкция коллагенсодержащих отходов неспецифическими ферментными препаратами // Дизайн и технологии. – 2016. – № 53(95). – С. 57–64.
7. Любимцева Е.С., Чурсин В.И. Многокомпонентные биополимерные композиции и пленки на их основе // Дизайн и технологии. – 2017. – № 57(99). – С.65–73.
8. Юсова А.А., Липатова И.М. Реологические и пленкообразующие свойства смешанных растворов альгината и гиалуроната натрия. // Химические волокна. – 2014. – №3. – С. 3–6.
9. Galus S., Lenart A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. // Journal of Food Engineering. – 2013. – V. 115. – № 4. – P. 459–465.
10. Azeredo H. M. C., Waldron K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact. // Trends in Food Science & Technology. – 2016. – V. 52. – P. 109–122.
11. Kalim Deshmukh, Basheer Ahamed Newly developed biodegradable polymer nanocomposites of cellulose acetate and Al₂O₃ nanoparticles with enhanced dielectric performance for embedded passive applications. // Journal of Materials Science Materials in Electronics. – 2017. – V.28. – №1. – P. 973–986.
12. Figueiró S., Macêdo A.A., Melo M.R., Freitas A.L., Moreira R., de Oliveira R., Góes J., Sombra A.S. On the dielectric behaviour of collagen-algal sulfated polysaccharide blends: Effect of glutaraldehyde crosslinking. // Biophysical Chemistry. – 2006. – V.120. – №2. – P. 154–159.