

УДК 547.458:664

Поступила в редакцию 06.09.2024
Received 06.09.2024

**Т. В. Крюк^{1,2}, О. С. Попова², Т. Г. Тюрина¹, А. В. Сиверский¹,
Н. А. Романенко¹**

¹ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко»,
г. Донецк, Российская Федерация

²ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли
им. М. Туган-Барановского», г. Донецк, Российская Федерация

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ УПАКОВКИ

Аннотация. Проведены исследования степени набухания, паро- и кислородопроницаемости пленочных образцов на основе крахмалов различного ботанического происхождения (картофельного, кукурузного, пшеничного, рисового) и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), пластифицированных глицерином, сорбитом, или их смесями, и шитых органической кислотой (лимонной, янтарной или глутаровой). Установлено, что лучший комплекс свойств демонстрируют пленки на основе кукурузного или пшеничного крахмала в случае, когда содержание КМЦ в полимерной композиции составляет не менее 20 %, а пластификатором является глицерин. При включении в полимерную композицию поливинилового спирта (ПВС) значительно улучшаются механические свойства пленочных образцов. С помощью методологии поверхности отклика проведена оптимизация состава пленок на основе кукурузного крахмала и КМЦ (80:20 мас./мас.) при варьировании содержания в композиции ПВС и глицерина (независимые переменные). На основании данных регрессионного анализа определены закономерности влияния концентрации независимых переменных, а также природы сшивающего агента на эксплуатационные характеристики пленочных материалов. Установлено, что в большей степени улучшить барьерные и механические свойства образцов позволяет использование в качестве сшивающего агента лимонной кислоты. Пленки на основе кукурузного крахмала/КМЦ/ПВС/лимонной кислоты, имеющие минимальные степень набухания и паропроницаемость, максимальную прочность на разрыв и высокое удлинение были определены как перспективные материалы для упаковки пищевых продуктов.

Ключевые слова: пищевая упаковка, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза, пленочные материалы, методология поверхности отклика.

T. V. Kryuk^{1,2}, O. S. Popova², T. G. Tyurina¹, A. V. Siversky¹, N. A. Romanenko¹

¹L.M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry, Donetsk, Russian Federation

²Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky,
Donetsk, Russian Federation

DEVELOPMENT OF FILM MATERIALS COMPOSITION BASED ON POLYSACCHARIDES FOR FOOD PACKAGING

Abstract. This paper uses design-based response surface analysis methodology to optimize polysaccharide-based film materials, which were characterized by swelling ratio, gel fraction, water vapor transmission rate, tensile strength, and elongation at break (dependent variables). Films were prepared by casting using corn starch, carboxymethylcellulose (polysaccharide ratio 80:20 w/w), polyvinyl alcohol (5–15.5 wt%), glycerol (20–50 wt%) and crosslinker (7 wt%). Citric, succinic or glutaric acid was used as a cross-linking compound. As a result of regression analysis, the influence of the varying the concentration of polyvinyl alcohol and glycerol on the dependent variables values of the films was demonstrated and optimal concentrations of synthetic polymer and plasticizer were

determined: 10–15,5 wt% and 30–40 wt% respectively. It has been established that samples obtained in the presence of citric acid to achieve better barrier and mechanical properties.

Key words: food packaging, starch, carboxymethylcellulose, film materials, response surface methodology.

Введение. Повсеместное масштабное использование пластических масс, которые практически не подвергаются рециклизации, создает серьезные экологические проблемы. Эксперты полагают, что при сохранении неизменной современной тенденции производства и управления пластиковыми отходами их объем к 2050 году может превысить 11 000 млн т [1]. В связи с этим в последнее время наблюдается повышенный интерес к биоразлагаемым и возобновляемым природным полимерам [2]. Наиболее рациональным представляется расширение использования растительных полисахаридов, которые могут быть получены путем фотосинтеза — крахмала (Кр) и целлюлозы. Крахмал считается одним из самых многообещающих материалов из-за его доступности и низкой стоимости, кроме того, он обладает превосходной биосовместимостью и может обрабатываться с помощью стандартного оборудования для переработки пластмасс [3]. Целлюлоза и ее водорастворимые производные, в частности, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), представляется идеальной альтернативой многим гидрофильным синтетическим полимерам благодаря биоразлагаемости и широкой доступности [4].

Комбинация Кр и КМЦ при производстве пленочных материалов позволяет частично нивелировать низкие механические свойства крахмала и чувствительность к воде карбоксиметилцеллюлозы [5, 6], однако, для получения образцов с эксплуатационными характеристиками, соответствующими практическим требованиям, необходимо использование дополнительных компонентов (полимеров, пластификаторов, сшивающих агентов и пр.). Так, значительное улучшение параметров прочности наблюдалось при добавлении к смеси Кр/КМЦ κ -каррагинана [7], латекса натурального каучука [8], монтмориллонита [9], полиэтилена, привитого малеиновым ангидридом [10].

Положительное влияние на свойства полисахаридов оказывает введение биоразлагаемого и биосовместимого поливинилового спирта (ПВС). Пленки на основе КМЦ/ПВС рассматриваются как оболочки гранулированных удобрений, раневые покрытия, системы доставки лекарств, пищевая упаковка (ПУ) [11–13 и др.]. Привлекательность композитов Кр/ПВС как основы ПУ обусловлена высоким уровнем параметров растяжения и прочности, низкой способностью к набуханию и пропусканию водяного пара [14–16 и др.]. В этой связи представляет интерес изучение возможности использования тройной системы Кр/КМЦ/ПВС в качестве ПУ. Исследование таких композитов на сегодняшний день ограничивается работами [17–19], в которых показано, что матрицы Кр/КМЦ/ПВС обладают улучшенными термическими, морфологическими, барьерными и механическими свойствами по сравнению с полимерными системами, состоящими из Кр и ПВС и/или КМЦ и ПВС.

Цель данной работы — с применением методов статистической обработки данных выбрать состав полимерной композиции, включающей крахмал различного ботанического происхождения и КМЦ, а также крахмал, КМЦ и ПВС, для получения на ее основе пленочных материалов с уровнем характеристик, позволяющих их применение в качестве пищевой упаковки.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования были использованы: крахмал картофельный (ГОСТ 53876-2010), кукурузный (ГОСТ 32159-2013), пшеничный (ГОСТ 31935-2012), «Плещеевский крахмальный завод», РФ; крахмал рисовый, «Vinh Thuan Production Trading Co», Вьетнам; натрий карбоксиметилцеллюлоза, E466, «USK Chemical», Турция; поливиниловый спирт, M_w 40 кДа, ГОСТ 10779-78, «ОКБ СпецСтальПроект», РФ; лимонная кислота (ЛК), «х.ч.», «Цитробел», РФ; янтарная кислота (ЯК), «х.ч.», «АО Реахим», РФ; глутаровая кислота (ГК), 99 %, «Acros Organics», Бельгия; глицерин (Гл), «ч.д.а.», «Компонент-реактив», РФ; сорбит (С), E420, «Сладкий мир», РФ. На всех этапах экспериментов использовалась дистиллированная вода.

Образцы получали следующим образом. Кр предварительно желатинировали в 50 мл воды (95 °С, 40 мин) при постоянном перемешивании; КМЦ, ПВС растворяли в 50 мл горячей воды. Растворы полимеров смешивали в необходимых количествах, вносили пластификатор, сшивающий агент, перемешивали (50 °С, 0,5 ч), охлаждали до комнатной температуры, выдерживали в течение 24 ч для деаэрации, разливали на чашки Петри (толщина слоя раствора 6 мм) и высушивали в сушильном шкафу. Пленки состава Кр/КМЦ отверждали последовательно при 40 °С (24 ч) и 60 °С (1 ч) — режим 1, или при 40 °С (24 ч), 60 °С (1 ч) и 80 °С (1 ч) — режим 2; состава Кр/КМЦ/ПВС — при 40 °С (24 ч). Содержание ПВС, пластификатора и сшивающего агента (в %) рассчитывали по отношению к массе смеси Кр/КМЦ (3 г).

Значения степени набухания (DS), массовой доли геля (G), скорости пропускания водяного пара ($WVTR$) определяли гравиметрическим методом [20, 21], кислородопроницаемости (OP) — титриметрически [22]. Механические характеристики пленок — прочность при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) измеряли на разрывной машине РЭМ-600-А («Метротест», РФ), коэффициент светопропускания пленок (T , %) — на КФК-2МП-УХЛ 4.2, толщину (l , мм) — с помощью механического микрометра МК-125 0,01. Электронно-микроскопические исследования выполняли с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM-5300LV (Jeol, Япония). Миграцию (M) в модельные пищевые среды (M1 — 3 %-ная уксусная кислота, M2 — 10 %-ный раствор этанола в воде) определяли в соответствии с [23].

Статистический анализ полученных результатов проводили с помощью программы *Statgraphics Centurion 18*. Для изучения влияния комбинации факторов на свойства пленок было проведено математическое моделирование с использованием множественного регрессионного анализа; использовался анализ главных компонент и статистический подход методологии поверхности отклика (*Response surface methodology, RSM*), вариант однофакторного дисперсионного анализа (*One-Way ANOVA*), уровень значимости 95 %. Число экспериментов для статистической обработки всех исследуемых параметров пленок составляло 3.

Результаты исследований и их обсуждение. На начальном этапе были получены пленки на основе смеси крахмала одного из четырех ботанических сортов (картофельный, кукурузный, пшеничный, рисовый) с КМЦ при соотношениях полисахаридов 80:20, 85:15 или 90:10 %. Изучение влияния природы пластификатора — Гл, С или смесь Гл/С 1:1, 1:3, 3:1 (при общем содержании пластифицирующей добавки 50 %) на свойства пленочных материалов показало, что присутствие сорбита, независимо от его количества, негативно влияет на свойства образцов: они имеют повышенную ломкость и при контакте с водой быстро (в течение ~1 ч) переходят в гелеобразное состояние. Аналогичные зависимости прослеживаются и при снижении в составе композиции доли КМЦ, поэтому в дальнейшем рассматривали системы, в которых соотношение Кр:КМЦ составляло 80:20 %. Пленки такого состава, помещенные в воду, хорошо набухают без потери целостности.

Набухание заметно снижается при увеличении количества сшивающего агента (органической кислоты) и температуры прогрева образцов, что иллюстрирует рис. 1 на примере сшивки ЛК. Как видно, повышение [ЛК] от 3,8 до 7 и далее до 10 % приводит к уменьшению значений DS на ~400 и далее еще на 125 %. Таким образом, введение органической кислоты в количестве 7 % при отверждении по режиму 2 позволяет достичь уровня сорбционных характеристик, приемлемых для применения материала в качестве ПУ.

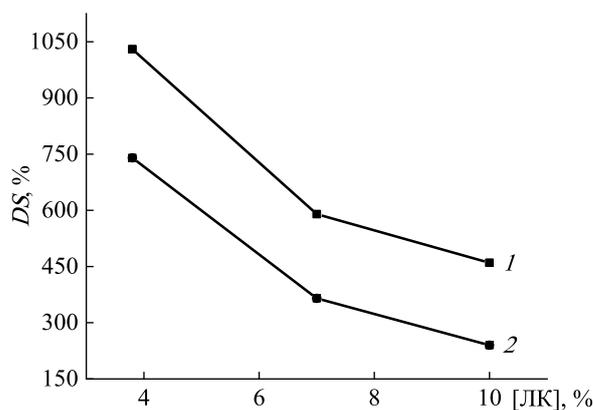


Рис. 1. Зависимость степени набухания пленочных образцов от концентрации ЛК. Режим отверждения образцов: 1 (1), 2 (2). Состав образцов, %: кукурузный Кр:КМЦ = 80:20, Гл — 50

Fig. 1. Dependence of the swelling degree of film samples on the LA concentration. Sample drying mode: 1 (1), 2 (2). Sample composition, %: corn S:CMC = 80:20, Gl — 50

Для указанных выше образцов были определены значения ряда физико-химических показателей: толщины, светопропускания, степени набухания в воде, паро-, кислородопроницаемости, миграции несвязанных компонентов в гидрофильные среды. Пленки из картофельного, рисового и пшеничного Кр имели минимальную толщину ($0,10 \pm 0,02$ мм), из рисового Кр — максимальную: $0,14 \pm 0,02$ мм. Пленки из кукурузного и пшеничного Кр характеризуются практически одинаковыми значениями DS (~350 %), $WVTR$ ($43,5 \pm 2,8$ и $42,1 \pm 1,2$ г/(м²·сут)), OP ($22,6 \pm 1,6$ и $25,2 \pm 2,2$ мг/л) и T (~55 %). По сравнению с ними пленки из картофельного

и рисового Кр хорошо препятствуют проникновению кислорода ($OP\ 17,2\pm 1,2$ мг/л), при этом они более проницаемы для водяного пара ($WVTR\ 71,2\pm 3,0$ и $89,4\pm 4,2$ г/(м²·сут)), менее устойчивы по отношению к воде (DS достигает 465 %) и менее прозрачные (T не превышает 50 %). Миграция несвязанных компонентов в гидрофильных средах максимальна из пленок на основе картофельного и рисового крахмалов и составляет 450–500 мг/дм².

Для исследования взаимосвязи между типом Кр и рассматриваемыми характеристиками пленочных материалов был проведен факторный анализ по методу главных компонент. На рис. 2 можно увидеть два кластера, созданных между переменными (тип Кр) и факторами (свойство пленок). Первый кластер состоит из кукурузного и пшеничного Кр, обеспечивающих максимальные светопропускание и кислородопроницаемость пленок, второй — из картофельного и рисового Кр, образцы из которых имеют наибольшую толщину, паропроницаемость, степень набухания и миграции. Таким образом, теоретические расчеты подтверждают, что по совокупности свойств в качестве основы пленочных материалов предпочтительнее использовать кукурузный или пшеничный крахмал.

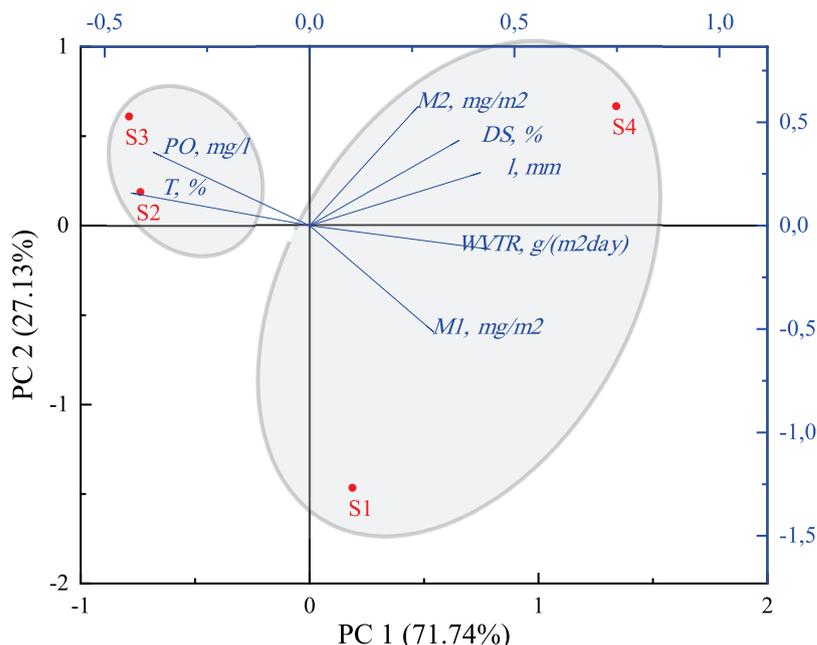


Рис. 2. Диаграмма рассеяния, показывающая корреляции между типом Кр и максимальными значениями параметров, характеризующих свойства пленочных образцов. S1, S2, S3, S4 — картофельный, кукурузный, пшеничный и рисовый Кр соответственно. Состав образцов, %: Кр:КМЦ = 80:20, Гл — 50, ЛК — 7

Fig. 2. Scatterplot showing correlations between the type of S and maximum values of parameters characterizing the film samples. S1, S2, S3, S4 — potato, corn, wheat and rice S, respectively. Sample composition, %: S:CMC = 80:20, GI — 50, LA — 7

Следует отметить, что общим недостатком всех пленок является плохая эластичность и повышенная хрупкость. Включение в полимерную композицию даже небольших количеств ПВС (7 %) позволяет существенно упростить режим отверждения (достаточно прогрева только при 40 °С) и при этом получить пленочные образцы с хорошими механическими свойствами, что является следствием образования более прочной полимерной сетки. В дальнейшем исследовали пленки на основе кукурузного Кр и КМЦ (80:20 %), с добавкой ПВС (7–15,5 %), которые пластифицировали Гл (20–50 %) и сшивали ЛК, ЯК или ГК (7 %).

В целом по показателям $WVTR$, σ_p и ϵ_p (табл. 1) практически все образцы соответствуют требованиям ГОСТ Р 57432-2017 «Упаковка. Пленки из биоразлагаемого материала. Общие технические условия» [24] для пленок из биоразлагаемого материала типа 5 (полученные смешением биоразлагаемых полимерных материалов), предназначенных для изготовления упаковки пищевых продуктов: прочность при растяжении — не менее 14 МПа, относительное удлинение при разрыве — не менее 5 %, паропроницаемость — не более 300 г/(м²·сут). При этом понятно, что в качестве ПУ необходимо выбрать состав композиции, обеспечивающий наиболее высокий по совокупности уровень характеристик пленочных материалов. С этой целью была проведена оптимизация с использованием методологии поверхности

отклика (*RSM*) для модели с двумя независимыми переменными: концентрация ПВС, концентрация Гл, и пятью переменными отклика: *DS*, *G*, *WVTR*, σ_p , ε_p . Адекватность модели оценивали по значениям *F*-критерия Фишера, точность оценки регрессированных данных — по значениям коэффициента детерминации (R^2).

Table 1. Результаты исследования пленок матрицы кукурузный Кр/КМЦ (80:20 %)*
Table 1. Results of investigation films based on corn S/CMC (80:20 %)

		ПВС, %	7	7	7	10	10	10	15,5	15,5	15,5
		Гл, %	20	25	50	20	25	50	20	25	50
Сшивающий агент	ЛК	<i>DS</i> , %	663	782	766	606	598	684	296	332	295
		<i>G</i> , %	75,0	72,1	67,2	73,2	67,4	67,1	75,9	72,0	68,3
		<i>WVTR</i> , г/м ² ·сут	53,2	55,8	68,7	46,9	55,4	66,9	46,3	46,9	60,9
		σ_p , МПа	36,9	30,7	19,8	38,3	30,8	24,0	41,6	26,9	25,2
		ε_p , %	1,7	2,0	8,2	4,6	5,9	8,0	3,2	4,1	7,9
	ЯК	<i>DS</i> , %	711	748	758	581	632	718	385	365	318
		<i>G</i> , %	70,2	69,1	66,8	73,2	72,4	63,0	81,3	80,4	63,8
		<i>WVTR</i> , г/м ² ·сут	65,0	77,5	80,1	56,9	68,0	71,0	55,8	56,1	63,6
		σ_p , МПа	26,7	23,0	5,2	29,3	20,5	16,1	31,8	26,3	13,7
		ε_p , %	4,8	9,3	19,0	3,9	7,4	17,8	5,0	7,0	10,0
	ГК	<i>DS</i> , %	1171	1145	1195	580	532	798	557	490	385
		<i>G</i> , %	76,0	76,2	58,9	72,2	76,3	60,1	76,7	74,1	62,0
		<i>WVTR</i> , г/м ² ·сут	68,0	70,1	82,3	61,7	66,7	81,7	60,2	63,8	73,9
		σ_p , МПа	34,6	13,4	2,8	33,9	21,1	7,2	26,2	24,0	6,8
		ε_p , %	4,2	5,0	8,3	3,6	4,8	7,8	9,0	10,0	21,0

*Все представленные значения являются средней величиной результатов трех параллельных экспериментов.

В результате статистической обработки экспериментальных данных для 9 наборов пленок с различными комбинациями ПВС и Гл (табл. 1) были получены соответствующие квадратичные полиномиальные уравнения и графики поверхности отклика, позволяющие провести теоретическую оценку изменения параметров шивки, сорбционных и механических характеристик при вариации количества ПВС и Гл в составе полимерной композиции при постоянной концентрации сшивающего агента (7 %). Во всех случаях отклики имели высокие значения критерия Фишера, в 73,3 % случаях — высокую значимость ($P < 0,05$), уравнения регрессии для них — высокий коэффициент детерминации (табл. 2). Это позволяет провести анализ данных *RSM* с точки зрения практического приложения.

Table 2. Сводные данные результатов ANOVA
Table 2. Summary of ANOVA results

Сшивающий агент	Переменная отклика	Сумма площадей	<i>DF</i>	Среднеквадратичное значение	<i>F</i>	<i>P</i>	R^2
ЛК	<i>DS</i>	307504,0	5	61500,8	34,64	0,0074	98,30
	<i>G</i>	96,5	5	19,3	8,15	0,0572	93,15
	<i>WVTR</i>	617,2	5	123,4	33,94	0,0077	98,26
	σ_p	397,3	5	79,6	9,30	0,0479	93,94
	ε_p	48,7	5	9,7	7,55	0,0634	92,64
ЯК	<i>DS</i>	245610,0	5	49122,1	22,92	0,0135	97,45
	<i>G</i>	316,6	5	63,3	56,42	0,0036	98,95
	<i>WVTR</i>	609,5	5	121,9	8,68	0,0525	93,53
	σ_p	531,3	5	106,3	7,15	0,0681	92,26
	ε_p	239,5	5	47,9	34,84	0,0074	98,31
ГК	<i>DS</i>	818182,0	5	163636,0	15,77	0,0230	96,34
	<i>G</i>	446,7	5	89,3	18,10	0,0190	96,80
	<i>WVTR</i>	509,4	5	101,9	25,46	0,0116	97,70
	σ_p	1044,8	5	209,0	7,50	0,0639	92,59
	ε_p	211,3	5	42,3	32,49	0,0301	98,78

Для ПУ способность поглощать молекулы воды без растворения, т.е. степень набухания (параметр, непосредственно связанный с водостойкостью полимеров) должна быть как можно более низкой [25]. Из результатов *RSM* (см. графики *RSM* для составов с ЛК) следует, что для пленок с предлагаемыми композициями основной вклад в изменение величины *DS* вносит количество введенного ПВС. Как видно на рис. 3а, минимальные значения *DS* (< 300 %) достигаются при [ПВС] более 15 %, при этом [Гл] может варьироваться во всем заданном диапазоне — от 20 до 50 %. Также установлено, что имеет место влияние природы органической кислоты: меньшие значения *DS* получены при использовании трехосновной ЛК, способной образовывать большее количество сшивок (табл. 1).

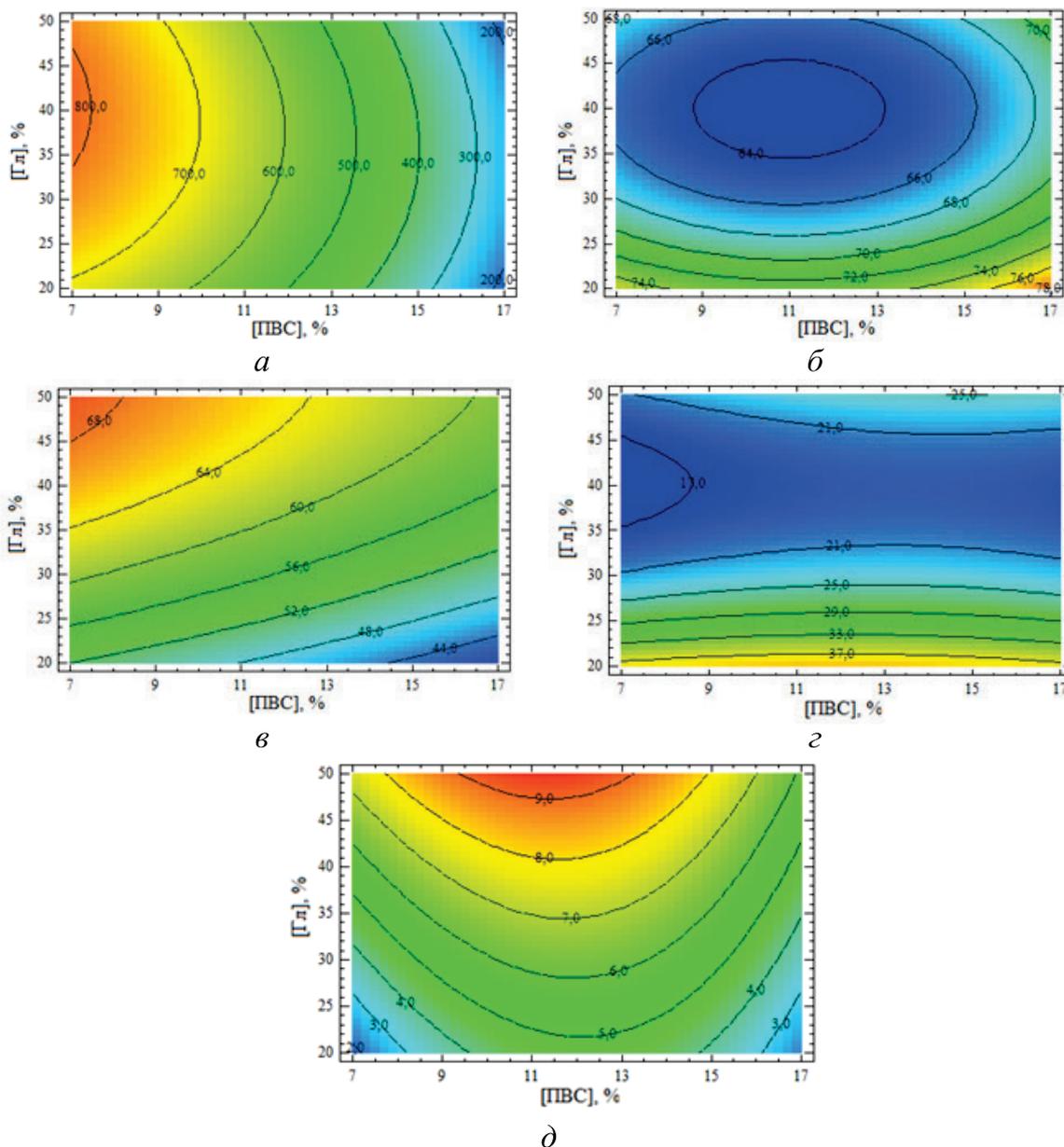


Рис. 3. График контура поверхности (*RSM*), показывающий эффект независимых переменных ПВС и Гл на степень набухания (а), долю геля (б), скорость пропускания водяного пара (в), прочность при растяжении (г), относительное удлинение при разрыве (д) пленок состава кукурузный Кр/КМЦ/ПВС/Гл/ЛК

Fig. 3. Contour plot showing the effect of the of independent variables PVA and Gl on the films swelling degree (a), gel fraction (b), water vapor transmission rate (c), tensile strength (d), elongation at break (e) of the composition corn S/CMC/PVA/GI/LA

Значимым параметром является величина доли геля, которая характеризует нерастворимую фракцию, образовавшуюся за счет межмолекулярных связей между полимерными цепями. Несвязанные компоненты гидрогеля могут переходить в водную среду в условиях повышенной влажности, то есть, минимизации миграции растворимых веществ из полимерной матрицы должна соответствовать достаточно высокая величина G . Результаты *RSM* показывают, что на долю геля в пленочных материалах в большей степени влияет количество пластификатора. Максимальное значение G достигается при [Гл] 20 %, варьирование [ПВС] во всем заданном диапазоне значений (7–15,5 %) не приводит к заметному увеличению доли геля, при этом оптимальной величиной можно считать [ПВС] 15,5 % (рис. 3б).

Для сохранения качества пищевых продуктов необходимо также минимизировать процесс переноса водяного пара из окружающей среды через ПУ [26], что соответствует возможно более низкому значению показателя $WVTR$. Поскольку известно, что паропроницаемость полимерной пленки связана с наличием в ее составе как гидрофильных фрагментов полимерной сетки, так и подвижных гидрофильных молекул [27], закономерно, что в нашем случае величина параметра $WVTR$ определяется как содержанием синтетического полимера, так и пластификатора. Это четко видно на соответствующих графиках контура поверхности (рис. 3в): паропроницаемость уменьшается при увеличении [ПВС] и снижении [Гл]. Минимальную величину $WVTR$ обеспечивает [ПВС] более 13 %, [Гл] — 20–25 %. Зависимость паропроницаемости от природы сшивающего агента заключается в том, что значения $WVTR$ повышаются в ряду ЛК < ЯК < ГК (табл. 1).

Механические свойства являются важнейшей характеристикой для упаковочных полимерных пленок, поскольку они должны выдерживать нагрузки, возникающие при эксплуатации. Достаточно высокие значения σ (>25 МПа) были получены при увеличении [ПВС] более 9 % и уменьшении [Гл] менее 30 % (рис. 3з). Максимальной прочностью при растяжении (>35 МПа) обладают образцы, в которых сшивающим агентом является ЛК (табл. 1). Величина относительного удлинения при разрыве определяется в основном концентрацией пластификатора, практически не зависит от [ПВС] (рис. 3д) и природы органической кислоты (табл. 1). Оптимальное сочетание значений механических параметров пленок ($\sigma_p > 14$ МПа и $\epsilon_p > 5$ % согласно требованиям действующего нормативного документа [24]) можно достичь, повышая [Гл] выше 25 % при сохранении [ПВС] на уровне 7–15 %.

Как видно из представленных результатов, пленки, сшитые ЛК, характеризуются оптимальным набором свойств для практического применения в качестве ПУ. Следует отметить, что такие образцы имеют наиболее однородную морфологию поверхности (рис. 4).

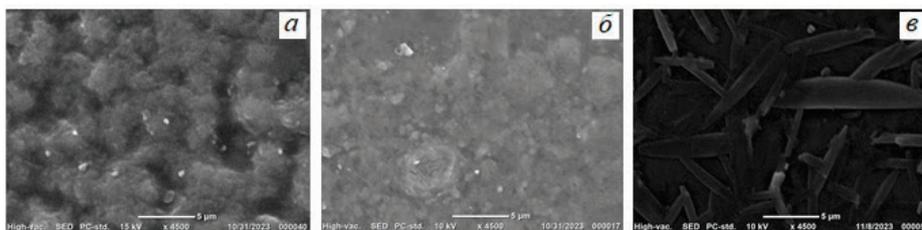


Рис. 4. Микрофотографии (СЭМ) поверхности пленочных образцов ($\times 4500$). Сшивающий агент: ЛК (а), ЯК (б), ГК (в). Концентрация, %: ПВС — 15,5; Гл — 25

Fig. 4. Microphotographs (SEM) of the film samples surface ($\times 4500$). Cross-linking agent: LA (a), SA (b), GA (c). Concentration, %: PVA — 15.5; GI — 25

Заключение. Использование методологии поверхности отклика позволяет получить значимую информацию для улучшения состава пленочных материалов, которые могут позиционироваться как основа упаковки для пищевых продуктов. В результате примененного статистического подхода *RSM* было установлено, что содержание в пленках на основе кукурузного крахмала и КМЦ при их соотношении 80:20 мас./мас. 10–15,5 % ПВС и 30–40 % Гл обеспечивает снижение набухания, паропроницаемости, повышает долю геля, прочность и удлинение образцов. В наибольшей степени барьерные и механические свойства пленок улучшает использование в качестве сшивающего агента лимонной кислоты.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект *FRES-2024-0001*).

Авторы благодарят ЦКП «Центр исследований полимеров» ИСПМ РАН за проведение исследований методом СЭМ и заявляют об отсутствии конфликта интересов с другими лицами и организациями.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Geyer, R.* Production, use, and fate of synthetic polymers / R. Geyer // In: *Plastic Waste and Recycling*. — London: Academic Press, 2020. — P. 13–32. DOI: 10.1016/b978-0-12-817880-5.00002-5.
2. *Renewable polymers and plastics: Performance beyond the green* / A. Pellis [et al.] // *New Biotechnol.* — 2021. — Vol. 60. — P. 146–158. DOI: 10.1016/j.nbt.2020.10.003.
3. *Starch-based biodegradable materials: challenges and opportunities* / T. Jiang [et al.] // *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* — 2020. — Vol. 3. — No. 1. — P. 8–18. DOI: 10.1016/j.aiepr.2019.11.003.
4. *Recent developments of carboxymethyl cellulose* / M. S. Rahman [et al.] // *Polymers.* — 2021. — Vol. 13. — No. 8. — P. 1345–1393. DOI: 10.3390/polym13081345.
5. *Limpongsa, E.* Modification of release and penetration behavior of water-soluble active ingredient from ball-milled glutinous starch matrix via carboxymethylcellulose blending / E. Limpongsa, M. T. Soe, N. Jaipakdee // *Int. J. Biol. Macromol. Part B.* — 2021. — Vol. 193. — No. 1. — P. 2271–2280. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.11.059.
6. *Preparation and characterization of cassava starch/sodium carboxymethyl cellulose edible film incorporating apple polyphenols* / L. Lin [et al.] // *Int. J. Biol. Macromol.* — 2022. — Vol. 212. — No. 1. — P. 155–164. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.05.121.
7. *Effect of k-carrageenan on mechanical, thermal and biodegradable properties of starch–carboxymethyl cellulose (CMC) bioplastic* / A. H. D. Abdullah [et al.] // *Cellul. Chem. Technol.* — 2021. — Vol. 55. — No. 9–10. — P. 1109–1117. DOI: 10.35812/CelluloseChemTechnol.2021.55.95.
8. *Corn starch reactive blending with latex from natural rubber using Na⁺ ions augmented carboxymethyl cellulose as a crosslinking agent* / N. Leksawasdi [et al.] // *Sci. Rep.* — 2021. — Vol. 11. — No. 1. — P. 19250. DOI: 10.1038/s41598-021-98807-x.
9. *Almasi, H.* Physicochemical properties of starch–CMC–nanoclay biodegradable films / H. Almasi, B. Ghanbarzadeh, A. A. Entezami // *Int. J. Biol. Macromol.* — 2010. — Vol. 46. — No. 1. — P. 1–5. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2009.10.001.
10. *Mechanical properties improvement of thermoplastic corn starch and polyethylene-grafted-maleic anhydride blending by Na⁺ ions neutralization of carboxymethyl cellulose* / K. Jantanasakulwong [et al.] // *Int. J. Biol. Macromol. Part A.* — 2018. — Vol. 120. — P. 297–301. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.08.076.
11. *A review of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications* / H. N. Khoramabadi [et al.] // *J. Compos. Compods.* — 2020. — Vol. 2. — P. 69–76. DOI: 10.29252/jcc.2.2.2.
12. *Synthesis, structural, and physical properties of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose blend films induced by gamma-irradiation* / M. F. Zaki [et al.] // *Opt. Quant. Electron.* — 2023. — Vol. 55. — P. 1000. DOI: 10.1007/s11082-023-05284-9.
13. *Design of magnesium oxide nanoparticle incorporated carboxy methyl cellulose/poly vinyl alcohol composite film with novel composition for skin tissue engineering* / N. Verma [et al.] // *Materials Technology.* — 2021. — Vol. 37. — No. 21. — P. 1–11. DOI: 10.1080/10667857.2021.1873634.
14. *Poly(vinyl alcohol)/modified cassava starch blends plasticized with glycerol and sorbitol* / P. Boonsuk [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2022. — Vol. 139. — No. 24. — P. 52362. DOI: 10.1002/app.52362.
15. *Physicochemical properties for food packaging and toxicity behaviors against healthy cells of environmentally friendly biocompatible starch/citric acid/polyvinyl alcohol biocomposite films* / N. Gürlür [et al.] // *Starch–Stärke.* — 2021. — Vol. 75. — No. 3–4. — P. 2100074. DOI: 10.1002/star.202100074.
16. *Physico-chemical, mechanical and morphological properties of biodegradable films based on arrowroot starch and poly(vinyl alcohol)* / J. A. A. Nascimento [et al.] // *J. Macromol. Sci. Part B.* — 2021. — Vol. 60. — No. 12. — P. 1–24. DOI: 10.1080/00222348.2021.1949836.
17. *Bella, G. R.* Polyvinyl alcohol/starch/carboxymethyl cellulose ternary polymer blends: synthesis, characterization and thermal properties / G. R. Bella, R. S. J. Jeevitha, S. A. T. Booshan // *Int. J. Res. Pharm. Sci.* — 2016. — Vol. 3. — No. 6. — P. 43–50.
18. *Kapil, G.* Synthesis and characterization of PVA/starch/CMC composite films reinforced with walnut shell flour / G. Kapil, L. Sohan, A. Sanjiv // *SN Appl. Sci.* — 2019. — Vol. 1. — P. 1416. DOI: 10.1007/s42452-019-1462-8.
19. *Boonthod, C.* Development of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose/starch biodegradable film for active packaging / C. Boonthod. — Bangkok : Silpakorn University, 2022. — 70 p.
20. *Изучение зависимости параметров шивки гидрогелей на основе синтетических и природных полимеров от их состава* / Т. Г. Тюрина [и др.] // *Вест. ДонНУ. Сер. А: Естеств. науки.* — 2022. — № 1. — С. 115–122.
21. *ГОСТ 21472-81. Материалы листовые. Гравиметрический метод определения паропроницаемости.* — Москва : Стандартинформ, 2008. — 8 с.
22. *Wittaya-areekul, S.* Development and in vitro evaluation of chitosan–polysaccharides composite wound dressings / S. Wittaya-areekul, C. Prahsarn // *Int. J. Pharm.* — 2006. — Vol. 313. — No. 1–2. — P. 123–128. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2006.01.027.

23. Influence of starch composition and molecular weight on physicochemical properties of biodegradable films / D. Domene-López [et al.] // *Polymers*. — 2019. — Vol. 11. — No. 7. — P. 1084. DOI: 10.3390/polym11071084.
24. ГОСТ Р 57432-2017. Упаковка. Пленки из биоразлагаемого материала. Общие технические условия. — Москва : Стандартинформ, 2019. — 8 с.
25. Effect of glyoxal concentration on the properties of corn starch/poly(vinyl alcohol)/carvacrol nanoemulsion active films / M. Cheng [et al.] // *Ind. Crops. Prod.* — 2021. — Vol. 171. — P. 113864. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113864.
26. Polysaccharide-based blend films as a promising material for food packaging applications: physicochemical properties / V. D. Hiremani, [et al.] // *Iran. Polym. J.* — 2022. — Vol. 31. — P. 503–518. DOI: 10.1007/s13726-021-01014-8.
27. Development and characterization of PVA-starch incorporated with coconut shell extract and sepiolite clay as an antioxidant film for active food packaging applications / R. Tanwar [et al.] // *Int. J. Biol. Macromol.* — 2021. — Vol. 185. — P. 451–461. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.06.179.

Информация об авторах

Крюк Татьяна Владленовна, кандидат химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко» (ул. Розы Люксембург, 70, 283048, г. Донецк, Российская Федерация).

E-mail: ktvl2010@mail.ru

Попова Оксана Сергеевна, старший преподаватель кафедры таможенного дела и экспертизы товаров ФГБОУ ВО «Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского» (ул. Щорса, 31, 283050, г. Донецк, Российская Федерация).

E-mail: omango@yandex.ru

Тюрина Татьяна Григорьевна, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко» (ул. Розы Люксембург, 70, 283048, г. Донецк, Российская Федерация).

E-mail: t_tiurina@mail.ru

Сиверский Алексей Владимирович, младший научный сотрудник ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко» (ул. Розы Люксембург, 70, 283048, г. Донецк, Российская Федерация).

E-mail: alekseysiverskiy@gmail.com

Романенко Наталья Александровна, младший научный сотрудник ФГБНУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко» (ул. Розы Люксембург, 70, 283048, г. Донецк, Российская Федерация).

E-mail: nathaly_roman@mail.ru

Information about authors

Kryuk Tatiana Vladlenovna, PhD (Chemistry), Associate Professor, Deputy Director for Research of L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (70 Rosa Luxemburg Street, 283048, Donetsk, Russian Federation).

E-mail: ktvl2010@mail.ru

Popova Oksana Sergeevna, Senior Lecturer, Department of Customs Affairs and Expertise of Goods of Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky (31 Shchors Street, 283050, Donetsk, Russian Federation).

E-mail: omango@yandex.ru

Tiurina Tatiana Grigorievna, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher of L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (70 Rosa Luxemburg Street, 283048, Donetsk, Russian Federation).

E-mail: t_tiurina@mail.ru

Siverskiy Alexey Vladimirovich, junior researcher of L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (70 Rosa Luxemburg Street, 283048, Donetsk, Russian Federation).

E-mail: alekseysiverskiy@gmail.com

Romanenko Natalia Alexandrovna, junior researcher of L. M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry (70 Rosa Luxemburg Street, 283048, Donetsk, Russian Federation).

E-mail: nathaly_roman@mail.ru