

## Применение модифицированного пористого крахмала для создания биоразлагаемых композиционных полимерных материалов

А. А. Папахин<sup>1</sup>, В. В. Колпакова<sup>1,\*</sup>, З. М. Бородин<sup>1</sup>,  
А. С. Сарджвеладзе<sup>1</sup>, И. Ю. Васильев<sup>2</sup>



<sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов,  
140051, Россия, Московская обл., Красково, ул. Некрасова, 11

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»,  
107023, Россия, г. Москва, ул. Большая Семеновская, 38

Дата поступления в редакцию: 11.09.2020  
Дата принятия в печать: 30.09.2020

\*e-mail: val-kolpakova@rambler.ru



© А. А. Папахин, В. В. Колпакова, З. М. Бородин, А. С. Сарджвеладзе, И. Ю. Васильев, 2020

### Аннотация.

**Введение.** Создание композиционных полимерных материалов, содержащих природные соединения, для ускорения процессов биоразлагаемости упаковочных материалов является актуальной задачей. Целью работы стала сравнительная оценка физико-механических характеристик термопластичного крахмала, приготовленного с ферментативно-модифицированным пористым кукурузным крахмалом, очищенным и неочищенным от редуцирующих веществ, для применения в технологии пленочных биоразлагаемых изделий.

**Объекты и методы исследования.** Пористый крахмал, гибридные композиции с термопластичным пористым крахмалом (ТПК) и пленки на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП). Использованы методы определения биохимических и структурных особенностей (электронная микроскопия) крахмала и физико-механических свойств композиций и пленок.

**Результаты и их обсуждение.** У пористого крахмала, по сравнению с нативным, в 1,6 раза повышалась водосвязывающая способность, в 4 раза – растворимость, на 24 % – атакуемость ферментами, в 1,7 раза снижалась динамическая вязкость. Образцы пленок, изготовленные при соотношениях ПЭНП:ТПК 60:40 и 40:60 с пористым крахмалом, имели высокие показатели разрушающего напряжения при растяжении, чем образцы с нативным крахмалом. При соотношении ПЭНП:ТПК 70:30 разница составила 14 %, при соотношении 60:40 – 23 %. Аналогичная закономерность наблюдалась и для относительного удлинения при разрыве: при соотношении 70:30 показатель увеличился на 74 %, при соотношении 60:40 и 40:60 – на 65 % и 21 %. Увеличение напряжения при растяжении указывало на высокие прочностные свойства изделий, а относительное удлинение при разрыве – на способность пленок подвергаться биоразлагаемости в большей степени, чем изделия с нативным крахмалом.

**Выводы.** Модифицированный крахмал, неочищенный от редуцирующих веществ, целесообразно использовать для изготовления ТПК и пленочных изделий с ПЭНП, по сравнению с очищенным крахмалом, для улучшения их физико-механических показателей и сокращения срока биоразлагаемости. Перспективно исследование свойств пищевых изделий и пленочных упаковочных изделий при хранении различными способами для конкретизации срока биоразлагаемости.

**Ключевые слова.** Полисахариды, крахмал, гидролиз, полимерная пленка, биоразложение, гибридная композиция, физико-механические свойства

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России) по Гранту Президента РФ для молодых ученых (МК-5651.2018.11).

**Для цитирования:** Применение модифицированного пористого крахмала для создания биоразлагаемых композиционных полимерных материалов / А. А. Папахин, В. В. Колпакова, З. М. Бородин [и др.] // Техника и технология пищевых производств. – 2020. – Т. 50, № 3. – С. 549–558. DOI: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-3-549-558>.

Original article

Available online at <http://fptt.ru/eng>

## Modified Porous Starch in Development of Biodegradable Composite Polymer Materials

Aleksandr A. Papakhin<sup>1</sup>, Valentina V. Kolpakova<sup>1,\*</sup>,  
Zinaida M. Borodina<sup>1</sup>, Aslan S. Sardzhveladze<sup>1</sup>, Ilya Yu. Vasiliev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> All-Russian Research Institute of Starch Products,  
11, Nekrasova Str., Kraskovo, Moscow region, 140051, Russia

Received: September 11, 2020  
Accepted: September 30, 2020

<sup>2</sup> Moscow Polytechnic University,  
38, Bolshaya Semyonovskaya Str., Moscow, 107023, Russia

\*e-mail: val-kolpakova@rambler.ru



© A.A. Papakhin, V.V. Kolpakova, Z.M. Borodina, A.S. Sardzhveladze, I.Yu. Vasiliev, 2020

## Abstract.

**Introduction.** Modern food industry needs composite polymer materials based on natural compounds that accelerate the biodegradability of packaging materials. Starch is one of the most effective organic fillers. It has an excellent compatibility with synthetic polymers during extrusion. The research objective was to perform a comparative assessment of the physical and mechanical characteristics of thermoplastic starch based on enzymatic modified porous corn starch. The starch included samples both purified and unrefined from reducing substances. The samples were tested in biodegradable film production.

**Study objects and methods.** The research featured porous starch, hybrid compositions with thermoplastic porous starch (TPS), and films based on low density polyethylene (PLD). The study involved various methods for determining biochemical and structural features of starch, e.g. electron microscopy, and physicomechanical properties of compositions and films.

**Results and its discussion.** Compared to native starch, porous starch had a 1.6 times higher water-binding capacity and a 4 times greater solubility. Its enzymatic attackability was 24% higher, while its dynamic viscosity was a 1.7 times lower. These properties had a positive effect on the biodegradability of the films. The film samples that had the PLD:TPS ratio of 60:40 and the porous starch ratio of 40:60 demonstrated higher indicators of breaking tensile stress than the native starch samples. When the ratio of PLD:TPS was 70:30, the difference reached 14%; with that of 60:40 – 23%. Similar results were obtained for the break elongation: the indicator increased by 74% at the ratio of 70:30, by 65% at the ratio of 60:40, and by 21% at 40:60. The superior tensile stress indicator of the porous starch samples proved its higher strength properties, while the better break elongation results denoted a greater biodegradability.

**Conclusion.** Modified starch, unrefined from reducing substances, proved more expedient for TPS and PLD film production. Unlike refined starch, it reduced the biodegradability period of the final product. The biodegradability period can be specified in a prospective study of food properties during storage using the new film.

**Keywords.** Polysaccharides, starch, hydrolysis, plastic film, biodegradation, hybrid composition, physical and mechanical properties

**Funding.** The research was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Minobrnauka) as part of the Grant of the President of the Russian Federation for Young Scientists (MK-5651.2018.11).

**For citation:** Papakhin AA, Kolpakova VV, Borodina ZM, Sardzhveladze AS, Vasiliev IYu. Modified Porous Starch in Development of Biodegradable Composite Polymer Materials. Food Processing: Techniques and Technology. 2020;50(3):549–558. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-3-549-558>.

## Введение

В связи с ростом производства полимерных изделий большое внимание в стране и мире уделяется проблемам загрязнения окружающей среды и рационального использования природных ресурсов. Разработка композиционных полимерных материалов (КПМ) – одно из эффективных направлений решения проблемы обеспечения биоразлагаемости упаковочных изделий для предприятий и фирм, выпускающих упаковку для пищевых и других видов изделий [1, 2, 4, 5]. При этом решаются вопросы исключения попадания в пищу и организм человека опасных для здоровья компонентов. Поэтому разработка экологически безопасных способов и технологий биоразлагаемых полиэтиленовых изделий является острой и необходимой [1, 2].

Свойства КПМ можно изменять, в зависимости от вида полимерной матрицы, типа наполнителя, дисперсности и его концентрации, с сохранением физико-механических характеристик в период потребления [3, 4]. После эксплуатации изделие должно подвергаться физико-химическим, химическим, биологическим и деструктивным преобра-

зованиям под воздействием факторов окружающей среды, легко включаясь в процессы метаболизма природных биосистем [5, 6].

Основным преимуществом биополимеров является их способность к биодеградации в течение довольно короткого времени в отличие от традиционных аналогов, полученных из нефтехимического сырья [7]. Создание КПМ предполагает наполнение различными природными и синтетическими модификаторами органической и неорганической природы, придающими полимерам свойства биоразлагаемости. Из многообразия природных полимеров повышенный интерес представляет экологически безопасный крахмал [8–11].

Крахмал при высокой температуре (90–180 °С) совместно с пластификаторами в процессе экструзии плавится и разжижается. Это позволяет использовать его на различном оборудовании для синтетических пластмасс. Физико-механические свойства термопластичного крахмала (ТПК), полученного методом экструзии, зависят от вида и природы крахмала, а также типа и молекулярного

веса пластификатора. Для повышения прочности и термостойкости композиций с крахмалом в них вводят глину, растительные волокна, коллаген, лигнин и другие виды добавок [12–19].

Нами разработаны технологии ТПК, оптимальные составы которого определены с помощью математического планирования при использовании полиэтилена низкой плотности, пластификаторов и нативного крахмала [10, 19]. Крахмал – полимер остатков глюкозы, структура и свойства которого относительно легко подвергаются изменениям под влиянием амилолитических ферментов с получением модифицированных крахмалов и сахаристых продуктов. Нами проведены исследования ферментативной восприимчивости крахмала из различных зерновых культур для определения возможности его использования в молочной и кондитерской промышленности [20, 21]. В том числе и в качестве компонента биоразлагаемых полимерных композиций [20–22].

Наиболее высокую восприимчивость к ферментам проявлял кукурузный крахмал. При обработке кукурузного крахмала амилолитическими ферментами в водной среде при температуре ниже клейстеризации получили ферментативно-модифицированный крахмал. Он, по сравнению с исходным крахмалом, очищен от редуцирующих веществ, обладающий повышенной адсорбционной и водоудерживающей способностью, а также ферментативной атакуемостью [23, 24].

Целью данной работы стала сравнительная оценка физико-механических характеристик термопластичного крахмала с использованием ферментативно-модифицированного пористого кукурузного крахмала, очищенного и неочищенного от редуцирующих веществ, образующихся в процессе биокатализа, для более эффективного применения в технологии пленочных биоразлагаемых изделий.

#### Объекты и методы исследования

В качестве материала использовали крахмал кукурузный, по показателям качества отвечающий требованиям ГОСТ 32159-2013, глицерин дистиллированный (ГОСТ 6824-96), сорбитол (ГОСТ 53904-2010) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) (высокого давления) марки 11503-070. Ферментный препарат глюкоамилазы Optidex L-400 (производитель *Asp. niger*) предоставлен компанией DuPont™ (США). Все сырье и вспомогательные материалы соответствовали требованиям ТР ТС 021/2011.

Массовую долю сухих веществ (СВ), величину рН в реакционных средах, водосвязывающую способность (ВСС) и растворимость в воде определяли по методикам, рекомендуемым ВНИИ крахмалопродуктов [25]. Динамическую вязкость крахмала исследовали на приборе Реотест-П (Германия). Микроскопирование зерен нативного

и модифицированного крахмала осуществляли на световом микроскопе DMLM (Leica, Германия) и сканирующем электронном микроскопе Mira LMU (Tescan, Чехия). Ферментативную атакуемость крахмала (ФАК) определяли следующим способом: 3 г на СВ крахмала (m) взвешивали в конической колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup> с точностью ± 0,001 г, диспергировали в 22 см<sup>3</sup> 0,1M ацетатного буфера (рН 4,2), помещали на платформу шейкера-инкубатора КА (Германия), нагревали до 50 °С, вносили 5 см<sup>3</sup> раствора препарата Optidex L-400 из расчета 45 ед. активности/г СВ крахмала и инкубировали при 50 °С с постоянным перемешиванием со скоростью 120 мин<sup>-1</sup> в течение 6 ч. По окончании инкубации реакционную смесь фильтровали на вакуумной установке, определяли массу фильтрата (m<sub>1</sub>), содержание в нем СВ, углеводный состав и массовую долю редуцирующих веществ (РВ) в пересчете на глюкозу в % на СВ на хроматографе Bischoff 8120. ФАК определяли по формуле (1):

$$\text{ФАК} = (m_1 \cdot \text{СВ} \cdot \text{РВ} / m) \cdot 100, \% \quad (1)$$

где m – масса СВ крахмала в навеске, г; m<sub>1</sub> – масса СВ в фильтрате, г; СВ – сухое вещество фильтрата, %; РВ – массовая доля редуцирующих веществ в фильтрате в пересчете на глюкозу, %.

Степень ферментативного гидролиза (СГК) рассчитывали по формуле (2):

$$\text{СГК} = \left( \frac{W_{\text{PCB}}}{W_{\text{np}} \cdot \text{СВ}_{\text{PC}}} \cdot \text{РВ} \right) / 100, \% \quad (2)$$

где W<sub>np</sub> – масса реакционной смеси, взятая на разделение, г; СВ<sub>PC</sub> – массовая доля СВ в реакционной смеси, %; W<sub>PCB</sub> – масса СВ в водорастворимой фракции пробы после фильтрования, г.

ТПК получали методом экструзии при температуре 115 ± 2 °С на лабораторном экструдере, гибридные полимерные композиции с ПЭНП (ГК) при соотношении ПЭНП:ТПК 40:70 и 60:30 и температуре 135 ± 5 °С [10]. Разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве для ГК и композиционных пленок измеряли при температуре 23 ± 2 °С и относительной влажности 50 ± 5 % (ГОСТ 14236-81). Для определения свойств гибридных композиций и композиционных пленок использовали разрывную машину марки РМ-50, оснащенную компьютерным интерфейсом. Предел допускаемого значения погрешности измерения нагрузки не превышал ± 1 %. Предельные отклонения по диаметру образца составляли ± 0,2 мм.

Изготовление пленочных образцов из полиэтилен-крахмальных композиций осуществляли на лабораторной установке с экструдером диаметром 12 мм. Пленку принимали на металлический вал приемного устройства, исследовали сторону пленок, не контактировавшую с охлаждающим валом.

Результаты представляли как среднее арифметическое с указанием средних квадратичных ошибок. Статистическую обработку результатов осуществляли методом дисперсного анализа с применением программы Statistica 6.0.

### Результаты и их обсуждение

Образцы ферментативно-модифицированного очищенного и неочищенного от глюкозы кукурузного крахмала получали в соответствии со стадиями:

- разведение крахмала в дистиллированной воде до получения суспензии с концентрацией СВ 32–33 % и доведение рН суспензии до значения 3,3–3,4;
- нагрев суспензии на шейкере-инкубаторе при встряхивании до температуры 50–52 °С; внесение ферментного препарата и выдерживание реакционной смеси при данной температуре в течение 24 ч;
- фильтрование реакционной смеси под вакуумом с получением фильтрата и осадка негидролизованного крахмала. Одну часть осадка промывали дистиллированной водой при гидромодуле  $1:3 \pm 1:4$ , другую часть оставляли без промывания. Массовая доля редуцирующих веществ (РВ) в промытых (очищенных) образцах крахмала составляла  $1,0 \pm 0,3$  %, в непромытых (неочищенных) –  $17,5 \pm 0,5$  %;
- сушка очищенного и неочищенного осадка модифицированного крахмала при температуре  $50 \pm 0,5$  °С до влажности  $7 \pm 8$  % с последующим измельчением на лабораторной мельнице до размера частиц 30–40 мкм.

Опытами по изучению влияния фермента глюкоамилазы на физико-химические свойства крахмала установлено, что наиболее эффективной степенью гидролиза (СГК) явилось значение  $50 \pm 2$  %. При этом у очищенного модифицированного крахмала, по сравнению с нативным крахмалом, в 1,6 раза повышалась водосвязывающая способность, в 4 раза увеличивалась растворимость в воде, в 1,7 раза понижалась динамическая вязкость (табл. 1). При степени гидролиза выше 52 % показатели ухудшались, что нежелательно для биоразлагаемой способности полимерных композиций.

Методом микроскопирования образцов нативного, очищенного и неочищенного модифицированного крахмала на микроскопе в поляризованном свете и на сканирующем электронном микроскопе установлено, что после ферментативной обработки поверхность

гранул крахмала изменялась. При исследовании образцов на световом микроскопе в поляризованном свете показано, что гранулы крахмала сохраняли свою форму и двойное лучепреломление. Это указывает на отсутствие значительных изменений в его структуре после ферментативного гидролиза не зависимо от степени очистки (рис. 1a, b). Однако сканирующее микроскопирование ферментированного крахмала показало, что при действии на него фермента глюкоамилазы на поверхности гранул образовывались ямки (поры) и канавки различной глубины в направлении от центра к периферии (рис. 1c, d). С возрастанием степени гидролиза количество таких структур возрастало и сопровождалось повышением растворимости, способности связывать воду и атакуемости крахмала амилолитическими ферментами (табл. 1).

Модифицированный крахмал, по сравнению с нативным полисахаридом, обладал большей площадью поверхности пор и объемом, а также низкой молекулярной массой за счет сокращения длины полисахаридных цепочек амилозы и амилопектина после их гидролиза под действием фермента глюкоамилазы. Повышенная степень гидролиза (52,2 %) и высокая ферментативная атакуемость модифицированного крахмала (на 24 %) из-за указанных выше структурных изменений стали основополагающими факторами для того, чтобы предположить эффективное изменение структуры и свойств готовых полимерных изделий для сокращения длительности биоразлагаемости последних после истечения срока эксплуатации. Пониженная в 1,7 раза динамическая вязкость и развитая площадь взаимодействия крахмала с пластификаторами глицерином, сорбитолом и полиэтиленом в процессе экструзии должны были обеспечить равномерное распределение компонентов по всей поверхности модифицированного ТПК и его гибридной композиции с ПЭНП и большую степень изменения физико-механических свойств готовых изделий в процессе хранения.

С использованием очищенного и неочищенного от редуцирующих веществ модифицированного крахмала с массовыми долями  $1,0 \pm 0,3$  % и  $17,5 \pm 0,5$  % соответственно приготовили экструзионную композицию ТПК для пленочных изделий с применением тех же пластификаторов, что и с нативным кукурузным крахмалом [13].

Таблица 1. Физико-химические характеристики нативного и модифицированного крахмала

Table 1. Physicochemical characteristics of native and modified starch

Образец крахмала	СГК, %	ВСС, г/г	Растворимость в воде, %	Динамическая вязкость, Мпа·с	Атакуемость ферментами, % на СВ
Нативный	0	$1,16 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,03$	$38,2 \pm 1,30$	$46,4 \pm 0,06$
Модифицированный очищенный	$50,0 \pm 2,0$	$2,56 \pm 0,04$	$1,28 \pm 0,20$	$23,0 \pm 0,09$	$52,0 \pm 0,07$
Модифицированный неочищенный	$50,0 \pm 2,0$	$1,78 \pm 0,05$	$1,41 \pm 0,18$	$19,8 \pm 0,15$	$60,0 \pm 0,06$

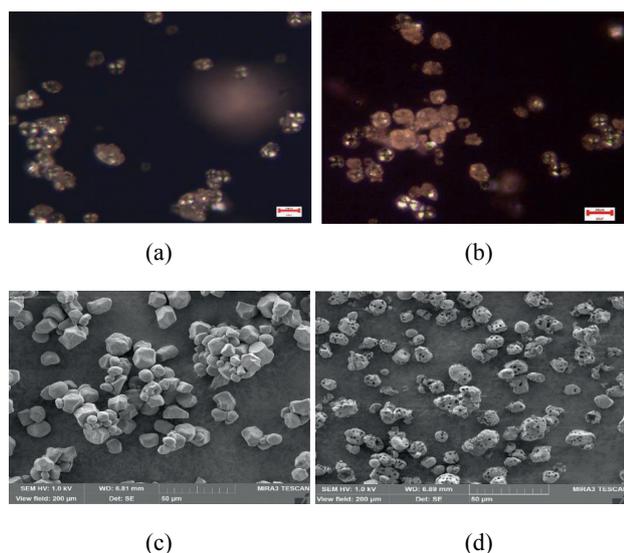


Рисунок 1. Микрофотографии образцов гранул нативного (а и с) и модифицированного (b и d) крахмала

Figure 1. Micrographs of samples of native (a and c) and modified (b and d) starch granules

Соотношение компонентов (модифицированный крахмал, глицерин, сорбитол) для разработки состава ТПК определяли с использованием результатов экспериментов, выполненных на лабораторном экструдере, путем составления математической матрицы планирования эксперимента и решений соответствующих уравнений. Для этого выбрали ортогональный центральный композиционный план 2-го порядка со «звездными плечами», позволяющий на основании результатов 15 опытов получить достоверную математическую модель в виде полного линейного уравнения 2-го порядка с тремя факторами, описывающий соответствующий отклик системы. Поиск коэффициентов осуществляли для следующего уравнения (3):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + B_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (3)$$

В качестве факторов выбрали:  $X_1$  – температуру экструзии, °С;  $X_2$  – массовую долю модифицированного крахмала в композиции (в частях);  $X_3$  – частоту вращения шнека, мин<sup>-1</sup>. Откликами служили физико-механические характеристики композиций: разрушающее напряжение при растяжении ( $\sigma$ , МПа) и относительное удлинение при разрыве ( $\varepsilon$ , %). Составлена матрица эксперимента с уровнями варьирования факторов и их реальными величинами. Разработан алгоритм расчета коэффициентов уравнений регрессии, описывающий математические модели функций отклика. Расчет коэффициентов выполнен в приложении Microsoft Office Excel. Получены 15 образцов композиций на основе ПЭНП и модифицированного

кукурузного крахмала. Определены прочностные и деформационные показатели образцов, рассчитаны коэффициенты уравнений откликов системы.

Результаты испытаний, рассчитанные по разработанному алгоритму в приложении Microsoft Office Excel уравнения отклика (4) и (5), приведены ниже:

$$\sigma = 5,5 + 0,165X_1 - 0,537X_2 - 1,322X_3 - 0,459X_1X_2 + 2,52X_1X_3 + 1,178X_2X_3 + 0,546X_1^2 + 0,786X_2^2 + 0,205X_3^2 \quad (4)$$

$$\varepsilon = 40 - 4,132X_1 + 4,132X_2 - 4,132X_3 + 49,746X_1X_2 + 32,01X_1X_3 + 37,114X_2X_3 - 3,415b_{11}X_1^2 + 3,415X_2^2 - 10,216X_3^2 \quad (5)$$

Установлено, что наилучшие реологические характеристики ТПК (разрушающее напряжение при растяжении не менее 4 МПа, относительное удлинение при разрыве не менее 15 %) получены при соотношении крахмал:глицерин:сорбитол – 60:30:10, температуре на выходе из экструдера – 115 °С и оборотах шнека экструдера – 60–80 мин<sup>-1</sup>.

На основе ПЭНП с использованием ТПК, приготовленном на основе нативного, модифицированного очищенного и неочищенного от редуцирующих веществ крахмала, в экструдере готовили гибридные композиции (ГК) при соотношении компонентов ПЭНП:ТПК 60:70 и 40:30 и температуре 140 °С. Выбор оптимальных соотношений полимера и ТПК обуславливался пределом силы взаимодействия на границе раздела гидрофильных крахмальных и гидрофобных полиэтиленовых фаз.

Из полученных гранул ГК на экструдере с щелевой головкой получали комбинированную пленку толщиной 100–410 мкм. Композиция, приготовленная с ТПК из нативного кукурузного крахмала при том же соотношении компонентов, служила контрольным образцом. Контрольная композиция имела недостаточно высокие эксплуатационные свойства из-за присутствия нативного крахмала с низкой величиной водосвязывающей способности (табл. 1), значение которой важно для протекания процессов биоразлагаемости в присутствии воды при утилизации.

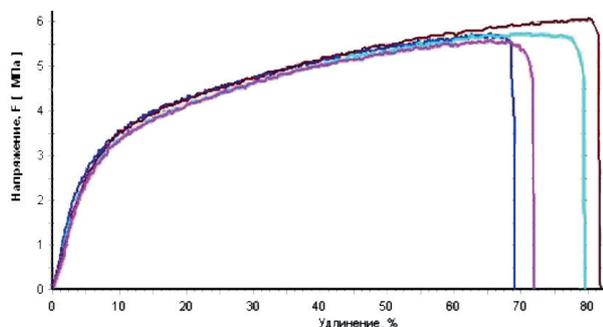
Различия в физико-механических характеристиках образцов, приготовленных при соотношении ПЭНП:ТПК 70:30, отображены в таблице 2 и на рисунке 2.

В образце с очищенным от РВ модифицированным крахмалом относительное удлинение и разрушающее напряжение пленки увеличились на 60–63 %. Это свидетельствовало, с одной стороны, о возможности с большей скоростью разлагаться в естественных условиях, если ориентироваться на относительное удлинение. С другой стороны – об увеличении прочности изделия в процессе эксплуатации. На это указывало значение разрушающего напряжения при растяжении.

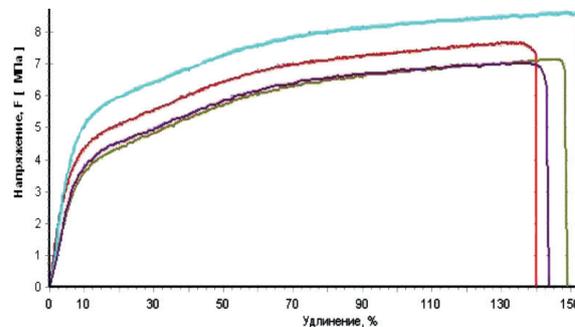
Таблица 2. Физико-механические показатели полиэтиленовой пленки с ТПК на основе очищенного крахмала

Table 2. Physical and mechanical properties of polyethylene film with TPK based on purified starch

ТПК с нативным крахмалом		ТПК с очищенным модифицированным крахмалом	
Соотношение ПЭНП:ТПК 70:30			
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
5,92 ± 0,17	69,74 ± 6,90	7,62 ± 1,00	146,46 ± 6,14



(a)



(b)

Рисунок 2. Кривые зависимости разрушающего напряжения от относительного удлинения пленки с ТПК из нативного (a) и очищенного модифицированного крахмала (b)

Figure 2. Effect of the relative elongation of the film with TPK from native (a) and modified purified starch (b) on the ultimate tensile stress

Так как неочищенный модифицированный крахмал содержал примеси РВ, то было выдвинуто предположение, что они, имея в своем составе значительное количество гидрофильных гидроксильных групп, могли заменить уже известную пластифицирующую добавку-наполнитель для полиэтилена – шестиатомный спирт сорбитол с исключением последнего из рецептуры изготовления ТПК. Далее образцы ТПК выработали без сорбитола из неочищенного модифицированного крахмала с массовой долей РВ  $17,5 \pm 0,5$  % и глицерином при соотношении 30:70 взамен известного соотношения в ТПК крахмал:глицерин:сорбитол 60:30:10 [10].

С использованием ПЭНП изготовлены ГК при других соотношениях ПЭНП:ТПК 60:40 и 40:60 и температуре 140 °С. Результаты испытаний физико-механических свойств полученных композиционных пленок из ГК представлены в таблице 3.

Показано, что опытные образцы композиционных пленок, изготовленных при всех исследуемых соотношениях компонентов, имели высокие пока-

затели разрушающего напряжения при растяжении, чем образцы с нативным крахмалом. При соотношении ПЭНП:ТПК 70:30 эта разница составила 14 %, при соотношении 60:40 – 23 %. Аналогичная закономерность наблюдалась и для относительного удлинения при разрыве: при соотношении 70:30 показатель увеличился на 74 %, при соотношении 60:40 и 40:60 – на 65 % и 21 % соответственно.

Увеличение разрушающего напряжения указывало на высокие прочностные свойства изделий, относительное удлинение при разрыве – на высокую способность разлагаться по сравнению с изделиями с нативным крахмалом. Молекулы неочищенного модифицированного крахмала, находящегося во взаимодействии с гидроксильными группами пластификаторов, обладая повышенной водосвязывающей способностью и атакуемостью ферментами, могут легче подвергаться деструкции под влиянием внешних факторов. Продукты деструкции ТПК с неочищенным модифицированным крахмалом будут способны эффективно разрушать

Таблица 3. Физико-механические показатели полиэтиленовой пленки с неочищенным модифицированным крахмалом

Table 3. Physical and mechanical properties of polyethylene film with unrefined modified starch

Наименование показателей	ГК с нативным крахмалом			ГК с неочищенным модифицированным крахмалом		
	Соотношение ПЭНП:ТПК					
	70:30	60:40	40:60	70:30	60:40	40:60
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	14,85 ± 1,0	13,35 ± 1,1	12,55 ± 1,0	16,88 ± 1,1	16,47 ± 1,0	12,88 ± 1,2
Относительное удлинение при разрыве, %	40,73 ± 1,2	38,80 ± 0,8	37,04 ± 1,5	70,95 ± 1,2	60,73 ± 1,3	44,76 ± 1,0

структуру ПЭНП с образованием пустот, щелей, в которые может проникать вода, микроорганизмы и другие факторы, вызывающие ускоренное разложение.

В связи с этим дальнейшие исследования будут направлены на исследования изменений физико-механических показателей композиционных полимерных изделий с неочищенным и очищенным модифицированным крахмалом (после эксплуатации) в биогумусе при различных условиях хранения.

### Выводы

Методом экструзии получены лабораторные образцы термопластичного крахмала (ТПК) с ферментативно модифицированным пористым кукурузным крахмалом, очищенным и неочищенным от редуцирующих веществ. Была выполнена сравнительная характеристика физико-механических показателей гибридных композиций, приготовленных на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

У пористого крахмала, по сравнению с нативным, в 1,6 раза повышалась водосвязывающая способность, в 4 раза – растворимость, на 24 % возрастала атакуемость ферментами и в 1,7 раза понижалась динамическая вязкость. Это положительно отразилось на физико-механических свойствах пленок со свойством биоразлагаемости. Опытные образцы пленок, изготовленные при соотношениях ПЭНП:ТПК 60:40 и 40:60 с пористым неочищенным от редуцирующих веществ крахмалом, имели высокие показатели разрушающего напряжения при растяжении, чем образцы с нативным крахмалом. При соотношении ПЭНП:ТПК 70:30 разница составила 14 %, при соотношении 60:40 – 23 %. Аналогичная закономерность наблюдалась и для показателя относительного удлинения при разрыве: при том же соотношении показатель увеличился на 74 %, при соотношении 60:40 и 40:60 – на 65 % и 21 % соответственно.

Увеличение напряжения при растяжении указывало на высокие прочностные свойства изделий, относительное удлинение при разрыве – на способность пленок с неочищенным крахмалом подвергаться биоразлагаемости в большей степени, чем изделия с нативным крахмалом.

Модифицированный крахмал, неочищенный от редуцирующих веществ, целесообразно использовать для изготовления ТПК и пленочных изделий с ПЭНП, по сравнению с очищенным крахмалом, для сокращения срока биоразлагаемости. Перспективно исследование свойств пищевых изделий и новых пленочных изделий при хранении для конкретизации срока биоразлагаемости последних.

### Критерии авторства

А. А. Папахин планировал, руководил и выполнял экспериментальные исследования. В. В. Колпакова планировала и анализировала результаты эксперимента. Все другие авторы в равной степени участвовали в проведении эксперимента, написании и оформлении статьи.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Contribution

A.A. Papakhin designed the research, supervised the project, and performed experimental work. V.V. Kolpakova planned and analyzed the results of the experiment. The other authors were equally involved in the experimental studies and manuscript development.

### Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

### Список литературы

1. Васильева, Н. Г. Биоразлагаемые полимеры / Н. Г. Васильева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 22. – С. 156–157.
2. Razavi, S. M. A. Structural and physicochemical characteristics of a novel water-soluble gum from *Lallemantia royleana* seed / S. M. A. Razavi, S. W. Cui, H. Ding // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – Vol. 83. – P. 142–151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.076>.
3. Kwon, S. S. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions / S. S. Kwon, B. J. Kong, S. N. Park // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2015. – Vol. 92. – P. 146–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.02.025>.
4. Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporated *Zataria multiflora* Boiss and *Mentha pulegium* essential oils / D. Salarbashi, S. Tajik, S. Shojaee-Aliabadi [et al.] // Food Chemistry. – 2014. – Vol. 146. – P. 614–622. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.014>.
5. Soluble soybean polysaccharide: A new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging / S. Tajik, Y. Maghsoudlou, F. Khodaiyan [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol. 97, № 2. – P. 817–824. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.037>.
6. The study of rheological behavior and safety metrics of natural biopolymers / L. K. Asyakina, V. F. Dolganyuka, D. D. Belova [et al.] // Foods and Raw Materials. – 2015. – Vol. 4, № 1. – P. 70–78. DOI: <https://doi.org/10.21179/2308-4057-2016-1-70-78>.

7. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops / F. G. Torres, O. P. Troncoso, C. Torres [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2011. – Vol. 48, № 4. – P. 603–606. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026>.
8. Термопластичный крахмал в составе биоразлагаемой полимерной пленки / В. В. Колпакова, И. С. Усачев, А. С. Сарджвеладзе [и др.] // *Кондитерское и хлебопекарное производство*. – 2018. – Т. 174, № 1–2. – С. 21–25.
9. Application of thermoplastic starch and starch containing waste of food industry in biodegradable polymer compositions / D. Lukin, V. Kolpakova, V. Ananyev [et al.] // *Proceedings of the 12th international conference on polysaccharides-glycoscience*. – Prague, 2016. – P. 58–62.
10. Совершенствование технологии применения термопластичного крахмала для биоразлагаемой полимерной пленки / В. В. Колпакова, И. С. Усачев, А. С. Сарджвеладзе [и др.] // *Пищевая промышленность*. – 2017. – № 8. – С. 34–38.
11. Avérous, L. Biodegradable polymers / L. Avérous, E. Pollet // *Environmental Silicate Nano-Biocomposites* / L. Avérous, E. Pollet. – London : Springer, 2012. – P. 13–39. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2_2).
12. Starch films reinforced with mineral clay / H. M. Wilhelm, M. R. Sierakowski, G. P. Souza [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2003. – Vol. 52, № 2. – P. 101–110. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00239-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00239-4).
13. Influence of fibers on the mechanical properties of cassava starch foams / L. G. Carr, D. F. Parra, P. Ponce [et al.] // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2006. – Vol. 14, № 2. – P. 179–183. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0008-5>.
14. Puccini, M. Polyethylene and hydrolyzed collagen blend films produced by blown extrusion / M. Puccini, M. Seggiani, S. Vitolo // *Chemical Engineering Transactions*. – 2015. – Vol. 43. – P. 1705–1710. DOI: <https://doi.org/10.3303/CET1543285>.
15. Bio-based polyethylene-lignin composites containing a pro-oxidant/pro-degradant additive: preparation and characterization / S. K. Samal, E. G. Fernandes, A. Corti [et al.] // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2014. – Vol. 22, № 1. – P. 58–68. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0620-0>.
16. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/SPI composite film / S.-Y. Wang, B.-B. Zhu, D.-Z. Li [et al.] // *Materials Letters*. – 2012. – Vol. 83. – P. 42–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.104>.
17. Dyshlyuk, L. S. Analysis of the structural and mechanical properties and micromorphological features of polymeric films based on hydrocolloids of vegetable origin used for the production of biodegradable polymers / L. S. Dyshlyuk // *Foods and Raw Materials*. – 2014. – Vol. 2, № 2. – P. 88–97. DOI: <https://doi.org/10.12737/5465>.
18. Отходы пищевой промышленности АПК – перспективное сырье для биоразлагаемых упаковочных композиций / В. В. Колпакова, Г. Н. Панкратов, А. А. Чевокин [и др.] // *Пищевая промышленность*. – 2008. – № 6. – С. 16–19.
19. Usage of thermoplastic starch and ultrasound in development of biodegradable polymer film / I. S. Usachev, A. A. Papahin, V. V. Kolpakova [et al.] // *Proceedings of the 18th international multidisciplinary scientific geoconference SGEM*. – Albena 2018. – P. 1019–1025. DOI: <https://doi.org/10.5593/sgem2018/5.2/S20.131>.
20. Влияние модифицированных крахмалов на структуру аэрированных творожных муссов / К. А. Рязанцева, Е. Ю. Агаркова, А. Г. Кручинин [и др.] // *Молочная промышленность*. – 2017. – № 9. – С. 54–56.
21. Фруктовый полуфабрикат с модифицированным пористым крахмалом для производства кондитерских и хлебобулочных изделий / А. А. Папахин, В. В. Колпакова, З. М. Бородина [и др.] // *Хлебопродукты*. – 2020. – № 8. – С. 37–40.
22. Kolpakova, V. Thermoplastic composition with modified porous corn starch of biodegradability properties / V. Kolpakova, I. Usachev, A. Papakhin [et al.] // *Proceedings of the GEOLINKS 2019 Multidisciplinary International Scientific Conference*. – Athens 2019. – P. 33–41. DOI: <https://doi.org/10.32008/geolinks2019/b2/v1/04>.
23. Some physico-chemical and thermodynamic characteristics of maize starches hydrolyzed by glucoamylase / L. A. Wasserman, A. A. Papakhin, Z. M. Borodina [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2019. – Vol. 212. – P. 260–269. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.096>.
24. О ферментативной атакуемости различных видов крахмала / З. М. Бородина, Н. Д. Лукин, А. А. Папахин [и др.] // *Пищевая промышленность*. – 2019. – № 5. – С. 27–32. DOI: <https://doi.org/10.24411/0235-2486-2019-10067>.
25. Папахин, А. А. О свойствах ферментативно модифицированного пористого кукурузного крахмала / А. А. Папахин, З. М. Бородина // *Пищевая промышленность*. – 2019. – № 4. – С. 78–79. DOI: <https://doi.org/10.24411/0235-2486-2019-10039>.

## References

1. Vasil'eva NG. Biorazlagaemye polimery [Biodegradable polymers]. *Bulletin of the Technological University*. 2013;16(22):156–157. (In Russ.).
2. Razavi SMA, Cui SW, Ding H. Structural and physicochemical characteristics of a novel water-soluble gum from *Lallemantia royleana* seed. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016;83:142–151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.076>.
3. Kwon SS, Kong BJ, Park SN. Physicochemical properties of pH-sensitive hydrogels based on hydroxyethyl cellulose-hyaluronic acid and for applications as transdermal delivery systems for skin lesions. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2015;92:146–154. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2015.02.025>.

4. Salarbashi D, Tajik S, Shojaee-Aliabadi S, Ghasemlou M, Moayyed H, Khaksar R, et al. Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporated *Zataria multiflora* Boiss and *Mentha pulegium* essential oils. *Food Chemistry*. 2014;146:614–622. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.014>.
5. Tajik S, Maghsoudlou Y, Khodaiyan F, Jafari SM, Ghasemlou M, Aalami M. Soluble soybean polysaccharide: A new carbohydrate to make a biodegradable film for sustainable green packaging. *Carbohydrate Polymers*. 2013;97(2):817–824. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.037>.
6. Asyakina LK, Dolganyuka VF, Belova DD, Peral MM, Dyshlyuk LS. The study of rheological behavior and safety metrics of natural biopolymers. *Foods and Raw Materials*. 2015;4(1):70–78. DOI: <https://doi.org/10.21179/2308-4057-2016-1-70-78>.
7. Torres FG, Troncoso OP, Torres C, Diaz DA, Amaya E. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011;48(4):603–606. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.01.026>.
8. Kolpakova VV, Usachev IS, Sardzhveladze AS, Lukin ND, Anan'ev VV. Termoplastichnyy krakhmal v sostave biorazlagaemoy polimernoy plenki [Thermoplastic starch in biodegradable polymer film]. *Confectionery and Baking Industry*. 2018;174(1–2):21–25. (In Russ.).
9. Lukin D, Kolpakova V, Ananyev V, Lukin N, Usachev I, Sardjveladze A, et al. Application of thermoplastic starch and starch containing waste of food industry in biodegradable polymer compositions. *Proceedings of the 12th international conference on polysaccharides-glycoscience*; 2016; Prague. Prague: Czech Chemical Society; 2016. p. 58–62.
10. Kolpakova VV, Usachev IS, Sardzhveladze AS, Solomin DA, Ananiev VV, Vasil'ev IYu. Perfection of technology of application of thermoplastic starch for biodegradable polymeric film. *Food Industry*. 2017;(8):34–38. (In Russ.).
11. Avérous L, Pollet E. Biodegradable polymers. In: Avérous L, Pollet E, editors. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. – London: Springer; 2012. pp. 13–39. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2_2).
12. Wilhelm HM, Sierakowski MR, Souza GP, Wypych F. Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*. 2003;52(2):101–110. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00239-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00239-4).
13. Carr LG, Parra DF, Ponce P, Lugao AB, Buchler PM. Influence of fibers on the mechanical properties of cassava starch foams. *Journal of Polymers and the Environment*. 2006;14(2):179–183. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0008-5>.
14. Puccini M, Seggiani M, Vitolo S. Polyethylene and hydrolyzed collagen blend films produced by blown extrusion. *Chemical Engineering Transactions*. 2015;43:1705–1710. DOI: <https://doi.org/10.3303/CET1543285>.
15. Samal SK, Fernandes EG, Corti A, Chiellini E. Bio-based polyethylene-lignin composites containing a pro-oxidant/pro-degradant additive: preparation and characterization. *Journal of Polymers and the Environment*. 2014;22(1):58–68. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0620-0>.
16. Wang S-Y, Zhu B-B, Li D-Z, Fu X-Z, Shi L. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub>/SPI composite film. *Materials Letters*. 2012;83:42–45. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.104>.
17. Dyshlyuk LS. Analysis of the structural and mechanical properties and micromorphological features of polymeric films based on hydrocolloids of vegetable origin used for the production of biodegradable polymers. *Foods and Raw Materials*. 2014;2(2):88–97. DOI: <https://doi.org/10.12737/5465>.
18. Kolpakova VV, Pankratov GN, Chevokina AA, Gavrilov AM, Skobelskaya ZG, Semenov GV, et al. Waste products of food industry of agrarian and industrial complex- perspective material for biodegradable packaging compositions. *Food Industry*. 2008;(6):16–19. (In Russ.).
19. Usachev IS, Papahin AA, Kolpakova VV, Lukin ND, Ananiev VV. Usage of thermoplastic starch and ultrasound in development of biodegradable polymer film. *Proceedings of the 18th international multidisciplinary scientific geoconference SGEM*; 2018; Albena. Albena: STEF92 Technology; 2018. p. 1019–1025. DOI: <https://doi.org/10.5593/sgem2018/5.2/S20.131>.
20. Ryazantseva KA, Agarkova EYu, Kruchinin AG, Papahin AA, Borodina ZM. Effects of the modified starches on the structure of aerated curds mousses. *Dairy Industry*. 2017;(9):54–56. (In Russ.).
21. Papakhin AA, Kolpakova VV, Borodina ZM, Kovalenko VA, Skobelskaya ZG. Fruit semi-finished product with modified porous starch for the production of confectionery and bakery products. *Bread products*. 2020;(8):37–40. (In Russ.).
22. Kolpakova V, Usachev I, Papakhin A, Sardzhveladze A, Ananiev V. Thermoplastic composition with modified porous corn starch of biodegradability properties. *Proceedings of the GEOLINKS 2019 Multidisciplinary International Scientific Conference*; 2019; Athens. Athens: Saima consult; 2019. p. 33–41. DOI: <https://doi.org/10.32008/geolinks2019/b2/v1/04>.
23. Wasserman LA, Papakhin AA, Borodina ZM, Krivandin AV, Sergeev AI, Tarasov VF. Some physico-chemical and thermodynamic characteristics of maize starches hydrolyzed by glucoamylase. *Carbohydrate Polymers*. 2019;212:260–269. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.096>.
24. Borodina ZM, Lukin ND, Papakhin AA, Gulakova VA. About enzymatic susceptibility of different starch types. *Food Industry*. 2019;(5):27–32. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.24411/0235-2486-2019-10067>.
25. Papakhin AA, Borodina ZM. About the properties of enzymatically modified corn porous starch. *Food Industry*. 2019;(4):78–79. (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.24411/0235-2486-2019-10039>.

#### **Сведения об авторах**

##### **Папахин Александр Алексеевич**

канд. техн. наук, заведующий лабораторией, Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов, 140051, Россия, Московская обл., Красково, ул. Некрасова, 11, тел.: +7 (495) 557-15-00, e-mail: vniik@arrisp.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-1178-8254>

##### **Колпакова Валентина Васильевна**

д-р техн. наук, профессор, заведующая отделом, Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов, 140051, Россия, Московская обл., Красково, ул. Некрасова, 11, тел.: +7 (495) 557-15-00, e-mail: vniik@arrisp.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-7288-8569>

##### **Бородина Зинаида Михайловна**

канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов, 140051, Россия, Московская обл., Красково, ул. Некрасова, 11, тел.: +7 (495) 557-15-00, e-mail: vniik@arrisp.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-9636-1537>

##### **Сарджвеладзе Аслан Сергеевич**

старший научный сотрудник, Всероссийский научно-исследовательский институт крахмалопродуктов, 140051, Россия, Московская обл., Красково, ул. Некрасова, 11, тел.: +7 (495) 557-15-00, e-mail: vniik@arrisp.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-4611-3847>

##### **Васильев Илья Юрьевич**

преподаватель, ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет», 107023, Россия, г. Москва, ул. Большая Семеновская, 38, тел.: +7 (999) 713-58-66, e-mail: iljanaras@ya.ru

#### **Information about the authors**

##### **Aleksandr A. Papakhin**

Cand.Sci.(Eng.), Head of the Laboratory, All-Russian Research Institute of Starch Products, 11, Nekrasova Str., Kraskovo, Moscow region, 140051, Russia, phone: +7 (495) 557-15-00, e-mail: vniik@arrisp.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-1178-8254>

##### **Valentina V. Kolpakova**

Dr.Sci.(Eng.), Professor, Head of the Department, All-Russian Research Institute of Starch Products, 11, Nekrasova Str., Kraskovo, Moscow region, 140051, Russia, phone: +7 (495) 557-15-00, e-mail: vniik@arrisp.ru

 <https://orcid.org/0000-0002-7288-8569>

##### **Zinaida M. Borodina**

Cand.Sci.(Eng.), Leading Researcher, All-Russian Research Institute of Starch Products, 11, Nekrasova Str., Kraskovo, Moscow region, 140051, Russia, phone: +7 (495) 557-15-00, e-mail: vniik@arrisp.ru

 <https://orcid.org/0000-0001-9636-1537>

##### **Aslan S. Sardzhveladze**

Senior Researcher, All-Russian Research Institute of Starch Products, 11, Nekrasova Str., Kraskovo, Moscow region, 140051, Russia, phone: +7 (495) 557-15-00, e-mail: vniik@arrisp.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-4611-3847>

##### **Илья Ю. Васильев**

Teacher, Moscow Polytechnic University, 38, Bolshaya Semyonovskaya Str., Moscow, 107023, Russia, phone: +7 (999) 713-58-66, e-mail: iljanaras@ya.ru