

УДК 665.931.7:577.114.4

ПОДБОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЕМОВ ПРОИЗВОДСТВА БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛАТИНА И ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Асякина Л.К.

ФГБОУ ВО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности (университет)»,
Кемерово, e-mail: alk_kem@mail.ru

Традиционно пластики изготавливаются из искусственных синтетических полимеров. Эти полимеры имеют структуру, не встречающуюся в природе, и потому они не являются биоразлагаемыми. В рамках данных исследований подобран оптимальный технологический метод, а также проведен полнофакторный эксперимент по оптимизации технологического процесса получения упаковочного материала, разработанного на основе нового материала, по своим свойствам не уступающего обычным пластикам, но являющегося биоразлагаемым. Варьировали три параметра при полнофакторном эксперименте: температура экструзии, скорость линии и степень разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки. В результате получены оптимальные параметры процесса производства упаковочных пленок на основе желатина и природных полисахаридов методом раздувной экструзии: температура экструзии 70,0–90,0 °C, скорость линии 125–210 м/мин, степень разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки 70–100%.

Ключевые слова: оптимальный состав, технологические приемы, биоразлагаемый полимер, желатин, природный полисахарид, полнофакторный эксперимент, раздувная экструзия

SELECTION OF TECHNOLOGICAL METHODS OF PRODUCTION OF BIODEGRADABLE POLYMERS BASED ON GELATIN AND NATURAL POLYSACCHARIDES

Asyakina L.K.

Kemerovo institute of food science and technology (university), Kemerovo, e-mail: alk_kem@mail.ru

Traditionally, plastics are made from artificial synthetic polymers. These polymers have a structure, which can not be found in the nature, and because of this they are not biodegradable. In the framework of these investigations the optimal technological experiment is selected, also an experiment which includes all factors for an optimization of technological process for production of packaging material was conducted, this packaging material was developed on the basis of new material, which properties are not inferior to conventional plastics but they are biodegradable. Three parameters of the experiment were varied, they included all factors: the temperature of the extrusion line speed and the degree of swelling of the extruded material, the thickness at the exit of the head. As a result, we got the optimal process parameters of production of packaging films based on gelatin and natural polysaccharides by the method of inflatable extrusion: extrusion temperature 70,0–90,0 °C, line speed of 125–210 m/min, the degree of swelling of the extruded material, the degree of swelling in thickness of extruded material at the outlet of the head is 70–100%.

Keywords: the optimal composition, processing methods, biodegradable polymer, gelatin, natural polysaccharide, experiment which includes all factors, inflatable extrusion

Во всем мире, в том числе и в России, в последние годы растет производство упаковочных материалов, основную долю которых представляют пластики. Такие свойства, как доступность, высокая механическая прочность, дешевизна, индифферентность ко многим пищевым продуктам, делают данный материал наиболее востребованным [9, 10, 11, 12].

Однако известно, что около 100 лет необходимо пластику для естественного разложения. За это время в окружающую среду выделяются различные токсичные вещества, нарушается газообмен в почве и воде [2, 5]. Поэтому разработка экологически чистой биоразлагаемой упаковки на сегодняшний день является очень актуальной задачей.

Для получения упаковочных материалов широко используются методы экструзии, термоформования, экструзионно-вы-

дувного формования, каширования [4, 9].

Экструзия – это метод и процесс получения изделий из полимерных материалов (резиновых смесей, пластмасс, крахмалсодержащих и белоксодержащих смесей) путем продавливания расплава материала через формуемое отверстие в экструдере. Полимерный материал в экструдере расплавляется, пластицируется и затем нагнетается в головку. В некоторых случаях используются различные модификации одно- и двухчервячных экструдеров, называемых также червячными прессами.

Различают два основных метода экструзии пленки: экструзия с раздувом рукава и плоскощелевая экструзия. Первый метод позволяет получить пленочный рукав, который может быть сложен или разрезан,

а по второму методу получают плоскую пленку [3, 6, 7].

Термоформование – это процесс, заключающийся в формовании изделий из заготовок полимерного материала (листа, пленки), нагретых до размягченного состояния. При термоформовании полимерная заготовка нагревается до размягчения, приложенным усилием оформляется в изделие и затем охлаждается при сохраняющемся усилии формования [8].

Экструзионно-выдувное формование применяется для производства полых и объемных изделий из термопластов – канистр, бочек, бутылей, флаконов, игрушек и т.п. Сначала получают трубную заготовку с температурой ниже температуры плавления, которая поступает в форму, где происходит процесс формования за счет создания внутри заготовки повышенного давления сжатого воздуха [1, 9].

Каширование – технологический процесс нанесения и закрепления на непрозрачный материал непрозрачной пленки методом клеевого соединения или припрессовки двух поверхностей (лайнера и основы). Каширование осуществляется на специальном кашировальном оборудовании путем приклеивания к основе предварительно подготовленной бумаги, картона или пленки [8, 9].

Цель исследования

Подбор и оптимизация технологического метода получения упаковочных материалов на основе желатина и природных полисахаридов с использованием факторного эксперимента.

Материалы и методы исследования

Эксперимент по выбору и оптимизации технологического процесса осуществляли для упаковочного материала, рецептура которого приведена в табл. 1.

Напряжение при разрыве, деформацию при разрыве и модуль упругости рассчитывали по диаграмме

напряжения-деформации, построенной по ГОСТ Р 56232-2014.

Определение прочностных характеристик проводили с использованием настольной электромеханической испытательной машины Instron 3343 по ГОСТ 14236-81. Испытание проводилось при температуре 23 °С и относительной влажности 50 %.

Таблица 1

Состав исследуемой пленки на основе желатина и природных полисахаридов

Состав пленки	Количество ингредиента, мас. %
Каррагинан	5,0
Гидроксипропил-метилцеллюлоза	2,5
Агар-агар	2,5
Желатин	0,5
Вода	89,5

Исследование газопроницаемости по кислороду проводили путем анализа образцов пленок на вакуумном тестере для определения проницаемости пленочной упаковки VAC-V1 по методу дифференциального давления. Подготовленный образец помещался между верхней и нижней камерами. Сначала вакуумировалась нижняя камера, затем вся система. Вакуумирование обеих камер проходило в течение 8 ч. По окончании времени вакуумирования кислород проникал из камеры высокого давления в камеру низкого давления. Барьерные характеристики образца определялись по давлению в нижней камере.

Результаты исследования и их обсуждение

В ходе работы установлено, что для получения упаковочных материалов на основе желатина и природных полисахаридов больше подходит метод экструзии с раздувом рукава. Данный способ позволяет получить пленку с наилучшими структурно-механическими свойствами, прочностными характеристиками и газопроницаемостью. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения характеристик упаковочных материалов на основе желатина и природных полисахаридов, полученных с использованием разных технологических приемов

Наименование показателя	Значение показателя для упаковочных материалов, полученных разными технологическими приемами		
	экструзия с раздувом рукава	термоформование	экструзионно-выдувное формование
Напряжение при разрыве σ_p , МПа	$72,5 \pm 7,3$	$9,5 \pm 1,0$	$34,0 \pm 3,4$
Деформация при разрыве, ε_p , %	$7,5 \pm 0,8$	$1,0 \pm 0,1$	$4,4 \pm 0,4$
Модуль упругости, МПа	3100 ± 310	390 ± 39	1500 ± 150
Газопроницаемость, $\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot 24 \text{ ч} \cdot \text{атм}$	$324,005 \pm 32,401$	$8,125 \pm 0,813$	$111,325 \pm 11,133$

Варьируя три параметра процесса раздувной экструзии: температура плавления, скорость линии и степень разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки (λ), – осуществили выработку восьми опытных партий упаковочных материалов при соблюдении режимов, представленных в табл. 3.

Таблица 3

Варьируемые факторы
и их численные значения

№ партии	Технологические параметры		
	t пл, °C	V, м/мин	λ , %
1	35	150	30
2	35	250	30
3	35	150	100
4	35	250	100
5	90	150	30
6	90	250	30
7	90	150	100
8	90	250	100

Для каждой из восьми партий упаковочных материалов исследовали их структурно-механические свойства, прочностные характеристики и газопроницаемость. Полученные данные обрабатывали методами математической статистики (табл. 4). Матрица планирования и результаты эксперимента представлены в табл. 5.

С целью определения оптимальных значений факторов процесса в заданном интервале варьирования каждого фактора найдена центральная точка («основной уровень») и решено уравнение регрессии 1:

$$Y = B_0 + B_1 \cdot X_1 + B_2 \cdot X_2 + B_3 \cdot X_3 \quad (1)$$

Для каждого из параметров $Y = f(X)$.

Значения основного уровня факторов и их граничные значения приведены в табл. 6.

В результате математической обработки экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты регрессии: B_0, B_1, B_2, B_3 (табл. 7).

Приведенные расчеты дали системы уравнений – зависимостей – $Y = f(X_1)$, $Y = f(X_2)$, $Y = f(X_3)$, от влияющих факторов.

Таблица 4

Свойства упаковочных материалов

Наименование показателя	Значение показателя для партии							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Напряжение при разрыве σ_p , МПа	45,5	70,4	28,7	92,0	54,0	14,5	36,0	58,0
Деформация при разрыве ε_p , %	5,0	11,2	4,9	7,5	2,4	6,6	10,0	9,3
Модуль упругости, МПа	2225,0	3500,0	850,0	1100,0	640,0	3100,0	2000,0	1860,0
Напряжение при растяжении при тах нагрузке, МПа	2,1	1,8	2,1	2,6	2,8	1,9	2,2	1,9
Газопроницаемость, $\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot 24 \text{ ч} \cdot \text{атм}$	23,5	324,0	546,1	2,7	212,1	566,0	5,9	178,9

Таблица 5

Матрица планирования

Номер партии	X_1		X_2		X_3		Y_1 факт	Y_1 рас- чет	Y_2 факт	Y_2 рас- чет	Y_3 факт	Y_3 рас- чет	Y_4 факт	Y_4 рас- чет	Y_5 факт	Y_5 расчет
	Код	м/ мин	Код	%	Код	°C	σ_p , МПа		ε_p , %		E, МПа		Напряже- ние при растяже- нии при максималь- ной нагруз- ке, МПа		Газопроницае- мость, $\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot 24 \text{ ч} \cdot \text{атм}$	
1	-1	150	-1	30	-1	35	45,5	46,5	5,0	4,8	2225	1894	2,13	2,23	23,476	237,568
2	1	250	-1	30	-1	35	70,4	64,0	11,2	7,91	3500	2856	1,77	1,99	324,005	308,579
3	-1	150	1	100	-1	35	28,7	54,0	4,9	6,42	850	981	2,08	2,27	546,124	139,563
4	1	250	1	100	-1	35	92,0	72,0	7,5	9,5	1100	1942	2,55	2,03	2,679	210,574
5	-1	150	-1	30	1	90	54,0	28,0	2,4	4,7	640	1876	2,79	2,30	212,098	254,214
6	1	250	-1	30	1	90	14,5	45,6	6,6	7,8	3100	2837	1,90	2,06	566,007	325,225
7	-1	150	1	100	1	90	36,0	35,5	10,0	6,4	2000	962	2,16	2,34	5,855	156,209
8	1	250	1	100	1	90	58,0	53,0	9,3	9,4	1860	1923	1,97	2,11	178,907	227,220

Таблица 6

Значения основного уровня факторов и их граничные значения

Фактор	$Y = f(X_1)$	$Y = f(X_2)$	$Y = f(X_3)$
X_1	147; 253	200	200
X_2	65	28; 102	65
X_3	62	62	33; 91

Таблица 7

Коэффициенты регрессии

Коэффициент	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5
B_0	28,5547	-0,461201	856,664	2,5319	162,461
B_1	0,17675	0,03075	9,6125	-0,002425	0,710112
B_2	0,108214	0,0232143	-13,0536	0,000607143	-1,40007
B_3	-0,336818	-0,00136364	-0,340909	0,00131818	0,30265

Исходное уравнение (2) для расчета имеет вид

$$Y_1 = 28,5547 + 0,17675 \cdot X_1 + 0,108214 \cdot X_2 - 0,336818 \cdot X_3. \quad (2)$$

Уравнение (2) при учете центральных точек преобразуется в систему уравнений:

$$Y_1(X_1) = 14,5375 + 0,17675 \cdot X_1, \\ Y_1(X_2) = 42,8536 + 0,108214 \cdot X_2, \quad (2)$$

$$Y_1(X_3) = 70,9386 - 0,336818 \cdot X_3,$$

где $Y_1(X_1)$ – зависимость напряжения при разрыве от скорости линии;

$Y_1(X_2)$ – зависимость напряжения при разрыве от степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки;

$Y_1(X_3)$ – зависимость напряжения при разрыве от температуры экструзии.

На рис. 1 представлено решение уравнения (2) в графической форме, позволяющее определить уровень влияния параметров технологического процесса экструзии на напряжение при разрыве σ_p .

Из рис. 1 следует, что напряжение при разрыве увеличивается с увеличением скорости линии и степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки, причем влияние изменения степени разбухания материала ниже, чем влияние скорости линии. С увеличением температуры экструзии напряжение при разрыве снижается.

Далее анализировали зависимость деформации при разрыве $\epsilon_p(Y_2)$ от технологических параметров процесса экструзии. Уравнение регрессии в данном случае имеет вид

$$Y_2 = -0,461201 + 0,03075 \cdot X_1 + 0,0232143 \cdot X_2 - 0,00136364 \cdot X_3. \quad (3)$$

Данное уравнение при учете центральных точек преобразуется в систему уравнений 4

$$Y_2(X_1) = 0,9625 + 0,03075 \cdot X_1, \\ Y_2(X_2) = 5,60357 + 0,0232143 \cdot X_2, \quad (4)$$

$$Y_2(X_3) = 7,19773 - 0,00136364 \cdot X_3.$$

Графическая интерпретация системы уравнений (4) отображена на рис. 2.

Из рис. 2 следует, что деформация при разрыве увеличивается с увеличением скорости линии и степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки, причем деформация при разрыве, влияние изменения степени разбухания материала ниже, чем влияние скорости линии. Температура экструзии не оказывает существенного влияния на деформацию при разрыве.

Следующее измеряемое свойство пленок – модуль упругости E , исходное уравнение для расчета которого имеет вид

$$Y_3 = 856,664 + 9,6125 \cdot X_1 - 13,0536 \cdot X_2 - 0,340909 \cdot X_3. \quad (5)$$

Уравнение (5) при учете центральных точек преобразуется в систему уравнений

$$Y_3(X_1) = -13,125 + 9,6125 \cdot X_1, \\ Y_3(X_2) = 2757,86 - 13,0536 \cdot X_2, \quad (6)$$

$$Y_3(X_3) = 1930,68 - 0,340909 \cdot X_3.$$

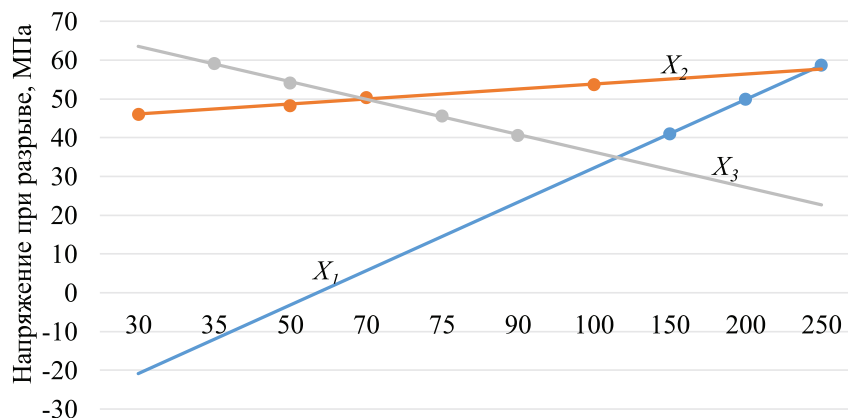


Рис. 1. Изменение напряжения при разрыве в зависимости от скорости линии (X_1), степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки (X_2) и температуры экструзии (X_3)

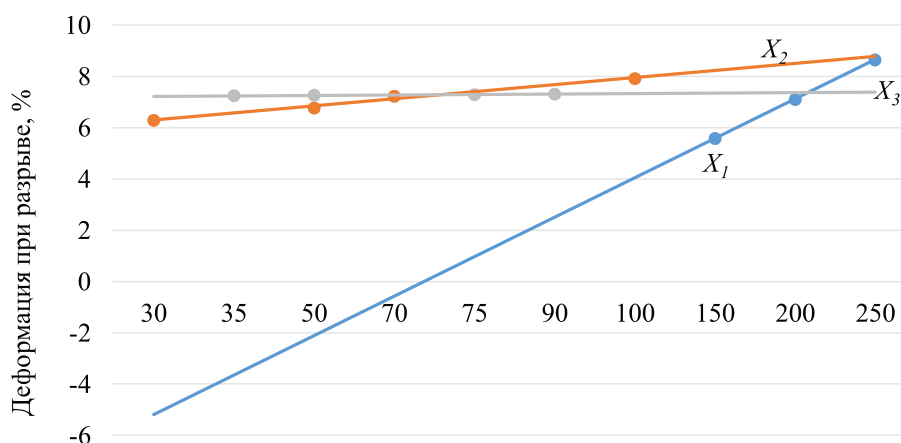


Рис. 2. Изменение деформации при разрыве в зависимости от скорости линии (X_1), степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки (X_2) и температуры экструзии (X_3)

Система уравнений (6) интерпретирована на рис. 3.

Из рис. 3 следует, что модуль упругости увеличивается с увеличением скорости линии и незначительно увеличивается при повышении температуры экструзии, в то время как увеличение степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки приводит к снижению модуля упругости.

Исходное уравнение для расчета напряжения при растяжении при максимальной нагрузке имеет вид

$$Y_4 = 2,5319 + -0,002425 \cdot X_1 + 0,000607143 \cdot X_2 + 0,00131818 \cdot X_3. \quad (7)$$

При учете центральных точек данное уравнение преобразуется в систему уравнений

$$Y_4(X_1) = 2,65375 - 0,002425 \cdot X_1,$$

$$Y_4(X_2) = 2,12929 + 0,000607143 \cdot X_2, \quad (8)$$

$$Y_4(X_3) = 2,08636 + 0,00131818 \cdot X_3.$$

Решение системы уравнений (8) в графической форме представлено на рис. 4.

Из рис. 4 следует, что напряжение при растяжении при максимальной нагрузке незначительно увеличивается с повышением степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки и температуры экструзии. Увеличение ско-

рости линии сопровождается снижением напряжения при растяжении при максимальной нагрузке.

И, наконец, исходное уравнение для расчета газопроницаемости имеет вид

$$Y_5 = 162,461 + 0,710112 \cdot X_1 - 1,40007 \cdot X_2 + 0,30265 \cdot X_3. \quad (9)$$

Данное уравнение при учете центральных точек преобразуется в систему уравнений

$$\begin{aligned} Y_5(X_1) &= 90,3714 + 0,710112 \cdot X_1, \\ Y_5(X_2) &= 323,399 - 1,40007 \cdot X_2, \\ Y_5(X_3) &= 90,3714 + 0,30265 \cdot X_3. \end{aligned} \quad (10)$$

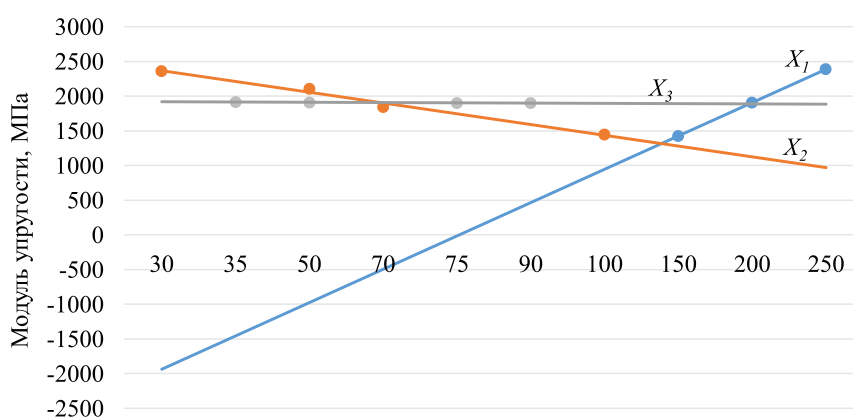


Рис. 3. Изменение модуля упругости в зависимости от скорости линии (X_1), степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки (X_2) и температуры экструзии (X_3)

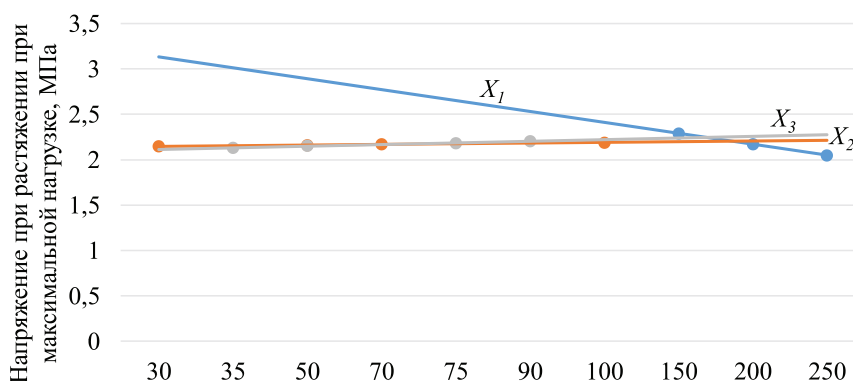


Рис. 4. Изменение напряжения при растяжении при максимальной нагрузке в зависимости от скорости линии (X_1), степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки (X_2) и температуры экструзии (X_3)

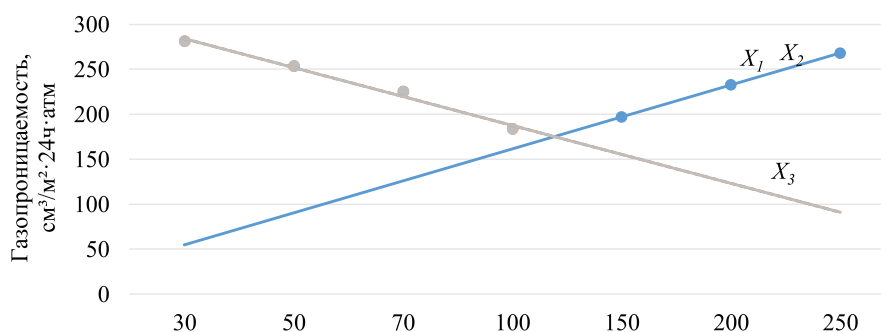


Рис. 5. Изменение газопроницаемости в зависимости от скорости линии (X_1), степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки (X_2) и температуры экструзии (X_3)

Таблица 8

Результаты оптимизации технологического процесса получения упаковочных материалов на основе желатина и природных полисахаридов методом раздувной экструзии

Параметры процесса	Показатели биоразлагаемых пленок				
	Напряжение при разрыве σ_p , МПа	Деформация при разрыве ϵ_p , %	Модуль упругости, МПа	Напряжение при растяжении при нагрузке, МПа	Газопроницаемость, $\text{см}^3/\text{м}^2 \cdot 24 \text{ ч} \cdot \text{атм}$
Температура экструзии, °C	70,0	72,5	70,0	90,0	90,0
Скорость линии, м/мин	210	205	150	165	125
Степень разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки, %	70	75	70	100	100

Графическая интерпретация системы уравнений (10) представлена на рис. 5.

Из рис. 5 следует, что газопроницаемость увеличивается с увеличением скорости линии и степени разбухания экструдированного материала по толщине на выходе из головки, в то время как уменьшается с увеличением температуры экструзии.

Графическое решение систем уравнений (2), (4), (6), (8), (10) позволило получить оптимальные параметры процесса производства упаковочных пленок на основе желатина и природных полисахаридов методом раздувной экструзии, представленные в табл. 8.

Выводы

В результате проведенных исследований определены оптимальные параметры процесса производства упаковочных пленок на основе желатина и природных полисахаридов методом раздувной экструзии. Полученные результаты оптимизации технологических факторов лягут в основу разработки технологии получения биоразлагаемых пленок на основе биоразлагаемых материалов вышеуказанным методом.

Список литературы

1. Архипова И.А. Основы технологии переработки полимеров: учебное пособие / И.А. Архипова, Г.Ж. Елигбаева. – Алматы: КазНУ, 2015 – 90 с.
2. Волова Т.Г. Разрушаемые микробные полигидроксиканоаты в качестве технического аналога неразрушаемых полиолефинов / Т.Г. Волова // Журнал сибирского федерального университета. Серия: биология. – 2015. – Т. 8, № 2. – С. 131–151.

3. Леваничев В.В. Разработка технологии совместной экструзии в условиях единичного производства: монография / В.В. Леваничев. – Харьков: Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, 2016. – 220 с.

4. Патент РФ 2458944, МПК C08J5/18. Способ получения коллоидной пленки центробежным методом / Короткая Е.В., Просеков, А.Ю.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности». – № 2011109728/05; заявл. 15.03.2011; опубл. 20.08.2012.

5. Пищевая биотехнология продуктов из сырья растительного происхождения / О.А. Неверова, А.Ю. Просеков, Г.А. Гореликова, В.М. Позняковский. – М: Издательский Дом «Инфра-М», 2014. – 318 с.

6. Полосин А.Н. Система моделирования процессов экструзии и формообразования полимерных материалов для управления качеством рукавных пленок / А.Н. Полосин, Т.Б. Чистякова // Компьютерные исследования и моделирование. – 2014. – Т. 6, № 1. – С. 137–158.

7. Рахимов М.А. Проблемы утилизации полимерных отходов / М.А. Рахимов, Г.М. Рахимова, Е.М. Иманов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8–2. – С. 331–334.

8. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов: учебное пособие / В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.

9. Утилизация и переработка твердых бытовых отходов: учебное пособие / А.С. Клинов, П.С. Беляев, В.Г. Одолько, М.В. Соколов, П.В. Макеев, И.В. Шашков. – Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. – 188 с.

10. Characteristics of the optical properties of the gels formed by components to obtain biodegradable polymers / L.S. Dyshlyuk, O.O. Babich, D.D. Belova // European Applied Sciences. – 2014. – Vol. 11. – P. 106–107.

11. Properties of carboxymethylcellulose as vegetative analogue to pharmaceutical gelatin / A. Prosekov, E. Ulrikh, O. Kozlova, L. Dishluk, A. Arkhipov // Advances in Environmental Biology. – 2014. – Т. 8, № 10. – С. 290–294.

12. The study of rheological behavior and safety metrics of natural biopolymers / V.F. Dolganyuk, D.D. Belova, M.M. Peral, L.S. Dyshlyuk // Foods and Raw Materials. – 2016. – № 4 (1). – P. 70–78.