

ЕРМЕКОВ ЕРНАЗ ЕРМЕКОВИЧ

Разработка новых биodeградируемых пленочных материалов на основе крахмала

АННОТАЦИЯ

на диссертационную работу Ермекова Ерназа Ермековича на соискание степени доктора философии (PhD)

по специальности 8D07201 – «Технология продовольственных продуктов»

Актуальность исследований. Пищевая промышленность занимает ключевое место в современной экономике, а упаковочные материалы играют важнейшую роль в обеспечении сохранности, безопасности и качества продуктов питания. Пластиковая упаковка широко используется для упаковки хлебобулочных изделий, молочной продукции, замороженных продуктов и напитков, благодаря своим свойствам, таким как устойчивость к влаге, механическая прочность и герметичность. Исследования показывают, что около 40% пластиковых отходов связано с упаковкой продуктов питания и напитков. Однако использование пластиковых упаковок, основанных на нефтепродуктах, сопровождается значительным экологическим ущербом из-за их долгого периода разложения и недостаточной переработки. По данным исследований, значительная часть упаковочных отходов попадает в окружающую среду, где они создают барьеры для устойчивого развития и безопасности пищевых продуктов. Ожидается что ежегодное производство пластмасс достигнет 1,1 миллиарда тонн к 2060 году, а накопленное количество не разлагаемых пластиковых отходов в Море достигнет 12 миллиардов тонн к 2050 году, что повлечет за собой значительное разрушение морских и наземных экосистем. В пищевой промышленности, где пластик используется в основном для обеспечения сохранности и безопасности продуктов, такие материалы представляют собой особую опасность для окружающей среды. Один из побочных продуктов разложения пластиков — микропластики — обнаруживается во всех слоях экосистемы, включая пищевые продукты. Эти частицы пластика проникают в цепочку питания через загрязнённые воду, почву и воздух, что представляет серьёзную угрозу для здоровья человека. Наибольший риск микропластики представляют для пищевых продуктов, таких как морепродукты, овощи и соль. Потребление этих продуктов может привести к накоплению токсичных веществ в организме, включая пестициды и тяжелые металлы. Это делает разработку биodeградируемых альтернатив синтетическим пластикам одной из важнейших задач, стоящих перед Республиканской и мировой наукой.

В условиях глобальной экологической угрозы, включая требования к биodeградируемым упаковочным материалам, Казахстан сталкивается с необходимостью

разработки собственных технологий производства биodeградируемой упаковки. Предлагаемая работа актуальна в контексте решения проблемы пластикового загрязнения и создания отечественных биodeградируемых материалов с высокой долей локализации для пищевой промышленности Казахстана. В частности, акцент в данной работе делается на использование возобновляемого сырья - зернового крахмала, для создания материалов, способных разлагаться до безопасных компонентов.

Целью диссертационной работы является разработка композиционных гранул на основе пшеничного крахмала для производства биodeградируемых пленок с целью использования в пищевой промышленности.

Диссертация выполнена в рамках научного проекта AP08857439 «Разработка новых биodeградируемых пленочных материалов на основе крахмала» (2020-2022 гг.) по приоритету «Устойчивое развитие агропромышленного комплекса» в рамках подпрограммы 101 «Грантовое финансирование научных исследований» в Казахском агротехническом исследовательском университете имени С. Сейфуллина.

В соответствии с целью были поставлены следующие задачи:

1. Исследование физико-химических свойств нативного и модифицированного пшеничного крахмала.
2. Определение оптимальных составов получения гранул и биodeградируемой пленки на основе композиций модифицированных крахмалов с PCL – поли-(ε-капролактон)
3. Исследование свойств биodeградируемости полученных пленок
4. Разработка технологии получения биodeградируемых материалов

Объекты исследования: Нативный кукурузный крахмал; пшеничный крахмал; картофельный крахмал, пробы композиционной биodeградируемой пленки, состоящие из модифицированного пшеничного А и В крахмала и PCL, контрольные образцы в виде пленок из чистого PCL.

Методы исследования. Теоретические и экспериментальные исследования проводились согласно поставленным научным задачам. Экспериментальные исследования включают физико-химические методы, микробиологические методы, биотехнологические методы, технологические эксперименты. Результаты исследований были обработаны методами статистического анализа и математической оптимизации.

Научная новизна. Впервые в отечественной практике разработана технология получения биodeградируемых пленочных материалов на основе модифицированного пшеничного А и В крахмала и поли(ε-капролактона) (PCL), обеспечивающая улучшенные механические и барьерные свойства, а также высокую степень биodeградации.

Личный вклад соискателя. Соискатель является непосредственным участником при разработке методики исследований, закладке и проведении опытов, разработке и оптимизации разрабатываемой технологии, а также при получении лабораторных данных по физико-химическим и механическим исследованиям полученных образцов пленок упаковочных материалов, также автором выполнена математическая обработка данных и в соавторстве опубликованы полученные результаты.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Обоснованы морфологические, термодинамические и физико-химические особенности нативного и модифицированного пшеничного крахмала типов А и В как сырья для производства биodeградируемых материалов, установлены их отличия по степени замещения, растворимости, набухаемости и способности к термопластической переработке.

- Разработаны и оптимизированы рецептуры композиционных гранул и пленок на основе ацетилированного пшеничного крахмала и поли(ϵ -капролактона), обеспечивающие улучшенные механические, барьерные и технологические свойства биополимерных материалов.

- Установлены закономерности биodeградации пленочных материалов в условиях компостирования, подтверждена высокая степень разложения пленок (до 43,75 %) в зависимости от состава и вида модифицированного крахмала, что свидетельствует об их экологической безопасности.

- Разработана технология производства биodeградируемых пленок на основе композиций модифицированного крахмала и PCL, включающая этапы модификации, гранулирования и формования.

Практическая ценность работы.

Разработанные пленки могут быть использованы в качестве альтернативы традиционным пластиковым упаковкам. Экспериментальные данные подтверждают их достаточные механические и барьерные свойства, а также высокую степень биodeградируемости. Используемая технология позволяет адаптировать процесс производства к промышленным масштабам и предлагает эффективное решение для экологически устойчивого упаковочного материала.

Подобраны и обоснованы оптимальные составы крахмально-полимерных пленок, включающие ацетилированный крахмал и PCL, построены контурные карты влияния состава композиционных пленок на их прочность, что позволило достичь оптимального баланса между механической прочностью от 15 до 30 МПа.

Разработаны и экспериментально подтверждены рациональные технологические режимы получения пленок, обеспечивающие однородность структуры и повышение эксплуатационных характеристик. Установлено что пленки с 30% ацетилированного пшеничного А и В крахмала разлагаются на 35,92–43,75% в течение 10 дней в условиях компостирования, что подтверждает их пригодность для экологически безопасного применения.

Апробация работы. Опытно-промышленная апробация разработанной технологии производства биodeградируемого пленочного материала проведена в ТОО «СП Ўлы дала».

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 научных трудов: 1 статья в зарубежном издании, индексируемом в базе Scopus, 5 статей в журнале из Перечня изданий, рекомендуемых КОКШВО МНВО РК, а также патент на полезную модель № 7307 «Способ получения ацетилированного крахмала» от 29.07.2022.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 3 разделов, заключения, списка использованных источников и приложений. Список использованных источников состоит из 239 наименований. Текст диссертации проиллюстрирован 28 таблицами, 25 рисунками.

Оценка полноты решения поставленных задач. Полученные данные соответствуют цели диссертационной работы и позволяют заключить, что все поставленные задачи были успешно выполнены следующим образом:

1. Проведены исследования физико-химических свойств кукурузного, картофельного и пшеничного А- и В-крахмала как сырья для дальнейшей переработки. Определены показатели содержания амилозы, липидов, белков, минеральных веществ, морфологии, термодинамических и вязкостных свойств. Установлено, что пшеничные А- и В-крахмалы обладают оптимальными физико-химическими термодинамическими и реологическими характеристиками, обеспечивающим их пригодность для формирования биополимерных пленок. Картофельный крахмал показал высокую гидрофильность и низкую термическую стабильность, что делает его менее подходящим для применения в качестве основы для биodeградируемых пленок. Выполнена химическая модификация пшеничных А- и В-крахмалов методами ацетилирования, пропионирования. Оптимальными условиями ацетилирования определены: соотношение крахмала и уксусного ангидрида 1 к 7, время реакции 40 минут. Полученные модифицированные крахмалы обладают сниженной чувствительностью к влаге, что повышает их совместимость с поли(ε-капролактоном) (PCL) и решает проблему гидрофильности крахмала. Оценено влияние различных пластификаторов (глицерин, поливиниловый спирт) на механические свойства пленок. Установлено, что глицерин обеспечивает более высокую

эластичность пленок по сравнению с поливиниловым спиртом. Оптимальная концентрация глицерина составляет 10% от сухой массы крахмала. Увеличение содержания пластификатора свыше 15% приводит к снижению прочности пленок.

2. Разработаны оптимальные составы гранул и пленок на основе модифицированных пшеничных крахмалов и PCL. Использован трехфакторный план эксперимента для определения влияния содержания крахмала, глицерина и карбоната кальция на механические свойства пленок. Выявлено, построением контурных карт зависимости прочности от составов композиционных пленок, что композиции с содержанием 30–50% ацетилизованного крахмала обладают прочностью 15–30 МПа, что сопоставимо с упаковочными материалами на основе нефтепродуктов. Анализ структуры пленок методом сканирующей электронной микроскопии показал, что при добавлении ацетилизованного пшеничного крахмала поверхность пленок становится зернистой. Это свидетельствует о равномерном распределении крахмальных гранул в полимерной матрице, что способствует контролируемой биodeградации. Изучение термодинамических характеристик показало, что пленки с ацетилизированным крахмалом обладают высокой температурой разложения и устойчивы к воздействию влаги.

3. Экспериментально подтверждена биodeградируемость пленок. Композиционные пленки с 30% ацетилизованного крахмала разлагаются на 35,92–43,75% в течение 10 дней в условиях компостирования. Наибольшую скорость разложения продемонстрировали пленки с пшеничным В-крахмалом. Это объясняется его высокой реакционной поверхностью и лучшей доступностью для микроорганизмов. Проведенные экотоксикологические исследования подтвердили отсутствие токсичного воздействия на почвенные микроорганизмы.

4. Разработана технологическая схема производства биodeградируемых пленок, включающая химическую модификацию крахмала, гранулирование, экструзию и выдувание пленок. Оптимизированные параметры технологического процесса позволяют получать материалы с заданными свойствами и высокой стабильностью при хранении. На основе проведенных исследований выбраны оптимальные рецептуры пленок для упаковочных материалов, требующих высокой прочности и умеренной паропроницаемости, оптимальными являются пленки с 30% ацетилизованного крахмала типа А. В то же время для применения в условиях повышенной влажности и необходимой высокой проницаемости для водяного пара лучше подходят пленки с содержанием 40% ацетилизованного В-крахмала. Проведенные практические испытания подтвердили возможность использования пленок в пищевой промышленности. Проведен анализ себестоимости производства биodeградируемых пленок. Установлено, что себестоимость 1

кг упаковочного материала составляет 15 405,18 тенге, а рыночная цена варьируется в диапазоне 33 000–40 000 тенге. Расчеты показали, что предложенная технология обладает высокой рентабельностью (28%) и экономически выгодна по сравнению с традиционными пластиковыми упаковочными материалами. Проведенные исследования позволили создать научно обоснованную технологию получения биodeградируемых пленок на основе модифицированного пшеничного крахмала и поли(ε-капролактоном) (PCL). Разработанные пленки обладают высокой механической прочностью, стабильностью и высокой степенью биodeградации. Проведенные практические испытания и экономический анализ подтверждают возможность промышленного внедрения предложенной технологии.