

DOI: <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2025-8-2-189-195>



Поступила 11.01.2025

Поступила после рецензирования 22.04.2025

Принята в печать 29.04.2025

© Крюк Т. В., Тюрина Т. Г., Попова О. С., Романенко Н. А., Гончарук Г. П., Труш Е. Н., 2025

<https://www.fsjour.com/jour>

Научная статья

Open access

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНОГО УПАКОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Крюк Т. В.^{1*}, Тюрина Т. Г.¹, Попова О. С.^{1,2}, Романенко Н. А.¹, Гончарук Г. П.³, Труш Е. Н.¹

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, Донецк, Россия

²Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, Донецк, Россия

³Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, Москва, Россия

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: АННОТАЦИЯ

крахмал, карбоксиметил-целлюлоза, поливиниловый спирт, упаковочные материалы, методология поверхности отклика

Создание биоразлагаемой пищевой упаковки на основе возобновляемого природного сырья является одним из ключевых направлений современных исследований во всем мире. На основе кукурузного крахмала и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы возможно получение пленочных материалов для упаковки пищевых продуктов при условии дополнения полимерной композиции небольшими количествами поливинилового спирта (ПВС), лимонной кислоты (ЛК) и глицерина (Гл). В работе представлены результаты оптимизации состава такой композиции с использованием методологии поверхности отклика. Проведена оценка влияния независимых переменных (концентрация ПВС: 7, 10 и 15,5; концентрация ЛК: 5, 7 и 9; концентрация Гл: 20, 25 и 50% по отношению к массе полисахаридов) на переменные отклика (степень набухания, доля геля, проницаемость для водяного пара, прочность на разрыв, относительное удлинение при разрыве и модуль Юнга). Образец оптимизированного состава (15,5 мас. % ПВС, 7 мас. % ЛК, 37,5 мас. % Гл) обладает высокими барьерными и прочностными свойствами. Теоретические расчеты, основанные на регрессионной модели, показали высокую корреляцию с экспериментальными данными. Показано, что включение в полимерную матрицу дополнительных компонентов, таких как антиоксиданты и армирующие вещества, позволит улучшить эксплуатационные характеристики пленочных материалов и расширить их функциональность.

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Статья подготовлена в рамках выполнения НИР по государственному заданию (шифр FRES-2024-0001) Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Received 11.01.2025

Accepted in revised 22.04.2025

Accepted for publication 29.04.2025

© Kryuk T. V., Tyurina T. G., Popova O. S., Romanenko N. A., Goncharuk G. P., Trush E. N., 2025

Available online at <https://www.fsjour.com/jour>

Original scientific article

Open access

OPTIMIZATION OF THE COMPOSITION OF POLYSACCHARIDE-BASED COMPOSITE FILMS AS A POTENTIAL FOOD PACKAGING MATERIAL

Tatiana V. Kryuk^{1*}, Tatiana G. Tyurina¹, Oksana S. Popova^{1,2}, Natalia A. Romanenko¹, Galina P. Goncharuk³, Eugene N. Trush¹

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

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

³Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Moscow, Russia

KEY WORDS:

starch, carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, packaging materials, response surface methodology

ABSTRACT

The development of biodegradable food packaging based on renewable natural raw materials is one of the key trends of modern research worldwide. It is possible to obtain film materials for food packaging on the basis of corn starch and sodium carboxymethyl cellulose provided that small amounts of polyvinyl alcohol (PVA), citric acid (CA) and glycerol (Gl) are added to the polymer composition. The paper presents the results of the composition optimization of such films using the response surface methodology. The influence of independent variables (PVA concentration: 7, 10 and 15.5; CA concentration: 5, 7 and 9; Gl concentration: 20, 25 and 50% in relation to the polysaccharides weight) on the response variables (swelling degree, gel fraction, water vapor transmission rate, tensile strength, elongation at break and Young's modulus) is evaluated. The sample of the optimized composition (15.5 wt. % PVA, 7 wt. % CA and 37.5 wt. % Gl) has good barrier and strength properties. Theoretical calculations based on the regression model demonstrated a high correlation with the experimental data. It is shown that the inclusion to the polymer matrix of additional components (antioxidants, reinforcing agents) will improve the operational characteristics of film materials and expand their functionality.

FUNDING: The article was prepared as part of research on the state task of Ministry of Education and Science of the Russian Federation No. FRES-2024-0001.

1. Введение

Упаковочные материалы (УМ) являются основой, из которой изготавливается упаковка для товаров (сырья и готовой продукции). В настоящее время для производства УМ для пищевых продуктов в основном используются синтетические пластики [1,2], которые не разлагаются и сохраняются в окружающей среде несоизмеримо дольше сроков применения упаковки, для которой эти материалы были разработаны [3]. Растущее внимание к экологичности и уже-

сточение правил обращения с твердыми бытовыми отходами направляют научные исследования в сторону поиска новых упаковочных материалов. В качестве сырья для таких УМ рассматриваются возобновляемые природные источники и продукты их переработки, в частности, полисахариды — крахмал (Кр), хитозан, камеди, агар, каррагинан, производные целлюлозы [4]. Эти биоразлагаемые полимеры безопасны, они могут напрямую контактировать с пищевыми продуктами и даже быть съедобными [5].

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Крюк, Т. В., Тюрина, Т. Г., Попова, О. С., Романенко, Н. А., Гончарук, Г. П., Труш, Е. Н. (2025). Оптимизация состава композитных пленок на основе полисахаридов как потенциального упаковочного материала для пищевых продуктов. *Пищевые системы*, 8(2), 189–195. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2025-8-2-189-195>

FOR CITATION: Kryuk, T. V., Tyurina, T. G., Popova, O. S., Romanenko, N. A., Goncharuk, G. P., Trush, E. N. (2025). Optimization of the composition of polysaccharide-based composite films as a potential food packaging material. *Food Systems*, 8(2), 189–195. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2025-8-2-189-195>

Упаковочные материалы из полисахаридов демонстрируют эффективную барьерную функцию в отношении проникновения кислорода и ароматических веществ, однако в большинстве случаев они теряют свои свойства в условиях высокой влажности и обладают низким уровнем механических свойств [6]. По этой причине в настоящее время основным направлением при разработках новых биоразлагаемых УМ является интеграция полимеров, обладающих различными свойствами, для компенсации ограничений, присущих каждому из них по отдельности. Заметно улучшить физико-химические свойства полисахаридов позволяет их комбинация с другими биополимерами и/или синтетическими полимерами.

Из синтетических биоразлагаемых полимеров следует выделить поливиниловый спирт (ПВС). Благодаря высокому барьерным свойствам по отношению к воде и газам, легкой доступности, нетоксичности, исключительной пленкообразующей способности, химической и механической стойкости, ПВС обладает огромным потенциалом в сохранении пищевых продуктов [7,8]. Гидрофильная природа этого полимера позволяет ему легко смешиваться с полисахаридами посредством межмолекулярной водородной связи [9]. Улучшение характеристик пленочных материалов, полученных на основе ПВС и различных полисахаридов, отмечается в многочисленных исследованиях, например, [10–13]. Было обнаружено, что прочность на разрыв (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ε_p) пленок картофельного крахмала значительно возрастают по мере увеличения в композите доли ПВС, в то время как паропроницаемость (ПП) снижается [14]. При добавлении поливинилового спирта к камеди тары увеличиваются прочность на разрыв и краевой угол смачивания, улучшаются барьерные свойства. При увеличении доли ПВС в композите камедь/ПВС с 90/10 до 70/30 мас./мас. наблюдались следующие изменения: прочность на разрыв возросла с 20,71 до 44,74 МПа, угол смачивания увеличился с 55,95 до 90,0°, паропроницаемость и кислородопроницаемость снизились примерно в 2 раза [15].

При этом свойства материала определяет не только состав полимерной матрицы, но и наличие в ней вспомогательных компонентов (пластификаторов, сшивающих агентов, антиоксидантов, пр.), а также их количество. Таким образом, формула пленкообразующего раствора должна быть тщательно оптимизирована для достижения желаемых свойств конечного образца. Прийти к этому возможно путем применения хемометрических инструментов, которые формируют заданные характеристики материала, одновременно сокращая количество экспериментов, реагентов, времени и энергии [16].

Наиболее распространенным подходом, основанным на использовании математических и статистических методов при проектировании новых материалов, является методология поверхности отклика (Response Surface Methodology, RSM) вследствие ее простоты и высокой точности предсказания направления движения к оптимуму [17]. Процедура оптимизации экспериментального дизайна с использованием RSM состоит из следующих шагов [18]:

1. Определение факторов (независимых переменных) и желаемых откликов.
2. Выбор подходящего дизайна (модели) проектирования для соответствия поверхностям отклика.
3. Подтверждение выбранного дизайна.
4. Определение оптимального набора факторов.

Если отклик хорошо выражен линейной моделью независимых переменных, то используется уравнение регрессии 1-го или 2-го порядка. Хотя полиномиальная функция не может быть подходящим приближением для всех пространств факторов, для относительно небольшой области она обычно работает сравнительно хорошо [19]. Для проверки предсказательной способности выбранного дизайна перед финальным прогнозированием чаще всего используется дисперсионный анализ (ANOVA). С его помощью подтверждается, что математическая модель обеспечивает адекватное приближение фактического поведения отклика.

RSM сегодня достаточно широко применяется для разработки пленок на основе одного или нескольких полисахаридов с различными добавками. Такой подход позволяет прогнозировать показатели пленочных материалов, их изменения при варьировании состава композиции и изучать эффекты взаимодействия параметров процесса получения образцов. Для таких приложений в абсолютном большинстве случаев используют дизайн Бокса-Бенкена, согласно которому каждая независимая переменная принимает одно из трех равноотстоящих значений, обычно кодируемых как -1 , 0 , $+1$. Авторы [20] применили модель оптимизации для хитозановой пленки с экстрактом волокнистой древесины каштана посевного. Модель позволила минимизировать влагосодержание и удлинение при разрыве,

а также максимизировать прочность на растяжение и содержание полифенолов. Материал с содержанием полисахарида (1,93 мас. %), фитоэкстракта (0,97 мас. %) и глицерина (Гл, 30,0 мас. %) характеризуется стабильными физико-механическими свойствами (содержание влаги 17,0%, σ_p 16,7 МПа, ε_p 10,4%, общее содержание фенолов 19,4 мг/г образца). Статистическая проверка концепции показала достаточную точность с максимальной абсолютной остаточной погрешностью до 22,2%.

С помощью RSM оптимизировали также состав и условия получения крахмальных пленочных материалов, целевым назначением которых является упаковка пищевых продуктов. Расчеты, основанные на дизайне Бокса-Бенкена, проведены для пленок ацетилированного крахмала из фиолетового батата [21], крахмала маниоки [22], саго [23], кукурузного крахмала [24], высокоамилозного рисового крахмала [25], крахмала из косточек авокадо [26] и др. Следует отметить, что в абсолютном большинстве случаев выбирается соотношение компонентов пленкообразующего раствора, которое обеспечивает пленочным материалам определенный набор потребительских свойств. Как правило, исследователи стремятся достигнуть баланса между низкими показателями растворимости в воде и проницаемости для водяных паров, высокими прочностью, гибкостью и растяжением.

Нами ранее показано [27], что на основе композита, включающего кукурузный крахмал, натриевую соль КМЦ и ПВС, возможно получение пленочных материалов, обладающих приемлемым для УМ набором сорбционных, барьерных и механических параметров при определенном количественном составе пленкообразующей композиции. Так, при соотношении Кр: КМЦ 80:20 мас./мас. добавление 10–15,5% ПВС 30–40% глицерина (пластификатор) и 5–9% лимонной кислоты (ЛК, сшивающий агент) относительно массы полисахаридов обеспечивает снижение набухания, паропроницаемости, повышает долю геля, прочность и удлинение образцов.

Целью данного исследования являлся выбор оптимального состава композиции, включающей кукурузный крахмал, КМЦ, ПВС, Гл и ЛК, для получения пленочных материалов с набором эксплуатационных свойств заданного уровня с использованием методологии поверхности отклика.

2. Объекты и методы

Для исследования использовали: кукурузный крахмал («ПромАгроПак», Россия) в соответствии с ГОСТ 32159-2013¹, натрий карбоксиметилцеллюлозу, Е466 (USK Chemical, Турция), поливиниловый спирт, марка 11/2, ГОСТ 10779-78² («Невинномысский Азот», Россия), лимонную кислоту, х. ч. («Цитробел», Россия), глицерин, ч. д. а. («Компонент-реактив», Россия). На всех этапах экспериментов использовалась дистиллированная вода.

Соотношение крахмал: КМЦ для всех образцов составляло 80:20 мас. %. Образцы получали следующим образом. Крахмал (1,2 г) предварительно подвергали желатинизации в 50 мл воды при температуре 95 °С в течение 40 минут при постоянном перемешивании. Растворы КМЦ и ПВС готовили путем растворения в 50 мл горячей воды 0,3 г и 5 г соответственно каждого полимера. Соединяли растворы крахмала и КМЦ, вносили пластификатор (Гл), сшивающий агент (ЛК), раствор ПВС, перемешивали (50 °С, 0,5 ч), охлаждали до комнатной температуры. Затем полученный пленкообразующий раствор выдерживали в течение суток для деаэрации, разливали на полистирольные чашки Петри (толщина слоя раствора 6 мм) и высушивали в дегидраторе FDW-08 (Libhof, Словакия) при температуре 40 °С в течение 24 ч. Количество Гл, ЛК и раствора ПВС определялось процентным содержанием компонента по отношению к массе смеси крахмал/КМЦ. Полученные пленки имели толщину $0,10 \pm 0,02$ мм, были гладкими, ровными и прозрачными.

По описанной методике также получали пленки большего объема, максимальный размер составлял 25×25 см. Образцы большого и маленького размера имели одинаковые свойства.

Гравиметрическим методом определяли значения степени набухания (СН), массовой доли геля (ДГ) [28], ПП³. Механические характеристики — σ_p , ε_p , модуль Юнга (E_0) образцов (ширина 3 мм, длина рабочей части 35 мм) измеряли при 25 °С на разрывной машине Autograph AGS-H (Shimadzu, Япония); скорость растяжения составляла 5 мм/мин.

¹ ГОСТ 32159-2013 «Крахмал кукурузный. Общие технические условия». — М.: Стандартинформ, 2019. — 12 с.

² ГОСТ 10779-78 «Спирт поливиниловый. Технические условия». — М.: Издательство стандартов, 1987. — 24 с.

³ ASTM E96/E96M-23 «Standard Test Methods for Gravimetric Determination of Water Vapor Transmission Rate of Materials» West Conshohocken: ASTM, 2023. — 6 p.

Оптимизацию состава пленкообразующей композиции проводили с помощью методологии поверхности отклика, модель Бокса-Бенкена. Все экспериментальные результаты были адаптированы к полиномиальной модели второго порядка:

$$Y = Y_0 + \sum_{i=1}^k a_i X_i + \sum_{i,j=1}^k b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k c_{ii} X_i^2, \quad (1)$$

где Y — прогнозируемый результат (переменная отклика); X — независимая переменная; Y_0 — константа; k — количество независимых переменных; a_i , b_{ij} , c_{ii} — линейные, билинейные и квадратичные коэффициенты модели для каждой прогнозируемой переменной соответственно.

Пригодность модели оценивали с помощью расчета One-Way ANOVA, который проводили на уровне значимости $p=0,05$. Адекватность оценки пригодности полиномиальной модели оценивали по значениям F -критерия Фишера и коэффициента детерминации (R^2). Для математических и статистических расчетов использовали программный пакет Statgraphics (ver. Centurion 18, Statgraphics Technologies Inc., США). Взаимодействие между переменными процесса и ответами анализировали также графически путем построения соответствующих трехмерных графиков в рамках методологии поверхности отклика.

3. Результаты и обсуждение

Для проведения оптимизации состава пленочных образцов нами была использована модель с тремя независимыми переменными: X_1 — 7, 10 или 15,5 мас. % ПВС, X_2 — 25, 37,5 или 50 мас. % Гл, X_3 — 5, 7 или 9 мас. % ЛК; а также с шестью переменными отклика: СН (%), ДГ (%), ПП (г/(м²·сут)), σ_p (МПа), ε_p (%), E_0 (МПа).

Используемые уровни независимых переменных в соответствии с моделью Бокса-Бенкена были выбраны на основе предварительных экспериментов и технических ограничений исследования. Факторный план включал 17 экспериментов: двенадцать точек данных (экстремумов) на уровнях (-1) и (+1) и третий набор, состоящий из пяти повторений точек в начале координат (центральные точки), закодированных как (0). Все анализы проводились в случайном порядке (Таблица 1). Порядок рандомизации серий был использован для минимизации воздействия неконтролируемых факторов, аналогично предложенному авторами [29]. Все составы были проверены в трех повторах. Экспериментальные данные для выбранной модели представлены в Таблице 2.

Анализ литературных данных показал, что для полисахаридных пищевых пленок отсутствуют нормы количественных характеристик физико-химических и механических свойств. При выборе состава полимерной композиции исходят из следующих практических соображений. Пищевая пленка не должна набухать и тем более растворяться в воде, т. е. для обеспечения водостойкости пленочного материала его степень набухания должна быть минимальной. Показатель ПП также необходимо минимизировать, поскольку наличие влаги в упаковке приводит к окислению продуктов, причем в случае интенсивного переноса водяного пара между окружающей средой и продуктом скорость окисления значительно возрастает [30,31]. Значение доли геля соответствует количеству нерастворимой фракции пленки в результате образования межмолекулярных поперечных связей между макромолекулами полимеров в составе композиции. Следовательно, чем выше величина ДГ, тем меньше будет миграция растворимых веществ из полимерной матрицы в пищевой продукт. Важной особенностью УМ являются его механические свойства. Прочность на разрыв показывает, насколько устойчив материал к приложенному давлению, удлинение при разрыве и модуль Юнга отражают его устойчивость к продольной деформации при растяжении, поэтому идеальным сочетанием будет высокое значение σ_p , ε_p и низкое значение E_0 .

При этом стоит отметить, что такие параметры, как ПП, σ_p и ε_p включены в перечень физико-механических показателей, которые регламентируются ГОСТ Р 57432-2017⁴. Данный стандарт распространяется на пленку, изготовленную методами экструзии, полива и термоформования, в том числе полученную смешением биоразлагаемых полимерных материалов и предназначенную для изготовления упаковки. Согласно нормативному документу, паропроницаемость для таких пленок должна быть не более 300 г/(м²·сут), прочность при растяжении — не менее 14 МПа, относительное удлинение при разрыве — не менее 5%.

Таблица 1. Независимые переменные и их уровни для составов Кр/КМЦ/ПВС/Гл/ЛК

Table 1. Independent variables and their levels for the compositions S/CMC/PVA/Gl/LK

№ опыта	X_1 (%)	X_2 (%)	X_3 (%)
1	0	-1	+1
2	-1	0	-1
3	+1	+1	0
4	+1	-1	0
5	0	+1	-1
6	-1	-1	0
7	-1	0	+1
8	0	+1	+1
9	+1	0	+1
10	0	0	0
11	-1	+1	0
12	0	0	0
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	-1	-1
16	0	0	0
17	+1	0	-1

Таблица 2. Экспериментальные данные для статистической обработки

Table 2. Experimental data for statistical processing

№ опыта	[ПВС], мас. %	[Гл], мас. %	[ЛК], мас. %	СН, %	ДГ, %	ПП, г/(м ² ·сут)	σ_p , МПа	ε_p , %	E_0 , МПа
1	10	25	9	346,5	72,5	44,0	20,0	1,1	2163,2
2	7	37,5	5	1346,2	62,0	55,0	29,3	6,1	1409,2
3	15,5	50	7	295,6	60,2	60,9	25,2	7,9	932,2
4	15,5	25	7	654,0	68,1	46,9	26,9	4,1	2074,3
5	10	50	5	1169,2	58,4	60,7	25,2	5,2	1348,5
6	7	25	7	782,4	72,2	55,8	30,7	2,0	1997,9
7	7	37,5	9	595,4	69,0	40,1	26,3	4,9	1295,7
8	10	50	9	570,3	70,1	48,0	16,7	3,4	1271,3
9	15,5	37,5	9	497,1	74,4	37,3	15,9	1,4	1665,1
10	10	37,5	7	759,0	66,3	46,1	27,0	4,2	1160,3
11	7	50	7	766,6	67,0	68,7	19,8	8,2	1137,1
12	10	37,5	7	753,4	67,1	44,8	31,7	4,1	1528,7
13	10	37,5	7	757,2	66,2	47,0	27,1	4,1	1334,5
14	10	37,5	7	753,2	65,7	46,0	31,1	4,5	1314,9
15	10	25	5	996,0	60,2	45,2	38,6	2,0	1873,9
16	10	37,5	7	755,1	66,1	46,6	28,8	4,3	1452,0
17	15,5	37,5	5	800,4	64,3	45,6	36,1	6,2	1785,7

Сопоставление экспериментально полученных результатов (Таблица 2) с нормами ГОСТ Р 57432-2017⁴ показывает, что только 5 составов из 17 (№ 2, 3, 5, 11 и 17) имеют значения ПП, σ_p и ε_p , соответствующие требованиям этого нормативного документа, однако 4 из них характеризуются очень высокой способностью к поглощению воды. Так, СН составов № 11, 17 составляет около 800%, № 2, 5 — выше 1000%, что относит эти образцы к категории суперадсорбентов [29]. Состав № 3, включающий 15,5 мас. % ПВС, 50 мас. % Гл и 7 мас. % ЛК, показывает минимальное набухание (295,6%) и высокую эластичность (E_0 932,2 МПа) при относительно невысокой доле геля-фракции (60,2%).

Представленные в Таблице 2 результаты демонстрируют, что комбинация независимых переменных, позволяющая достигнуть приемлемые значения всех шести переменных отклика, может быть получена из данных эксперимента только при использовании статистической обработки. На основе уравнения (1) для рассматриваемых пределов экспериментальных ограничений были получены следующие регрессионные зависимости:

$$\begin{aligned} \text{СН} = & 2890,1 + 59,39 \times [\text{Гл}] - 53,24 \times [\text{ПВС}] - 655,6 \times [\text{ЛК}] + \\ & + 0,51 \times [\text{Гл}] \times [\text{ЛК}] - 2,057 \times [\text{Гл}] \times [\text{ПВС}] + 13,42 \times [\text{ПВС}] \times [\text{ЛК}] - \\ & - 0,55 \times [\text{Гл}]^2 + 25,01 \times [\text{ЛК}]^2 - 0,0067 \times [\text{ПВС}]^2, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{ДГ} = & 52,96 + 0,43 \times [\text{Гл}] - 1,84 \times [\text{ПВС}] + 2,92 \times [\text{ЛК}] - \\ & - 6,0 \times 10^{-3} \times [\text{Гл}] \times [\text{ЛК}] - 0,018 \times [\text{Гл}] \times [\text{ПВС}] + 0,059 \times [\text{ПВС}] \times [\text{ЛК}] - \\ & - 4,90 \times 10^{-3} \times [\text{Гл}]^2 - 0,054 \times [\text{ЛК}]^2 + 0,090 \times [\text{ПВС}]^2, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{ПП} = & 86,51 - 2,90 \times [\text{Гл}] - 8,47 \times [\text{ПВС}] - 18,28 \times [\text{ЛК}] - \\ & - 0,12 \times [\text{Гл}] \times [\text{ЛК}] + 9,87 \times 10^{-3} \times [\text{Гл}] \times [\text{ПВС}] + 0,15 \times [\text{ПВС}] \times [\text{ЛК}] + \\ & + 0,054 \times [\text{Гл}]^2 - 1,28 \times [\text{ЛК}]^2 + 0,28 \times [\text{ПВС}]^2, \end{aligned} \quad (4)$$

⁴ ГОСТ Р 57432-17 «Упаковка. Пленки из биоразлагаемого материала. Общие технические условия». — М.: Стандартинформ, 2019. — 8 с.

$$\sigma_p = 25,42 - 0,21 \times [\text{Гл}] + 2,63 \times [\text{ПВС}] + 2,89 \times [\text{ЛК}] + 0,10 \times [\text{Гл}] \times [\text{ЛК}] + 0,044 \times [\text{Гл}] \times [\text{ПВС}] - 0,47 \times [\text{ПВС}] \times [\text{ЛК}] - 0,017 \times [\text{Гл}]^2 - 0,35 \times [\text{ЛК}]^2 - 0,048 \times [\text{ПВС}]^2, \quad (5)$$

$$\varepsilon_p = -15,14 + 0,41 \times [\text{Гл}] - 1,04 \times [\text{ПВС}] + 4,90 \times [\text{ЛК}] - 8,90 \times 10^{-5} \times [\text{Гл}] \times [\text{ЛК}] - 8,45 \times 10^{-3} \times [\text{Гл}] \times [\text{ПВС}] - 0,12 \times [\text{ПВС}] \times [\text{ЛК}] - 1,36 \times 10^{-3} \times [\text{Гл}]^2 - 0,28 \times [\text{ЛК}]^2 - 0,0944 \times [\text{ПВС}]^2, \quad (6)$$

$$E_0 = 2081,6 - 58,65 \times [\text{Гл}] + 137,2 \times [\text{ПВС}] + 77,0 \times [\text{ЛК}] - 3,67 \times [\text{Гл}] \times [\text{ЛК}] - 5,68 \times [\text{Гл}] \times [\text{ПВС}] - 2,05 \times [\text{ПВС}] \times [\text{ЛК}] + 1,37 \times [\text{Гл}]^2 + 5,77 \times [\text{ЛК}]^2 + 6,23 \times [\text{ПВС}]^2, \quad (7)$$

Согласно сводным данным результатов ANOVA (Таблица 3), уравнения регрессии (2)–(7) имеют значимость и коэффициент детерминации, позволяющие использовать их для дальнейшего прогнозирования состава пленочных материалов. Из результатов оптимизации, представленных в Таблице 4, видно, что одновременное варьирование концентрации независимых переменных в заданном диапазоне их значений приводит к изменению всех показателей пленочных образцов в довольно широком интервале. Из этого следует, что расчет по данным уравнениям не позволяет сделать очевидным выбор направления варьирования переменных факторов. Поэтому дополнительно были построены трехмерные графики контура поверхности, позволяющие визуально оценить влияние всех независимых переменных (ПВС, Гл, ЛК) на каждую из переменных отклика (Рисунок 1).

Анализ данных Таблицы 4 и Рисунок 1 приводит к следующим заключениям.

1. Минимизация степени набухания достигается при увеличении [ЛК], [ПВС] и [Гл]. Это полностью согласуется с имеющимися литературными данными.

Во-первых, повышение количества поликарбоновой кислоты способствует значительному уменьшению СН в композите на основе полисахарида и ПВС вследствие увеличения степени шивки полимерной сетки. Это обеспечивается за счет протекания реакции этерификации

Таблица 3. Сводные данные результатов ANOVA

Table 3. Summary of ANOVA results

Переменная отклика	Сумма площадей	DF	Среднее квадратичное	F	p	R ²
СН	1,04E + 06	9	1,15E + 05	14,79	0,0009	95,01
ДГ	264,78	9	29,42	3,46	0,0578	81,66
ПП	1037,81	9	115,31	30,54	0,0001	97,52
σ _p	582,74	9	64,75	13,95	0,0011	94,72
ε _p	58,99	9	6,56	6,15	0,0128	88,78
E ₀	1,66E + 06	9	1,84E + 05	3,53	0,0553	81,93

Таблица 4. Оптимизированные концентрации ПВС, Гл и ЛК для максимальных и минимальных значений переменных отклика

Table 4. Optimized concentrations of PVA, Gl and CA for maximum and minimum values of response variables

Переменная отклика	[ПВС], мас. %	[Гл], мас. %	[ЛК], мас. %
СН, %	СН _{max} = 1370,8	7	43,7
	СН _{min} = 294,7	15,5	50
ДГ, %	ДГ _{max} = 73,4	15,5	25
	ДГ _{min} = 57,1	13,7	50
ПП, г/(м ² ·сут)	ПП _{max} = 70,5	7	50
	ПП _{min} = 34,6	12,2	33,8
σ _p , МПа	σ _{p max} = 38,7	15,5	29,2
	σ _{p min} = 11,6	15,5	25
ε _p , %	ε _{p max} = 8,1	15,5	50
	ε _{p min} = 1,7	9,7	25
E ₀ , МПа	E _{0 max} = 2943,7	15,5	25
	E _{0 min} = 987,5	13,3	50

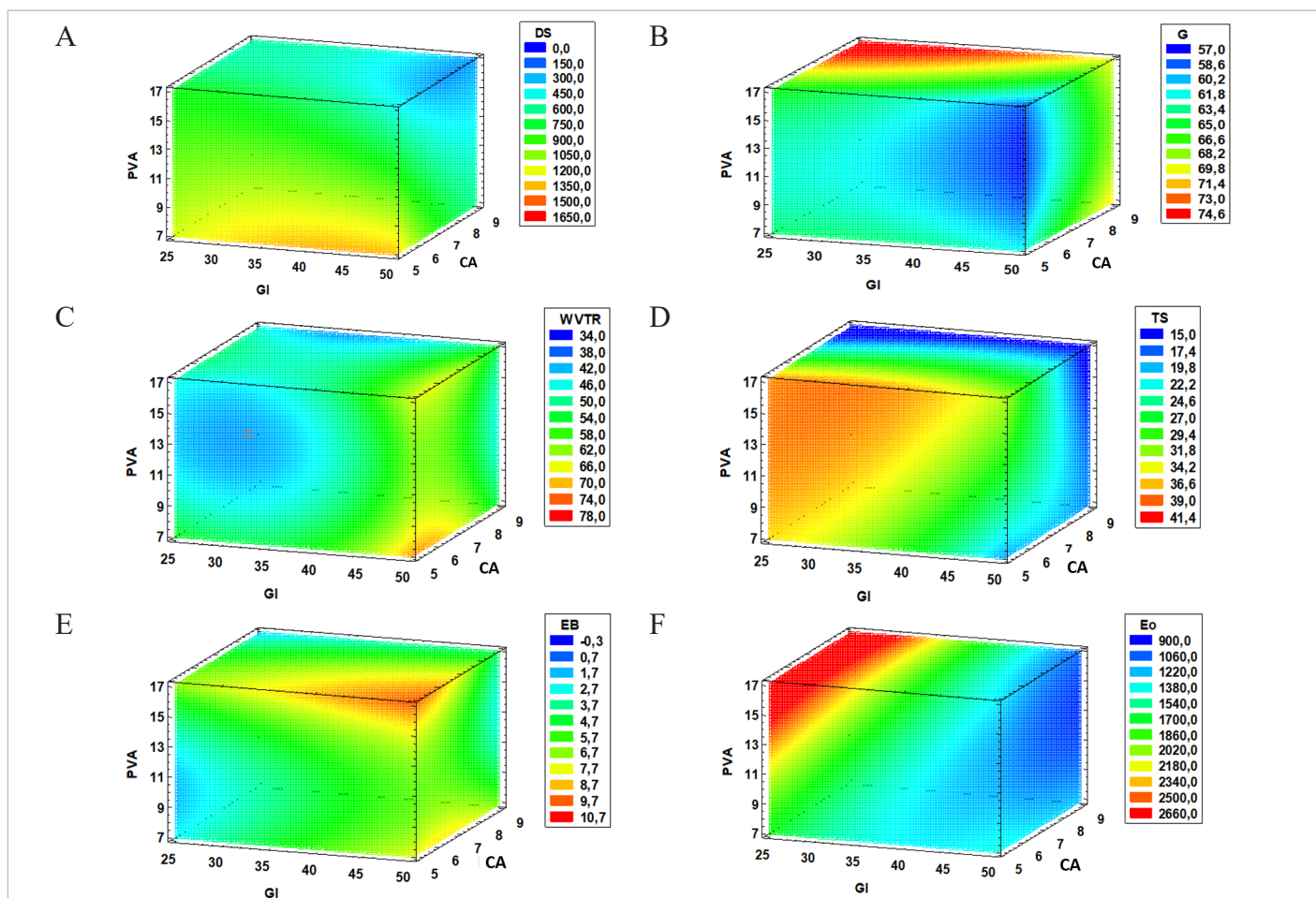


Рисунок 1. Графики поверхности отклика, показывающие влияние независимых переменных ПВС, ЛК и Гл на переменные отклика композита кукурузный Кр/КМЦ: А) степень набухания; В) доля геля; С) паропроницаемость; Д) прочность при растяжении; Е) относительное удлинение при разрыве; F) модуль Юнга

Figure 1. Response surface plots showing the influence of independent variables PVA, CA and GI on the response variables of the corn S/CMC composite: А) swelling degree; В) gel fraction; С) water vapor transmission rate; Д) tensile strength; Е) elongation at break; F) Young's modulus

с участием ОН групп полимеров и СООН кислоты [32,33]. В результате сорбционные свойства гидрогеля ухудшаются. Было показано, что после достижения некоторой концентрации ЛК степень набухания гидрогеля не изменяется [34]. В случае введения слишком большого количества ЛК может наблюдаться противоположный эффект, как было отмечено авторами [35], для системы, включающей растворимый крахмал и ПВС. Причиной этого является взаимодействие только одной карбоксильной группы ЛК с гидроксилсодержащим полимером, сопровождающееся образованием объемных сложноэфирных групп в боковой цепи полимера, которые действуют как пластификатор.

Во-вторых, рост [Гл] до некоторой «критической» концентрации (40 мас. % в [35]) может способствовать снижению СН за счет увеличения количества Н-связей в композите. Предполагается [35], что наличие трех ОН групп в глицерине облегчает образование водородных связей с гидроксильными группами ПВС и полисахаридов (хотя они являются менее прочными, чем между карбоксильными группами ЛК и ОН группами полимеров). Такое предположение косвенно подтверждают полученные нами данные для составов № 3 и 4: при равных [ПВС] и [ЛК] более низкая СН наблюдается в случае меньшей величины [Гл]. Однако, изменение количества Гл не оказывает такого влияния на величину СН при снижении или увеличении концентрации сшивающего агента (составы № 1, 8 и 5, 15). Таким образом, гипотетически можно считать, что основной вклад в регулирование способности к набуханию для наших образцов вносит ЛК.

В-третьих, ПВС легко взаимодействует со всеми компонентами композиции: с крахмалом за счет межмолекулярных Н-взаимодействий между функциональными группами полимеров [36]; с КМЦ посредством водородных связей между ОН группами в ПВС и карбоксиметильными группами в КМЦ [37], а также посредством сложноэфирных связей, образующихся при сшивке лимонной кислотой. Таким образом, снижение СН в рассматриваемой системе предположительно будет происходить при увеличении концентрации всех независимых переменных. При этом необходимо установление предельных [ЛК] и [Гл], выше которых начинается преобладание пластифицирующего эффекта над процессом сшивки макромолекул.

2. Максимизация доли гель-фракции достигается при увеличении [ЛК], [ПВС] и уменьшении [Гл]. Аналогичное влияние количества Гл на ДГ в крахмалсодержащих пленках наблюдали авторы [38]. Уменьшение ДГ с ростом концентрации Гл связано с его пластифицирующими свойствами. Влияние ПВС или ЛК на ДГ также очевидно и аналогично обсуждаемому для случаев взаимодействия ПВС и ЛК между собой и с полисахаридами.

3. Пленочные материалы характеризуются достаточно низкими значениями паропроницаемости: менее 70 г/(м²·сут) (Таблица 2), что намного меньше величины, указанной в ГОСТ Р 57432-17 (менее 300 г/(м²·сут)). Следует отметить, что величина ПП полисахаридных пленок может варьироваться в достаточно широком диапазоне в зависимости от состава образцов и режима их получения (время и температура сушки, относительная влажность воздуха). Например, пленки из пшеничного крахмала и сорбита (40 мас. %), полученные через 48 ч выдержки при 36 °С и влажности 54 %, характеризуются предельно низким значением ПП (около 10 г/(м²·сут)) [39], а пленки из рисового крахмала с таким же содержанием сорбита, но с другим режимом сушки (12 ч, 60 °С, влажность 50 %) пропускают водяной пар в 15 раз интенсивнее (ПП около 150 г/(м²·сут)) [40]. Сведения о паропроницаемости для пленок, включающих крахмал, КМЦ, ПВС, ЛК и Гл, содержатся только в исследовании [41]. По данным [41], пленки, содержащие крахмал тапиоки, КМЦ и ПВС с соотношением (10–30):(35–45):(35–45) мас. %, сшитые ЛК и пластифицированные Гл (15 и 10 % по отношению к массе полимеров соответственно) и высушенные при 60 °С в течение 12 ч, при различной комбинации концентраций полимеров пропускают водяной пар со скоростью приблизительно 2500–3400 г/(м²·сут). Как видно из приведенных выше данных различных авторов, параметр ПП очень лабильный и сильно зависит от количества крахмала в композите.

В нашем случае соотношение Кр, КМЦ и ПВС составляет около (69–77):(17–19):(7–13) мас. %, т. е. величина [Кр] достаточно велика, что и обуславливает невысокую ПП пленок. Возможно, по причине незначительной проницаемости водяного пара образцами выраженное влияние на ПП независимых переменных отсутствует. При этом ПВС и Гл в концентрациях 10–16 и 25–40 мас. % соответственно обеспечивают синергический эффект, снижая паропроницаемость, как описано для композита кукурузного крахмала/ПВС в исследовании [24].

4. Величины прочности при растяжении наших образцов (15,9–38,6 МПа (Таблица 2)) хорошо согласуются с имеющимися в научной литературе для пленок подобного состава. Так, в работе [41] диапазон σ_p составляет 22–26 МПа; для композита Кр/КМЦ/ПВС

(30:20:50мас./мас.) — 18,3 МПа [42]; Кр/ПВС (25:75 мас./мас.) с добавкой 10 и 20 мас. % КМЦ, 20 мас. % Гл, 5 мас. % ЛК — 36,6 и 27,7 МПа [43]. Увеличению прочности образцов способствует преимущественно сшивающий агент: чем меньше [ЛК], тем выше значения σ_p . Высказано предположение [33], что ЛК может вызывать гидролиз разветвленных цепей макромолекулы амилопектина с образованием высоколинейной структуры, которая позволяет создавать большее количество водородных связей между цепями полисахарида, в результате чего повышается прочность на разрыв в полученных пленках.

Параметр σ_p также увеличивается с уменьшением [Гл]. Многочисленными исследованиями доказано, что роль пластификатора заключается в снижении прочной внутримолекулярной водородной связи между макромолекулами [44,45] и др. Молекулы Гл вследствие их гидрофильности удерживают молекулы воды, это увеличивает пространство между полимерными цепями и снижает прочность на разрыв [42]. ПВС в заданном диапазоне концентраций слабо влияет на прочностные показатели. В то же время из полученных нами данных гипотетически следует, что уменьшение его количества может привести к снижению значений σ_p , возможно, вследствие сокращения вклада сильных Н-взаимодействий между ОН и СООН группами ПВС и КМЦ в полимерной матрице.

5. Увеличение концентрации пластификатора приводит к максимизации значений ϵ_p . Для модуля Юнга отмечается прямо противоположная зависимость: значения E_0 возрастают при снижении [Гл]. Также прослеживается связь между способностью пленок к растяжению и степенью сшивки макромолекул: чем меньше [ЛК], тем больше удлинение при разрыве и ниже модуль Юнга. Влияние ПВС на способность образцов к удлинению слабо выражено. Так, у составов № 3 и 11, которые отличаются только величиной [ПВС], причем более, чем в 2 раза (15,5 и 7 мас. %), значения очень близки: 7,9 и 8,2 % для ϵ_p , 932 и 1137 МПа для E_0 . При этом лучшими механическими свойствами обладают пленочные материалы, в которых содержание ПВС максимально. Такое же влияние ПВС на удлинение по сравнению с пластификатором отмечается и в других подобных исследованиях, например, для пленок на основе кукурузного крахмала и ПВС [24] и для композита Кр/КМЦ/ПВС [46]. Уровень значений модуля Юнга для тройной полимерной системы — 1400–1865 МПа [46] — хорошо согласуется с полученными нами значениями E_0 .

Проведенный анализ показывает, что показатели полученных нами пленочных материалов отвечают требованиям ГОСТ Р 57432-17 и подобным по составу пленкам, описанным в литературе, которые авторы позиционируют как УМ для пищевых продуктов. Исходя из того, что снижение [ПВС] негативно влияет на большинство характеристик образцов, в качестве оптимального его количества приняли 15,5 мас. %. Гл и ЛК в целом оказывают антибатное действие на свойства пленок, поэтому в качестве оптимальной концентрации взяли среднее их содержание в полимерной композиции — 37,5 и 7 мас. % соответственно. Выбранные концентрации наиболее приближены к составам № 3 и 4 (Таблица 2), а именно состав № 3, как отмечалось ранее, максимально соответствует нормам ГОСТ Р 57432-17.

Данные расчета по уравнениям (2)–(7) для концентрации независимых переменных 15,5 мас. % ПВС; 37,5 мас. % Гл; 7 мас. % ЛК представлены в Таблице 5. Как видно, образцы такого состава характеризуются высокой долей сшитого полимера и имеют хорошие механические и барьерные свойства. Однако по сравнению с данными [41] для композита Кр/КМЦ/ПВС (30:35:35 мас./мас.), СН для оптимизированного нами состава выше на 20 % (380 и 472,5 % соответственно) при равной концентрации сшивающего агента (7 мас. %), но при большем (в 3,75 раза) содержании пластификатора. Степень набухания — единственная переменная отклика, которая имеет завышенное значение. Вероятно, в нашем случае не была достигнута «критическая» величина [Гл], обеспечивающая замедление набухания.

Таблица 5. Экспериментальные и прогнозируемые значения переменных отклика для пленок оптимизированного состава
Table 5. Experimental and predicted values of response variables for optimized composition films

Состав полимерной композиции: Кр/КМЦ = 80:20 мас./мас.; ПВС — 15,5; Гл — 37,5; ЛК — 7 % от массы полисахаридов	СН, %	ДГ, %	ПП, г/(м ² ·сут)	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E_0 , МПа
Расчет ANOVA	472,5	67,2	46,0	28,0	5,9	1767,4
Эксперимент (n = 3)	561,7	69,6	48,7	30,4	5,9	1767,1
Относительная ошибка, %	15,9	3,5	5,5	9,2	0	0,02

С учетом выбранного количества компонентов пленочной композиции (независимых переменных) были получены образцы оптимизированного состава и определены значения их характеристик. Эксперименты по определению параметров пленок (переменных отклика) были проведены трижды. Как видно из Таблицы 5, средние значения четырех параметров из шести — доли геля, паропроницаемости, относительного удлинения при разрыве и модуля Юнга — имеют небольшую ошибку (до 5,5%) по сравнению с расчетными значениями. Таким образом, прогнозируемые значения, основанные на регрессионной модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Теоретические и экспериментальные значения степени набухания существенно различаются. Более того, величина СН полученных образцов является достаточно высокой для упаковочных пленок и может привести к потере целостности при действии водной среды. Причиной высокой сорбционной способности пленок является, очевидно, гидрофильная природа всех компонентов, входящих в состав композитов. Для снижения степени набухания необходимо дополнение состава пленкообразующей композиции гидрофобизирующими соединениями. Например, значительное снижение содержания воды в матрице Кр/ПВС отмечено при добавлении к ней смеси экстракта прополиса и антоцианов [46], нанокмлексов, загруженных антоцианами [47], из-за сильных водородных связей между полимерами

и введенными компонентами. Включение в полимерную основу подобных добавок позволит не только улучшить базовые характеристики пленок, но и придать им дополнительные свойства, например, антиоксидантные и/или антибактериальные.

4. Выводы

С использованием методологии поверхности отклика проведена оптимизация количества функциональных добавок (поливинилового спирта, лимонной кислоты, глицерина) в композите кукурузный крахмал — карбоксиметилцеллюлоза (при соотношении полисахаридов 80:20 мас./мас.). Были установлены концентрации поливинилового спирта, глицерина и лимонной кислоты, которые составили 15,5; 37,5 и 7 мас. % соответственно. Данный оптимизированный состав позволяет получить матрицу со степенью сшивки макромолекул, обеспечивающей низкую паропроницаемость пленочных материалов и хороший уровень их механических параметров.

Для полимерной основы, включающей крахмал и КМЦ, были получены основные данные о влиянии ПВС, ЛК и Гл на свойства пленок, которые важны для оценки их применимости в качестве пленочного упаковочного материала для пищевой продукции. Для увеличения водостойкости образцов необходимо продолжение работы в направлении совершенствования состава пленкообразующей композиции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК / REFERENCES

- Ncube, L. K., Ude, A. U., Ogunmuyiwa, E. N., Zulkifli, R., Beas, I. N. (2020). Environmental impact of food packaging materials: A review of contemporary development from conventional plastics to polylactic acidbased materials. *Materials*, 13(21), Article 4994. <https://doi.org/10.3390/ma13214994>
- Бурак, Л. Ч. (2023). Обзор разработок биоразлагаемых упаковочных материалов для пищевой промышленности. *Ползуновский вестник*, 1, 91–105. [Burak, L. Ch. (2023). Overview of the development of biodegradable packaging materials for the food industry. *Polzunovskiy Vestnik*, 1, 91–105. (In Russian)] <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2023.01.012>
- Baranwal, J., Barse, B., Fais, A., Delogu, G. L., Kumar, A. (2022). Biopolymer: A sustainable material for food and medical applications. *Polymers*, 14(5), Article 983. <https://doi.org/10.3390/polym14050983>
- Wypij, M., Trzcińska-Wencel, J., Golińska, P., Avila-Quezada, G. D., Ingle, A. P., Rai, M. (2023). The strategic applications of natural polymer nanocomposites in food packaging and agriculture: Chances, challenges, and consumers' perception. *Frontiers in Chemistry*, 10, Article 1106230. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.1106230>
- Onyeaka, H. N., Nwabor, O. F. (2022). Natural polymers as food packaging materials. Chapter in a book: *Food Preservation and Safety of Natural Products*. Cambridge (MA): Academic Press US, 2022. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85700-0.00004-6>
- Gonzalez-López, M. E., de Jesús Calva-Estrada, S., Gradilla-Hernández, M. S., Barajas-Alvarez, P. (2023). Current trends in biopolymers for food packaging: A review. *Frontiers in Sustainable Food Systems*, 7, Article 1225371. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2023.1225371>
- Panda, P. K., Sadeghi, K., Seo, J. (2022). Recent advances in poly (vinyl alcohol)/natural polymer based films for food packaging applications: A review. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, Article 100904. <https://doi.org/10.1016/j.foodpack.2022.100904>
- Gong, W., He, W.-Y., Hou, Y.-Y., Li, Y.-X., Hu, Y.-Y., Zhu, B.-W. et al. (2024). Polyvinyl alcohol-based multifunctional hydrogel film: A novel strategy for food preservation packaging. *Food Bioscience*, 59, Article 104125. <https://doi.org/10.1016/j.foodbioscience.2024.104125>
- Teodorescu, M., Bercea, M., Morariu, S. (2018). Biomaterials of poly (vinyl alcohol) and natural polymers. *Polymer Reviews*, 58(2), 247–287. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1403928>
- Deng, H., Su, J., Zhang, W., Khan, A., Sani, M. A., Goksen, G. et al. (2024). A review of starch/polyvinyl alcohol (PVA) blend film: A potential replacement for traditional plastic-based food packaging film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 273(Part 1), Article 132926. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132926>
- Wen, L., Liang, Y., Lin, Z., Xie, D., Zheng, Z., Xu, C. et al. (2021). Design of multifunctional food packaging films based on carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol crosslinked network by using citric acid as crosslinker. *Polymer*, 230, Article 124048. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.124048>
- Xie, Y., Pan, Y., Cai, P. (2022). Hydroxyl crosslinking reinforced bagasse cellulose/polyvinyl alcohol composite films as biodegradable packaging. *Industrial Crops and Products*, 176, Article 114381. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.114381>
- Zhang, S., Guo, H. G., Cran, M. J. (2024). Influence of PVA resin and cross-linking agent on the structure and properties of semi-refined carrageenan-based packaging films. *Journal of Physics: Conference Series*, 2680(1), Article 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2680/1/012006>
- Gómez-Aldapa, C. A., Velazquez, G., Gutierrez, M. C., Rangel-Vargas, E., Castro-Rosas, J., Aguirre-Loredo, R. Y. (2020). Effect of polyvinyl alcohol on the physico-chemical properties of biodegradable starch films. *Materials Chemistry and Physics*, 239, Article 122027. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122027>
- Ma, Q., Du, L., Yang, Y., Wang, L. (2017). Rheology of film-forming solutions and physical properties of tara gum film reinforced with polyvinyl alcohol (PVA). *Food Hydrocolloids*, 63, 677–684. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.009>
- Bertolo, M. R. V., Dias, L., de Oliveira Filho, J. G., Alves, F., Marangon, C., da Conceicao Amaro Martins, V. et al. (2022). Central composite design optimization of active and physical properties of food packaging films based on chitosan/gelatin/pomegranate peel extract. *Food Packaging and Shelf Life*, 34, Article 100986. <https://doi.org/10.1016/j.foodpack.2022.100986>
- Dean, A., Voss, D., Draguljić, D. (2017). *Design and Analysis of Experiments*. Cham: Springer, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-52250-0>
- Li, Z., Lu, D., Gao, X. (2021). Optimization of mixture proportions by statistical experimental design using response surface method — A review. *Journal of Building Engineering*, 36(2), Article 102101. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.102101>
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., Anderson-Cook, C. M. (2016). *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.
- Bajic, M., Oberlinter, A., Korge, K., Likožar, B., Novak, U. (2020). Formulation of active food packaging by design: Linking composition of the film-forming solution to properties of the chitosan-based film by response surface methodology (RSM) modelling. *International Journal of Biological Macromolecules*, 160, 971–978. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.05.186>
- Contreras-Chávez, R., Garnica-Romo, M. G., Martínez-Flores, H. E., de Dios Figueroa-Acátenas, J., Anjos, R. C. A., Topete-Betancourt, A. (2021). Optimization of carboxylated starch films from purple sweet potato: Effect of glycerol, carboxymethylcellulose, and stearic acid. *Materials Research Express*, 8, Article 115101. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac36fa>
- Franco, E., Dussán, R., Navia, D. P., Amú, M. (2021). Study of the annealing effect of starch/polyvinyl alcohol films crosslinked with glutaraldehyde. *Gels*, 7(4), Article 249. <https://doi.org/10.3390/gels7040249>
- Guleria, S., Singh, H., Jain, A., Arya, S. K., Puri, S., Khatri, M. (2024). Response surface methodology-based preparation of sago starch bioplastic film for food packaging. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 29(7), 478–495. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2024.2383480>
- Yari, S., Mohammadi-Rovshandeh, J., Shahrourvandhttps, M. (2022). Preparation and optimization of starch/poly vinyl alcohol/ZnO nanocomposite films applicable for food packaging. *Journal of Polymers and the Environment*, 30, 1502–1517. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-526513/v1>
- Mittal, M., Chaudhary, R., Phutela, K., Airon, M., Singh, R. C. (2022). Modeling and performance optimization of starch-based biocomposite films using response surface methodology. *Journal of Applied Research and Technology*, 20(4), 430–447. <https://doi.org/10.22201/icat.24486736e.2022.20.4.1239>
- Dewi, R., Sylvia, N., Zulnazri, Z., Fithra, H., Riza, M., Siregar, J. P. et al. (2024). The optimization of avocado-seed-starch-based degradable plastic synthesis with a polylactic acid (PLA) blend using response surface methodology (RSM). *Polymers*, 16(16), Article 2384. <https://doi.org/10.3390/polym16162384>
- Крюк, Т. В., Попова, О. С., Тюрина, Т. Г., Сиверский, А. В., Романенко, Н. А. (2024). Разработка состава пленочных материалов на основе полисахаридов для пищевой упаковки. *Пищевая промышленность: наука и технологии*, 17(4), 67–75. [Kryuk, T. V., Popova, O. S., Tyurina, T. G., Siverskiy, A. V., Romanenko, N. A. (2024). Development of film materials composition based on polysaccharides for food packaging. *Food Industry: Science and Technologies*, 17(4), 67–75. (In Russian)]
- Noè, C., Tonda-Turo, C., Chiappone, A., Sangermano, M., Hakkarainen, M. (2020). Light processable starch hydrogels. *Polymers*, 12(6), 1359–1372. <https://doi.org/10.3390/polym12061359>
- Ahmed, A. S., Mandal, U. K., Taher, M., Susanti, D., Jaffri, J. M. (2017). PVA-PEG physically cross-linked hydrogel film as a wound dressing: Experimental design and optimization. *Pharmaceutical Development and Technology*, 23(8), 751–760. <https://doi.org/10.1080/10837450.2017.1295067>
- Ghiassi, F., Golmakani, M.-T., Eskandari, M. H., Hosseini, S. M. H. (2020). A new approach in the hydrophobic modification of polysaccharide-based edible films using structured oil nanoparticles. *Industrial Crops and Products*, 154, Article 112679. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112679>
- Yao, X., Qin, Y., Zhang, M., Zhang, J., Qian, C., Liu, J. (2021). Development of active and smart packaging films based on starch, polyvinyl alcohol and betacyanins from different plant sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 358–368. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.152>

32. Wilpiszewska, K., Antosik, A. K., Schmidt, B., Janik, J., Kockicka, J. (2020). Hydrophilic films based on carboxymethylated derivatives of starch and cellulose. *Polymers*, 12(11), Article 2447. <https://doi.org/10.3390/polym12112447>
33. Ghanbarzadeh, B., Almasi, H., Entezami, A. A. (2011). Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.10.016>
34. Yoon, S.-D., Chough, S.-H., Park, H.-R. (2006). Properties of starch-based blend films using citric acid as additive. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(3), 2554–2560. <https://doi.org/10.1002/app.23783>
35. Das, A., Uppaluri, R., Das, C. (2019). Feasibility of poly-vinyl alcohol/starch/glycerol/citric acid composite films for wound dressing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131, 998–1007. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.160>
36. Nargesi Khoramabadi, H., Arefian, M., Hojjati, M., Tajzad, I., Mokhtarzade, A., Mazhar, M. et al. (2020). A review of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose (PVA/CMC) composites for various applications. *Journal of Composites and Composites*, 2(3), 69–76. <https://doi.org/10.29252/jcc.2.2.2>
37. Abedi-Firoozjah, R., Chabook, N., Rostami, O., Heydari, M., Kolahdouz-Nasiri, A., Javanmardi, F. et al. (2023). PVA/starch films: An updated review of their preparation, characterization, and diverse applications in the food industry. *Polymer Testing*, 118, Article 107903. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107903>
38. Basiak, E., Lenart, A., Debeaufort, F. (2018). How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. *Polymers*, 10(4), Article 412. <https://doi.org/10.3390/polym10040412>
39. Napierala, D. M., Nowotarska, A. (2006). Water vapour transmission properties of wheat starch-sorbitol film. *Acta Agrophysica*, 7(1), 151–159.
40. Laohakunjit, N., Nookhorm, A. (2004). Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch*, 56(8), 348–356. <https://doi.org/10.1002/star.200300249>
41. Boonthod, C. (2021). Development of polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose/starch biodegradable film for active packaging. Bangkok: Silpakorn University, 2021.
42. Taghizadeh, M. T., Sabouri, N., Ghanbarzadeh, B. (2013). Polyvinyl alcohol: Starch: Carboxymethyl cellulose containing sodium montmorillonite clay blends; mechanical properties and biodegradation behavior. *SpringerPlus*, 2(1), Article 376. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-376>
43. Gulati, K., Lal, S., Arora, S. (2019). Synthesis and characterization of PVA/Starch/CMC composite films reinforced with walnut (Juglans regia L.) shell flour. *SN Applied Sciences*, 1, Article 1416. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1462-8>
44. Cabello, S. P., Takara, E. A., Marchese, J., Ochoa, N. A. (2015). Influence of plasticizers in pectin films: Microstructural changes. *Materials Chemistry and Physics*, 162, 491–497. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.019>
45. Liu, T., Peng, X., Chen, Y.-N., Bai, Q.-W., Shang, C., Zhang, L., Wang, H. (2018). Hydrogen-bonded polymer–small molecule complexes with tunable mechanical properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 39(9), Article 1800050. <https://doi.org/10.1002/marc.201800050>
46. Mustafa, P., Niazi, M. B. K., Jahan, Z., Rafiq, S., Ahmad, T., Sikander, U. et al. (2021). Improving functional properties of PVA/starch-based films as active and intelligent food packaging by incorporating propolis and anthocyanin. *Polymers and Polymer Composites*, 29, 1472–1484. <https://doi.org/10.1177/0967391120973503>
47. Qin, Y., Yun, D., Xu, F., Chen, D., Kan, J., Liu, J. (2021). Smart packaging films based on starch/polyvinyl alcohol and *Lycium ruthenicum* anthocyanins-loaded nano-complexes: Functionality, stability and application. *Food Hydrocolloids*, 119, Article 106850. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106850>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
Принадлежность к организации	Affiliation
Крюк Татьяна Владленовна — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент, заместитель директора по научной работе, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко 283048, Донецк, ул. Розы Люксембург, 70 Тел.: +7-949-381-69-21 E-mail: ktvl2010@mail.ru ORCID: http://orcid.org/0000-0002-8538-5856 * автор для контактов	Tatiana V. Kryuk , Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Docent, Deputy Director for Scientific Work, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry 70, Rosa Luxemburg Str., Donetsk, 283048, Russia Tel.: +7-949-381-69-21 E-mail: ktvl2010@mail.ru ORCID: http://orcid.org/0000-0002-8538-5856 * corresponding author
Тюрина Татьяна Григорьевна — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела исследований радикальных реакций, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко 283048, Донецк, ул. Розы Люксембург, 70 Тел.: +7-949-358-53-47 E-mail: t_turina@mail.ru ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2950-3616	Tatyana G. Tyurina , Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher of the Radical Reactions Study Department, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry 70, Rosa Luxemburg Str., Donetsk, 283048, Russia Tel.: +7-949-358-53-47 E-mail: t_turina@mail.ru ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2950-3616
Попова Оксана Сергеевна — старший преподаватель, кафедра таможенно-го дела и экспертизы товаров, Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского 283050, Донецк, ул. Щорса, 31 Тел.: +7-949-339-38-49 E-mail: omango@yandex.ru ORCID: http://orcid.org/0000-0003-0008-5406	Oksana S. Popova , Senior Lecturer, Department of Customs Affairs and Expertise of Goods, Donetsk National University of Economics and Trade named after Mikhail Tugan-Baranovsky 31, Shchors Str., Donetsk, 283050, Russia Tel.: +7-949-339-38-49 E-mail: omango@yandex.ru ORCID: http://orcid.org/0000-0003-0008-5406
Романенко Наталья Александровна — младший научный сотрудник, молодежная лаборатория функциональных материалов на основе полисахаридов, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко 283048, Донецк, ул. Розы Люксембург, 70 Тел.: +7-949-347-13-21 E-mail: nathaly_roman@mail.ru ORCID: http://orcid.org/0009-0001-0703-0806	Natalya A. Romanenko , Junior Researcher, Youth Laboratory of Functional Materials Based on Polysaccharides, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry 70, Rosa Luxemburg Str., Donetsk, 283048, Russia Tel.: +7-949-347-13-21 E-mail: nathaly_roman@mail.ru ORCID: http://orcid.org/0009-0001-0703-0806
Гончарук Галина Петровна — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70 Тел.: +7-929-995-46-91 E-mail: ggoncharuk@ispm.ru ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2762-1512	Galina P. Goncharuk , Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials 70, Profsoyuznaya Str., Moscow, 117393, Russia Tel.: +7-929-995-46-91 E-mail: ggoncharuk@ispm.ru ORCID: http://orcid.org/0000-0003-2762-1512
Труш Евгений Николаевич — младший научный сотрудник, молодежная лаборатория функциональных материалов на основе полисахаридов, Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко 283048, Донецк, ул. Розы Люксембург, 70 Тел.: +7-949-394-06-55 E-mail: trush.chem@gmail.com ORCID: http://orcid.org/0009-0007-5545-9328	Eugene N. Trush , Junior Researcher, Youth Laboratory of Functional Materials Based on Polysaccharides, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry 70, Rosa Luxemburg Str., Donetsk, 283048, Russia Tel.: +7-949-394-06-55 E-mail: trush.chem@gmail.com ORCID: http://orcid.org/0009-0007-5545-9328
Критерии авторства	Contribution
Крюк Т. В.: постановка цели и задач, систематизация результатов экспериментальных данных, написание текста статьи. Тюрина Т. Г.: научное руководство, редактирование статьи. Попова О. С.: обработка экспериментальных данных. Романенко Н. А.: исследование свойств образцов. Гончарук Г. П.: проведение механических испытаний образцов. Труш Е. Н.: получение образцов.	Tatiana V. Kryuk: determination aim and tasks, systematizing the results of experimental data, writing the text of the article. Tatiana G. Tyurina: scientific management, editing the article. Oksana S. Popova: processing of experimental data. Natalia A. Romanenko: measuring the sorption and barrier characteristics of film materials. Galina P. Goncharuk: measuring the mechanical characteristics of film materials. Eugene N. Trush: obtaining of film materials.
Конфликт интересов	Conflict of interest
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.	The authors declare no conflict of interest.