

Лебедєв В.В., к.техн.н., доцент, Мірошніченко Д.В., д.техн.н., професор,
Савченко Д.О., студент, Тихомирова Т.С., к.техн.н., доцент,
Забіяка Н.А., доктор філософії

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЕТЕРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ З БАКТЕРИЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Ключові слова: біодеградабельні плівки, гідроксипропілметилцелюлоза, бактерицидні властивості, гумінові кислоти, гібридна модифікація.

Вступ. Сучасний етап розвитку людства – це високотехнологічне, комфортне та динамічне середовище життя, яке створюється завдяки використанню великої кількості різноманітних полімерів та пластиків. Фактично можна сказати, що сучасна людина не зможе повноцінно існувати без їх використання, але, в той же час, поряд з унікальністю та незамінністю полімери та пластики мають значний недолік – утворення великої кількості відходів, які забруднюють навколишнє середовище та природу навкруги [1]. Саме тому сучасним та найбільш актуальним трендом в сфері застосування полімерів та пластиків людиною є імплементація принципу Zero Waste шляхом одержання біодеградабельних матеріалів, які при стабільних та високих експлуатаційних характеристиках впродовж терміну використання та здатних потім до деструкції під дією факторів довкілля. Прикладом таких матеріалів є біодеградабельні плівки на основі природних полімерів [2]: крохмаль, целюлоза, хітозан та ін. З таких матеріалів в даний час отримують широкий асортимент пакувальних біодеградабельних плівок для харчових та інших продуктів [3, 4]. В той же час пакувальні біодеградабельні плівки з антибактеріальною дією для довготривалого зберігання харчових продуктів сьогодні мають обмежене розповсюдження [5,6,7]. Враховуючи природні антибактеріальні та антимікробні властивості, легку доступність і відповідні фізико-хімічні властивості, таких похідних бурого вугілля, як гумінові кислоти (ГК), вони може бути ідеальним кандидатом для модифікації природних полімерів у вигляді етерів целюлози з метою одержання біодеградабельних біополімерних плівок з антибактеріальною здатністю [8,9,10,11]. Саме тому на сьогодні залишається актуальною проблема одержання біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями для пакування широкого кола харчових продуктів.

Мета статті – дослідження біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі етерів целюлози та гумінових речовин.

Об'єкти та методи дослідження. При одержанні біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями використовували використовували гідроксипропілметилцелюлозу (ГПМЦ) марки Walocel™ виробництва Dow Corning (США). ГПМЦ (рис. 1) – це природний полімер, який легко і швидко розчиняється в гарячій або холодній воді, утворює розчини з різним рівнем в'язкості. В якості каталізатора зшивання гібридних екологічно чистих біодеградабельних полімерних плівок використовується лимонна кислота (99,88 %) за ГОСТ 3652.

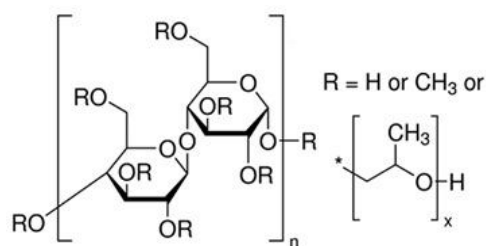


Рисунок 1 – Структурна формула ГПМЦ

Як гібридні модифікатори використовували гумінові кислоти, які отримували при екстракції бурого вугілля лужним розчином пірофосфату натрію з подальшою екстракцією 1 %-ним розчином гідроксиду натрію і осадженням мінеральної кислотою [12]. В таблиці 1 наведена характеристика дослідних зразків бурого вугілля різного ступеня метаморфізму.

Таблиця 1 – Технічний аналіз бурого вугілля*

Зразок вугілля	Технічний аналіз, %			
	W ^a	A ^d	S _t ^d	V ^d
1	16,8	48,7	2,50	29,1
2	8,1	8,3	1,87	43,7
3	30,6	36,7	4,00	43,7

W^a – волога на аналітичний стан, %; A^d – зольність на сухий стан, %; S_t^d – вміст сірки на сухий стан, %; V^d – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %.

Біодеградабельні плівки з ГПМЦ отримували методом поливу розчинів ГПМЦ з концентрацією 2 % мас., до яких додавали різну кількість гумінової кислоти: 5, 10, 15 % мас. Розчини ГПМЦ в концентрації 2 % мас отримували шляхом розчинення полімеру у масовому співвідношенні 2:100 ГПМЦ:дистильована вода при нагріванні до 90–100 °С. Після цього додавали до отриманих розчинів ГПМЦ 1,5 % мас. каталізатора зшивання – лимонну кислоту. Визначення водопоглинання зразків біодеградабельних плівок у холодній воді проводили згідно ISO 62:2008. Міцнісні властивості при розтягуванні біодеградабельних плівок визначали згідно ISO 527-2:2021. Випробування проводилися на розривній машині IP 5040-5 у режимі одноосового розтягування за температури 22 °С. Швидкість випробування зразків – 25 мм/хв. Визначали відносне подовження при розриві (%) та міцність при розриві (МПа). Для вимірювання газопроникності біодеградабельних плівок за киснем використовували метод диференціального тиску та вакуумний тестер VAC-V1. Вакуумування здійснювали протягом 8 годин.

Обговорення результатів. Графічна залежність водопоглинання, міцність при розриві, відносне подовження при розриві та часу появи цвілі в біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК наведена на рис. 2–5. Було встановлено, що гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцності характеристики та надати їм антибактеріальні властиво-

сті, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у біодеградабельних плівках.

На рис. 6 наведено дослідження газопроникненості біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ, з якого видно, що за рахунок підвищення інтенсивності процесів структуроутворення при гібридній модифікації спостерігається збільшення газопроникненості усіх біодеградабельних плівок. Ефект збільшення газопроникненості біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ залежно від властивостей ГК і збільшується в напрямі різних типів ГК $3 > 2 > 1$.

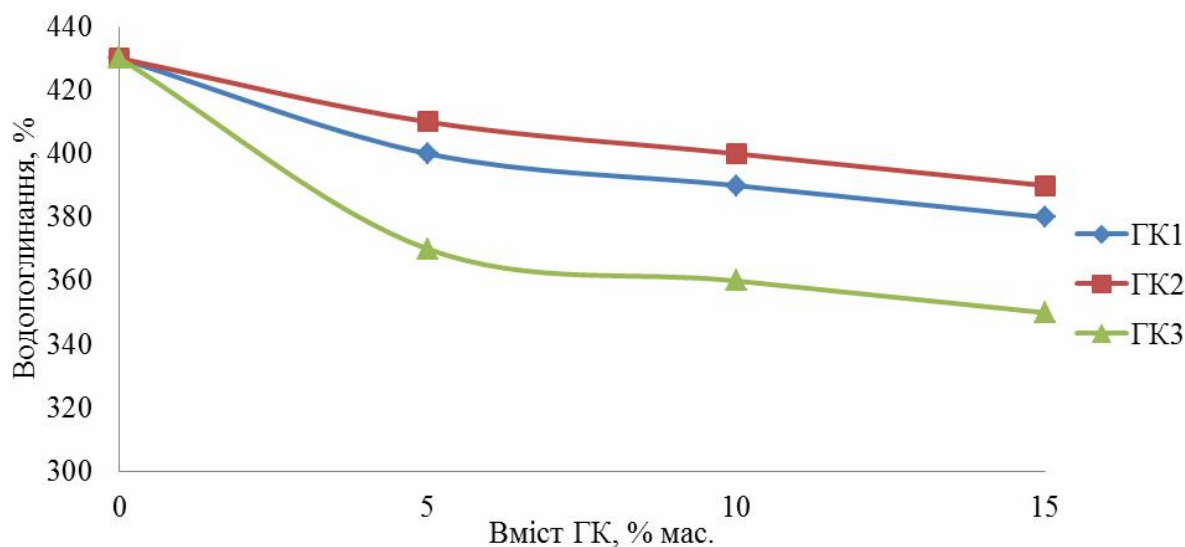


Рисунок 2 – Залежність водопоглинання біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

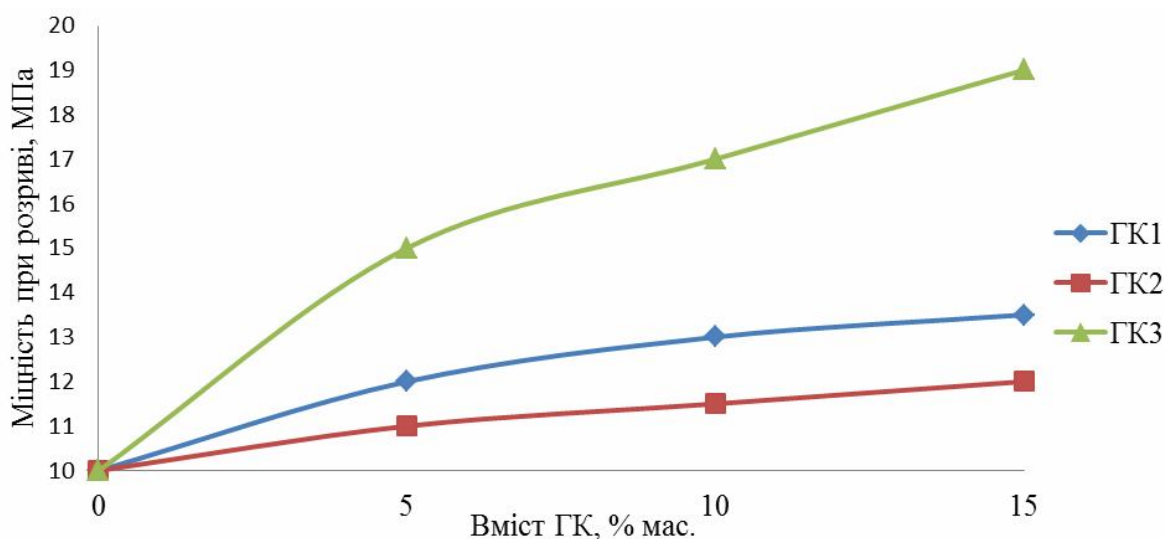


Рисунок 3 – Залежність міцності при розриві біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

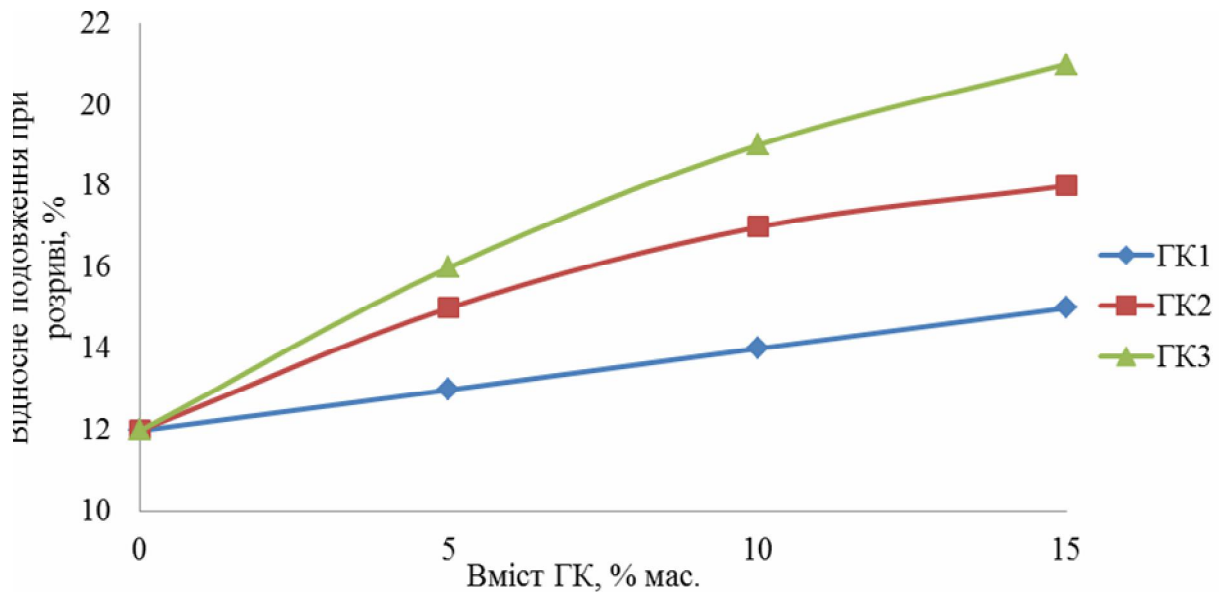


Рисунок 4 – Залежність відносного подовження при розриві біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

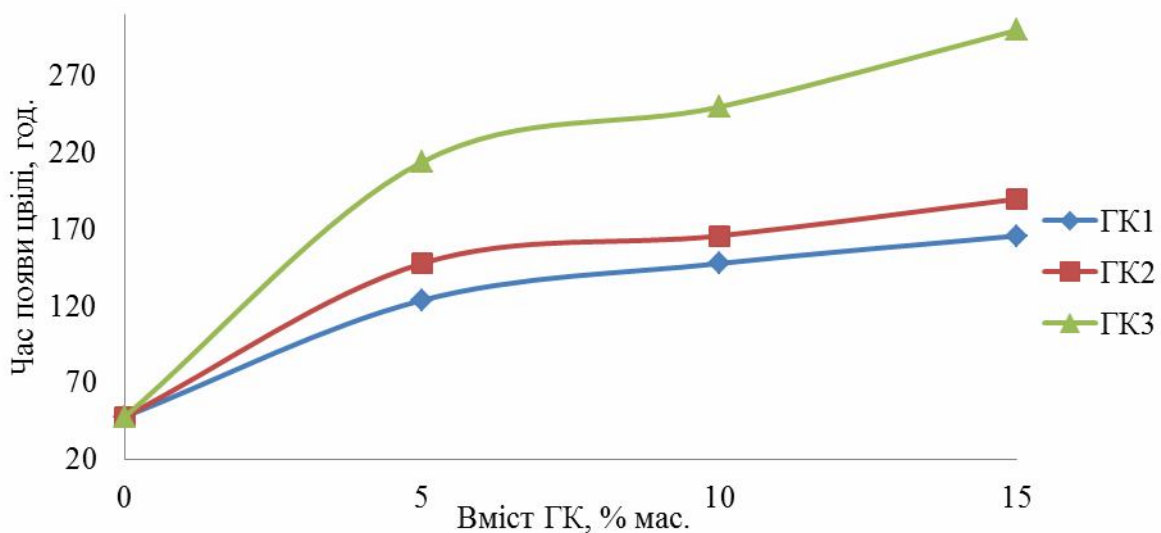


Рисунок 5 – Залежність часу появи цвілі в біодеградабельних плівках з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту різних типів ГК

З даних таблиці 2, в якій наведені зведені експлуатаційні властивості біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ модифікованих ГК видно, що гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцності характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у біодеградабельних плівках.

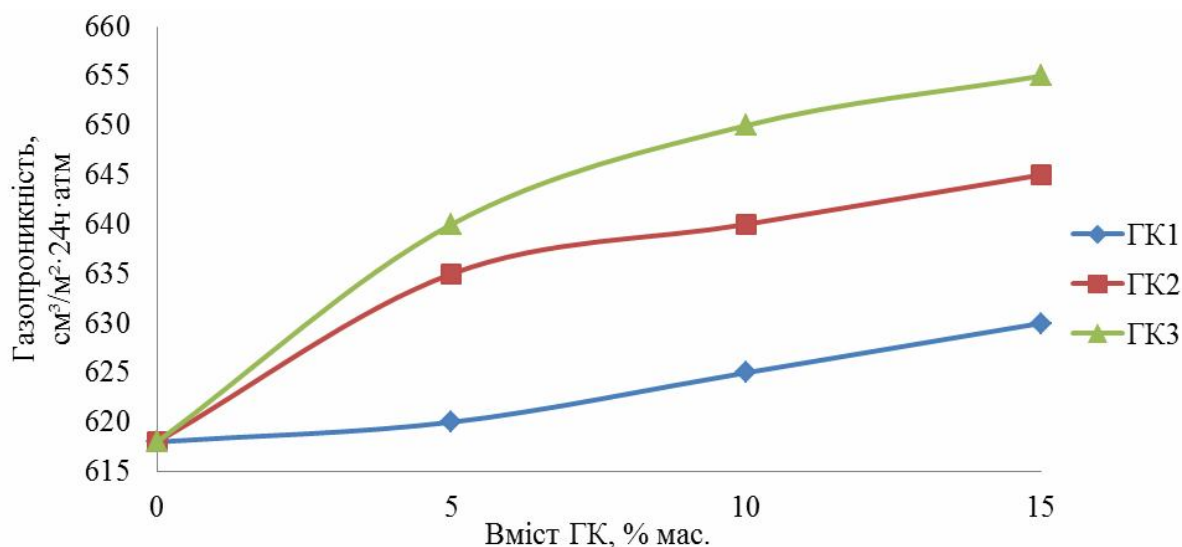


Рисунок 6 – Залежність газопроникненості біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГК

Таблиця 2 – Експлуатаційні властивості біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГК

№	Вміст гумінових кислот, %мас.	Водопоглинання, % мас.	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Час появи цвілі, годин
Чиста композиція		430	10	12	48
ГК1	5	400	12	13	124
	10	390	13	14	148
	15	380	13,5	15	166
ГК2	5	410	11	15	148
	10	400	11,5	17	166
	15	390	12	18	190
ГК3	5	370	15	16	214
	10	360	17	19	Не з'являється
	15	350	19	21	Не з'являється

Висновки. В статті проведено дослідження з метою встановлення особливостей характеристик біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ГПМЦ від вмісту ГК. Встановлено, що модифікація біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ гуміновими похідними бурого вугілля у вигляді ГК дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцності характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у біодеградабельних плівках. Також визначено, що оптимальним з погляду міцностних та експлуатаційних характеристик є біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями

ми при вмісті 10 % мас. ГК №3. Показано, що гібридна модифікація ГК за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі ГПМЦ дозволяє отримати міцні водорозчинні біодеградабельні плівки з антибактеріальними властивостями для використання, як пакування для сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи та т.п.) з подовженим терміном зберігання.

Література

1. Cabrera F.C. Eco-friendly polymer composites: A review of suitable methods for waste management // *Polymer Composites*. – 2021. – Vol. 42. – P. 2653–2677.
2. Anukiruthika T., Sethupathy P., Wilson A., Kashampur K., Moses J.A., Anandharamakrishnan C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2020. – Vol. 19 (3). – P. 1156–1186.
3. Marcos B., Aymerich T., Monfort J. M., Garriga M. Use of antimicrobial biodegradable packaging to control *Listeria monocytogenes* during storage of cooked ham // *International Journal of Food Microbiology*. – 2007. – Vol. 120 (1–2). – P. 152–158.
4. Falguera V., Quintero J.P., Jimenez A., Munoz J.A., Ibarz A. Edible films and coatings: structures, active function and trends in their use // *Trends in Food Science & Technology*. – 2011. – Vol. 22 (6). – P. 292–303.
5. Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpää M. A review on modification methods to cellulosebased adsorbents to improve adsorption capacity // *Water Res.* – 2016. – Vol. 91 (2016). – P. 156–173.
6. Liu Y., Wang W.B., Wang A.Q. Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgit hydrogel composites // *Desalination*. – 2010. – Vol. 259. P. 258–264.
7. Chen R., Zhang Y., Shen L., Wang X., Chen J., Ma A., Jiang W. Lead(II) and methylene blue removal using a fully biodegradable hydrogel based on starch immobilized humic acid // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 268. – P. 348–355.
8. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D., Nikolaichuk Y. Use of Humic Acids from Low-Grade Metamorphism Coal for the Modification of Biofilms Based on Polyvinyl Alcohol // *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 63 (4). – P. 953–962.
9. Чжан Сяобінь, Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В. Використання гумінових кислот для модифікації біоплівки, виготовлених на основі полівинілового спирту та гідроксипропілметилцелюлози // *Вуглехімічний журнал*. – 2021. – №6. – С. 22–37.
10. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 63 (3). – P. 646–654.
11. Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Тихомирова Т.С. Розробка та дослідження гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицид-

ними властивостями// Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського:Серія Технічні науки. – 2022. Т. 33 (72). – № 3. С. 87–91.

12. ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85) Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот.

Bibliography (transliterated)

1. Cabrera F.C. Eco-friendly polymer composites: A review of suitable methods for waste management // *Polymer Composites*. – 2021. – Vol. 42. – P. 2653–2677.

2. Anukiruthika T., Sethupathy P., Wilson A., Kashampur K., Moses J.A., Anandharamkrishnan C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. – 2020. – Vol. 19 (3). – P. 1156–1186.

3. Marcos B., Aymerich T., Monfort J. M., Garriga M.. Use of antimicrobial biodegradable packaging to control *Listeria monocytogenes* during storage of cooked ham // *International Journal of Food Microbiology*. – 2007. – Vol. 120 (1–2). – P. 152–158.

4. Falguera V., Quintero J.P., Jimenez A., Munoz J.A., Ibarz A. Edible films and coatings: structures, active function and trends in their use // *Trends in Food Science & Technology*. – 2011. – Vol. 22 (6). – P. 292–303.

5. Hokkanen S. , Bhatnagar A. , Sillanpää M. A review on modification methods to cellulosebased adsorbents to improve adsorption capacity // *Water Res.* – 2016. – Vol. 91 (2016). – P. 156–173.

6. Liu Y. , Wang W.B. , Wang A.Q. Adsorption of lead ions from aqueous solution by using carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite hydrogel composites // *Desalination*. – 2010. – Vol. 259. P. 258–264.

7. Chen R. , Zhang Y. , Shen L. , Wang X. , Chen J. , Ma A. , Jiang W. Lead(II) and methylene blue removal using a fully biodegradable hydrogel based on starch immobilized humic acid // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 268. – P. 348–355.

8. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D., Nikolaichuk Y. Use of Humic Acids from Low-Grade Metamorphism Coal for the Modification of Biofilms Based on Polyvinyl Alcohol // *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 63 (4). – P. 953–962.

9. Chzhan Syaobin', Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V. Viktoristannya guminovih kislot dlya modifikacii bioplivok, vigotovlenih na osnovi polivinilovogo spirtu ta gidroksipropilmetilcelyulozi // *Vuglekhimichnij zhurnal*. – 2021. – №6. – P. 22–37.

10. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Zhang, Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum and Coal*. – 2021. – № 63 (3). – P. 646–654.

11. Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Savchenko D.O., Tihomirova T.S. Rozrobka ta doslidzhennya gibridnih ekologichno chistih biodegradabel'nih plivok z baktericid-nimi vlastivostyami// Vcheni zapiski Tavrijs'kogo nacional'nogo universitetu imeni V.I. Vernads'kogo:Seriya Tekhnichni nauki. – 2022. Т. 33 (72). – № 3. P. 87–91.

12. GOST 9517-94 (ISO 5073-85) Topливо tverdoe. Metody opredeleniya vyhoda guminovyh kislot.

УДК 678

Лебедев В.В., Мірошніченко Д.В., Савченко Д.О., Тихомирова Т.С., Забіяка Н.А.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ДОСЛІДЖЕННЯ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЕТЕРІВ ЦЕЛЮЛОЗИ З БАКТЕРИЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

У статті показані дослідження щодо розроблення новітніх біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі гідроксипропілметилцелюлози, модифікованих гуміновими кислотами бурого вугілля. Гібридні біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями отримували методом поливу розчинів гідроксипропілметилцелюлози з концентрацією 2 % мас., до яких додавали різну кількість гумінової кислоти. При одержанні біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями використовували гідроксипропілметилцелюлозу марки Walocel™ виробництва Dow Corning (США). Як гібридні модифікатори використовували гумінові кислоти, які отримували при екстракції бурого вугілля лужним розчином пірофосфату натрію з подальшою екстракцією 1 %-вим розчином гідроксиду натрію і осадженням мінеральної кислотою. Визначення водопоглинання зразків біодеградабельних плівок у холодній воді проводили згідно ISO 62:2008, міцностні властивості при розтягуванні біодеградабельних плівок визначали згідно ISO 527-2:2021, для вимірювання газопроникності біодеградабельних плівок по кисню використовували метод диференціального тиску та вакуумний тестер VAC-V1. Ефект гібридної модифікації гідроксипропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля з точки зору досліджених експлуатаційних характеристик збільшувався в напрямі типів гумінових кислот бурого вугілля №3>№2>№1. Показано, що гібридна модифікація за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі гідроксипропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцностні характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у плівках. Оптимальним з погляду міцностних та експлуатаційних характеристик є біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями при вмісті 10 % мас. гумінових кислот №3. Загалом встановлено, що гібридна модифікація гуміновими кислотами за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі гідроксипропілметилцелюлози дозволяє отримати міцні водорозчинні плівки з антибактеріальними властивостями для використання, як пакування для сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи та т.п.) з подовженим терміном зберігання.

Ключові слова: біодеградабельні плівки, гідроксипропілметилцелюлоза, бактерицидні властивості, гумінові кислоти, гібридна модифікація.

УДК 678

Лебедев В.В., Мирошниченко Д.В., Савченко Д.А., Тихомирова Т.С., Забияка Н.А.

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»***ИССЛЕДОВАНИЕ БИОДЕГРАДАБЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

В статье показаны исследования по разработке новейших биodeградебельных пленок с бактерицидными свойствами на основе гидроксипропилметилцеллюлозы, модифицированных гуминовыми кислотами бурого угля. Гибридные биodeградебельные пленки с бактерицидными свойствами получали методом полива растворов гидроксипропилметилцеллюлозы с концентрацией 2 мас.%, к которым добавляли разное количество гуминовой кислоты. При получении биodeградебельных пленок с бактерицидными свойствами использовали гидроксипропилметилцеллюлозу марки Walocel™ производства Dow Corning (США). В качестве гибридных модификаторов использовали гуминовые кислоты, получающие при экстракции бурого угля щелочным раствором пирофосфата натрия с последующей экстракцией 1%-ным раствором гидроксида натрия и осаждением минеральной кислотой. Определение водопоглощения образцов биodeградебельных пленок в холодной воде проводили согласно ISO 62:2008, прочностные свойства при растяжении биodeградебельных пленок определяли согласно ISO 527-2:2021, для измерения газопроницаемости биodeградебельных пленок использовали метод дифференциального давления и вакуумный тестер VAC-V1. Эффект гибридной модификации гидроксипропилметилцеллюлозы гуминовыми кислотами бурого угля с точки зрения исследованных эксплуатационных характеристик увеличивался в направлении типов гуминовых кислот бурого угля №3>№2>№1. Показано, что гибридная модификация по механизму матричного синтеза биodeградебельных пленок с бактерицидными свойствами на основе гидроксипропилметилцеллюлозы гуминовыми кислотами бурого угля позволяет снизить их водопоглощение, увеличить основные прочностные характеристики и придать им антибактериальные свойства, что подтверждается данными по показателю времени появления плесени. Оптимальным с точки зрения прочностных и эксплуатационных характеристик являются биodeградебельные пленки с бактерицидными свойствами при содержании 10% масс. гуминовых кислот №3. В целом установлено, что гибридная модификация гуминовыми кислотами по механизму матричного синтеза биodeградебельных пленок на основе гидроксипропилметилцеллюлозы позволяет получить прочные водорастворимые пленки с антибактериальными свойствами для использования в качестве упаковки для сухих пищевых продуктов (хлеб, крупы, орехи и т.п.) с продленным сроком хранения.

Ключевые слова: биodeградебельные пленки, гидроксипропилметилцеллюлоза, бактерицидные свойства, гуминовые кислоты, гибридная модификация.

Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Savchenko D.A., Tykhomyrova T.S., Zabiaka N.A.

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

STUDY OF BIODEGRADABLE FILMS BASED ON CELLULOSE ETHERS WITH BACTERICIDAL PROPERTIES

The article shows research on the development of the latest biodegradable films with bactericidal properties based on hydroxypropylmethylcellulose modified with brown coal humic acids. Hybrid biodegradable films with bactericidal properties were obtained by pouring solutions of hydroxypropylmethylcellulose with a concentration of 2 wt.%, to which different amounts of humic acid were added. When obtaining biodegradable films with bactericidal properties, hydroxypropylmethylcellulose of the Walocel™ brand manufactured by Dow Corning (USA) was used. As hybrid modifiers, humic acids were used, obtained by extraction of brown coal with an alkaline solution of sodium pyrophosphate, followed by extraction with a 1% sodium hydroxide solution and precipitation with mineral acid. Determination of water absorption of samples of biodegradable films in cold water was carried out according to ISO 62:2008, tensile strength properties of biodegradable films were determined according to ISO 527-2:2021, to measure the gas permeability of biodegradable films, the differential pressure method and a vacuum tester VAC-V1 were used. The effect of the hybrid modification of hydroxypropylmethylcellulose with lignite humic acids in terms of the studied performance characteristics increased in the direction of lignite humic acid types No. 3 > No. 2 > No. 1. It has been shown that hybrid modification by the mechanism of matrix synthesis of biodegradable films with bactericidal properties based on hydroxypropylmethylcellulose with brown coal humic acids makes it possible to reduce their water absorption, increase the basic strength characteristics and impart antibacterial properties to them, which is confirmed by the data on the time of mold appearance. Optimum in terms of strength and performance characteristics are biodegradable films with bactericidal properties at a content of 10% wt. humic acids No. 3. In general, it has been established that hybrid modification with humic acids according to the mechanism of matrix synthesis of biodegradable films based on hydroxypropylmethylcellulose makes it possible to obtain durable water-soluble films with antibacterial properties for use as packaging for dry food products (bread, cereals, nuts, etc.) with an extended shelf life. storage.

Keywords: biodegradable films, hydroxypropylmethylcellulose, bactericidal properties, humic acids, hybrid modification.