

УДК 577.352.2

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.3/14>**Лебедєв В.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Мірошніченко Д.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Савченко Д.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Тихомирова Т.С.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ГІБРИДНИХ ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТИХ БІОДЕГРАДАБЕЛЬНИХ ПЛІВОК З БАКТЕРИЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

У статті показані дослідження щодо розроблення новітніх гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі полівінілового спирту, модифікованих гуміновими кислотами бурого вугілля. Гібридні екологічно чисті біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями отримували методом поливу розчинів полівінілового спирту з концентрацією 10 % мас., до яких додавали різну кількість гумінової кислоти. При одержанні гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями використовували полівініловий спирт (Kuraray, Японія) марки «Mowiol 6-98» (марка Clariant) зі ступенем гідролізу 98,4 %, вмістом твердої речовини 98,9 % та молекулярною масою ( $M_w$ ) 150000. 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. Ефект гібридної модифікації полівінілового спирту 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 біоплівок на основі полівінілового спирту гуміновими кислотами бурого вугілля дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцності характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у плівках. Оптимальним з погляду міцностних та експлуатаційних характеристик є гібридні екологічно чисті біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями при вмісті 10 % мас. гумінових кислот № 3. Результати дослідження біодеградації дозволили довести, що гібридна модифікація полівінілового спирту гуміновими кислотами бурого вугілля при наданні їм антибактеріальних властивостей дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації для усіх типів досліджених гумінових кислот бурого вугілля.

**Ключові слова:** гібридні, екологічно чисті, біодеградабельні плівки, полівініловий спирт, бактерицидні властивості, гумінові кислоти.

**Постановка проблеми.** Один із найбільш затребуваних матеріалів сьогодні на планеті є полімери та пластики, які при відмінних експлуатаційних характеристиках впродовж терміну використання, в післяексплуатаційний період призводять до накопичення значної кількості відходів на їх основі [1, с. 2654]. У зв'язку з цим у наукових та промислових колах сформувався новий підхід до розробки екологічно чистих полімерних 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, с. 1156]: крохмаль, целюлоза, хітозан та ін. З таких матеріалів в даний час отримують широкий асортимент пакувальних біодеградабельних плівок для харчових та інших продуктів. В той же час такі пакувальні біодеградабельні плівки з антибактеріальною дією для довготривалого зберігання харчових продуктів сьогодні мають обмежене розповсюдження. Саме тому на сьогодні залишається актуальною проблема одержання біодеградабельних

плівок з бактерицидними властивостями для пакування широкого кола харчових продуктів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В сучасній науковій літературі є деякі дослідження з виробництва пакувальних біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями. Так, були розроблені плівки на основі крохмалю або полімолочної кислоти, які збільшують термін збереження зеленого перцю та мінімально обробленого салату, описані у [3, 153]. Також було встановлено [4, с. 292], що змішування крохмалю з альгінатом дозволяє отримати плівки, які були б більш стійкими до розтягування, менш проникними для водяної пари та менш гідрофільними, ніж плівки, які містять лише крохмаль. В той же час, дуже перспективним синтетичним матеріалом для виробництва пакувальних біоплівки з бактерицидними властивостями є полівініловий спирт (ПВС) – універсальний полімер з великим промисловим застосуванням [5, с. 665], який отримують лише шляхом синтезу, при цьому основний ланцюг ПВС містить зв'язки С-С, які сприяють швидку його біодеградацію [6, с. 511]. В наших попередніх роботах були розроблені та досліджені гібридні екологічно чисті біодеградабельні плівки на основі ПВС [7, с. 953] та гідроксипропілметилцелюлози [8, с. 23], які були модифіковані гуміновими кислотами бурого вугілля України [9, с. 646]. В цих роботах була встановлена також антибактеріальна дія гумінових кислот у досліджених полімерах.

**Постановка завдання.** Отже, метою статті є розробка та дослідження гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями.

Завдання статті:

– виявлення впливу модифікації гуміновими кислотами на комплекс міцностних та експлуатаційних властивостей гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС з бактерицидними властивостями на основі ПВС,

– визначення ступеня біодеградації розроблених гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Гібридні екологічно чисті біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями отримували методом поливу розчинів ПВС з концентрацією 10 % мас., до яких додавали різну кількість гумінової кислоти: 5, 10, 15 % мас.

При одержанні гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями використовували полівініловий спирт (Kuraray, Японія) марки «Mowiол 6-98» (марка Clariant) зі ступенем гідролізу 98,4 %, вмістом твердої речовини 98,9 % та молекулярною масою (Mw) 150000.

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. В таблиці 1 наведена характеристика дослідних зразків бурого вугілля різного ступеня метаморфізму.

Таблиця 1  
Технічний аналіз бурого вугілля\*

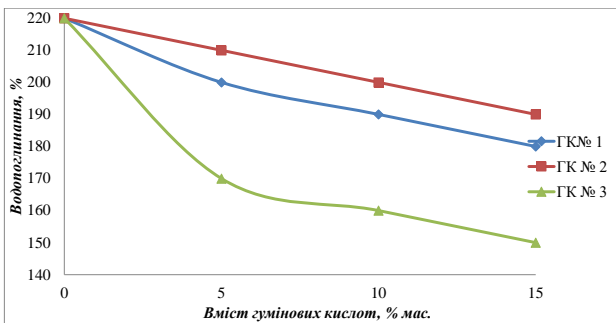
Зразок вугілля	Технічний аналіз, %			
	$W^a$	$A^d$	$S_t^d$	$V^d$
1	16,8	48,7	2,50	29,1
2	8,1	8,3	1,87	43,7
3	30,6	36,7	4,00	43,7

$W^a$  – 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 беззолний стан, %.

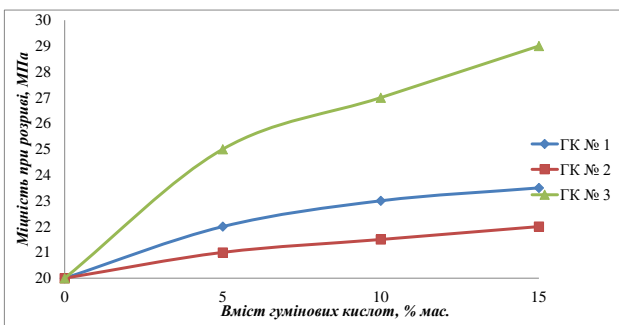
Необхідно зазначити, що зразки бурого вугілля дещо різняться, а саме: вміст аналітичної вологи коливається від 8,1 до 30,6 %; зольність від 8,3 до 48,7 %; вміст загальної сірки від 1,87 до 4,00 %; вихід летких речовин від 29,1 до 43,7 %. Показники елементного аналізу та виходу гумінових кислот коливаються в залежності від виходу летких речовин. Визначення водопоглинання зразків біоплівки у холодній воді проводили згідно ISO 62:2008. Міцностні властивості при розтягуванні біоплівки 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 відносно подовження при розриві (%) та міцність при розриві (МПа). Для вимірювання газопроникності плівок по кисню використовували метод диференціального тиску та вакуумний тестер VAC-V1. Вакумування здійснювали протягом 8 годин. Для виміру ступенів біодеградації використовували метод, описаний в ISO 846:1997.

Були проведені дослідження оптимізації складу гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями з визначення впливу гібридної модифікації гумінових кислот бурого вугілля на найбільш

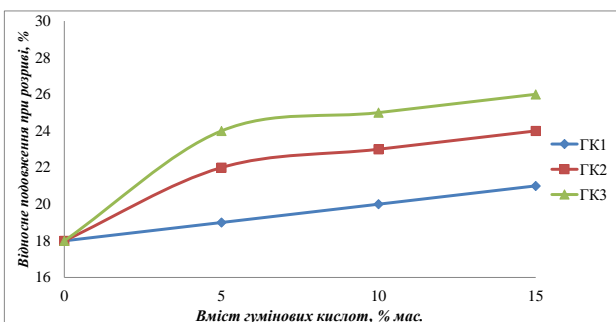
важливі характеристики: водопоглинання, міцність при розриві, відносне подовження при розриві, часу появи цвілі ті ступеня біодеградабельності. Графічна залежність водопоглинання, міцності при розриві, відносного подовження при розриві та часу появи цвілі в гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівках з бактерицидними властивостями від вмісту різних типів гумінових кислот бурого вугілля наведена на рис. 1-4.



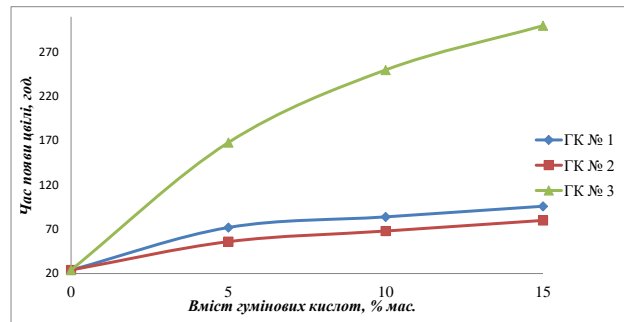
**Рис. 1.** Графічна залежність водопоглинання гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС від вмісту різних типів гумінових кислот бурого вугілля



**Рис. 2.** Графічна залежність міцності при розриві гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС від вмісту різних типів гумінових кислот бурого вугілля



**Рис. 3.** Графічна залежність відносного подовження при розриві гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС від вмісту різних типів гумінових кислот бурого вугілля



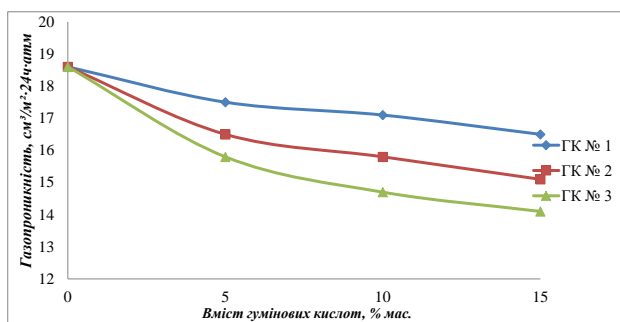
**Рис. 4.** Графічна залежність часу появи цвілі гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС від вмісту різних типів гумінових кислот бурого вугілля

Результати отриманих досліджень дозволили зробити висновок про те, що гібридна модифікація ПВС гуміновими речовинами бурого вугілля дозволяє підвищити основні експлуатаційні характеристики гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями, при цьому такі плівки стають більш водостійкими, характеризуються підвищеним комплексом міцностних характеристик та надають їм бактерицидних властивостей. Ефект гібридної модифікації ПВС гуміновими кислотами бурого вугілля з точки зору досліджених експлуатаційних характеристик збільшується в напрямі типів гумінових кислот бурого вугілля № 3>№ 2>№ 1.

На рис. 5 наведено дослідження газопроникності гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС, з якого видно, що за рахунок підвищення інтенсивності процесів структуроутворення при гібридній модифікації спостерігається збільшення газопроникності усіх плівок. Ефект збільшення газопроникності гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС залежно від властивостей гумінових кислот бурого вугілля і збільшується в напрямі різних типів № 3>№ 2>№ 1. При цьому, оптимальним з погляду міцностних та експлуатаційних характеристик є гібридні екологічно чисті біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями при вмісті 10 % мас. гумінових кислот № 3.

В табл. 1 наведені результати о дослідження біодеградації гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС вмісту різних типів гумінових кислот бурого вугілля. З результатів дослідження біодеградації видно, що гібридна модифікація ПВС гуміновими кислотами бурого

вугілля при наданні їм антибактеріальних властивостей дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації для усіх типів досліджених гумінових кислот бурого вугілля.



**Рис. 5.** Залежність газопроникненості гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС від вмісту гумінових кислот бурого вугілля

Таким чином, в результаті проведених досліджень показано, що гібридна модифікація гуміновими кислотами бурого вугілля за механізмом матричного синтезу біоплівок на основі дозволяє отримати міцні водостійкі плівки з антибактеріальними властивостями.

**Висновки.** Загалом, в результаті проведених досліджень були розроблені новітні гібридні екологічно чисті біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями на основі ПВС, модифіковані гуміновими речовинами бурого вугілля. Показано, що гібридна модифікація за механізмом матричного синтезу біоплівок на основі ПВС гуміновими кислотами бурого вугілля дозволяє знизити їх водопоглинання, збільшити основні міцності характеристики та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у плівках. Оптимальним з погляду міцностних та експлуатаційних

Таблиця 2

**Результати о дослідження біодеградації гібридних екологічно чистих біодеградабельних плівок з бактерицидними властивостями на основі ПВС вмісту різних типів гумінових кислот бурого вугілля, втрата ваги % мас**

Тип гумінових кислот бурого вугілля	Час біодеградації, міс	Вміст гумінових кислот бурого вугілля, % мас.		
		5	10	15
№ 1	1	55	53	51
	2	64	63	61
	3	72	71	70
	4	81	80	78
	5	89	88	87
	6	93	92	91
№ 2	1	50	48	45
	2	60	58	55
	3	70	68	65
	4	80	78	75
	5	88	86	85
	6	93	92	91
№ 3	1	50	48	45
	2	60	58	55
	3	70	68	65
	4	80	78	75
	5	88	86	85
	6	93	92	91

характеристик є гібридні екологічно чисті біодеградабельні плівки з бактерицидними властивостями при вмісті 10 % мас. гумінових кислот № 3. Результати дослідження біодеградації дозволили довести, що гібридна модифікація ПВС гуміновими кислотами бурого вугілля при наданні їм антибактеріальних властивостей дозволяє зберегти в них властивості до біодеградації для усіх типів досліджених гумінових кислот бурого вугілля.

**Список літератури:**

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. Debiagi F., Kobayashi R.K.T., Nakazato G., Panagio L.A., Mali S. Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oil. *Industrial Crops and Products*. 2014. Vol. 52. P. 664–670.
6. Brandelero R.P.H., Brandelero E.M., de Almeida F.M. Biodegradable films of starch/PVOH/alginate in packaging systems for minimally processed lettuce (*Lactuca sativa L.*). *Ciencia e Agrotecnologia*. 2016. Vol. 40 (5). P. 510–521.

7. 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.

8. Чжан Сяобін, 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.

9. 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.

**Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Savchenko D.O., Tykhomyrova T.S.**

#### **DESIGN AND RESEARCHING OF HYBRID ECO-FRIENDLY BIODEGRADABLE FILMS WITH BACTERICIDAL PROPERTIES**

*The article shows investigations in the field of developing the hybrid eco-friendly biodegradable films with bactericidal properties based on polyvinyl alcohol, modified with humic acids of brown coal. Hybrid eco-friendly biodegradable films with bactericidal properties were obtained by watering polyvinyl alcohol solutions with a concentration of 10% wt., to which were added different amounts of humic acid. Polyvinyl alcohol (Kuraray, Japan) of the Mowiol 6-98 brand (Clariant brand) with a hydrolysis rate of 98.4%, a solids content of 98.9% and a molecular weight 150000 Mw was used to obtain hybrid eco-friendly biodegradable films with bactericidal properties. As hybrid modifiers used humic acids, which were obtained by extraction of brown coal with an alkaline solution of sodium pyrophosphate, followed by extraction with 1% sodium hydroxide solution and precipitation with mineral acid. The effect of hybrid modification of polyvinyl alcohol by brown coal humic acids in terms of the studied performance characteristics increased in the direction of the types of brown coal humic acids No.3>No.2>No.1. It is shown that hybrid modification by the mechanism of matrix synthesis of biofilms based on polyvinyl alcohol with humic acids of brown coal allows reducing their water absorption, increase basic strength and give them antibacterial properties, which is confirmed by data on mold time in films. Hybrid eco-friendly biodegradable films with bactericidal properties at a content of 10% of the mass are optimal in terms of strength and performance characteristics humic acids No.3. The results of the study of biodegradation showed that the hybrid modification of polyvinyl alcohol by brown humic acids while providing them with antibacterial properties allows retaining their biodegradation properties for all types of studied humic acids.*

**Key words:** hybrid, eco-friendly, biodegradable films, polyvinyl alcohol, bactericidal properties, humic acids.