

Лебедєв В.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Мірошниченко Д.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Савченко Д.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Матюхов Д.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Лендич Є.С.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Соловей Л.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГІБРИДНИХ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ БІОГРАДАБЕЛЬНИХ ГУМІН-ПОЛІМЕРНИХ ГІДРОГЕЛЕЙ ЖЕЛАТИНУ

У статті показані дослідження щодо експлуатаційних властивостей гібридних екологічно безпечних біоградабельних гумін-полімерних гідрогелів желатину. Гібридні екологічно чисті біоградабельні 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 безпечних гібридних екологічно безпечних біоградабельних гумін-полімерних гідрогелів використовували харчовий желатин марки Р-11. 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. Показано, що гібридна модифікація желатину гуміновими кислотами пов'язана з конформаційною зміною вторинної структури желатину. Також відмічено, що особливість гібридної модифікації желатину гуміновими кислотами можна пояснити взаємодіями Н-зв'язків між карбонільними групами атомів гумінової кислоти в залишках желатину. Показано, що гібридна модифікація желатину гуміновими кислотами дозволяє отримати гібридні біополімерні гідрогелі з підвищеним ступенем набрякання та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у них. В результаті проведених в статті досліджень були досліджені новітні гібридні екологічно безпечні біоградабельні гумін-полімерні гідрогелі желатину, модифіковані гуміновими речовинами бурого вугілля, які мають високий потенціал для використання в харчовій, біомедичній та косметологічній галузях.

Ключові слова: гібридні, екологічно безпечні, біоградабельні полімерні гідрогелі, желатин, бактерицидні властивості, гумінові кислоти.

Постановка проблеми. Сучасні полімерні гідрогелеві матеріали знаходять широкий спектр харчових, біомедичних та косметологічних застосувань [1]. Цей клас гідрофільних полімерних матеріалів демонструє високу здатність набухати у воді та інших відповідних розчинниках і поглинати та утримувати велику кількість води в своїй тривимірній структурі. Достатньо важливим напрямом розробки ефективних полімерних

гідрогелевих матеріалів є їх гібридна модифікація, яка за рахунок взаємодії хімічно різних компонентів, найчастіше неорганічних і органічних, призводить до утворення просторової кристалічної структури, яка відрізняється від структур вихідних реагентів, але часто успадковує властивості вихідних компонентів [2]. На сьогодні отримання гібридно модифікованих біоградабельних полімерних гідрогелевих матеріалів дозволяє досягти

синергічного ефекту корисних властивостей для різних за хімічним складом компонентів у готовому матеріалі, що призводить до значного розширення напрямів і галузей застосування таких матеріалів. В той же час такі гібридно модифіковані біодеградабельні полімерні гідрогелевих матеріали на сьогодні мають обмежене практичне розповсюдження. Саме тому на сьогодні залишається актуальною проблема одержання ефективних гібридних екологічно безпечних біоградабельних полімерних гідрогелей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На основі літературного огляду було доведено високу актуальність використання похідних бурого вугілля у вигляді гумінових речовин та кислот за для модифікацію різних полімерних гідрогелевих композицій [3]. В ряді робіт [4, 5] встановлено, що властивості желатину, як основи для одержання полімерних гідрогелей, можна покращити шляхом додавання похідних вугілля, які взаємодіють через систему хімічних або фізичних зв'язків, щоб підвищити, з одного боку, реологічну та механічну міцність гідрогелей, або надати, з іншого боку, особливі властивості, такі як водостійкість або термостабільність. В наших попередніх роботах [6, 7] була встановлена ефективна гібридна та антибактеріальна дія гумінових кислот у гідрогелях на основі желатин та агар-агару. Саме тому актуальним є дослідження експлуатаційних характеристик гібридних біополімерних гідрогелів желатину, модифікованих гуміновими речовинами.

Постановка завдання. Отже, метою статті є дослідження експлуатаційних властивостей гібридних екологічно безпечних біоградабельних гумін-полімерних гідрогелей желатину.

Завдання статті:

- вивчити особливості механізму гібридної модифікації желатину гуміновими кислотами,
- визначення впливу гібридної модифікації желатину гуміновими кислотами на комплекс експлуатаційних властивостей гібридних екологічно

безпечних біоградабельних гумін-полімерних гідрогелей желатину.

Виклад основного матеріалу дослідження. Гібридні полімерні екологічно безпечні біоградабельні гумін-полімерні гідрогелі желатину готували наступним чином. Спочатку 10 % розчин желатину виготовляли в дистильованій воді при температурі 90–100 °С. Після цього шляхом змішування отримували розчини з гуміновими кислотами, в яких концентрація останньої становила 0, 5, 10 і 15 %.

При одержанні гібридних екологічно безпечних гібридних екологічно безпечних біоградабельних гумін-полімерних гідрогелей використовували харчовий желатин марки Р-11. 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.

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 легких речовин від 29,1 до 43,7 %. Показники елементного аналізу та виходу гумінових кислот коливаються в залежності від виходу легких речовин.

ІЧ-спектри отримували на ІЧ-спектрофотометрі SPECORD 75 UR при 293–298 К в інтервалі частот 4000 – 500 см⁻¹ в наступних умовах: щільна – 3, час запису – 13.2 хв., постійна часу – 1 сек. Для рідких зразків використовували метод «роздавленої» краплі в тонкому (0,1 мм) шарі між стеклами КВг.

Набухання полімерних гідрогелів проводили у водних розчинах. Ступінь набухання розраховували за формулою:

$$Q = 100 \left(\frac{m_1 - m}{m} \right) \quad (1)$$

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 легких речовин на сухий беззольний стан, %.

де m_1 – маса набряклого зразка, г.; m – маса зразка до витримання у водному розчині, г.

Антибактеріальні властивості полімерних гідрогелів визначали за часом інгібування зон активного росту плісняви *Aspergillus niger* (*A. niger*) на поверхні гібридних екологічно безпечних біодеградабельних гідрогелевих матеріалів у живильному середовищі за допомогою електронного мікроскопа Digital Microscope HD color CMOS Sensor.

Спочатку методом ІЧ-аналіз було проведено дослідження для визначення найбільш характерних функціональних груп в желатині, гумінових кислотах та системах желатин–гумінові кислоти для оцінки характеру гібридної модифікації рис. 1.

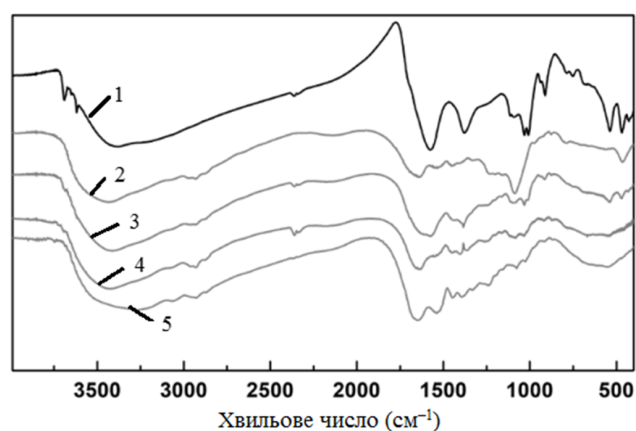


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 – гумінова кислота, 2 – желатин, 3 – желатин +5 % мас. гумінової кислоти № 1, 4 – Желатин +10 % мас. гуміновими кислотами № 1, 5 – Желатин +15 % мас. гуміновими кислотами № 1

Встановлено, що ІЧ-спектри чистого розчину желатину та желатин+5 % мас. гумінової кислоти

№1 подібні, що пояснюється високою кількістю желатину в зразку, який покриває характерні смуги гумінової кислоти № 1 [5, 6]. З іншого боку, у ІЧ-спектрі систем желатин +10 % мас. гумінової кислоти № 1 смуга в діапазоні 3500–3400 cm^{-1} , віднесена до валентних коливань N–H та O–H, зміщується в бік нижчих хвильових чисел (3270 cm^{-1}) [6]. Це можна пояснити взаємодіями Н-зв'язків між карбонільними групами атомів гумінової кислоти № 1 в залишках желатину, що додатково підтверджує взаємодію між гуміновою кислотою і желатином. Якщо розглянути детальніше, у ІЧ-спектрі желатин+10 % мас. гумінової кислоти № 1 смуга первинних амідів змінює свою форму, рухаючись до нижчих хвильових чисел, що свідчить про те, що піки, пов'язані з неупорядкованими структурами, стають більш поширеними, що вказує на перебудову первинних амідів в суміші желатину з гуміновою кислотою. Крім того, смуги при 1653, 1540 та 1400 cm^{-1} відповідно, пов'язані з валентними коливаннями $\nu\text{C}=\text{O}$ та νNH в первинних амидах та νNH , $\nu\text{C}-\text{N}$, $\nu\text{C}-\text{C}$ та валентними модами во вторинних амидах, зростають більш інтенсивно у ІЧ-спектрі в системі желатин+15 % мас. гумінової кислоти № 1 [6]. Частково це може бути пов'язано з наявністю гумінової кислоти, чії середні смуги зустрічаються в тих же діапазонах. Ці модифікації є ще одним доказом конформаційної зміни вторинної структури желатину.

На рисунках 2–3 зображено графічні залежності ступеня набрякання і часу появи цвілі гібридних екологічно безпечних біоградабельних полімерних гідрогелів желатину від концентрації гумінових кислот, отриманих з різних зразків вугілля.

В таблиці 2 наведені властивості гібридних біополімерних гідрогелів желатину модифікованих ГК.

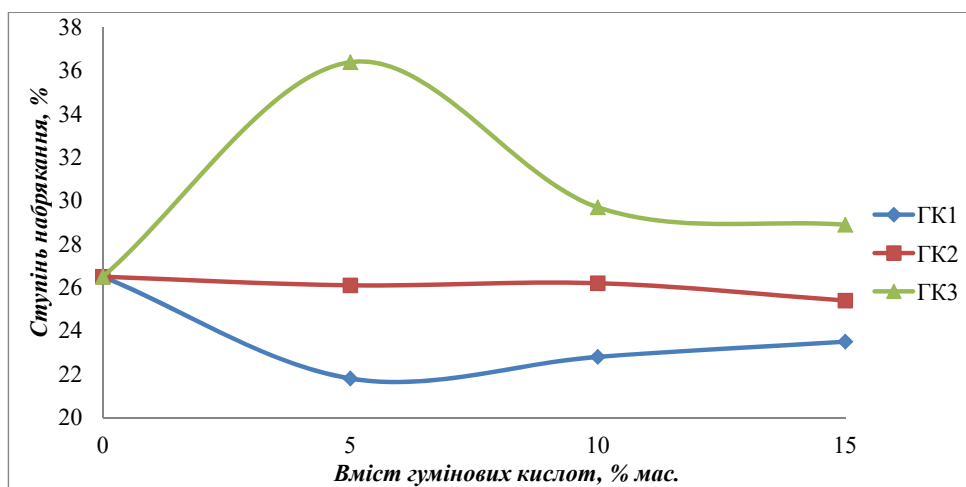


Рис. 2. Залежність ступеня набрякання гібридних екологічно безпечних біоградабельних полімерних гідрогелів желатину, модифікованих гуміновими кислотами

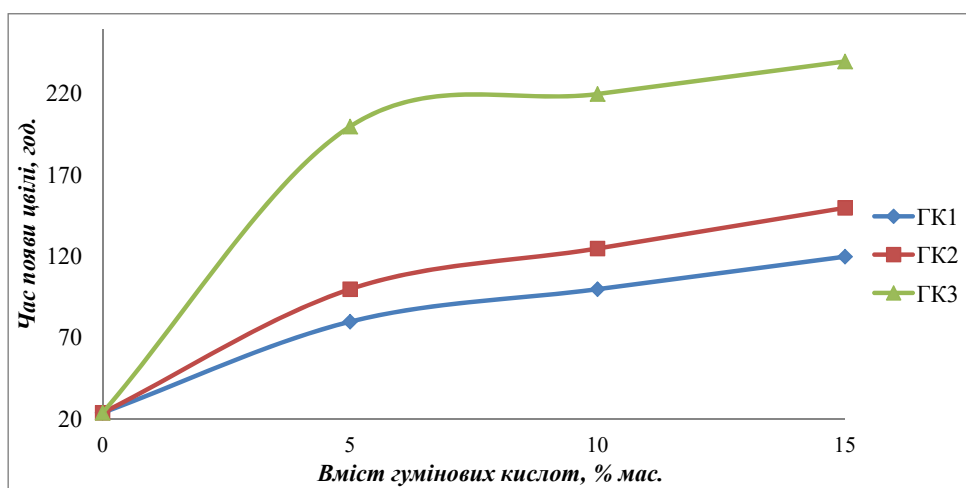


Рис. 3. Залежність часу появи цвілі у гібридних екологічно безпечних біоградабельних полімерних гідро гелів желатину, модифікованих гуміновими кислотами

Таблиця 2

Властивості гібридних біополімерних гідрогелів желатину модифікованих гуміновим кислотами

Зразок	Вміст ГК, % мас.	Ступінь набрякання, % мас.	Час появи цвілі, год
Чиста композиція		26,5	24
1	5	21,8	80
	10	22,8	100
	15	23,5	120
	15	23,5	120
2	5	26,1	100
	10	26,2	125
	15	25,4	150
3	5	36,4	Не з'являється
	10	29,7	Не з'являється
	15	28,9	Не з'являється

З таблиці 2 видно, що гібридна модифікація біополімерних гідрогелів на основі желатину гуміновими кислотами дозволяє отримати гібридні біополімерні гідрогелі з підвищеним ступенем набрякання та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у них.

Висновки. Загалом, в результаті проведених досліджень були досліджені новітні гібридні екологічно безпечні біоградабельні гумін-полімерні гідрогелі желатину, модифіковані гуміновими речовинами бурого вугілля. Показано, що гібридна модифікація желатину гуміновими

кислотами пов'язана з конформаційною зміною вторинної структури желатину. Вона дозволяє отримати гібридні біополімерні гідрогелі з підвищеним ступенем набрякання та надати їм антибактеріальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у них.

Таким чином, було розроблено новітні гібридні екологічно безпечні біоградабельні гумін-полімерні гідрогелі желатину, модифіковані гуміновими речовинами бурого вугілля, які мають високий потенціал для використання в харчовій, біомедицинській та косметологічній галузях.

Список літератури:

- Altomare L., Bonetti L., Campiglio C.E., De Nardo L., Draghi L., Tana F., Farè S. Biopolymer-based strategies in the design of smart medical devices and artificial organs. *The International Journal of Artificial Organs*. 2018. Vol. 41(6). P. 337–359.
- Kim S., Oh T., Lee H., Nam J. Trends and perspectives in bio- and eco-friendly sustainable nanomaterial delivery systems through biological barriers. *Materials Chemistry Frontiers*. 2022. Vol. 6. P. 2152–2174.

3. Kneist S. Antibakterielle und antimykotische Wirkung von Huminsubstanzen aus dem Alteicher Moor. *Akademie gemeinnütziger Wissenschaften zu Erfurt. Jahrbuch*. 2005. P. 65.
4. Sousa A.M., Borges J., Silva A.F., Goncalves M.P. Influence of the extraction process on the rheological and structural properties of agars. *Carbohydrate Polymers*. 2013. Vol. 96(1). P. 163–171.
5. Nordqvist D., Vilgis T.A. Rheological Study of the Gelation Process of Agarose-Based Solutions. *Food Biophysics*. 2011. Vol. 6(4). P. 450.
6. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Z., Pyshyev S., Savchenko D. Technological Properties of Polymers Obtained from Humic Acids of Ukrainian Lignite. *Petroleum and Coal*. 2021. Vol. 63 (3). P. 646–654.
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.

Lebedev V.V., Miroshnichenko D.V., Savchenko D.O., Matyukhov D.V., Lendych E.S., Solovey L.V. STUDY OF OPERATIONAL PROPERTIES OF HYBRID ENVIRONMENTALLY SAFE BIODEGRADABLE HUMIN-POLYMER GELATIN HYDROGELS

The article shows research on the operational properties of hybrid environmentally safe biodegradable humin-polymer gelatin hydrogels. Hybrid environmentally friendly biodegradable films with bactericidal properties were obtained by pouring solutions of polyvinyl alcohol with a concentration of 10% by weight, to which different amounts of humic acid were added. When obtaining hybrid ecologically safe hybrid environmentally safe biodegradable humic polymer hydrogels, food gelatin of the P-11 brand was used. As hybrid modifiers, humic acids were used, which were obtained during the extraction of lignite with an alkaline solution of sodium pyrophosphate followed by extraction with a 1% solution of sodium hydroxide and precipitation with mineral acid. It was shown that the hybrid modification of gelatin with humic acids is associated with a conformational change in the secondary structure of gelatin. It is also noted that the peculiarity of the hybrid modification of gelatin with humic acids can be explained by H-bond interactions between carbonyl groups of humic acid atoms in gelatin residues. It is shown that the hybrid modification of gelatin with humic acids makes it possible to obtain hybrid biopolymer hydrogels with an increased degree of swelling and to give them antibacterial properties, which is confirmed by the data on the time of appearance of mold in them. As a result of the research carried out in the article, the latest hybrid environmentally safe biodegradable humin-polymer gelatin hydrogels, modified with lignite humic substances, which have a high potential for use in the food, biomedical and cosmetology industries, were investigated.

Key words: hybrid, environmentally safe, biodegradable polymer hydrogels, gelatin, bactericidal properties, humic acids.