

В.В. ЛЕБЕДЕВ, Д.В. МИРОШНИЧЕНКО, Д.О. САВЧЕНКО, Г.М. ЧЕРКАШИНА, Є.І. ЛИТВИНЕНКО

ТЕХНОЛОГІЯ ГІБРИДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ПЛІВОК ГІДРОКСИПРОПІЛМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗИ

Розглянуто особливості технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградуємих плівок на основі гідроксипропілметилцелюлози. В результаті проведених досліджень вперше отримано гібридні біодеградуємі плівки з антибактеріальними властивостями. При одержанні біодеградуємих плівок використовували використовували гідроксипропілметилцелюлозу марки Walocel, в якості каталізатора зшивання біодеградуємих полімерних плівок використовується лимонна кислота (99,88 %) за ГОСТ 3652. У рамках досліджень методом ІЧ-спектроскопії фактично визначено гібридні структури гідроксипропілметилцелюлози, модифікованої різними типами гуміновими кислотами. У результаті дослідження встановлено закономірності зміни часу появи плісняви плівок в рамках технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля. Також встановлено, що технологія гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля плівок гідроксипропілметилцелюлози із наданням їм антибактеріальних властивостей дозволяє зберегти властивості біодеградації. Встановлено, що технологія гібридної модифікації гідроксипропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградуємих плівок гідроксипропілметилцелюлози різними типами гумінових кислот при наданні їм антибактеріальних властивостей дозволяє мати біодеградацію плівкам на їх основі не менше 91% впродовж 6 місяців при оптимальному вмісті гумінових кислот 10 % мас. Отримані згідно технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградуємі плівки з бактерицидними властивостями на основі гідроксипропілметилцелюлози за своїми експлуатаційними характеристиками перевершують відомі аналогічні біодеградуємі плівки на основі природних біополімерів та можуть бути рекомендовані для виготовлення пакування сухих харчових продуктів (хліб, крупи, горіхи тощо) з подовженим терміном зберігання.

Ключеві слова: технологія, гібридна модифікація, гумінові кислоти, буре вугілля, біодеградуємі плівки гідроксипропілметилцелюлози

V.V. LEBEDEV, D.V. MIROSHNICHENKO, D.O. SAVCHENKO, H.M. CHERKASHINA, E.I. LITVYNENKO

TECHNOLOGY OF HYBRID MODIFICATION WITH HUMIC ACIDS OF BROWN COAL HYDROXYPROPYLMETHYL CELLULOSE FILMS

The peculiarities of the technology of hybrid modification of lignite humic acids of biodegradable films based on hydroxypropylmethylcellulose are considered. As a result of the conducted research, hybrid biodegradable films with antibacterial properties were obtained for the first time. Hydroxypropylmethylcellulose of the Walocel brand was used for the production of biodegradable films, and citric acid (99.88%) according to GOST 3652 is used as a catalyst for crosslinking biodegradable polymer films. As part of the research, the hybrid structures of hydroxypropylmethylcellulose modified with different types of humic acids were actually determined by IR spectroscopy. As a result of the study, the regularities of changes in the time of appearance of mold of films within the framework of the technology of hybrid modification with lignite humic acids were established. It was also established that the technology of hybrid modification of hydroxypropylmethylcellulose films with humic acids of lignite and giving them antibacterial properties allows to preserve the properties of biodegradation. It was established that the technology of hybrid modification of hydroxypropylmethylcellulose with lignite humic acids of biodegradable hydroxypropylmethylcellulose films with different types of humic acids, while giving them antibacterial properties, allows the biodegradation of films based on them to be at least 91% within 6 months with an optimal humic acid content of 10% by mass. Biodegradable films with bactericidal properties based on hydroxypropylmethylcellulose, obtained according to the technology of hybrid modification with humic acids of lignite, in terms of their operational characteristics, are superior to known similar biodegradable films based on natural biopolymers and can be recommended for the manufacture of packaging of dry food products (bread, cereals, nuts, etc.) with an extended storage period.

Key words: technology, hybrid modification, humic acids, brown coal, biodegradable films of hydroxypropyl methylcellulose

V.V. ЛЕБЕДЕВ, Д.В. МИРОШНИЧЕНКО, Д.О. САВЧЕНКО, А.Н. ЧЕРКАШИНА, Є.І. ЛИТВИНЕНКО

ТЕХНОЛОГИЯ ГИБРИДНОЙ МОДИФИКАЦИИ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ БУРОГО УГЛЯ ПЛЕНОК ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗЫ

Рассмотрены особенности технологии гибридной модификации гуминовыми кислотами бурых углей биодеградуемых пленок на основе гидроксипропилметилцелюлозы. В результате проведенных исследований впервые получены гибридные биодеградуемые пленки с антибактериальными свойствами. В результате исследования установлены закономерности изменения времени появления плесени в пленках в рамках технологии гибридной модификации гуминовыми кислотами бурого угля. Также установлено, что технология гибридной модификации гуминовыми кислотами бурых углей пленок гидроксипропилметилцелюлозы с приданием им антибактериальных свойств позволяет сохранить их свойства биодеградации. Установлено, что технология гибридной модификации гидроксипропилметилцелюлозы гуминовыми кислотами бурого угля биодеградуемых пленок гидроксипропилметилцелюлозы различными типами гуминовых кислот при придании им антибактериальных свойств позволяет иметь биодеградацию пленок на их основе не менее 91% в течение 6 месяцев. Полученные согласно технологии гибридной модификации гуминовыми кислотами бурого угля биодеградуемая пленки с бактерицидными свойствами на основе гидроксипропилметилцелюлозы по своим эксплуатационным характеристикам превосходят известные аналогичные биодеградуемые пленки на основе природных биополимеров и могут быть рекомендованы для изготовления пленок с увеличенным сроком хранения.

Ключевые слова: технология, гибридная модификация, гуминовые кислоты, бурый уголь, биодеградуемые пленки гидроксипропилметилцелюлозы

Вступ. На сьогодні лише невеликі кількості бурого вугілля використовуються для отримання таких цінних хімічних продуктів як монтан-віск і гумати, в той час, як його потенційна сировинна роль стосується багатьох галузей сучасної промисловості [1-5]: медицина, сільське господарство, інфраструктурне будівництво, природокористування та ін. В той же час, природні антибактеріальні та антимікробні властивості, відносно простоту отримання таких похідних бурого вугілля, як гумінові кислоти, останні можуть бути ідеальним компонентом для модифікації природних полімерів у вигляді етерів целюлози з метою одержання біодеградабельних біополімерних плівок з покращеною антибактеріальною здатністю [4-9]. Враховуючи вищезазначене, розробка технологій непаливного раціонального використання ресурсів бурого вугілля України є досить актуальним завданням.

В наших попередніх роботах були розроблені та досліджені гібридні екологічно безпечні біодеградабельні плівки на основі полівінілового спирту [10] та гідроксипропілметилцелюлози [11], які були модифіковані гуміновими кислотами бурого вугілля України. В цих роботах була встановлена принципова можливість створення/покращення антибактеріальних властивостей досліджуваних полімерів. В той же час не було визначено механізм модифікації гідроксипропілметилцелюлози гуміновими кислотами та вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на комплекс експлуатаційних характеристик гібридних біодеградабельних плівок.

Тому метою цієї статті є – дослідження технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля плівок гідроксипропілметилцелюлози.

Матеріали та методи дослідження. При одержанні біодеградабельних плівок використовували гідроксипропілметилцелюлозу марки Walocel™ виробництва Dow Corning (США). В якості каталізатора зшивання біодеградабельних полімерних плівок використовується лимонна кислота (99,88 %) за ГОСТ 3652.

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.

Біодеградабельні плівки згідно технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградабельних плівок на основі гідроксипропілметилцелюлози отримували методом поливу розчинів гідроксипропілметилцелюлози з концентрацією 2 % мас., до яких додавали різну кількість гумінової кислоти: 5, 10, 15 % мас. Розчини

гідроксипропілметилцелюлози в концентрації 2 % мас отримували шляхом розчинення полімеру у масовому співвідношенні 2:100 гідроксипропілметилцелюлоза:дистильована вода при нагріванні до 90–100 °С. Після цього додавали до отриманих розчинів гідроксипропілметилцелюлози 1,5 % мас. Каталізатора зшивання – лимонну кислоту.

Для виміру ступенів біодеградації використовували метод, описаний в ISO 846:1997. Антибактеріальні властивості визначали за часом інгібування зон активного росту плісняви *Aspergillus niger* (A. niger) на поверхні біодеградабельних плівок у живильному середовищі за допомогою електронного мікроскопа Digital Microscope HD color CMOS Sensor (Китай).

Результати та їх обговорення. Методом ІЧ-аналізу було досліджено ІЧ-спектри вихідної гумінової кислоти, гідроксипропілметилцелюлози та систем гідроксипропілметилцелюлоза + 5 % мас. гумінової кислоти і гідроксипропілметилцелюлоза + 10 % мас. гумінової кислоти (рис. 1).

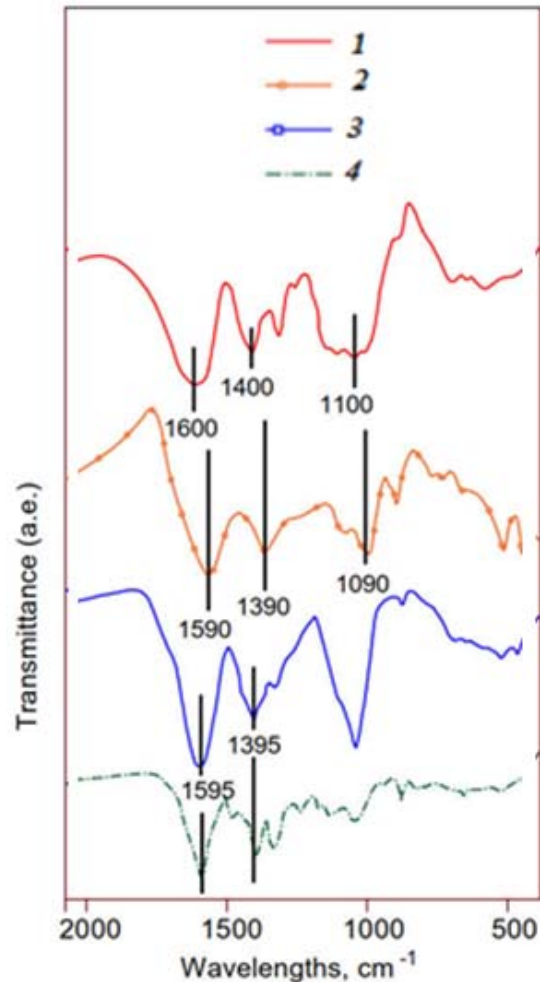
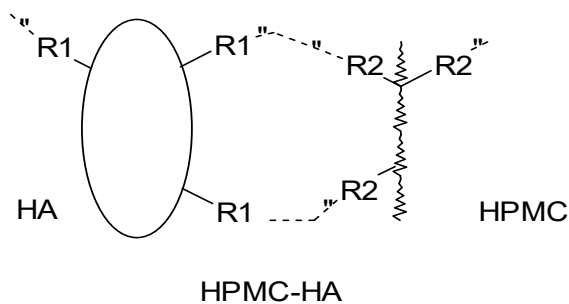


Рис. 1 - ІЧ-спектри: 1- гідроксипропілметилцелюлози, 2 -гумінової кислоти та систем: 3 - гідроксипропілметилцелюлоза + 5 % мас. гумінової кислоти, 4 – гідроксипропілметилцелюлоза + 10 % мас. гумінової кислоти

На ІЧ-спектри системи гідроксіпропілметилцелюлоза + 5 % мас. гумінової кислоти чітко спостерігаються характерні смуги від гідроксіпропілметилцелюлози і гумінової кислоти, наприклад, гідроксильна смуга на 3100–3600 см⁻¹, метилова смуга при 2750–2900 см⁻¹, ароматична смуга C-C на 1400 і 1600 см⁻¹, карбоксильна смуга приблизно на 1500–1650 см⁻¹ і смуга C-O при 1000–1150 см⁻¹ [12].

У порівнянні з ІЧ-спектрами гідроксіпропілметилцелюлози і гумінової кислоти, була значна різниця на ІЧ-спектрі системи гідроксіпропілметилцелюлози + 5 % мас. гумінової кислоти: смуга карбоксильних груп систем гідроксіпропілметилцелюлози + 5 % мас. гумінової кислоти при 1595 см⁻¹ зміщується до хвильових чисел 1625-1650 см⁻¹. Такі зміни у ІЧ-спектрах є свідченням того, що гумінові кислоти реагують з гідроксіпропілметилцелюлозою шляхом багаточислової взаємодії своїх карбоксильних груп з гідроксильними групами полімеру з утворенням структури, наведеної на рис. 2 [12].



R1 = -OH, -COOH, -PhOH

R2 = -OH

Рис. 2 - Структура системи гідроксіпропілметилцелюлози-гумінової кислоти, які утворюються за механізмом матричного синтезу: HA- гумінові кислоти бурого вугілля, HPMC – гідроксіпропілметилцелюлоза

Фактично наведена структура системи гідроксіпропілметилцелюлози-гумінової кислоти свідчить про те, що вона утворюється за механізмом матричного синтезу в рамках гібридної модифікації полімеру.

Надалі проведено дослідження з визначення впливу технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на час появи цвілі плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози – рис. 3. Таким чином, встановлено що технологія гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля гідроксіпропілметилцелюлози за механізмом матричного синтезу при одержанні біодеградабельних плівок дозволяє надати їм

антибактериальні властивості, що підтверджується даними показника часу появи плісняви у плівках.

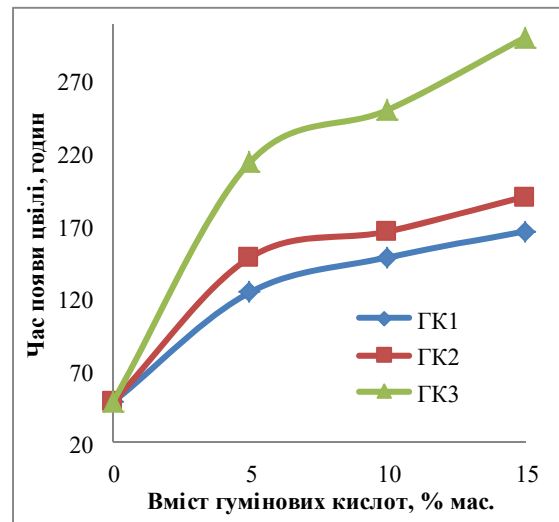


Рис. 3. Вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на час появи цвілі плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту різних типів гумінових кислот бурого вугілля

Для уточнення оптимального вмісту гумінових кислот бурого вугілля проведено також дослідження впливу технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на схильність біодеградації плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту різних типів гумінових бурого вугілля (рис. 4-6).

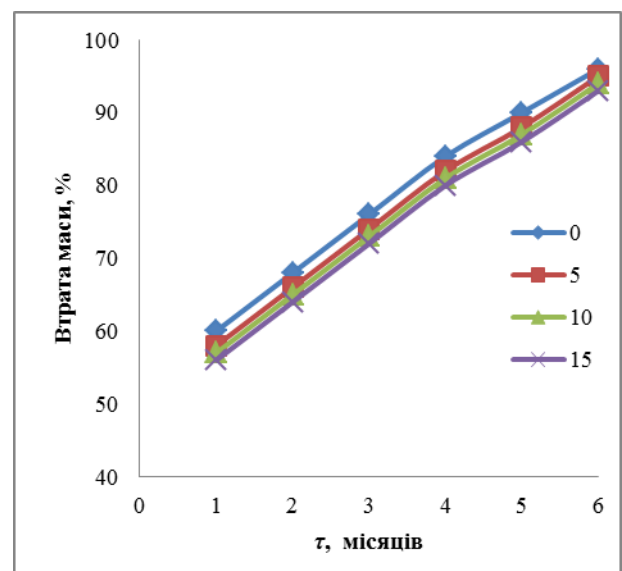


Рис. 4 - Вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на схильність біодеградації плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту ГК1

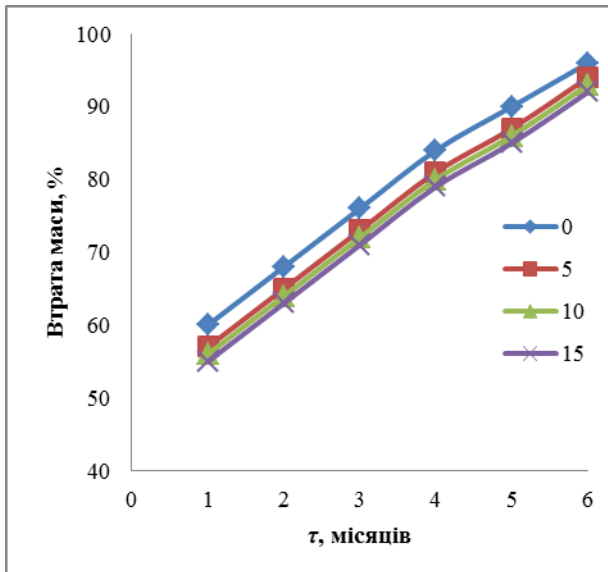


Рис. 5 - Вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на схильність біодеградації плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту ГК2

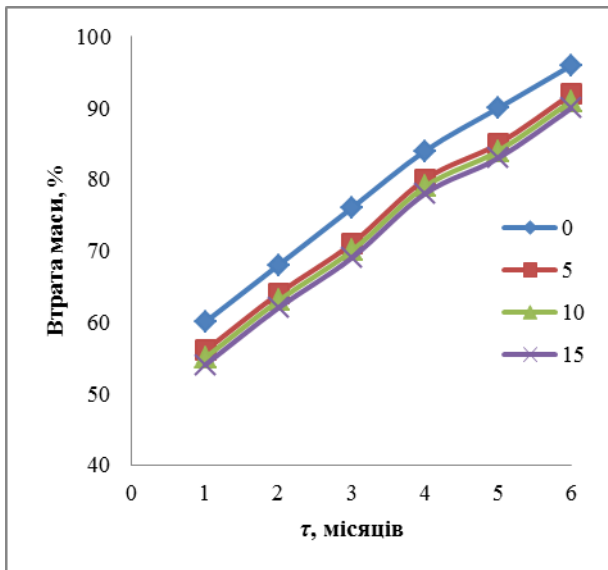


Рис. 6 - Вплив технології гібридної модифікації гуміновими кислотами бурого вугілля на схильність біодеградації плівок з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози від вмісту ГК3

Важливо, також відмітити, що при цьому оптимальним вмістом гумінових кислот бурого вугілля в біодеградабельних плівках з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози є 10 % мас., який забезпечує рівень біодеградації не менше за 91% впродовж 6 місяців для усіх типів гумінових кислот.

Висновки. В результаті проведених досліджень методами ІЧ-спектроскопії визначено, що гібридні структури гідроксіпропілметилцелюлози, модифіковані різними типами гумінових кислот, одержуються за механізмом матричного синтезу, який супроводжується зшиванням гідроксіпропілметилцелюлоз шляхом багаточислової взаємодії з карбоксильною групою гумінових кислот.

Встановлено, що технологія гібридної модифікації за механізмом матричного синтезу біодеградабельних плівок на основі гідроксіпропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля дозволяє надати їм антибактериальні властивості, що підтверджується даними за показником часу появи плісняви у плівках. Встановлено, що оптимальним вмістом гумінових кислот бурого вугілля в біодеградабельних плівках з антибактерицидними властивостями на основі гідроксіпропілметилцелюлози є 10 % мас. Також встановлено, що технологія гібридної модифікації гідроксіпропілметилцелюлози гуміновими кислотами бурого вугілля біодеградабельних плівок гідроксіпропілметилцелюлози різними типами гумінових кислот при наданні їм антибактериальних властивостей дозволяє мати біодеградацію плівкам на їх основі не менше 91% впродовж 6 місяців при оптимальному вмісті гумінових кислот 10 % мас.

Список літератури

1. Stevens F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley and Sons, 1994. 496 p.
2. Sutton R., Sposito G. Molecular structure in soil substances: The new view. *Environmental Science & Technology*. 2005. Vol. 39. P. 900-915.
3. De Melo B.A.G., Motta F.L., Santana M.H.A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 62. P. 967-974.
4. Yang F., Antonietti M. Artificial Humic Acids: Sustainable Materials against Climate Change. *Advanced Science*. 2020. Vol. 7(5). P. 1902992.
5. Chen Y., Aviad T. In *Humic Substances in Soil and Crop Sciences, Selected Readings*. American Society of Agronomy. Madison: WI, 1990. P. 161-186.
6. Burlakovs J., Klavins M., Karklina A. Remediation of soil contamination with heavy metals by using zeolite and humic acid additives. *Latvian Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 51. P. 336.
7. Zhang S, Yuan L, Li W, Lin Z, Li Y, Hu S, Zhao B. Effects of urea enhanced with different weathered coal-derived humic acid components on maize yield and fate of fertilizer nitrogen. *Journal of Integrative Agriculture*. 2019. Vol. 18. P. 656-666.
8. Klimović M., Pekař, M. Untypical rheological behaviour of the lignite-carboxymethylcellulosewater dispersion system. *Colloid Polymer Science*. 2007. Vol. 285. P. 865-872.
9. Kučerik J., Bakalová B., Pekař M. Antioxidant effect of lignite humic acids and its salts on the thermo-oxidative stability/degradation of polyvinyl alcohol blends. *Environmental Chemistry Letters*. 2008. Vol. 6. P. 241-245.
10. Pekař M., Klučáková M., Omelka L., Veselý M. Non-traditional application of lignite from the view of a physical chemist In: VI.

- Pracovní setkání fyzikálních chemiků a elektrochemiků. *Sborník příspěvků. Masarykova univerzita v Brně*. 2006. P. 88–89.
11. 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.
 12. Lebedev V., Miroshnichenko D., Xiaobin Z., 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.
13. Sandleen F., George D. Hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) crosslinked keratin/hydroxyapatite (HA) scaffold fabrication, characterization and in vitro biocompatibility assessment as a bone graft for alveolar bone regeneration. *Heliyon*. 2021. №7(11). P. e08294,

Відомості про авторів / About the Authors

Лебедев Володимир Володимирович (Lebedev Vladimir Vladimirovich) кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0001-6934-2349 ; e-mail: vladimirlebedev1980@ukr.net

Мірошніченко Денис Вікторович (Miroshnichenko Denys Viktorovych) доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технологій переробки нафти, газу та твердого палива, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-6335-8742; e-mail: dvmir79@gmail.com

Савченко Дмитро Олександрович (Savchenko Dmytro Oleksandrovich) студент кафедри Технології жирів та продуктів бродіння, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, ORCID: 0000-0002-0398-6288; e-mail: dmitriy.savchenko2002@gmail.com

Черкашина Ганна Миколаївна (Cherkashina Ganna Mykolayivna) кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технології пластичних мас і біологічно активних полімерів, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-5239-6364; e-mail: annikcherkashina@gmail.com

Литвиненко Євгенія Ігорівна (Lytvynenko Evgenia Ihorivna), кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів і апаратів, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-0691-2014; e-mail: gutentagfater@gmail.com