

Г. Д. Дудок, Н. Б. Семенюк, Ю. О. Парфьонов
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології і переробки пластмас
halyna.d.dudok@lpnu.ua

ПОЛІЛАКТИДНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ З ФУНГІБАКТЕРИЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2023.01.131>

Досліджено закономірності одержання полілактидних плівкових композиційних матеріалів із одночасним формуванням у них наночастинок срібла. Встановлено вплив природи полілактиду та його структури (аморфної і аморфно-кристалічної), пластифікатора гліцерину на кінетику випаровування розчинника. Для надання полілактидним композитам фунгібактерицидних властивостей використано реакцію відновлення срібла взаємодією солей аргентуму з полівінілпіролідом. Запропоновано принципову технологічну схему одержання плівок на основі полілактиду з фунгібактерицидними властивостями, що передбачає їх ефективне практичне використання як пакувальних матеріалів для харчових продуктів та ліків.

Ключові слова: полілактид; плівка; наночастинок срібла; фунгібактерицидні властивості; полівінілпіролідон.

Вступ

Розроблення композитів спеціального призначення на основі полімерів є одним із основних науково-технічних напрямків, які інтенсивно розвиваються, і які пов'язані із застосуванням таких полімерів у найрізноманітніших сферах. Серед перспективних полімерів полілактид (ПЛА) має широке застосування в багатьох галузях промисловості, особливо у харчовій, пакувальній індустрії та ламінуванні паперу, у сільському господарстві, медицині, біотехнології завдяки своїм експлуатаційним властивостям, зокрема здатності до біологічного розкладання, і, наразі, є одним із найефективніших біопластиків [1–3]. Для забезпечення покращених функціональних характеристик полілактиди, зокрема у вигляді плівки, модифікують різноманітними додатками (наночастинок, пластифікатори, кополімери). У цьому контексті наночастинок благородних металів, особливо срібла, широко застосовуються як антимікробні засоби у пакувальних матеріалах для харчових продуктів та ліків, електропровідних матеріалів та електронних компонентів. Їхні унікальні у багатьох випадках властивості залежать від розміру та форми наночастинок срібла. Наночастинок срібла ефективні проти грибів [4] і

широкого спектру грам-негативних та грам-позитивних бактерій [5].

Полівінілпіролідон (ПВП) є одним із найпопулярніших полімерних матеріалів, які використовуються для інкапсуляції наночастинок срібла, оскільки він нетоксичний, біосумісний і стійкий до температур. ПВП діє як блокувальний агент за допомогою стеричної та електростатичної стабілізації амідних груп піролідонівих кілець і виконує роль стабілізатора [6, 7].

Мета статті – дослідити закономірності одержання пакувальних полілактидних плівкових композиційних матеріалів з одночасним формуванням у них наночастинок срібла для надання композитам фунгібактерицидних властивостей і збільшення таким чином тривалості зберігання харчових продуктів та ліків.

Матеріали та методи досліджень

Для досліджень використовували полілактиди марок INGEO 3001D, INGEO 2500HP, Luminy LX175, а також гліцерин і хлороформ марки ХЧ. ПВП високої очистки торгової марки Appli Chem GmbH із молекулярною масою $28 \cdot 10^3$, аргентуму нітрат марки ч.д.а. використовували без додаткового очищення.

10 % розчину ПЛА у хлороформі готували у скляних бюксах із пришліфованими кришками під час перемішування до повного розчинення полімеру протягом 2–4 год за кімнатної температури. До одержаних розчинів додавали гліцерин та спиртовий розчин ПВП з аргентуму нітратом і перемішували ще 2–3 хв. Формування плівок на основі ПЛА різної природи, зокрема аморфного полі-D,L-лактиду Luminy LX 175, аморфно-кристалічного полі-L-лактиду INGEO 2500HP та 96 % полі-L-лактиду INGEO 3001 D здійснювали методом поливу з розчину на скляну або фторопластову поверхню із подальшим вирівнюванням за допомогою спеціального аплікатора і випаровуванням розчинника. Випаровування розчинника здійснювали за різних температур (293–383 К) у повітряних термостатах за різної тривалості процесу. Товщину отриманих плівок регулювали зміною кількості і концентрації формувального розчину. Використання солей аргентуму у поєднанні з полівінілпіролідом внаслідок реакції відновлення між ними під час одержання композиту забезпечує утворення в композиті наночастинок срібла, які проявляють фунгібактерицидні властивості [8, 9]. Утворення наночастинок срібла в композиті підтверджено енергодисперсійним аналізом. Одержані плівки зберігали в ексикаторі до подальшого використання.

Морфологію поверхні плівок вивчали за допомогою мікроскопа МБС-9.

Фунгібактерицидні властивості пористих срібловмісних композитів у вигляді плівок досліджували на тест-культурах бактерій *Escherichia coli* HB 101 (*E. coli*) (кишкова паличка), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) і цвільового гриба *Aspergillus niger* (*A. niger*) за стандартною методикою дифузії діючої речовини в агар на твердому по-

живному середовищі (м'ясо-пептонний агар – для бактерій, сусло-агар – для грибів). Діаметр зразків композиту 6 мм. Мікробне навантаження становило 10⁹ КУО (колоніє утворюючих одиниць) в 1 мл. Тривалість інкубації бактерій 24 год за температури 308 К, грибів – 48...72 год за 301 К. Ступінь активності оцінювали за величиною діаметрів зон пригнічення росту тест-культур мікроорганізмів, вважаючи, що якщо діаметр 6...7 мм, то мікроорганізм малочутливий до препарату, якщо 7...10 мм – чутливий, більше 10 мм – високочутливий.

Результати досліджень та їх обговорення

Процес формування композитної плівки з наночастинками срібла подано на рис. 1. Метод формування плівок на основі ПЛА з розчинів дає змогу сумістити безпосередньо процес формування плівки із подальшим модифікуванням властивостей вихідних полімерів.

Фото поверхонь одержаних плівок зображені на рис. 2. Пластифіковані гліцерином плівки ПЛА без наночастинок відносно гладкі, міцні і однорідні. Плівки з наночастинками срібла мають темно-коричневе забарвлення, під час розгляду під мікроскопом видніються білі вкраплення на поверхні полімеру.

Досліджена кінетика випаровування хлороформу з плівок на основі ПЛА (табл. 1). За температури 323 К основна маса хлороформу випаровується з розчину вже через 900 с. Випаровування хлороформу з розчинів ПЛА та сумішей ПЛА з гліцерином відбувається майже із однаковою швидкістю. Незначне збільшення швидкості випаровування хлороформу з розчинів ПЛА, очевидно, спричинено меншою в'язкістю розчину ПЛА, порівняно з розчином суміші ПЛА з гліцерином (табл. 1).

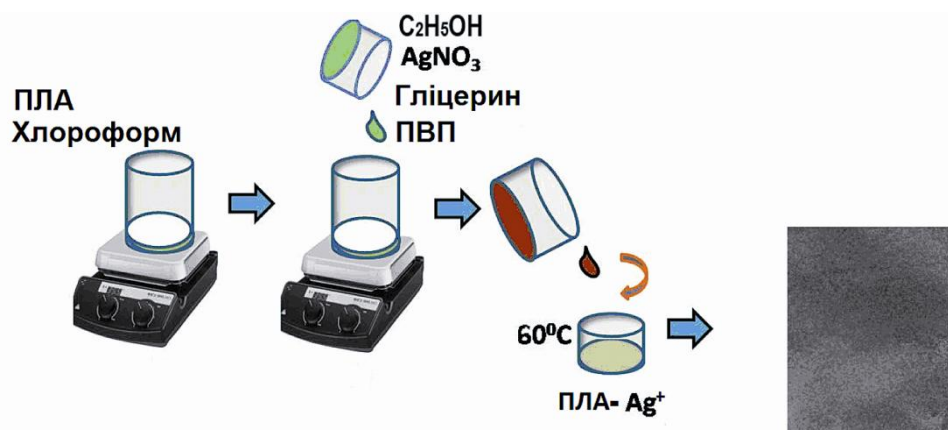


Рис. 1. Схематичне зображення формування композитної плівки з полілактиду

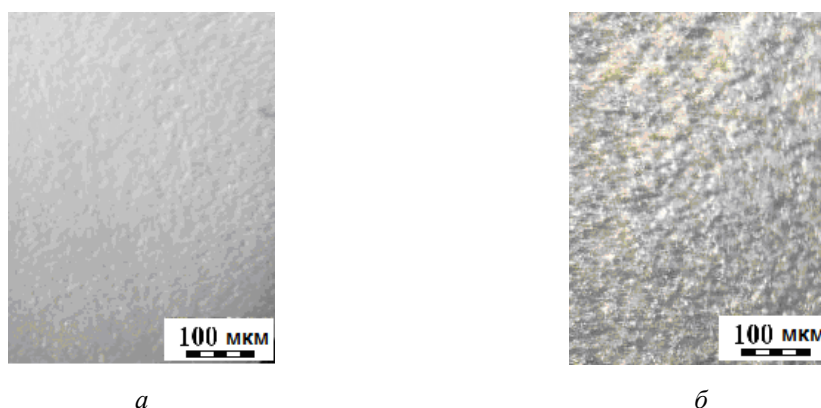


Рис. 2. Фотографії поверхні композитних плівок ПЛА (а) і ПЛА – Ag (б)

Таблиця 1

Кінетика випаровування розчинника з плівок на основі ПЛА INGENO 2500 HP температура випаровування 323 К

Час випаровування, с	Кількість розчинника, що випарувався з одиниці площі плівки, г/см ² ·с
900	$1,06 \cdot 10^{-3}$
1800	$1,50 \cdot 10^{-3}$
2700	$1,53 \cdot 10^{-3}$
7200	$1,55 \cdot 10^{-3}$
10800	$1,55 \cdot 10^{-3}$
10800*	$1,38 \cdot 10^{-3}$

* Суміш ПЛА з гліцерином (5 % мас).

Таблиця 2

Вплив температури на кінетику випаровування розчинника з плівок на основі ПЛА (товщина шару композиції 0,35 мм, тривалість випаровування 1800 с)

Природа ПЛА	T, К	Кількість розчинника, що випарувався з одиниці площі плівки, г/см ² ·с
INGEO 2500HP	298	$4,7 \cdot 10^{-5}$
	303	$5,4 \cdot 10^{-5}$
	313	$5,3 \cdot 10^{-5}$
	383	$6,3 \cdot 10^{-5}$
INGEO 3001D	323	$4,4 \cdot 10^{-5}$
Luminy LX175	323	$4,9 \cdot 10^{-5}$

Важливий вплив на випаровування розчинника має і температура (табл. 2).

Одержані полілактидні композитні матеріали досліджували на фунгіцидну та бактерицидну активність щодо різних груп бактерій і грибів, а саме: *Escherichia coli* HB 101 (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) і цвільового гриба *Aspergillus niger* (*A. niger*) за стандартною методикою дифузії діючої речовини в агар на твердому поживному середовищі (м'ясо-пептонний агар – для бактерій, сусло-агар – для грибів) (рис. 3).

У табл. 3 подана кількісна бактерицидна активність розроблених полілактидних композитних матеріалів. Встановлено, що композити ПЛА: Ag⁺:ПВП = 70:15:15 мас. ч. проявляють бактерицидну активність, про що свідчить поява зони інгібування в межах 10–12 мм (60–100 %) для бактерій та 7,5 мм (80 %) для грибів. Композити, які не містили наночастинок срібла, не проявили фунгібактерицидні властивості.

За результатами порівняльного аналізу фунгіцидних та бактерицидних властивостей сріб-

ловмісних композитів та композитів без наночастинок срібла щодо вказаних вище мікроорганізмів було виявлено, що композити, які не містили у своєму складі наночастинок срібла, не

проявили фунгібактерицидних властивостей. Композити, в складі яких є наночастинок срібла, блокують ріст бактерій та грибів, таким чином проявляючи фунгібактерицидну здатність.

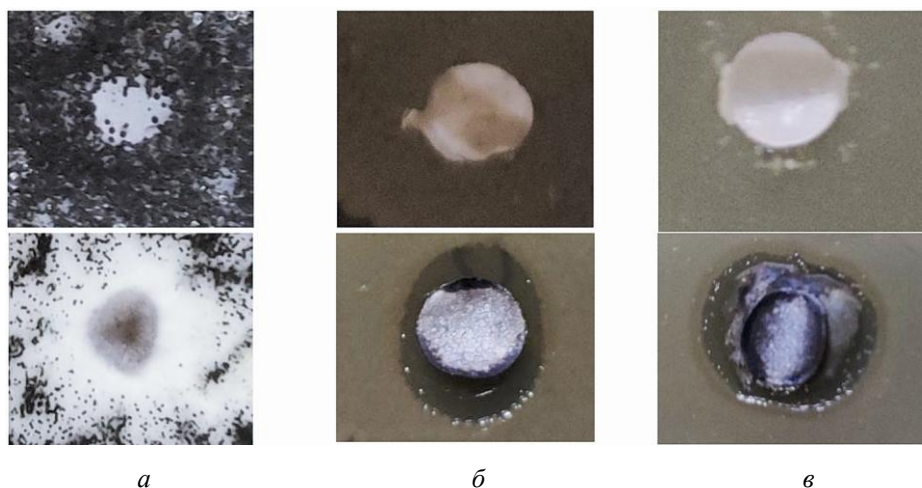


Рис. 3. Области затримки росту гриба *Aspergillus niger* (а) та бактерій *Escherichia coli* (б), *Staphylococcus aureus* (в) для срібловмісних полілактидних композитів.
Склад композиції, мас. ч.: верхній ряд – ПЛА: Ag⁺: ПВП = 90:0:10;
нижній ряд – ПЛА: Ag⁺: ПВП = 70:15:15

Таблиця 3

Бактерицидна активність срібловмісних композитів

Склад вихідної композиції для синтезу композиту, мас. ч.	Діаметр зони затримки росту, мм		
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>A. niger</i>
ПЛА: Ag ⁺ : ПВП = 70:15:15	10	12	7,5
ПЛА: Ag ⁺ : ПВП = 90:0:10	0	0	0

Антибактеріальний ефект розроблених композитів зумовлений наночастинок срібла. Точний механізм, за допомогою якого наночастинок срібла діють як антимікробний засіб, невідомий. Базуючись на сучасній літературі [10, 11], запропоновані гіпотези щодо антибактеріальної дії наночастинок срібла були підсумовані так:

1) наночастинок срібла можуть проникати через стінки клітин, викликаючи структурні зміни мембрани або підвищуючи її проникність;

2) внутрішньоклітинне проникнення наночастинок срібла;

3) утворення активних форм кисню (АФК), які пошкоджують клітинну мембрану та утворюють пори на клітинній стінці, що призводить до загибелі клітини;

4) Ag⁺ може взаємодіяти з тіловими групами багатьох життєво важливих ферментів і білка, що, зрештою, може призвести до загибелі клітини;

5) модуляція внутрішньоклітинних шляхів передачі сигналу до апоптозу. Критичні параметри наночастинок срібла, такі як форма, розмір, розподіл розмірів, заряд поверхні, вивільнення іонів, концентрація та колоїдний стан, можуть впливати на антибактеріальні властивості наночастинок срібла.

Таким чином, можна прогнозувати, що композити на основі ПЛА з наночастинок срібла забезпечать високу ефективність розроблених композитів у пакуванні харчових продуктів та ліків і збільшать тривалість їх зберігання.

Для формування полілактидних плівок із наночастинок срібла була розроблена принципова технологічна схема, яка представлена на рис. 4.

У змішувач 6 з об'ємного мірника 1 подається хлороформ (ХЛ), а з вагового дозатора 2 ПЛА,

який під час перемішування розчиняється, з утворенням гомогенної композиції. Паралельно у змішувач 7 з об'ємного дозатора 3 подається етанол, з вагового дозатора 4 – AgNO_3 , з 5 – ПВП. Після розчинення компонентів у змішувачах 6 та 7 вони направляються у змішувач 8. Після змішування композиція подається у фільтр 9. Розчин полімеру з фільтр 9 наносять за допомогою ракля на рухому фторопластову стрічку 10.

Плівка за допомогою направляючих валків 11 подається в сушильну камеру 12, куди відцентровим вентилятором 13 подається нагріте до температури 333–343 К повітря. Повітря через сопла обдуває плівку з двох сторін. Відпрацьоване повітря поступає у холодильник 14 для конденсації розчинника. За допомогою скребка плівка відділяється від стрічки і витягувальними валками 15 подається на намотувальний пристрій 16.

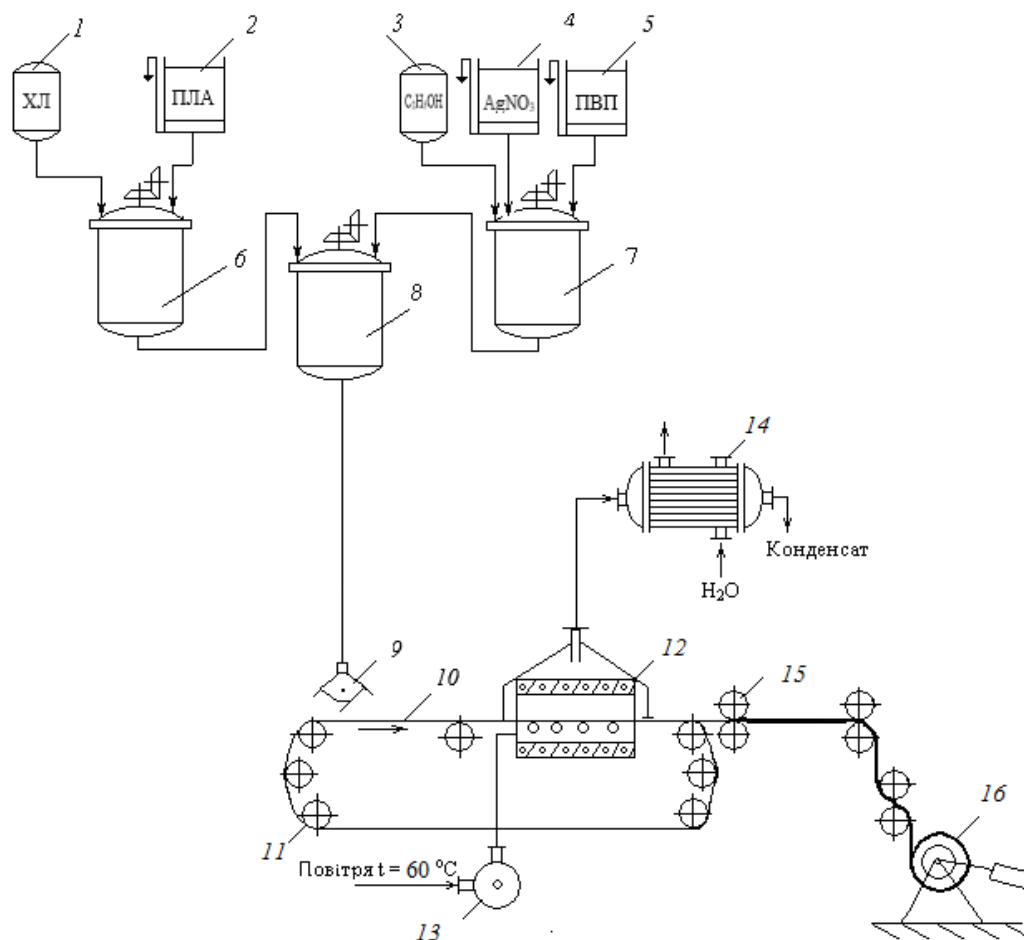


Рис. 4. Принципова технологічна схема одержання нанокompозитів на основі ПЛА з фунгібактерицидними властивостями: 1, 3 – об'ємний дозатор; 2, 4, 5 – ваговий дозатор; 6, 7, 8 – змішувач; 9 – фільтр; 10 – рухома полімерна стрічка (тефлонова або поліпропіленова); 11 – направляючі валки; 12 – сушильна тунельна камера; 13 – вентилятор; 14 – холодильник; 15 – витягувальні валки; 16 – намотувальний пристрій

Висновки

Нанокompозитні плівки ПЛА: Ag^+ :ПВП були одержані методом поливу з розчину. Встановлено вплив природи полілактиду та його структури (аморфної і аморфно-кристалічної), модифікатора полівінілпіролідону, пластифікатора гліцерину на кінетику випаровування розчинника. Для надання полілактидним компо-

зитах фунгібактерицидних властивостей використано реакцію відновлення срібла взаємодією його солей з полівінілпіролідонем. Утворення наночастинок срібла підтверджено методом енергодисперсійного аналізу композиту. Одержані полілактидні композитні матеріали виявили добру фунгіцидну та бактерицидну активність щодо різних груп бактерій і грибів. Розроблена прин-

ципова технологічна схема формування полілактидних плівок із наночастинками срібла. На підставі досліджень технологічних та фунгібактерицидних характеристик плівок на основі сумішей ПЛА з гліцерином та наночастинками срібла їх можна рекомендувати для використання як матеріалів для пакування харчових продуктів та ліків.

References

1. Yadav, A., Mangaraj, S., Singh, R., Das, S. K., Arora, S. (2018). Biopolymers as packaging material in food and allied industry. *Int. J. Chem. Stud.*, 6, 2411–2418.
2. Öz, A. T., Süfer, Ö., Çelebi Sezer, Y. (2017). Poly (Lactic Acid) Films in Food Packaging Systems. *Food Science and Nutrition Technology*, 2(4), 1–5. DOI: 10.23880/FSNT-16000131.
3. DeStefano, V., Khan, S., Tabada, A. (2020). Applications of PLA in modern medicine. *Engineered Regeneration*, 1, 76–87. <https://doi.org/10.1016/j.engreg.2020.08.002>.
4. Venkateshaiah, A., Havlíček, K., Timmins, R. L., Röhr, M., Waclawek, S., Nguyen, N. H. A., Černík, M., Padil, V. V. T., Agarwal, S. (2021). Alkenyl succinic anhydride modified tree-gum kondagogu: A bio-based material with potential for food packaging. *Carbohydr. Polym.*, 266, 118–126. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118126>.
5. Franci, G., Falanga, A., Galdiero, S., Palomba, L., Rai, M., Morelli, G., Galdiero, M. (2015). Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules*, 20, 8856–8874. DOI: 10.3390/molecules20058856.
6. Ghobashy, M. M., Sayed, W. A. A., El-Helaly, A. (2021). Impact of Silver Nanoparticles Synthesized by Irradiated Polyvinylpyrrolidone on Spodoptera littoralis Nucleopolyhedrosis Virus Activity. *J. Polym. Environ.*, 29, 3364–3374. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02116-3>.
7. Semenyuk, N., Dudok, G., Skorokhoda, T., Bratychak, M. Jr., Sadova, U., Skorokhoda, V. (2022). Regularities of Obtaining Silver Nanoparticles in the Presence of Polyvinylpyrrolidone and Their Application for Osteoplastic Composites. *Chemistry & Chemical Technology*, 16 (3), 404–410. <https://doi.org/10.23939/chcht16.03.404>.
8. Zein, R., Alghoraibi, I., Soukkaieh, C., Ismail, M. T., Alahmad, A. (2022). Influence of Polyvinylpyrrolidone Concentration on Properties and Anti-Bacterial Activity of Green Synthesized Silver Nanoparticles. *Micromachines*, 13(5), 777. DOI: 10.3390/mi13050777.
9. Rónavári, A., Béteky, P., Boka, E., Zakupszky, D., Igaz, N., Szerencsés, D., Pfeiffer, I., Zoltán, K. Z., Kiricsi, M. (2021). Polyvinyl-Pyrrolidone-Coated Silver Nanoparticles—The Colloidal, Chemical, and Biological Consequences of Steric Stabilization under Biorelevant Conditions. *Int. J. Mol. Sci.*, 22(16), 8673. DOI: 10.3390/ijms22168673.
10. Mikhailova, E. O. (2020). Silver Nanoparticles: Mechanism of Action and Probable Bio-Application. *J. Funct. Biomater.*, 11, 84. doi: 10.3390/jfb11040084.
11. Brun, T., Maldonado-Bravo, F., Jara, P., Caro, N. (2021). Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Applications. *Int. J. Mol. Sci.*, 22, 7202. doi: 10.3390/ijms22137202.

G. D. Dudok, N. B. Semenyuk, Y. O. Parfonov

Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Plastics Processing

POLYLACTIDE COMPOSITE MATERIALS POSSESSING FUNGIBACTERICIDAL PROPERTIES

The regularities of obtaining polylactide film composite materials with simultaneous silver nanoparticles formation were researched. The influence of the nature of polylactide and its structure (amorphous and amorphous-crystalline), of the glycerin plasticizer on the solvent evaporation kinetics was determined. To give polylactide composites fungicidal properties, the silver reduction reaction by the interaction of argentum salts with polyvinylpyrrolidone was applied. A main technological scheme for obtaining films based on polylactide with fungicidal properties is proposed. Above mentioned provides effective practical usage of the films as packaging materials for food products and medicines.

Key words: polylactide; film; silver nanoparticles; fungicidal properties; polyvinylpyrrolidone.