

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ БИОРАЗЛОЖЕНИЯ, ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ И ЭКОТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ, ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ И ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ АНТИМИКРОБНЫХ УПАКОВОЧНЫХ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Л. С. Дышлюк, А. Ю. Просеков

ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»

Поступила в редакцию 18.04.2018 г.

Аннотация. Проблема создания биоразлагаемых упаковочных полимерных материалов, обладающих антимикробной активностью, стала в последнее время весьма актуальной. Введение популярных бактерицидных агентов - наноразмерных частиц серебра, меди, оксида цинка, непосредственно в сам слой материала на стадии его получения способствует значительному улучшению защитного свойства полимерных упаковочных материалов и предохраняет их от воздействия микроорганизмов в критических условиях эксплуатации. Однако, важно понимать, что такие материалы должны сохранять на высоком качественном уровне и те характеристики, без которых говорить об эффективности биоразлагаемой упаковки попросту невозможно.

В данной статье изучены свойства упаковочных биоразлагаемых пленок полученных на основе природных полисахаридов – агар-агара, каррагинана, гидроксипропилметилцеллюлозы – перспективных материалов для производства биоразлагаемой упаковки, после введения в их состав бактерицидных агентов – наноразмерных серебра, меди и оксида цинка. При помощи анализа процентной доли потери массы образцов упаковочных материалов проведены исследования кинетики биоразложения. Изучены деформационно-прочностные характеристики, таких как толщина, плотность, модуль упругости, напряжение и деформация при разрыве пленок сразу после их получения и хранения в течение 6 месяцев в помещении, исключающем попадание прямых солнечных лучей, при температуре 25°C. Исследованы газопроницаемость и водопоглощение биоразлагаемого упаковочного материала после его получения и хранения в течение 6 месяцев. Рассматривая влияние компонентов биоразлагаемых пленок с добавками на фитопланктон *Chlorella vulgaris Beijer* и тест-организм *Daphnia magna Straus* были исследованы экотоксикологические свойства такой упаковки.

В статье подробно рассмотрены методики для экспериментального определения степени биоразложения пленок, толщины и плотности пленок, их структурно-механических свойств, водопоглощения, газопроницаемости по кислороду и экотоксикологических свойств пленок. Проведенные исследования показали, что введение антимикробных компонентов непосредственно в слой упаковочного биоразлагаемого материала не отражается негативно на деформационно-прочностных характеристиках и других важных параметрах таких как кинетика биоразложения, газопроницаемость, водопоглощение, экотоксикологичность. Полученные данные позволили подобрать наиболее перспективную для использования рецептуру полимерных пленок на основе природных полисахаридов с биоцидными нанодобавками.

Ключевые слова: биополимеры, упаковочные материалы, фунгицидные свойства, биоразлагаемые пленки, антибактериальные свойства, антимикробные компоненты, биоразлагаемые полимеры, наночастицы металлов, биодegradация, нанодобавки, водопоглощение, газопроницаемость, экотоксикологичность, природные полисахариды

Известно, что биокоррозия может привести к прямому разрушению упаковочного материала, если сам полимер или его компоненты являются питательной средой. Поверхность полимера так-

же может стать носителем колоний микроорганизмов, поступающих, как из окружающей среды, так и в контакте с питательной средой, то есть в антимикробной защите часто нуждаются и полимерные материалы.

Термопластичные антимикробные полимерные материалы изготавливают путем введения антимикробной добавки в композицию для получения из нее изделия (пленки, тары, покрывного материала, комплектующих упаковки) различными способами. В частности, используются экструзия, литье под давлением, ламинирование, каландрование, каширование, вакуум-формование.

При получении многослойных материалов добавки вводятся в слой, непосредственно контактирующий с защищаемым объектом. Сегодня, препараты на основе наночастиц серебра особенно распространены, как антимикробные агенты, поскольку они обладают сильным бактерицидным и фунгицидным действием. Так же большое внимание уделяется и другим металлам и их соединениям, таким как медь и оксид цинка, которые показывают очень хорошие результаты при использовании их в качестве нанодобавок в производстве полимерных биоразлагаемых упаковочных материалах.

Но следует помнить, что для каждого проектируемого применения антимикробная добавка и полимерная составляющая материала должны быть правильно и специально подобраны с учетом их безопасности, эффективности, доступности, экономической целесообразности и кроме того, подобные материалы должны сохранять свою стабильность при их использовании в течение длительного времени.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящее время, большой практический интерес представляет изучение деформационно-прочностных свойств, газопроницаемости, кинетики биоразложения и экотоксикологических характеристик антимикробных биоразлагаемых

пленок на основе природных полисахаридов после введения в их состав бактерицидных агентов - наноразмерных серебра, меди и оксида цинка.

В рамках данной работы проведены исследования пленок, в состав которых вошли природные полисахариды – агар-агар, гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ) и каррагинан – перспективные материалы для производства биоразлагаемых упаковочных материалов. В качестве нанодобавок послужили такие бактерицидные агенты как наноразмерные серебро, медь и оксид цинка (таблица 1).

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Степень биоразложения пленок определяли по методу ISO 846:1997. Для этого готовили агар без питательных веществ и разливали в чашки Петри. Образцы тестируемых пленок стерилизовались до испытания путем погружения в 70%-ный этанол в течение 1 мин, затем высушивались в течение 72 ч при постоянном потоке воздуха. Далее образцы выкладывали в чашки Петри, на поверхность наносили суспензию жизнеспособных грибковых спор (консорциум видов *Aspergillus niger*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces variotii*, *Aspergillus terreus*, *Aureobasidium pullulans*, *Penicillium ochrochloron* в количестве 10^6 спор в мл для каждого вида) в количестве 100 мкл. Отобранные микроорганизмы являются специфическими для роста на биоразлагаемых пластиках и обитают в естественных биоценозах. Образцы инкубировали в термостате в течение 6 месяцев при температуре 29°C и относительной влажности $\geq 90\%$ и взвешивали на контрольных точках (1, 2, 3, 4, 5, 6 месяцев).

Толщину и плотность пленок измеряли с использованием электронного микрометра «МК гладкий № 26591». Выполняли, по крайней мере,

Таблица 1

Составы тестируемых биоразлагаемых пленок с биоцидными добавками

| Номер образца | Количество ингредиента, масс. % | | | | | |
|---------------|---------------------------------|------|-----------|----------|------------------------------|-------|
| | Каррагинан | ГПМЦ | Агар-агар | Глицерин | Раствор наночастиц Ag/Cu/ZnO | Вода |
| 1 | 20 | 2.5 | – | 10 | 0.01/-/- | 67.49 |
| 2 | 20 | – | 2.5 | 10 | 0.01/-/- | 67.49 |
| 3 | – | 5 | 2.5 | 10 | 0.01/-/- | 82.49 |
| 4 | 20 | 2.5 | 2.5 | 10 | 0.01/-/- | 64.99 |
| 5 | 20 | 2.5 | – | 10 | -/0.1/- | 67.49 |
| 6 | 20 | – | 2.5 | 10 | -/0.1/- | 67.49 |
| 7 | – | 5 | 2.5 | 10 | -/0.1/- | 82.49 |
| 8 | 20 | 2.5 | 2.5 | 10 | -/0.1/- | 64.99 |
| 9 | 20 | 2.5 | – | 10 | -/-/0.1 | 67.49 |
| 10 | 20 | – | 2.5 | 10 | -/-/0.1 | 67.49 |
| 11 | – | 5 | 2.5 | 10 | -/-/0.1 | 82.49 |
| 12 | 20 | 2.5 | 2.5 | 10 | -/-/0.1 | 64.99 |

по десять параллельных измерений на пяти различных участках пленки и рассчитывали среднюю величину.

Для определения *структурно-механических свойств* пленок (напряжение при разрыве, деформация при разрыве) использовали настольную электромеханическую испытательную машину Instron 3343 по ГОСТ 14236-81. Параметры измерений: максимальная нагрузка 50 кН, скорость передвижения траверсы 100 мм/мин, размеры образца, зажимная длина 150 мм. Для проведения измерения использовали образцы размером 170/10/0.2 мм/мм/мм с ровными краями без дефектов. Испытание проводилось при температуре 23°C и относительной влажности 50%.

Измерение *водопоглощения* пленок изучали в соответствии с требованиями ГОСТ 4650-2014. Из тестируемых пленок вырезали образцы в форме квадрата со стороной 50 мм. Образцы тщательно просушивали в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 24 ч.

Для испытаний брали образцы в форме квадрата со стороной 50 мм. Перед испытанием образцы высушивали при 50°C в сушильном шкафу в течение 24 ч, а затем охлаждали в эксикаторе над пятиокисью фосфора при температуре 23°C. После охлаждения образцы взвешивали. Далее образцы погружали в дистиллированную воду и выдерживали при температуре 50°C в течение 24 ч. После этого образцы вынимали из воды, вытирали фильтровальной бумагой и в течение 1 мин взвешивали.

Массовую долю воды, поглощенную образцом, определяли по формуле:

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100,$$

где m_2 – масса испытуемого образца после выдержки в воде, мг, m_1 – масса испытуемого образца после первоначального просушивания и перед погружением в воду, мг.

Исследование *газопроницаемости* пленок по кислороду проводили с использованием вакуумного тестера для определения проницаемости пленочной упаковки VAC-V1 по методу дифференциального давления. Измерения проводили при следующих параметрах: диапазон тестирования 0.1~100 см³/м²·24ч·0.1МПа (стандарт), точность вакуумизации 0.1 Па, размер образца 97 мм, площадь тестирования 38.48 см² (70 мм). Для проведения исследований по газопроницаемости образцов пленок использовался кислород технический I сорта (чистота газа 99.7%). Подготовлен-

ный образец помещался между верхней и нижней камерами. Сначала вакуумировалась нижняя камера, затем вся система. Вакуумирование обеих камер проходило в течение 8 часов. По окончании вакуумирования кислород проникал из камеры высокого давления в камеру низкого давления. Барьерные характеристики образца определялись по давлению в нижней камере.

Оценку *экотоксикологических свойств* пленок проводили, изучая их влияние на фито- и зоопланктон. Для первого варианта использовали альгологически чистую суточную культуру водорослей *Chlorella vulgaris Beijer* оптической плотностью 0.625 в соответствии с ФР. 1.39.2011.10993 «Методика определения индекса экологической токсичности концентрированных водных дисперсных систем наночастиц по ингибированию роста тест-культуры водоросли хлорелла». Для проведения биотестирования использовали суточную культуру водоросли заданной оптической плотности, которую вносили по 2 мл в 6 приготовленных стаканов с 48 мл контрольной и тестируемых проб. Тестируемые пробы разливали по 5 мл в флаконы-реакторы, в трех повторностях. Нарращивание культуры водоросли хлорелла определяли после 22 часов культивирования. Оценку токсичности осуществляли путем измерения оптической плотности культуры тест-объекта и сравнения суточного прироста численности клеток водорослей в контрольном и опытном вариантах, если величины оптической плотности в контрольных флаконах были не ниже 0.12.

Во втором варианте использовались низшие ракообразные – по методике ФР.1.39.2010.09102 «Методика определения индекса токсичности нанопорошков, изделий из наноматериалов, нанопокровов, отходов и осадков сточных вод, содержащих наночастицы, по смертности тест-организма *Daphnia magna Straus*» с модификацией СТО ТГУ 137-2015 «Наноматериалы и высокодисперсные материалы, отходы и осадки сточных вод, содержащие наночастицы. Определение индекса токсичности по смертности тест-организма *Daphnia magna Straus*». Эксперимент проводился в течение 72 ч. Критерием острой токсичности служила гибель в исследуемой пробе как минимум 50% рачков за 48 часов при условии полной жизнеспособности всех особей в контрольном образце. Учет смертности дафний в опыте и контроле проводили каждые 24 часа. Опыт прекращали, если в течение 24 часов во всех опытных пробирках наблюдалась гибель более 50% рачков. Неподвиж-

ные особи считали погибшими, если они не начали двигаться в течение 15 секунд после легкого покачивания пробирки. Помимо этого, учитывали поведение дафний (активность и характер передвижения), степень наполнения кишечника пищей, количество сброшенных эфиппиумов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенных экспериментов, получены результаты (таблица 2) процентной доли потери массы образцов биоразлагаемых пленок через 1, 2, 3, 4, 5 и 6 месяцев, которые показали способность пленок к биоразложению в естественных биоценозах.

Анализ полученных данных показал, что все исследуемые образцы пленок на основе природных полисахаридов являются биоразлагаемыми и введение в их состав бактерицидных агентов наноразмерного масштаба не изменяет кинетику биодеградации. В рамках рассматриваемого периода (6 месяцев) максимальная степень биодеградации (95, 94 и 88%) характерна для образцов

№12, 8 и 4, соответственно, а минимальная (69 и 70%) – для образцов №11 и 9.

С целью выявления влияния введенных бактерицидных агентов на потребительские характеристики пленок, проведены исследования свойств пленок после получения их и хранения в течение 6 месяцев в помещении, исключающем попадание прямых солнечных лучей, при температуре 25°C.

Результаты (таблица 3) показали, что толщина биоразлагаемых пленок с антимикробными свойствами находится в допустимом стандартом диапазоне от 0.767 до 1.256 мм, плотность – от 1.26 до 1.3357 г/см³, и данные показатели не претерпевают изменений в процессе их хранения.

Данные, полученные при тестировании структурно-механических свойств биоразлагаемых пленок с антимикробными добавками (таблица 4) показали, что наиболее прочными являются образцы пленок №1, №3, №5, №7, №9, №11, для которых напряжение при разрыве превышает 65 МПа. Максимальная деформация при разрыве характерна для образцов №1 (12.4%) и №9 (13.2%).

Таблица 2

Степень биоразложения пленок с антимикробными свойствами

| Номер образца | Доля потери массы. % | | | | | |
|---------------|----------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| | 1 месяц | 2 месяца | 3 месяца | 4 месяца | 5 месяцев | 6 месяцев |
| 1 | 42±4.2 | 45±4.5 | 55±5.5 | 58±5.8 | 66±6.6 | 77±7.7 |
| 2 | 34±3.4 | 43±4.3 | 47±4.7 | 57±5.7 | 64±6.4 | 75±7.5 |
| 3 | 40±4 | 47±4.7 | 55±5.5 | 64±6.4 | 69±6.9 | 76±7.6 |
| 4 | 51±5.1 | 60±6 | 67±6.7 | 72±7.2 | 80±8 | 88±8.8 |
| 5 | 38±3.8 | 42±4.2 | 50±5 | 57±5.7 | 64±6.4 | 72±7.2 |
| 6 | 36±3.6 | 47±4.7 | 52±5.2 | 58±5.8 | 63±6.3 | 74±7.4 |
| 7 | 38±3.8 | 46±4.6 | 54±5.4 | 62±6.2 | 70±7 | 75±7.5 |
| 8 | 57±5.7 | 65±6.5 | 73±7.3 | 80±8 | 85±8.5 | 94±9.4 |
| 9 | 35±3.5 | 40±4 | 49±4.9 | 55±5.5 | 61±6.1 | 70±7 |
| 10 | 33±3.3 | 41±4.1 | 47±4.7 | 55±5.5 | 62±6.2 | 72±7.2 |
| 11 | 33±3.3 | 40±4 | 48±4.8 | 57±5.7 | 63±6.3 | 69±6.9 |
| 12 | 52±5.2 | 64±6.4 | 73±7.3 | 79±7.9 | 86±8.6 | 95±9.5 |

Таблица 3

Толщина и плотность пленок с антимикробными свойствами

| Номер образца | Толщина. мм | | Плотность. г/см ³ | |
|---------------|-------------|-------------|------------------------------|---------------|
| | 0 месяцев | 6 месяцев | 0 месяцев | 6 месяцев |
| 1 | 0.985±0.049 | 0.985±0.049 | 1.305±0.0652 | 1.305±0.0652 |
| 2 | 0.771±0.038 | 0.771±0.038 | 1.3208±0.066 | 1.3208±0.066 |
| 3 | 1.256±0.063 | 1.256±0.063 | 1.26±0.063 | 1.26±0.063 |
| 4 | 0.999±0.05 | 0.999±0.05 | 1.3357±0.0668 | 1.3357±0.0668 |
| 5 | 0.982±0.049 | 0.982±0.049 | 1.3036±0.0652 | 1.3036±0.0652 |
| 6 | 0.778±0.039 | 0.778±0.039 | 1.3195±0.066 | 1.3195±0.066 |
| 7 | 1.254±0.063 | 1.254±0.063 | 1.2615±0.0631 | 1.2615±0.0631 |
| 8 | 1.001±0.05 | 1.001±0.05 | 1.3339±0.0667 | 1.3339±0.0667 |
| 9 | 0.99±0.05 | 0.99±0.05 | 1.3045±0.0652 | 1.3045±0.0652 |
| 10 | 0.767±0.038 | 0.767±0.038 | 1.3211±0.0661 | 1.3211±0.0661 |
| 11 | 1.244±0.062 | 1.244±0.062 | 1.2604±0.063 | 1.2604±0.063 |
| 12 | 0.988±0.049 | 0.988±0.049 | 1.3348±0.0667 | 1.3348±0.0667 |

Структурно-механические свойства биоразлагаемых пленок

| Номер образца | Напряжение при разрыве σ | | Деформация при разрыве ϵ | | Модуль упругости E , МПа | |
|---------------|---------------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| | 0 месяцев | 6 месяцев | 0 месяцев | 6 месяцев | 0 месяцев | 6 месяцев |
| 1 | 68.5±3.4 | 68.5±3.4 | 12.4±0.6 | 12.4±0.6 | 1433±72 | 1433±72 |
| 2 | 15.5±0.8 | 15.5±0.8 | 6±0.3 | 6±0.3 | 2048±102 | 2048±102 |
| 3 | 66.0±3.3 | 66±3.3 | 9.8±0.5 | 9.8±0.5 | 666±33 | 666±33 |
| 4 | 18.7±0.9 | 18.7±0.9 | 9±0.4 | 9±0.4 | 3056±153 | 3056±153 |
| 5 | 67±3.4 | 67±3.4 | 11.7±0.6 | 11.7±0.6 | 1462±73 | 1462±73 |
| 6 | 16.7±0.8 | 16.7±0.8 | 5.2±0.3 | 5.2±0.3 | 2065±103 | 2065±103 |
| 7 | 64.8±3.2 | 64.8±3.2 | 10.7±0.5 | 10.7±0.5 | 651±33 | 651±33 |
| 8 | 19.1±1 | 19.1±1 | 8.2±0.4 | 8.2±0.4 | 3040±152 | 3040±152 |
| 9 | 68.5±3.4 | 68.5±3.4 | 13.2±0.7 | 13.2±0.7 | 1455±73 | 1455±73 |
| 10 | 15±0.8 | 15±0.8 | 7.5±0.4 | 7.5±0.4 | 2054±103 | 2054±103 |
| 11 | 65.2±3.3 | 65.2±3.3 | 11±0.6 | 11±0.6 | 644±32 | 644±32 |
| 12 | 18.3±0.9 | 18.3±0.9 | 7.6±0.4 | 7.6±0.4 | 3051±153 | 3051±153 |

Наименее прочные пленки образуют образцы №2 и №10, напряжение при разрыве для них не превышает 15%, деформация при разрыве – 7.5%. Максимальной величиной модуля Юнга характеризуются образцы пленок №4 (3056 МПа) и №8 (3040 МПа). В процессе хранения биоразлагаемых пленок с антимикробными свойствами не зафиксировано динамики структурно-механических свойств.

Результаты исследования водопоглощения биоразлагаемых пленок с антимикробными свойствами после получения и после хранения в течение 6 месяцев (рис. 1) показали, что минимальным водопоглощением характеризуются образцы пленок №8 (4%), №12 (5%), №4 (6%) и №9 (7%), а максимальным – образцы №11 (190%), №3 (185%), №7 (178%) и №6 (163%).

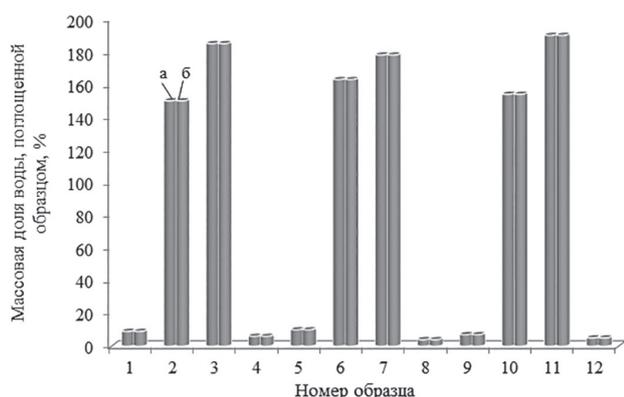


Рис. 1. Результаты тестирования водопоглощения биоразлагаемых пленок с антимикробными свойствами: а – 0 месяцев, б – 6 месяцев.

Кроме того, очевидно, что водопоглощающая способность пленок не изменяется в процессе хранения.

Проанализирована газопроницаемость биоразлагаемых пленок с антимикробными добавка-

ми. Исследования проведены сразу после получения и, в последующем, после хранения пленок в течение 6 месяцев. Данные, полученные в результате экспериментов (таблица 5) показали, что максимальной величиной газопроницаемости по отношению к кислороду характеризуются образцы №11 (625.376 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ч} \cdot \text{атм}$), №3 (622.567 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ч} \cdot \text{атм}$) и №7 (618.321 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ч} \cdot \text{атм}$), минимальная газопроницаемость – у образцов №9 (353.098 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ч} \cdot \text{атм}$), №5 (355.896 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ч} \cdot \text{атм}$), и №1 (358.12 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ч} \cdot \text{атм}$).

Таблица 5

Результаты исследования газопроницаемости по отношению к кислороду биоразлагаемых пленок с антимикробными свойствами

| Номер образца | Газопроницаемость, $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{ч} \cdot \text{атм}$ | |
|---------------|---|----------------|
| | 0 месяцев | 6 месяцев |
| 1 | 358.12±17.906 | 358.12±17.906 |
| 2 | 442.331±22.117 | 442.331±22.117 |
| 3 | 622.567±31.128 | 622.567±31.128 |
| 4 | 502.09±25.104 | 502.09±25.104 |
| 5 | 355.896±17.795 | 355.896±17.795 |
| 6 | 438.395±21.92 | 438.395±21.92 |
| 7 | 618.321±30.916 | 618.321±30.916 |
| 8 | 506.18±25.309 | 506.18±25.309 |
| 9 | 353.098±17.655 | 353.098±17.655 |
| 10 | 441.045±22.052 | 441.045±22.052 |
| 11 | 625.376±31.269 | 625.376±31.269 |
| 12 | 504.175±25.209 | 504.175±25.209 |

Так же полученные значения показали, что газопроницаемость пленок не претерпевает изменений в процессе хранения.

Изучено влияние компонентов биоразлагаемых пленок с добавками на фитопланктон *Chlorella vulgaris* Beijer и тест-организм *Daphnia magna* Straus. В результате анализа экотоксикологических харак-

теристик биоразлагаемых пленок (таблица 6) было выявлено, что по степени токсического воздействия на природные экосистемы образцы биоразлагаемых пленок с антимикробными свойствами №№1, 3, 5, 7, 9, 11 относятся к V классу опасности (практически безопасные), а образцы №№2, 4, 6, 8, 10, 12 – к IV классу опасности (малоопасные). Следовательно, введение в состав биоразлагаемой матрицы биоцидных наноконпонентов не оказывает влияния на экотоксикологические показатели анализируемых пленок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что введение антимикробных компонентов непосредственно в слой биоразлагаемого материала не изменяет его важнейших характеристик, таких как кинетика биоразложения, газопроницаемость, водопоглощение, экотоксикологичность. Так же все деформационно-прочностные характеристики остаются в допустимых пределах.

Образцы №№1, 3, 4, 5, 7, 8, 12 биоразлагаемых пленок с антимикробными свойствами показали себя наиболее перспективными для использования в производстве упаковочного материала рецептурами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аванесян С.С., Андрусенко С.Ф., Волосова Е.В. // «Природные биоразлагаемые материалы на основе белков и полисахаридов», Современная химическая физика XX симпозиум, Туапсе, 2008, с. 32-33.
2. Аллахвердиев Г.А., Мартиросова Т.А. // Пластические массы. 2002. № 23. С. 17-19.
3. Андрианова Г.П. // Дизайн и технологии. 2010. №17. С. 70-81.
4. Белик Е.С., Рудакова Л.В. // Вестник Пермского Национального Исследовательского Политехнического университета. Урбанистика. 2012. №1. С. 78-88.
5. Закирова А.Ш., Канарский А.В., Сидоров Ю.Д. // Пищевая промышленность. 2012. №10. С. 16-19.
6. Кулиш Е.И., Чернова В.В., Володина В.П., Колесов С.В. // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. № 1. С. 23-26.
7. Лим Л.Т. // Масла и жиры. 2009. №6. С. 24-28.
8. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: химия. 2010. №3. С. 153-173.

Таблица 6

Экотоксикологические показатели биоразлагаемых пленок с антимикробными свойствами

| Номер образца | Тест-организм | Тест-реакция | Кратность разведения до без-опасного уровня | Класс опасности | Общий класс опасности |
|---------------|---------------|--------------|---|-----------------|-----------------------|
| 1 | 1* | A** | 0.85 | V | V |
| | 2* | B** | 1.12 | V | |
| 2 | 1 | A | 0.75 | V | IV |
| | 2 | B | 2.22 | IV | |
| 3 | 1 | A | 0.66 | V | V |
| | 2 | B | 1.07 | V | |
| 4 | 1 | A | 7.96 | IV | IV |
| | 2 | B | 12.02 | IV | |
| 5 | 1 | A | 0.94 | V | V |
| | 2 | B | 1.05 | V | |
| 6 | 1 | A | 0.81 | V | IV |
| | 2 | B | 2.1 | IV | |
| 7 | 1 | A | 0.74 | V | V |
| | 2 | B | 1.11 | V | |
| 8 | 1 | A | 7.85 | IV | IV |
| | 2 | B | 11.9 | IV | |
| 9 | 1 | A | 0.87 | V | V |
| | 2 | B | 0.92 | V | |
| 10 | 1 | A | 0.81 | V | IV |
| | 2 | B | 2.1 | IV | |
| 11 | 1 | A | 0.8 | V | V |
| | 2 | B | 0.98 | V | |
| 12 | 1 | A | 8.12 | IV | IV |
| | 2 | B | 12.05 | IV | |

*1 – *Chlorella vulgaris* Beijer, 2 – *Daphnia magna* Straus

**A – ингибирование роста тест-культуры, B – смертность

9. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Михлин Ю.Л. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: химия. 2012. №1. С. 61-72.
10. Степанова Н.Д. // Пищевая и перерабатывающая промышленность. 2006. № 4. С. 985.
11. Щербаков В.Г., Касьянов Г.И., Назарько М.Д., Франко Е.П. // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. 2011. №1. С. 120-121.
12. Egorova E.M., Revina A.A. // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. No. 168. P. 87-96.
13. Hosono E., Fujihara S. // J. of Sol-Gel Science and Technology. 2004. Vol. 29. P. 71-79.
14. Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C. // FEMS Microbiology Letters 2008. Vol. 279. P. 71-76.
15. Reddy K.M., Feris K., Bell J., Wingett D.G., Hanley C., Punnoose A. // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90. P. 213902
16. Kittler S., Greulich C., Diendorf J., Köller M., Epple M. // Chemistry of Materials. 2010. Vol. 22 (16). P. 4548-4554.
17. Małecka B., Małeckı A. // Thermochemica Acta. 2004. Vol. 423. P. 13-18.
18. Mudunkotuwa A., Rupasinghe T., Chia-MingWu, Grassian V. H. // Langmuir. 2012. Vol. 28 (1). P. 396-403.
19. Mortimer M., Kasemets K., Vodovnik M., Marinšek-Logar R., Kahru A. // Environ. Sci. Technol. 2011. Vol. 45 (15). P. 6617-6624.
20. Petica A., Gavriliu S., Lungu M., Buruntea N., Panzaru C. // Materials science and engineering B. 2008. Vol. 152. P. 22.
21. Mathew A.P., Thielemans W., Dufresne A. // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 109(6). P. 4065-4074.

*Кемеровский государственный университет
Дышлюк (Солдатова) Л. С., к. б. н., руководитель
Научно-образовательного центра
E-mail: dyshlyuk85@bk.ru*

*Просеков А. Ю., д. т. н., ректор
E-mail: olich.43@mail.ru*

*Kemerovo State University
Dushlyuk (Soldatova) L. S., PhD., Head of the
Center for Research and Education
E-mail: dyshlyuk85@bk.ru*

*Prosekov A. Y., PhD., DSci., rector
E-mail: olich.43@mail.ru*

INVESTIGATION OF KINETICS OF BIODEGRADATION, DEFORMATION-STRENGTH AND ECOTOXICOLOGICAL PROPERTIES, GAS PERMEABILITY AND WATER ABSORPTION OF ANTIMICROBIAL BIODEGRADABLE PACKING MEMBRANES ON THE BASIS OF NATURAL POLYSACCHARIDES

L. S. Dushlyuk, A. Yu. Prosekov

Kemerovo State University

Abstract. The problem of creating biodegradable polymer packaging materials with antimicrobial activity, has recently become very relevant. The introduction of popular bactericidal agents - nanoscale particles of silver, copper, zinc oxide, directly into the layer of material at the stage of its production contributes to a significant improvement in the protective properties of polymeric packaging materials and protects them from exposure to microorganisms in critical operating conditions. However, it is important to understand that such materials must maintain at a high quality level and those characteristics, without which it is simply impossible to speak about the effectiveness of biodegradable packaging.

This article examines the properties of biodegradable packaging films obtained on the basis of natural polysaccharides - agar-agar, carrageenan, hydroxypropylmethylcellulose - promising materials for the production of biodegradable packaging, after the introduction into their composition of bactericidal agents - nanoscale silver, copper and zinc oxide. Biodegradation kinetics studies were performed by analyzing the percentage of weight loss of packaging materials samples. The deformation-strength characteristics, such as thickness, density, elastic modulus, stress and deformation at rupture of films immediately after

their receipt and storage for 6 months in the room, eliminating direct sunlight, at a temperature of 25°C, have been studied. The gas permeability and water absorption of biodegradable packaging material after its receipt and storage for 6 months have been studied. The ecotoxicological properties of such packaging were investigated considering the effect of the components of biodegradable films with additives on phytoplankton *Chlorella vulgaris* Beijer and the test organism *Daphnia magna* Straus.

The article discusses in detail the methods for experimentally determining the degree of biodegradation of films, the thickness and density of films, their structural and mechanical properties, water absorption, oxygen permeability and ecotoxicological properties of films. The studies have shown that the introduction of antimicrobial components directly into the layer of packaging biodegradable material does not negatively affect the deformation and strength characteristics and other important parameters such as the kinetics of biodegradation, gas permeability, water absorption, ecotoxicology. The obtained data made it possible to select the most promising formulation of polymer films based on natural polysaccharides with biocidal nano-additives.

Keywords: biopolymers, packing materials, fungicidal properties, biodegradable membranes, antibacterial properties, antimicrobial components, biodegradable polymers, metal nanoparticles, biodegradation, nanoadditives, water absorption, gas permeability, ecotoxicology, natural polysaccharides

REFERENCES

1. Avanesjan S.S., Andrusenko S.F., Volosova E.V., "Natural biodegradable materials on the basis of proteins and polysaccharides", The modern chemical physics the XX symposium, Tuapse, 2008, pp. 32-33.
2. Allahverdiev G.A., Martirosova T.A., *Plastics*, 2002, No. 23, pp. 17-19.
3. Andrianova G.P., *Design and technologies*. 2010, No. 17, pp. 70-81.
4. Belik E.S., Rudakova L.V., *Bulletin of the Perm National Research Polytechnical University*. Urban, 2012, No. 1, pp. 78-88.
5. Zakirova A.Sh., Kanarskij A.V., Sidorov Ju.D., *Food industry*, 2012, No. 10, pp. 16-19.
6. Kulish E.I., Chernova V.V., Volodina V.P., Kolesov C.B., *Bulletin of the Bashkir university*, 2008, Vol. 13, No. 1, pp. 23-26.
7. Lim L.T., *Oils and fats*, 2009, No. 6, pp. 24-28.
8. Nikolaev N.S., Ivanov V.V., Choubin A.A., *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2010, No. 3, pp. 153-173.
9. Sajkova S.V., Vorobyov S.A., Mihlin Ju.L., *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2012, No. 1, pp. 61-72.
10. Stepanova N.D., *Food and processing industry*, 2006, No. 4, p. 985.
11. Shherbakov V.G., Kasyanov G.I., Nazarko M.D., Franko E.P., *News of higher educational institutions. Food techno*, 2011, No. 1, pp. 120-121.
12. Egorova E.M., Revina A.A., *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, No. 168, pp. 87-96.
13. Hosono E., Fujihara S., *J. of Sol-Gel Science and Technology*, 2004, Vol. 29, pp. 71-79.
14. Jones N., Ray B., Ranjit K.T., Manna A.C., *FEMS Microbiology Letters* 2008, Vol. 279, pp. 71-76.
15. Reddy K.M., Feris K., Bell J., Wingett D.G., Hanley C., Punnoose A., *Applied Physics Letters*, 2007, Vol. 90, pp. 213902.
16. Kittler S., Greulich C., Diendorf J., Köller M., Epple M., *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22 (16), pp. 4548-4554.
17. Małecka B., Małeckie A., *Thermochimica Acta*, 2004, Vol. 423, pp. 13-18.
18. Mudunkotuwa A., Rupasinghe T., Chia-MingWu, Grassian V. H., *Langmuir*, 2012, Vol. 28 (1), pp. 396-403.
19. Mortimer M., Kasemets K., Vodovnik M., Marinšek-Logar R., Kahru A., *Environ. Sci. Technol.*, 2011, Vol. 45 (15), pp. 6617-6624.
20. Petica A., Gavriliu S., Lungu M., Buruntea N., Panzaru C., *Materials science and engineering B*, 2008, Vol. 152, p. 22.
21. Mathew A.P., Thielemans W., Dufresne A., *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, Vol. 109, No. 6, pp. 4065-4074.