

НОВЫЕ БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АНТИМИКРОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-L-ЛАКТИДА

Г.В. Бутовская¹, А.А. Федоренко^{1,2}, Л.П. Круль^{1,2},
В.А. Тарасевич³, В.А. Добыш³, А.Г. Любимов⁴, Н.А. Белясова⁴

¹Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Беларусь; galina_butovskaya@mail.ru

²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

³Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

⁴Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

В настоящее время возрастает потребность в биоразлагаемых полимерных упаковочных материалах, отвечающих основным требованиям к упаковке (увеличение сроков хранения пищевой продукции и защита от микробов) [1]. Новым вариантом упаковки является активная упаковка, содержащая противомикробные препараты с пониженным уровнем их вымывания.

Цель работы — создание пленочных материалов с антимикробными свойствами на основе поли-L-лактида (П-L-Л) и производных полигексаметиленгуанидина (ПГМГ).

Материалы и методы. Исследовали промышленный П-L-Л марки 4043D («Nature Works LLC», США) с содержанием 4,6% D-изомера. Порошок П-L-Л получали криогенным диспергированием гранул. Пленки П-L-Л с добавками биоцида (гидрохлорида или стеарата ПГМГ) получали методом экструзии расплава порошка полимера в двухнековом приборе Rondol, толщина пленок составляла 40—60 мкм. Содержание биоцида в экструдированных пленках варьировали от 0 до 2 мас.%. Для сравнения формировали пленки из раствора П-L-Л в хлороформе с добавками стеарата ПГМГ.

За изменением содержания D-изомера (X) в макромолекулах П-L-Л следили методом поляриметрии (автоматический поляриметр AP-300, ATAGO, Япония). ИК спектры пленок записывали на Фурье-ИК спектрометре ALPHA (BRUKER Optik GmbH) с приставкой НПВО ATR Di через 2 см⁻¹ в диапазоне 4000—400 см⁻¹, 24 скана. Разложение сложного контура перекрывающихся полос проводили, используя программу Peak Separation «Netzsch—TA4». Антимикробную активность пленок изучали суспензионным методом по отношению к грамотрицательным (*Escherichia coli*) и грамположительным (*Staphylococcus aureus*) бактериям.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Обнаружено, что в порошке П-L-Л, полученном криогенным помолом гранул, содержатся полимерные пероксиды и измерено их содержание. При термическом разложении пероксида в экструдере образуются макрорадикалы в α-положении с С=О группе. В процессе реакционной экструзии порошка формируется «микроргель», содержание которого в пленках составляет 6%. Показано, что в количество «микроргеля» в экструдированных пленках снижает-

ся с увеличением концентрации гидрохлорида ПГМГ. Это свидетельствует о протекании при температуре экструзии конкурирующих реакций двух типов: 1) рекомбинация алкильных макрорадикалов, приводящая к сшиванию П-L-Л, и 2) взаимодействие алкильных макрорадикалов П-L-Л с концевой NH₂ группой гидрохлорида ПГМГ, сопровождающейся появлением заместителя в боковой цепи полимера.

Установлено, что в пленках П-L-Л, полученных экструзией в отсутствие добавок, в растворимой в хлороформе части пленки величина X равна нулю, т.е. практически весь D-изомер содержится в «микроргеле». Это означает, термическим превращениям с участием свободных радикалов подвергается в основном аморфная фаза, содержащая D-изомер. При введении добавок гидрохлорида ПГМГ значение X увеличивается с ростом содержания биоцида в пленке, что еще раз свидетельствует о конкуренции вышеупомянутых реакций. Взаимодействие макрорадикалов с концевой NH₂ группой гидрохлорида ПГМГ приводит к иммобилизации биоцида в матрице полимера.

Известно [2], что наличие заместителя в боковой цепи стереорегулярного полилактида влияет на конформацию макромолекулы. Впервые методом ИК спектроскопии нами доказано изменение конформационного состава П-L-Л в пленках, полученных методом реакционной экструзии расплава в присутствии биоцида, и отсутствие изменения конформации при формировании пленок из раствора порошка П-L-Л в хлороформе при комнатной температуре.

Показано, что с увеличением количества биоцидного агента в пленках снижается концентрация сохранивших жизнеспособность бактерий (как грамположительных, так и грамотрицательных) на поверхности пленок: фактор редукции равен примерно 3,0 уже при содержании гидрохлорида ПГМГ в пленке, начиная с 0,8%.

1. Rodríguez-Núñez, J. R., Madera-Santana, T. J., Burrola-Núñez, H., Martínez-Encinas, E. G. Composite materials based on PLA and its applications in food packaging. In: Composites Materials for Food Packaging / Eds. G. Cirillo [et al.]: Scrivener Publishing LLC. — 2018
2. Nandel F.S., Garla R. Conformational behavior of stereo regular substituted polyglycolides is side chain dependent // J. Biophys. Chem. — 2011 (2), № 3, 285—299