

Доцент Г. П. Шуваева, ассистент Л. Н. Студеникина,
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра микробиологии и биохимии,
тел. (473) 255-55-57

профессор В. И. Корчагин

(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра инженерной экологии и техногенной
безопасности, тел. (473) 249-60-24

Влияние модифицирующих добавок на биодеструкцию высоконаполненного крахмалом полиэтилена

Модифицирующие добавки на основе побочных продуктов производства растительного масла интенсифицируют процесс биодеструкции наполненного крахмалом полиэтилена, а применение в качестве добавки воска, напротив, оказывает ингибирующее действие на биодеструкцию, что подтверждено на тест-культурах *Penicillium*, *Rhizopus*, *Aspergillus*. Наличие защитной восковой оболочки препятствует водопоглощению композиций и экстракции компонентов в воду, что является косвенной оценкой низкой эффективности биодеструкции. Обработка композиций ферментом α -амилазой повышает эффект биоразложения.

Additives on the basis of by-products of manufacture of vegetable oil intensify process of biodegradation of the polyethylene filled with starch, and wax, on the contrary, has negative an effect on biodegradation, it is confirmed on microscopic mushrooms *Penicillium*, *Rhizopus*, *Aspergillus*. Presence of a protective wax cover reduces water absorption of compositions and washing away of components in water, it is an indirect estimation of low efficiency of biodegradation. Processing of compositions by enzyme α -amilaza raises effect of biodecomposition.

Ключевые слова: биодеструкция, полиэтилен, крахмал, модифицирующие добавки.

Максимальное наполнение крахмалом полиэтилена (ПЭ) направлено на получение композиционных материалов для производства изделий недолгосрочного хозяйственно-бытового назначения, при этом снижается себестоимость продукции, а сами изделия приобретают способность к биоразложению в окружающей среде за счет содержания в своем составе питательной среды для микроорганизмов.

С увеличением содержания крахмала в композиции повышается эффективность ее биодеструкции. Но при этом происходит повышение эффективной вязкости высоконаполненной композиции за счет ограничения подвижности молекулярных цепей ПЭ, что затрудняет ее переработку в современном высокоскоростном оборудовании. Для улучшения способности к переработке композиций в их состав рекомендуется вводить модифицирующие добавки (МД), обладающие функциями пластификатора.

В источнике [1] отмечено, что пластификаторами крахмалонаполненных композиций могут служить глицериды.

живается тенденция использования олеохимических веществ, получаемых из растительных масел и отходов их переработки, которые имеют доступную возобновляемую сырьевую базу и являются более дешевыми продуктами по сравнению с синтетическими аналогами [2]. Одним из перспективных источников получения пластификаторов для производства высоконаполненного крахмалом ПЭ являются стадии фильтрования и щелочной рафинации растительных масел, побочные продукты которых – фуз и соапсток – содержат до 60 % жировых компонентов – глицеридов карбоновых кислот.

Добавки, отличающиеся химическим составом, могут как интенсифицировать, так и ингибировать процесс биодеструкции в зависимости от природы МД и структурных особенностей композиции.

При изготовлении образцов с приложением деформационных усилий происходит «выдавливание» низкомолекулярных МД на поверхность экструдата и образование оболочки, которая определяет свойства композиций, что можно доказать сравнением физико-химических показателей композиций, отличающихся составом и процентным

содержанием МД, а также их способности к биодеструкции.

Цель исследования - изучение влияния МД на эффективность биодеструкции высоконаполненного крахмалом ПЭ.

Исследовали композиции с соотношением компонентов (% об.) ПЭ : крахмал : МД = 48,5 : 48,5 : 3,0 и 45,0 : 45,0 : 10,0. При получении композиций применяли ПЭ марки ПВД-10803-020 и кукурузный крахмал (ГОСТ Р 51985-2002). На основе соапстока (ТУ 10-04-02-80-91) и фуза (ТУ 9147-006-14539079-06) получали МД (соответственно МДС и МДФ), действие которых сравнивали с воском марки ПВ-200 (МДВ).

Фуз состоит преимущественно из глицеридов карбоновых кислот (50 – 60 %), растительного белка (20 – 30 %), а также фосфатидов, влаги, минеральных веществ, витаминов и др. В соапстоке содержатся: нейтральные жиры (40 – 50 %), свободные жирные кислоты (≈ 15 %), влага (≈ 30 %), мыла (≈ 10 %), фосфолипиды и др.

Для получения МД фуз и соапсток предварительно обезвоживали при температуре 60 °С в течение 6 ч и затем измельчали. Образцы материала готовили методом горячего прессования из гранул, полученных экструдированием смеси при температуре 160 °С.

Определение физико-химических показателей побочных продуктов производства растительного масла и полученных на их основе МД проводили по методикам, изложенным в [4].

Водопоглощение композиций определяли по изменению массы образца при погружении в дистиллированную воду на 30 сут. Экстрагирование компонентов композиций в воду определяли рефрактометрическим методом. Для этого гранулы композиций помещали в дистиллированную воду, через заданное время отбирали пробу воды, определяли показатель преломления света, проходящего через пробу.

Для исследования биодеструкции применяли микроскопические грибы *Penicillium*, *Rhizopus*, *Aspergillus*. Пленки исследуемого материала инокулировали спорами 7-суточной культуры грибов (1 мл суспензии, содержащей 10^6 спор/см³, на пленку площадью поверхности 6 см²) и помещали в чашки Петри, которые выдерживались в термостате при температуре (34 ± 2) °С в течение 30 сут с периодическим увлажнением. Действие ферментов на стойкость разработанных материалов к воздей-

ствию тест-культур определяли при использовании α -амилазы. Одну часть образцов вымачивали в растворе фермента, другую - в обеззараженной воде в течение 72 ч, после чего осуществляли заражение образцов тест-культурами. Развитие микромицетов оценивали визуально по характерным признакам культур, используя пятибалльную шкалу степени развития для удобства сравнения. Результаты исследования представлены в таблице.

Т а б л и ц а
Физико-химические показатели побочных продуктов производства растительного масла и полученных на их основе МД

Показатель	Фуз	МДФ	Соап- сток	МДС
Содержание влаги и летучих веществ, % мас.	20,6	3,1	34,5	3,9
Общее содержание жировых компонентов, % мас.	51,9	68,1	47,2	85,9

Из таблицы видно, что получение МД на основе фуза и соапстока путем низкотемпературного обезвоживания сопровождается концентрированием жировой составляющей.

Известно [5], что эффективность биодеструкции можно косвенно оценить по степени водопоглощения. Также косвенной оценкой биоразложения материала является степень экстрагирования компонентов композиции, что позволит оценить доступность питательных веществ, заключенных в объеме ПЭ.

На рис. 1 показана кинетика водопоглощения композиций без МД, с МДВ, МДС и МДФ.

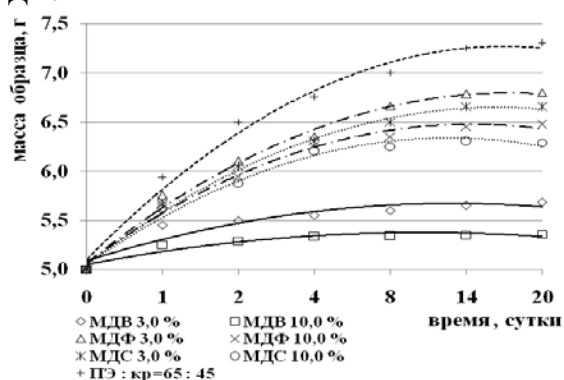


Рис. 1. Кинетика водопоглощения композиций, отличающихся МД

Отмечено повышение способности к водопоглощению композиций с МДФ и МДС

по сравнению с композициями, содержащими МДВ. Обладая значительными барьерными свойствами по отношению к воде, восковая оболочка препятствует проникновению воды в объем композиции, в то время как жиросодержащие МД создают слабый барьер для воды, а с течением времени частично в нее экстрагируются. Увеличение массы образцов при водопоглощении композиций без МД выше на 15 – 20 %, чем у композиций с МДФ и МДС, что доказывает образование оболочки их при введении в композицию.

Результаты эксперимента по экстрагированию компонентов композиции в воду показаны на рис.2.

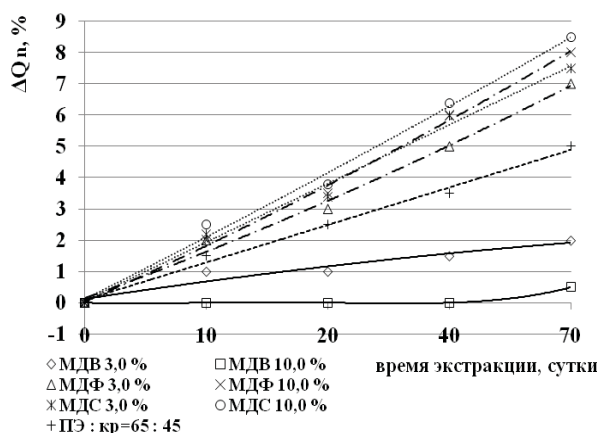


Рис. 2. Изменение во времени показателя преломления света, проходящего через экстрагент – ΔQ_n , %, для композиций с различными МД

Как видно из рис. 2, для композиций с МДВ 3,0 % об. экстракция компонентов в воду незначительна и для МДВ 10,0 % практически отсутствует.

Результаты косвенной оценки эффективности биодеструкции композиций, отличающихся МД, дают основание полагать, что модификация воском окажет ингибирующее действие на биодеструкцию композиции, а МДФ и МДС не будут снижать интенсивности биоразложения.

В случае применения МДФ и МДС в качестве пластификаторов положительное влияние на процессы биодеструкции высоконаполненного крахмалом ПЭ будут оказывать содержащиеся в МД фосфорные соединения, белковые составляющие [3] и микроэлементы.

Установлено, что на поверхности образцов, содержащих МДФ и МДС в любой кон-

центрации, уже на 5 сут от начала заражения отчетливо фиксируются отдельные пятна сформировавшихся пучков конидиеносцев *Aspergillus*, *Penicillium* и *Rhizopus*. Визуальная оценка обрастания в среднем достигает 4 баллов в первые 10 сут развития для всех рассматриваемых образцов, содержащих жировой компонент.

Для образцов, содержащих МДВ в количестве 3,0 % об. наблюдается слабое спороношение всех исследуемых тест-культур, которое проявляется только на 10 - 12 сут после инокуляции, средний балл развития 1-2. При содержании МДВ в композиции 10,0 % об. развитие микроорганизмов слабое, проявляется в основном в формировании пучков конидиеносцев по краям образца и в местах с механическими повреждениями поверхности, балл развития не выше 1.

На рис. 3 показаны фотографии поверхности пленок после 30-суточного развития на них тест-культуры *Penicillium* для образцов с соотношением компонентов (% об.) ПЭ : крахмал : МД = 45,0 : 45,0 : 10,0.

Очевидно, что в период стартового развития колоний на полимерных пленках определяющим фактором эффективности биодеструкции является доступность к источнику питания – крахмалу. В последствии развитию и росту микроорганизмов в материале способствует наличие в составе композиций биогенных, белковых и других компонентов.

Образцы, предварительно обработанные раствором α -амилазы – эндоферментом, расщепляющим в крахмале α -1,4-гликозидные связи, более подвержены биодеструкции, чем образцы, подвергавшиеся действию чистой воды. Очевидно, что α -амилаза обеспечивает микроорганизмам возможность более быстрого использования углевода в метаболизме, что способствует их росту и развитию.

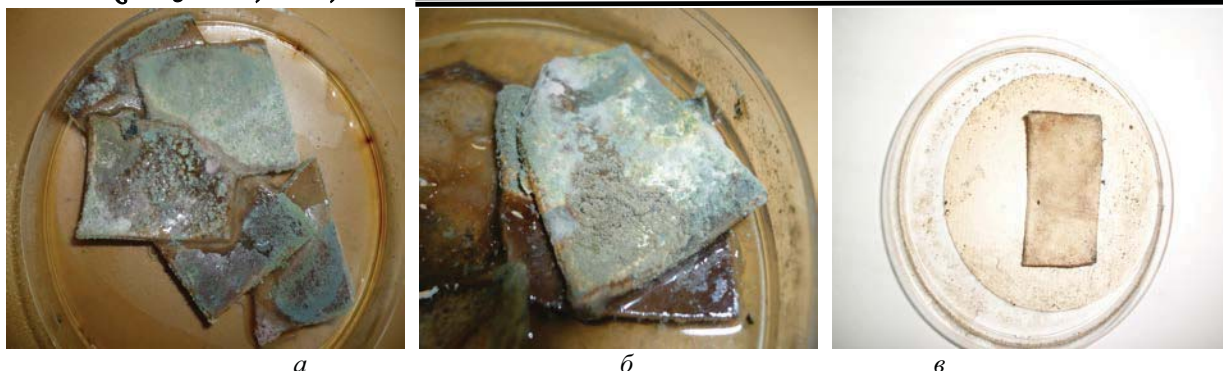


Рис. 3. Развитие *Penicillium* через 30 сут с начала заражения на поверхности образцов, содержащих 10,0 % об.: а – МДС; б – МДФ; в - МДВ

Отмечено, что при обработке образцов ферментом средний балл интенсивности развития повышается на единицу для всех композиций с МДФ и МДС, а также для композиций, содержащих МДВ 3,0 % об. На биодеструкцию композиции с МДВ 10,0 % об. вымачивание в течение 72 ч в растворе α -амилазы практически не влияет.

Введение в состав высоконаполненного крахмалом полиэтилена жиросодержащих МД на основе побочных продуктов производства растительного масла способствует интенсификации процесса биодеструкции композиций.

Применение воска в качестве структурного пластификатора оказывает ингибирующее действие на биodeградацию композиции ввиду наличия оболочки, препятствующей водопоглощению и создающей барьер для проникновения микроорганизмов в объем материала.

Косвенно оценить эффективность биодеструкции возможно по степени экстрагируемости компонентов композиции с помощью метода рефрактометрии.

Предварительная обработка композиций раствором эндофермента α -амилазы ускоряет процесс биодеструкции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров, А.Л., Биоразрушаемые пластики с различными пластификаторами [Текст] / А.Л.Сидоров, З.А. Кудрявцева, А.А. Алешин // Тезисы докладов XV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург, 2005. - С. 253.
2. Калмыков, В. В., Влияние продуктов олеохимического происхождения на свойства ПВХ пластификаторов [Текст] / В. В. Калмыков, Г. В.Кудрина, А.Ю. Воротягин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12. - № 2. - С. 123.
3. Попов, А.А., Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полиолефинов и природных полимеров [Текст] / А.А. Попов, А.В. Королева // Экология и промышленность России, – Май 2010. - С. 37.
4. Арутюнян, Н. С. Лабораторный практикум по химии жиров [Текст] / Н.С. Арутюнян. – СПб.: ГИОРД, 2004.
5. Смирнова, Е.А. Термодинамика совместимости компонентов и реологические свойства смесей синтетических полимеров с полисахаридами: Автореф. дис. канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2006. – 24 с.