

Доцент Л.Н. Студеникина, доцент М.В. Енютина,
зав. кафедрой В.И. Корчагин

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

Влияние внешних воздействий на биодеструкцию высоконаполненных полисахаридами термопластов

Проведена оценка поведения высоконаполненных полисахаридами термопластов при воздействии отрицательных температур, влаги и почвенной среды. Оценка проводилась по визуальным признакам и показателям прочности. Установлено, что определяющим фактором, влияющим на потерю эксплуатационных свойств композиционного материала, является влажность. Выявлено, что в условиях ограниченного доступа воздуха исследуемый материал подвержен биодеструкции.

Assessed the external characteristics and strength of the thermoplastic composition and polysaccharide influenced by negative temperatures, water and soil. The evaluation was conducted by visual signs and indicators of strength. Found that the main factor of strength loss is water. Revealed that the material in the absence of oxygen is subject to biodegradation.

Ключевые слова: наполненные термопласты, полисахариды, внешние воздействия, анаэробное биоразложение

Внедрение новых материалов в производство и быт всегда связано с комплексным изучением их свойств в различных условиях использования. Для эффективной эксплуатации изделий из пластмасс необходимо, чтобы они применялись в строго определенных температурных, силовых и временных нагрузках [1]. Исследование морозостойкости и влагостойкости новых материалов, рекомендуемых для применения в качестве упаковочных, необходимо для прогнозирования их поведения при заморозке/разморозке товаров, упаковке влажных продуктов и т.д.

По истечении периода эксплуатации изделий из пластмасс существует необходимость их утилизации. Анализ способов утилизации твердых бытовых отходов (ТБО), среди которых доля пластмасс составляет до 40 % [2], показал, что их захоронение на полигонах является доминирующим в мире и основным в России [3]. Известно, что процессы, происходящие в объеме полигона ТБО, протекают в аэробных, переходных и анаэробных условиях [4]. Для рассматриваемых композиционных материалов на основе термопластов и полисахаридов установлен факт биодеструкции при их принудительном заражении грибами, а также в условиях почвенного теста, в обоих случаях процесс биодеструкции проходил при доступе кислорода воздуха [5].

Целью данного исследования является оценка поведения композиционных материалов

на основе термопластов (прежде всего используемых в индустрии упаковки полиолефинов) и природных гидрофильных наполнителей при различных внешних воздействиях: отрицательных температурах, водной и почвенной среды, а также изучение процесса биодеструкции композиционных материалов в условиях, приближенных к условиям полигона ТБО, т.е. при ограниченном доступе кислорода воздуха.

Объектами исследования были выбраны композиции на основе термопластов (полиолефинов), с содержанием гидрофильного наполнителя (полисахарида) в количестве 50 мас. %. Образец представляет собой прямоугольник размером 100x100 мм и толщиной 1 мм, непрозрачный, белого цвета. Объектом сравнения был образец материала из ненаполненного термопласта. Часть образцов помещали в морозильную камеру ($t = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$), часть – в воду ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$), и часть – в почву (чернозем типичный, $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6$, влажность около 9 %). Выдерживали в течение 30 суток, после чего извлекали из опытной среды и кондиционировали на воздухе в течение 24 часов, далее определяли прочность при разрыве и оценивали визуальные изменения. Подготовка и испытания опытных образцов при определении прочностных показателей проводилась по ГОСТ 11262-80. Визуальные изменения оценивали, прежде всего, по степени деформации образца, изменению цвета, появлению неровностей поверхности.

Эффективность биодеструкции при ограниченном доступе кислорода оценивали по интенсивности газовыделения, предварительно

обработав гранулят композиции речной водой из Воронежского водохранилища (определение видового состава микроорганизмов не проводилось), после чего 100 г обработанного материала помещали в герметичную емкость, соединенную с градуированной бюреткой, заполненной раствором хлорида натрия, в емкость добавляли 50 мл речной воды для создания благоприятных условий биодеструкции; объем выделившегося газа определяли при вытеснении раствора в уравнительную склянку (рисунок 1).



Рисунок 1 – Определение газовыделения в условиях ограниченного доступа кислорода

При действии всех рассматриваемых внешних факторов в образцах не наблюдалось деформации формы. Действие отрицательных температур не сопровождается какими-либо визуальными изменениями. После нахождения в воде для образцов характерны незначительные неровности поверхности, связанные с набуханием гидрофильного наполнителя. Образцы, помещенные в почву, имеют незначительные вкрапления, видимо, являющиеся частицами почвы, проникшими в микротрещины.

На рисунке 2 представлены результаты определения прочностных показателей материала.

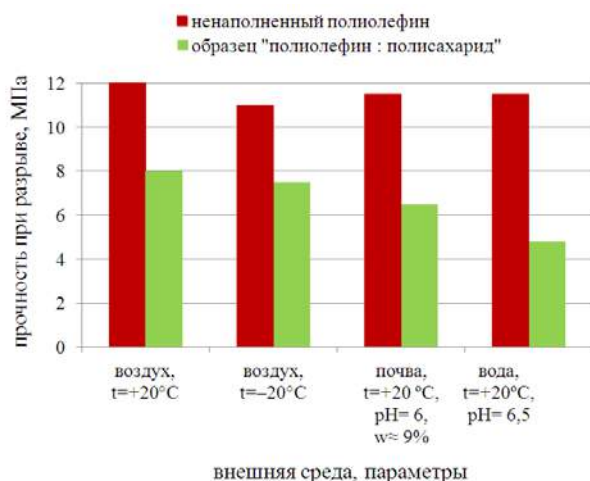


Рисунок 2 – Показатели прочности при разрыве образцов через 30 суток воздействия внешних факторов

Нижний температурный предел эксплуатации термопластов, традиционно используемых в промышленности упаковки, может достигать минус 100 °С (для полиэтилена), но также может быть и довольно высоким (для полипропилена – минус 20 °С). Введение наполнителей, которые воздействуют на надмолекулярную структуру материала, может изменять температурные пределы эксплуатации пластмасс. В зависимости от характеристик наполнителей, их химического состава, дисперсности, формы, твердости, а также их концентрации, можно как снижать морозостойкость композиционного материала, так и повышать ее. Так, например, известно [6], что введение стекловолна в термопласты (до 30%) способствует снижению теплозависимости, причем не только при нагревании, но и при температурах до минус 60°C.

После воздействия отрицательной температуры (-20 °С) в исследуемых образцах не наблюдалось значительного снижения прочностных показателей, что также характерно и для ненаполненного термопласта (рисунок 2). Таким образом, замораживание в указанных температурных пределах не влияет на эксплуатационные свойства высоконаполненных полисахаридами термопластов, что дает возможность их рекомендовать в качестве упаковочных материалов для продуктов, подвергаемых заморозке и разморозке.

Установлено, что наибольшее влияние на снижение прочности опытных образцов оказывает водная среда, что, видимо, связано с процессами гидролиза наполнителя, и как следствие, снижением межмолекулярных взаимодействий в гетерогенной системе. Таким образом, длительное хранение продуктов с повышенной влажностью не рекомендуется в изделиях (упаковка, тара, посуда и проч.) из исследуемого материала.

Результаты определения газовыделения при биодеструкции исследуемого материала в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха, представлены на рисунке 3.

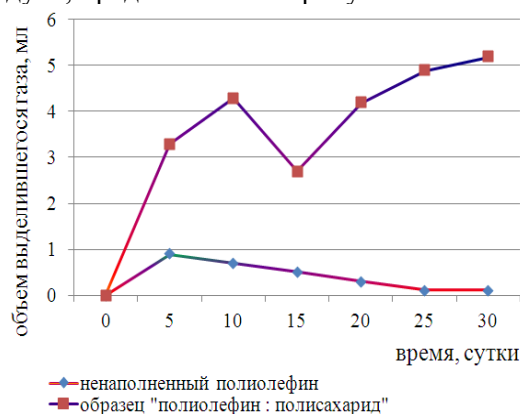


Рисунок 3 – Динамика газовыделения в условиях ограниченного доступа кислорода

Известно [7], что полисахариды, способные под действием воды или ферментов разлагаться на глюкозу и другие моносахара, в анаэробных условиях могут быть источником питания таких микроорганизмов, как дрожжи, молочнокислые бактерии, анаэробные бактерии рода *Clostridium* и прочие. Также известно [8], что полигоны депонирования ТБО функционируют как биологические реакторы, где гидролиз в анаэробной зоне полигона на глубине 0,5-5,0 м осуществляют первичные анаэробы (кловидии и бациллы), а активный метаногенез – вторичные анаэробы (метаногены, сульфатредуцирующие и денитрифицирующие бактерии), при этом на стадии активного метаногенеза в структуре микробиоценоза преобладают бактерии родов *Clostridium*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Methanobacterium*, на стадии стабильного метаногенеза – бактерии родов *Bacillus*, *Desulfovibrio*, *Methanobacterium*, *Methanococcus*.

При проведении эксперимента в отсутствие доступа воздуха в емкости с зараженным гранулятом композиции наблюдалось интенсивное газовыделение в первые 10 суток; так как изначально воздух из емкости не откачивался, то, видимо, это связано с развитием микроорганизмов – аэробов. После 10 суток выдерживания объем выделяемого газа значительно снижается, но через 15-16 суток вновь проявляется активность микромицетов, выраженная в увеличении объема выделяемого газа. Можно предположить, что отсутствие кислорода привело к ингибированию аэробных организмов, с последующим развитием анаэробов.

Таким образом, преобладающим фактором, оказывающим влияние на эксплуатационные показатели композиционного материала, является влажность; при отсутствии кислорода биодеструкция композиции продолжается, видимо, анаэробными организмами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Калинин, Э.Л. Выбор пластмасс для изготовления и эксплуатации изделий [Текст]: справочное издание / Э.Л. Калинин, М.Б. Сакотцева. - Л.: Химия, 1987. - 416 с.
- 2 Фомин, В. А. Биоразлагаемые полимеры [Текст] / В. А. Фомин, В. В. Гузев // Химия и жизнь. - 2005. - № 7. - С. 8-11.
- 3 Гуман, О.М. Эколого-геологические условия полигонов твердых бытовых отходов среднего урала [Текст]: дис. ... докт. геол.-минерал. наук: 25.00.36 / О.М. Гуман. - Екатеринбург, 2008. - 351с.

4 Горбатюк, О.В. Ферментеры геологического масштаба [Текст] / О.В. Горбатюк, О.И. Минько и др. // Природа. - 1989. - № 9. - С. 71-79.

5 Студеникина, Л.Н. Получение высоконаполненного крахмалом полиэтилена с использованием модифицирующих добавок [Текст]: дис. ... канд. тех. наук / Л.Н. Студеникина. - Воронеж, 2012. - 159 с.

6 Как повысить морозостойкость ПМ? [Электронный ресурс] // Пластикс. - 2012. - № 1/ - С. 48-52. - Режим доступа: <http://www.plastics.ru/pdf/journal/2012/01/Frost.pdf>. - Загл. с экрана.

7 Джеймс, Дж.М. Современная пищевая микробиология [Текст] / Дж. М. Джеймс. - М.: БИНОМ-Пресс, 2011. - 886 с.

8 Зайцева, Т.А. Закономерности изменения микробиоценозов на полигонах депонирования твердых бытовых отходов в процессе деструкции органических веществ [Текст]: дис. ... докт. биол. наук / Т.А. Зайцева. - Пермь, 2006. - 289 с.

REFERENCES

- 1 Kalinchev, E.L. Choosing plastics for the manufacture and use of products [Text]: a reference book / E.L. Kalinchev, M.B. Sakovtseva. - SPb.: Himiya, 1987. - 416 p.
- 2 Fomin, V.A. Biodegradable polymers [Text] / V.A. Fomin, V.V. Guzev // Chemistry and Life. - 2005. - № 7. - P. 8-11.
- 3 Guman, O.M. Ecological and geological conditions landfills Middle Urals [Text] dis. ... ScD: 25.00.36 / O.M. Guman. - Ekaterinburg, 2008. - 351 p.
- 4 Gorbatyuk, O.V. Geological scale fermenters [Text] / O.V. Gorbatyuk, O.I. Minko et al // Nature. - 1989. - №9. - P. 71-79.
- 5 Studenikina, L.N. Preparation of highly filled polyethylene using starch modifiers [Text]: dis. ... PhD / L.N. Studenikikna. - Voronezh, 2012. - 159 p.
- 6 How to improve the frost PM? [Electronic resource] // Plastics. - 2012. - № 1. - P. 48-52. - Access mode: <http://www.plastics.ru/pdf/journal/2012/01/Frost.pdf>. - Title the screen.
- 7 James, J.M. Modern food microbiology [Text] / J.M. James. - M.: BINOM Press, 2011. - 886 p.
- 8 Zaitseva, T.A. Patterns of change microbio-cenoses on landfilling of municipal solid waste in the process of destruction of organic substances [Text]: dis. ... ScD / T.A. Zaitseva. - Perm, 2006. - 289 p.