

УДК 579-66

ОЦЕНКА ДЕГРАДАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК В ПРОЦЕССЕ РАЗВИТИЯ ПЛЕСНЕВОГО ГРИБА

*Р.З. Агзамов, Э.А. Рафаилова, А.В. Панкова, А.С. Сироткин,
Ф.К. Алимova, Р.А. Копьев, А.В. Купрова*

Аннотация

В статье представлены результаты оценки грибостойкости полимерных пленок на основе полиэтилена, модифицированных крахмалом и биогенными добавками. Показано ухудшение прочностных характеристик полимерных пленок вследствие развития плесневых грибов *Trichoderma asperellum* на их поверхности. Исследовано изменение характера поверхности полимерных пленок в процессе их испытаний на грибостойкость на основе анализа изображений, полученных с помощью оптического микроскопа.

Ключевые слова: плесневые грибы *Trichoderma asperellum*, полимерные материалы, композиционные материалы, полиэтилен высокого давления, деградация, экологическая проблема.

Введение

В современных условиях, в связи с резким усилением техногенного воздействия на окружающую среду, во многих странах мира разрабатываются комплексные программы, включающие необходимые мероприятия по охране и научно обоснованному рациональному использованию земли, водных ресурсов и т. п. Одной из основных задач является снижение количества полимерных отходов [1].

В настоящее время во всем мире наблюдается рост производства полимеров. Ежегодно различными отраслями промышленности потребляется более 150 млн. т пластических масс. В развитых странах потребление пластика за последние несколько лет возросло до 1 т/год на человека. В этих условиях с каждым годом обостряется проблема утилизации и повторного использования отходов полимеров.

Как известно, синтетические полимеры являются весьма устойчивыми химическими соединениями. Многие из них, такие, как полиэтилен, в природных условиях способны выдерживать воздействие солнечного излучения и кислорода воздуха в совокупности с воздействием тепла и влаги в течение десятков лет без заметного химического разрушения. Другие, например полипропилен, подвергаются разрушению. Тем не менее фрагменты изделий из этого полимера также сохраняются в окружающей среде и загрязняют ее в течение многих лет [2].

Одним из путей решения проблемы разложения отходов является разработка таких полимеров, которые легко разрушаются за короткий срок при попадании в почву. Это направление особенно активно развивается в последнее время – в конце XX – начале XXI в. Разработка методов биodeградации синтетических

полимеров, в частности на основе полиэтилена, является одной из актуальных исследовательских задач.

1. Постановка задачи

Задачами исследования являлись изучение деструкции синтетических полимеров на основе полиэтилена, модифицированного в различных соотношениях крахмалом и биогенными добавками органического и минерального происхождения, в процессе культивирования микромицетов *Trichoderma asperellum* и оценка заселения микромицетами поверхности полимерных образцов, а также изучение прочностных свойств полимеров.

2. Объекты и методы исследования

В настоящей работе с целью повышения биоразлагаемости модификации подвергался полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 15313-003, производимый на ОАО «Казаньоргсинтез».

В качестве модифицирующих исходный полиэтилен веществ использовались крахмал, биогенные добавки смешанного состава, содержащие дополнительные источники углерода и минеральных компонентов. Химический состав исследуемых полимерных пленок представлен в табл. 1.

Табл. 1

Содержание модификаторов в полимерных пленках

Образец	Содержание крахмала, %	Содержание биогенных добавок, %
Исходный полиэтилен	–	–
Блок 15	2	–
Блок 16	2	0.2
Блок 17	2	0.6

Оценка грибостойкости полимерных пленок проводилась согласно ГОСТ 9.049-91 [3]. Образцы исследуемых материалов предварительно очищали этиловым спиртом от внешних загрязнений.

В настоящей работе использовались микромицеты вида *Trichoderma asperellum*. Причиной интереса к роду плесневых грибов *Trichoderma* является его большая практическая значимость. Микромицеты рода *Trichoderma* являются продуцентами различных ферментов, используемых в целлюлозно-бумажной, пищевой промышленности, в производстве моющих средств, в получении спирта и кормовых добавок, а также в преобразовании органических отходов [4, 5].

Исследуемые полимерные материалы, зараженные спорами гриба, выдерживались в эксикаторе при поддержании постоянной влажности. Продолжительность испытаний составляла 30 сут, с промежуточным осмотром по истечении 15 сут. Грибостойкость оценивалась по интенсивности развития гриба на исследуемых полимерных образцах по 5-балльной шкале.

Табл. 2

Оценка грибостойкости материала по степени развития плесневых грибов

Вид полиэтилена	Оценка материала, в баллах
Исходный полиэтилен	1 (барьерный рост только по краю пленки)
Блок 15 (полиэтилен + 2% крахмала)	2.5 (рост на самой пленке)
Блок 16 (полиэтилен + 2% крахмала + 0.1% минеральных и 0.1% органических добавок)	3.5 (обильный рост)
Блок 17 (полиэтилен + 2% крахмала + 0.3% минеральных и 0.3% органических добавок)	3.5 (обильный рост)

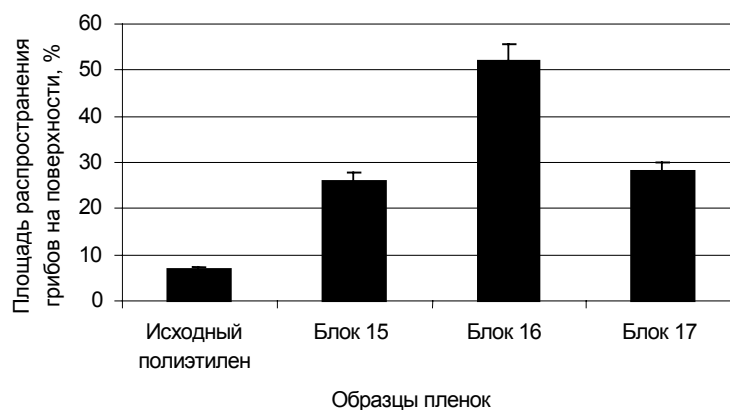


Рис. 1. Площадь микробного заселения поверхности полимерных пленок

3. Результаты и их обсуждение

Оценка грибостойкости полимерных материалов по степени развития плесневых грибов представлена в табл. 2.

Как видно из табл. 2, исходный полиэтилен не является питательной средой для развития плесневого гриба рода *Trichoderma*, так как наблюдается барьерный рост микромицетов только по краю пленки. Наиболее предпочтительным субстратом, обеспечивающим благоприятные условия для развития гриба рода *Trichoderma*, являются полимерные образцы Блок 16 и Блок 17, в состав которых входят крахмал, минеральные и органические добавки.

Результаты визуальной оценки грибостойкости полимерных пленок были подтверждены результатами количественного анализа электронных фотографий, проведенного с помощью пакета компьютерных программ Image ProPlus (рис. 1). Целью анализа являлось выяснение соотношения площади, занимаемой микромицетами на поверхности полимерных образцов, к общей площади полимерных пленок.

Кроме того, в работе было исследовано изменение прочности обработанных и не обработанных микромицетами полимерных образцов при растяжении (рис. 2).

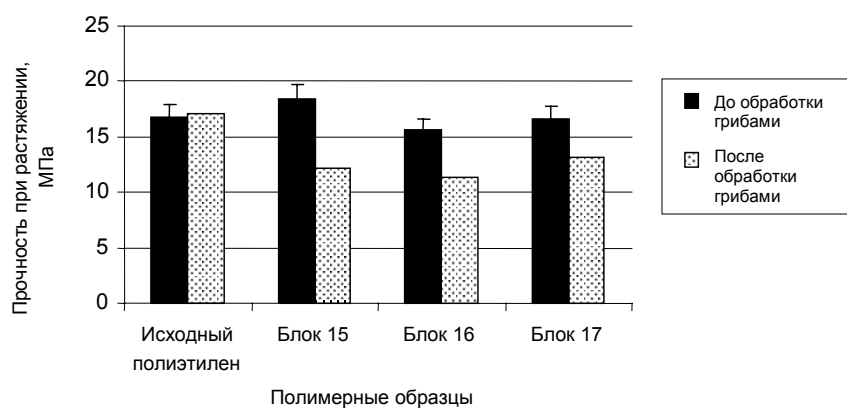


Рис. 2. Показатели прочности, полученные при растяжении полимерных образцов в процессе культивирования на их поверхности микромицетов *Trichoderma asperellum*

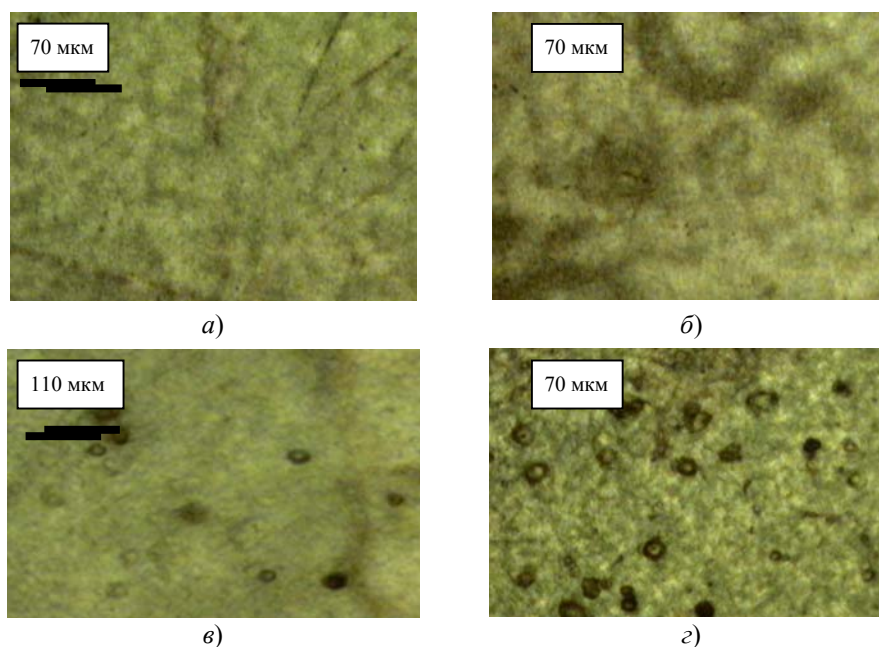


Рис. 3. Изображения поверхностей образцов ($\times 300$), полученные с помощью оптического микроскопа: а) исходный полиэтилен до испытания; б) исходный полиэтилен после испытания; в) Блок 16 до испытания; г) Блок 16 после испытания

Как видно из рис. 2, крахмалсодержащие композиты теряют прочность в процессе культивирования на их поверхности плесневых грибов. Однако в образцах Блок 16 и Блок 17, по сравнению с образцами Блок 15, уменьшение прочности происходит незначительно. Выявленное уменьшение прочности для образцов Блок 16 и Блок 17 объясняется возможным образованием во влажной среде ионно-координационных связей между макромолекулами полимеров и ионами металлов неорганического наполнителя в составе композитов [6].

Изображения поверхностей образцов исходного полиэтилена и Блок 16, полученные с помощью оптического микроскопа, представлены на рис. 3

Из рис. 3 видно, что для модифицированных крахмалом полимерных образцов характерно увеличение количества видимых включений на их поверхности как следствие культивирования плесневых грибов. Вероятнее всего, до испытания на грибостойкость наполнители в составе композиционных пленок никак не выделяются из общей массы полимерных цепей. После испытаний в процессе ферментативного гидролиза при развитии микроорганизмов на поверхности пленок происходит разрушение молекулярных цепей наполнителя, в результате чего на поверхности композитов образуются видимые следы круглой формы, что может свидетельствовать о деструкции наполнителей композиционных пленок.

Заключение

Крахмал в составе композиционных пленок способствует росту микромицетов на их поверхности. Анализ изображений, полученных с помощью оптического микроскопа, свидетельствует о деградации наполнителя в составе композитов в процессе культивирования микромицетов на их поверхности. При этом разрушение крахмальных цепей вызывает уменьшение прочности композиционных материалов.

Композиционные полимерные образцы Блок 16 и Блок 17 содержат достаточное для активного развития мицелия плесневых грибов *Trichoderma asperellum* количество питательных веществ, однако ионы металлов, имеющиеся в составе данных композиций, во влажной среде способствуют сохранению прочности полимерных образцов.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что с точки зрения баланса таких параметров, как наиболее активный рост микромицетов на поверхности пленок и наименьшие показатели прочности при растяжении в результате такого роста, образцы композиционных материалов Блок 16 являются образцами перспективной модификации полиэтилена с повышенной биodeградацией.

Summary

R.Z. Agzamov, E.A. Rafailova, A.V. Pankova, A.S. Sirotkin, F.K. Alimova, R.A. Kopiov, A.V. Kiprova. Assessment of Polyethylene Films Degradation in the Process of Mould Activity.

In the present work the assessment of mould resistance of polymeric films on the basis of the polyethylene, modified by starch and biogene additives, was carried out. It was recognized that strength characteristics of polymeric films deteriorated in the process of mould *Trichoderma asperellum* activity on their surface. Changes of the polymeric films surface's characters in the process of their tests on the mould resistance were investigated on the basis of the images received by means of an optical microscope analysis.

Key words: mould *Trichoderma asperellum*, polymeric materials, composite materials, high-pressure polyethylene, degradation, environmental problem.

Литература

1. Ольхов А.А., Власов С.В., Иорданский А.Л. Саморазрушающаяся пленка на основе смеси полиэтилена и полигидроксibuтирата // Пластические массы. – 1998. – № 3. – С. 14–18.
2. Зайнуллин Х.Н., Абдрахманов Р.Ф., Ибатуллин У.Г. и др. Обращение с отходами производства и потребления. – Уфа: Диалог, 2005. – 292 с.

3. ГОСТ 9.049-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. – М.: Госстандарт СССР: Изд-во стандартов, 1992. – 20 с.
4. *Скворцов Е.В., Алимova Ф.К., Абузярова Д.М.* Биосинтез ксиланаз аборигенными изолятами *Trichoderma* // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2004. – № 1. – С. 251–256.
5. *Селиванов А.С.* Комплексная переработка целлюлозосодержащих отходов лесоперерабатывающих и сельскохозяйственных предприятий на основе биоконверсии // Биотехнология на рубеже веков: проблемы и перспективы: Материалы науч.-практ. конф. – Киров, 2001. – С. 89–91.
6. *Легонькова О.А.* Биоразрушение композиционных материалов на полимерной основе в окружающей среде // Материаловедение. – 2008. – № 2. – С. 50–55.

Поступила в редакцию
29.03.10

Агзамов Раушан Зуфарович – аспирант кафедры промышленной биотехнологии Казанского государственного технологического университета.

E-mail: *raushan86@yandex.ru*

Рафаилова Элина Александровна – аспирант кафедры биохимии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *elinka-85@mail.ru*

Панкова Анна Викторовна – магистрант кафедры биохимии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *pankova-anya@mail.ru*

Сироткин Александр Семенович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленной биотехнологии Казанского государственного технологического университета.

E-mail: *asirotkin@mail333.com*

Алимova Фарида Кашифовна – доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой биохимии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: *farida_alimova@hotmail.com*

Копьев Роман Александрович – главный технолог ООО «КамаПолимер», г. Казань.

E-mail: *kop-roman@yandex.ru*

Кипрова Анна Викторовна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры физики Казанского государственного технологического университета.

E-mail: *kianvi@yandex.ru*