УДК 544.77, 661.18

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОДЕГРАДАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И ПРИРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**© М. В. Базунова^{1*}, Е. С. Хлобыстова¹, А. С. Васюкова¹, Е. И. Кулиш¹,
В. П. Захаров¹, Р. К. Фахретдинов², Л. Р. Галиев²**¹*Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, г. Уфа 450076, ул. Заки Валиди, 32.*

Тел.: +7 (347) 229 97 24.

*Email: mbazunova@mail.ru

²*ООО «Завод пластмассовых изделий “Альтернатива”»
Россия, Республика Башкортостан, 452615 г. Октябрьский, ул. 8 Марта, 9А.*

Email: alternat@mail.ru

Изучена биодеструкция полимерных композиционных материалов на основе вторичного полипропилена и природных наполнителей растительного происхождения (рисовая шелуха и гречишная шелуха) в среде ферментного препарата. Установлено, что длительная выдержка образцов с высоким содержанием растительного наполнителя сопровождалась потерей их массы, причем, чем больше содержание растительного наполнителя, тем больше потеря массы самих образцов. Показано, что для ускоренного исследования способности полимерных композиционных материалов на основе полиолефинов и природных наполнителей растительного происхождения к биодegradации может быть использован метод их выдерживания в растворе ферментного препарата, содержащего фермент или смесь ферментов, способных катализировать разрыв β -гликозидной связи.

Ключевые слова: вторичный полипропилен, биодegradация, биоразлагаемые полимеры, коэффициент водопоглощения.

Введение

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных синтетических полимеров [1]. Учитывая, что в мировых масштабах производство полипропилена выражается показателем в 20% от всего объема производства синтетических полимеров, соответственно, отходы ПП составляют те же 20% от всех имеющихся полимерных отходов, при том, что полимеры занимают одно из первых мест в составе твердых бытовых отходов [2]. В связи с этим, в качестве связующего компонента полимерных композитов является актуальным использование вторичного ПП, что может решить проблему утилизации отходов.

В настоящее время для создания различных изделий используются биоразлагаемые полимеры как с коротким жизненным циклом, так и те, которые длительное время сохраняют эксплуатационные характеристики только в период потребления, а затем, под действием окружающей среды, претерпевают физико-химические и биологические превращения [3]. Одним из направлений создания таких полимерных материалов является использование смесей синтетических полимеров с природными наполнителями, т.к., во-первых, происходит ускоренная биодegradация природного наполнителя и декомпозиция материала, во-вторых, наполнение полимера природными компонентами повышает межфазную границу контакта, через которую в полимер могут проникать влага и агрессивные химические вещества.

Известны многочисленные примеры перспективных для широкого использования композици-

онных материалов на основе полиолефинов с такими наполнителями, как крахмал и его производные [4], древесная мука [5], хитин и хитозан [6–7] и др. Для регулирования скорости биодegradации полимерного материала можно варьировать содержание природных наполнителей в композиции.

В целом, существуют различные методики для определения биоразложения полимеров и полимерных материалов, которые основаны на проведении процесса разложения материала в жидкой среде, в твердой фазе при его компостировании в почве, а также в среде, содержащей частицы почвы и сточные воды [8–10]. Однако, все эти методики предполагают достаточно длительное время проведения эксперимента.

В связи с этим, в данной работе поставлена задача моделирования процесса биодegradации полимерных композитов на основе вторичного ПП и природных наполнителей растительного происхождения – рисовой шелухи (РШ) и гречишной шелухи (ГШ) – в растворе ферментного препарата.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы вторичного ПП, соответствующего ПП марки Н-350FF/3, представляющего собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением в технологическом производстве ООО «ЗПИ Альтернатива» (Республика Башкортостан, г. Октябрьский).

В качестве природных наполнителей растительного происхождения использована измельченная РШ, предоставленная ООО «ПЛАСТ-СЕР-

ВИС», со средним размером частиц 0.2 мм, содержащая 40–45% целлюлозы, 20–25% лигнина, 15% гемицеллюлозы, остальное – минеральные вещества, и ГШ, предоставленная ООО «Магистраль» со средним размером частиц 0.5 мм, содержащая 47–58% целлюлозы, 10–12% лигнина, 5–7% гемицеллюлозы, остальное – минеральные вещества, марки 180 хвоя (г. Дзержинск), соответствующая ГОСТу 16361-87 и ТУ 5386-001-87877379-2014, со средним размером частиц около 0.17 мм и содержащая 45–52% целлюлозы, 35% лигнина, 17–23% гемицеллюлозы.

Дозировка растительного наполнителя рассчитывалась в массовых частях (м. ч.) на 100 м. ч. ПП.

Получение полимерных композитов осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) "Plastograph EC" (Brabender, Германия) в течение 15 мин при нагрузке 200 Н при температуре 180°C с последующим прессованием на автоматическом гидравлическом прессе "Auto MHN-E" (Carver, США) при 210°C и выдержке под давлением 7000 кгс в течение 3 мин. Количество загружаемого полимера составляло 25 г.

Для моделирования ускоренной биodeградации образцы композитов выдерживались в среде ферментного препарата длительное время, в течение

которого определялась масса поглощенной воды. В качестве ферментного препарата использовали фермент «Целлюлаза» концентрацией 0.2 г/л (производства PHAYNO INDUSTRY LIMITED, КНТ). Относительное изменение массы образцов ПП-растительный наполнитель с разным массовым соотношением компонентов определено по формуле:

$$K = \frac{m_{\text{поглощенн. воды}}}{m_{\text{образца}}} \times 100\%,$$

где $m_{\text{поглощенн. воды}}$ – масса воды, удерживаемой образцом, $m_{\text{образца}}$ – масса образца. Для предотвращения микробного заражения в раствор ферментного препарата добавлялся азид натрия. Каждые три дня на протяжении всего испытания раствор ферментного препарата менялся.

Обсуждение результатов

С целью моделирования ускоренной биodeградации образцов композитов на основе вторичного ПП и природных наполнителей растительного происхождения – РШ и ГШ, они выдерживались в среде ферментного препарата длительное время, в течение которого определялось изменение массы образцов.

Рис. 1. Кривые относительного изменения массы образцов на основе вторичного полипропилена и РШ, погруженных в раствор ферментного препарата «Целлюлаза».

Рис. 2. Кривые относительного изменения массы образцов на основе вторичного полипропилена и ГШ, погруженных в раствор ферментного препарата «Целлюлаза».

Как видно из *рис. 1–2*, для всех исследуемых композиций получены характерные зависимости изменения массы образцов от времени выдерживания их в ферментной среде. На начальной стадии процесса происходит значительное увеличение массы, что связано с набуханием поверхностных слоев композиции за счет наличия пор в структуре материала и содержания в системе большого количества гидрофильного наполнителя. При этом, максимальное увеличение массы, как и ожидалось, наблюдается для композиций с высокими степенями наполнения. Затем происходит постепенное снижение массы образцов, связанное с деструкцией, вымыванием наполнителя и низкомолекулярных фракций из полимерной матрицы композита. Вероятно, на данном этапе происходит увеличение пористости в структуре композита, что способствует более активному проникновению воды и диффузии фермента в межмолекулярное пространство композиции, поэтому наблюдается поэтапное изменение массы образцов, связанное с протеканием последовательных процессов набухания и вымывания.

Длительная выдержка в растворе фермента образцов с высоким содержанием растительного наполнителя (более 30–50 суток) сопровождалась

потерей их массы, причем, чем больше содержание растительного наполнителя, тем больше коэффициент водопоглощения в ферментной среде и тем на более ранних сроках наблюдается снижение коэффициента водопоглощения, а затем – и потеря массы самих образцов. Более того, после 50 суток испытаний часть образцов с содержанием растительных наполнителей 50 м. ч. потеряли целостность. Данные факты можно понять, если учесть, что используемая в качестве ферментного препарата «Целлюлаза» способна к разрыву β -гликозидной связи, имеющейся в целлюлозе – основном компоненте выбранных растительных наполнителей. Таким образом, разрушение целостности образцов вызывается протекающим процессом биодеструкции.

Образцы полимерных композиционных материалов на основе вторичного ПП с природными наполнителями растительного происхождения, выдерживаемые в растворе ферментного препарата «Целлюлаза», с определенной периодичностью сушили и определялось относительное изменение их массы. Как следует из данных, представленных на *рис. 3–4*, для всех образцов наблюдается ускорение потери массы по сравнению с исходными ненаполненными материалами.

Рис. 3. Кривые потери массы осушенных образцов на основе вторичного полипропилена и РШ, выдержанных в растворе ферментного препарата «Целлюлаза».

Рис. 4. Кривые потери массы осушенных образцов на основе вторичного полипропилена и ГШ, выдержанных в растворе ферментного препарата «Целлюлаза».

Таким образом, для ускоренного исследования способности полимерных композиционных материалов на основе полиолефинов и природных наполнителей растительного происхождения к биодegradации может быть использован метод их выдерживания в растворе ферментного препарата, содержащего фермент или смесь ферментов, способных катализировать разрыв β -гликозидной связи.

Выводы

При деструкции композитов на основе вторичного ПП и природных наполнителей растительного происхождения – РШ и ГШ – в растворе ферментного препарата установлено, что в период времени до 50 дней в среде фермента наблюдается прирост массы образцов, т.е. процесс водопоглощения без гидролитической деструкции. Образцы с высоким содержанием растительного компонента характеризуются максимальными значениями коэффициента водопоглощения.

Обработка композитных образцов раствором ферментного препарата более 50 дней приводит к снижению их массы вследствие протекания процесса гидролитической деструкции.

Статья подготовлена в рамках выполнения научно-исследовательской работы в ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (договор №03.G25.31.0275).

ЛИТЕРАТУРА

1. Филонов А. Н., Максимова Н. В., Кнырь И. Н., Майер Э. А. Состояние и возможности развития российского рынка тканых упаковочных материалов из полипропиленовой пленочной нити // Пластические массы. 2004. №5. С. 30–34.
2. Баунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестник Башкирского университета. 2008. Т. 13. №4. С. 142–156.
3. Масталыгина Е. Е., Колесникова Н. Н., Попов А. А. Факторы, определяющие биоразлагаемость композиций на основе полиолефинов и целлюлозосодержащих наполнителей // Перспективные материалы. 2015. №9. С. 39–52.
4. Шериева М. Л., Шустов Г. Б., Шетов Р. А. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала // Пластические массы. 2004. №10. С. 29–31.
5. Сафин Р. Г., Галиев И. М., Ахмадиев М. Г. Моделирование свойств высоконаполненных древесно-полимерных композиционных материалов, получаемых методом экструзии // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. №4. С. 152–154.
6. Баунова М. В., Лаздин Р. Ю., Крупеня И. В., Ахметханов Р. М. Биоразлагаемые полимерные пленки на основе полиэтилена низкой плотности и хитозана // Перспективные материалы. 2014. №1. С. 33–36.
7. Matet M., Heuzey M.-C., Ajji A., Sarazin P. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by extrusion // Carbohydr. Polym. 2015. Vol. 117, P. 177–184.
8. Штильман, М. И. Биодegradация полимеров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология. 2015. Т. 8. №2. С. 113–130.
9. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. М.: изд-во стандартов, 1975. 11 с.
10. 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.: изд-во стандартов, 1991. 15 с.

Поступила в редакцию 05.02.2018 г.

MODELING OF THE BIODEGRADATION PROCESS OF POLYMER COMPOSITES BASED ON SECONDARY POLYPROPYLENE AND NATURAL FILLERS OF PLANT ORIGIN

© M. V. Bazunova^{1*}, E. S. Khlobystova¹, A. S. Vasyukova¹, E. I. Kulish¹,
V. P. Zakharov¹, R. K. Fakhretdinov², L. R. Galiev²

¹Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Plant of Plastic Products "Alternative"

9A 8 Marta Street, 452615 Oktyabrsky, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (347) 229 97 24.

*Email: mbazunova@mail.ru

At present, biodegradable polymers are used for the creation of various products both with short life cycle and those that retain their performance characteristics for a long time during period of consumption and then undergo physicochemical and biological transformations under the influence of the environment. One of the directions of creating such polymeric materials is the use of mixtures of synthetic polymers with natural fillers. When environmental factors, such as soil microorganisms, make influence on these materials, accelerated biodegradation of the natural filler and decomposition of the material takes place. In addition, filling of the polymer with natural components increases the interphase boundary of the contact through which moisture and aggressive chemical substances can penetrate into the polymer. Biodegradation of polymer composite materials based on secondary polypropylene and natural fillers of plant origin (rice husk and buckwheat husk) in the medium of the enzyme preparation was studied. It was found that prolonged aging of samples with a high content of vegetable filler was accompanied by loss of their mass. The larger the content of vegetable filler, the greater the mass loss of the samples. It is shown that for accelerated study of the ability of polymeric composite materials based on polyolefins and natural fillers of plant origin to biodegradation, the method of their aging in a solution of an enzyme preparation containing an enzyme or a mixture of enzymes capable of catalyzing the breakdown of the β -glycosidic bond can be used.

Keywords: secondary polypropylene, biodegradation, biodegradable polymers, water absorption coefficient.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Filonov A. N., Maksimova N. V., Knys' I. N., Maier E. A. *Plasticheskie massy*. 2004. No. 5. Pp. 30–34.
2. Bazunova M. V., Prochukhan Yu. A. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2008. Vol. 13. No. 4. Pp. 142–156.
3. Mastalygina E. E., Kolesnikova N. N., Popov A. A. *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 9. Pp. 39–52.
4. Sherieva M. L., Shustov G. B., Shetov R. A. *Plasticheskie massy*. 2004. No. 10. Pp. 29–31.
5. Safin R. G., Galiev I. M., Akhmadiev M. G. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2014. Vol. 17. No. 4. Pp. 152–154.
6. Bazunova M. V., Lazdin R. Yu., Krupenya I. V., Akhmetkhanov R. M. *Perspektivnye materialy*. 2014. No. 1. Pp. 33–36.
7. Matet M., Heuzey M.-C., Ajji A., Sarazin P. *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 117. Pp. 177–184.
8. Shtil'man, M. I. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Biologiya*. 2015. Vol. 8. No. 2. Pp. 113–130.
9. GOST 9.060-75. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Tkani. Metod laboratornykh ispytaniy na ustoychivost' k mikrobiologicheskomu razrusheniyu*. Moscow: izd-vo standartov, 1975.
10. GOST 9.049-91. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Materialy polimernye i ikh komponenty. Metody laboratornykh ispytaniy na stoikost' k vozdeistviyu plesnevnykh gribov*. Moscow: izd-vo standartov, 1991.

Received 05.02.2018.