

Прудникова Т. И., канд. техн. наук, доц.,
Неделько О. П., асс.,
Великий И. С., студент

Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина
Мишуров Д. А., канд. техн. наук, доц.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Шевцова Р. Г., канд. хим. наук, проф.,
Наумова Л. Н. канд. техн. наук, доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова

ИЗУЧЕНИЕ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

007svetlana@mail.ru

*Использование полиэтилена в качестве упаковочного материала, порождает много экологических проблем, среди которых устойчивость к деградации в природных условиях. Установлено, что присутствие органических наполнителей, которые являются питательной средой для различных микроорганизмов (бактерии, водоросли, грибы) способствует интенсификации процесса биодеструкции. Обнаружено, что образцы полиэтилена с добавками крахмала лучше подвергаются деградации при культивировании на среде без глюкозы, где гриб-биодеструктор *Aspergillus niger* van Tiegh использовал в качестве углевода крахмал.*

Ключевые слова: биоразлагаемые композитные материалы, биодеструкция, термопластичный крахмал, целлюлоза, полиэтилен.

Население земного шара ежегодно увеличивается на 1,5-2%, что в свою очередь обуславливает стремительный рост потребления полимерных материалов (ПМ), производство которых составляет 250 млн. тонн в год. Лидирующие позиции по объемам производства и продаж среди ПМ занимает упаковка, поскольку 41% от объема всех пластиков идет на производство именно упаковочных материалов.

Несмотря на низкую стоимость и легкость получения, а также ряд полезных физических и механических свойств упаковочных изделий (например, длительная устойчивость и прочность), при их изготовлении, использовании и утилизации человечество сталкивается с рядом проблем, обусловленных тем фактом, что стремительно растет масса твердых бытовых отходов (ТБО) из упаковочных материалов, поэтому необходимо отказаться от использования традиционных пластиков.

Во-первых, это стремительное уменьшение запасов невозобновляемых природных ресурсов (нефть, уголь, природный газ), являющихся исходным сырьем в получении ПМ. Во-вторых, одноразовое использование полимерной упаковки, а также устойчивость синтетических пластиков к деградации делает ее лидером мусорных свалок. В естественных условиях разложение таких полимеров затягивается на десятки и сотни лет. А применяемые человеком традиционные способы утилизации ПМ являются нерациональными и влекут за собой необратимые из-

менения в биосфере. И, в-третьих, относительно недавно в упаковочных изделиях, получаемых из синтетических пластических материалов, были обнаружены высокотоксичные для человека соединения. Все это приводит к разрушению механизма саморегуляции биосферы [1 – 5].

Но, несмотря на это существуют альтернативные пути решения сложившейся ситуации, одним из которых является разработка гидробиоразлагаемых композитных материалов, полностью или частично разработанных на основе возобновляемого природного сырья, выступающего в качестве источника питательных веществ для различных микроорганизмов (бактерии, водоросли, грибы). После окончания срока эксплуатации, данные инновационные материалы претерпевают ряд физико-химических и биологических превращений в результате действия факторов окружающей среды, тем самым, легко включаясь в процессы метаболизма природных биосистем.

Способность биополимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их характеристик. Так присутствие органических наполнителей, которые являются питательной средой для грибов, часто способствует интенсификации процесса биодеструкции. Поэтому при изготовлении биоразлагаемых полимеров в качестве природных наполнителей чаще всего используют крахмал и целлюлозу, поскольку они дешевы и быстро разлагаются в естественных условиях [6 – 8].

В связи с этим целью настоящей работы было изучение способности к биодegradации плесневыми грибами полиэтилена с органическим наполнителем.

Для чего были поставлены следующие задачи:

1. Установить влияние среды культивирования на деградацию полиэтилена с разными концентрациями органического наполнителя.

2. Выявить наименее грибостойкий вариант композитного полиэтилена, а также степень его деградации.

В работе использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНГ), термопластичный крахмал, глицерин, малеиновый ангидрид (МА). Готовили серию образцов в соотношении компонентов ПЭНГ/крахмал: 90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50. Для лучшей совместимости компонентов в композицию добавляли 1,0% мас. МА. Гомогенизацию смеси проводили в одношнековом лабораторном экструдере (отношение $L/D = 20$) при температуре 150°C . Сформованные образцы имели размеры $15 \times 10 \times 1,5-4,5$ мм. Контрольными были образцы чистого ПЭ без наполнителя.

Для приготовления термопластичного крахмала применяли кукурузный крахмал, глице-

рин и дистиллированную воду. Компоненты смеси взвешивали согласно рецептуре и смешивали в одношнековом лабораторном экструдере (отношение $L/D = 20$) при температуре 150°C .

В качестве биологических объектов исследования брали тест-культуру гриба-биодеструктора: *Aspergillus niger* van Tiegh. Для изучения поражения плесневым грибом *Aspergillus niger* образцов полиэтилена (без наполнителя и с добавлением термопластичного крахмала), проводили культивирование его на двух агаризованных средах: Чапека-Докса с глюкозой (имитация органического загрязнения) и Чапека-Докса без глюкозы (источником углеводов для гриба являлся крахмал).

При культивировании на среде Чапека-Докса с углеводами поражались образцы полиэтилена с добавлением крахмала. Степень развития гриба на образцах с добавлением 30 – 50% крахмала была сильнее, чем с 10, 20% и составила 3 и 4 баллов, т.е. они являлись не грибостойкими (табл. 1, рис. 1). На питательной среде и образцах отмечен хороший рост гриба по сравнению с полиэтиленом (без наполнителя).

Таблица 1

Грибостойкость образцов полиэтилена

№ образца	Наименование образцов	Степень биологического обрастания, в баллах	Характеристика по ГОСТ
1.	ПЭ (без наполнителя)	0	Грибостойкий
2.	ПЭ + 10% крахмала	0	Грибостойкий
3.	ПЭ + 20% крахмала	2	Грибостойкий
4.	ПЭ + 30% крахмала	3	Не грибостойкий
5.	ПЭ + 40% крахмала	4	Не грибостойкий
6.	ПЭ + 50% крахмала	4	Не грибостойкий

а



б



Рис. 1. Характер роста *Aspergillus niger* на питательной среде Чапека-Докса с образцами полиэтилена, где: а - ПЭ (без наполнителя); б - ПЭ + 50 % крахмала

Таким образом, проведенные исследования показали, что добавление в состав полиэтилена термопластичного крахмала создает благоприятные условия для освоения его плесневым грибом в качестве питательного субстрата.

Но по степени развития гриба на образцах полиэтилена еще нельзя судить о его утилизации. Поэтому нами были проведены исследования по изучению утилизации полиэтилена на жидких питательных средах, аналогах агаризо-

ванных. Для этого предварительно взвешенные образцы полиэтилена помещали в жидкие питательные среды и проводили культивирование в течение 3-х месяцев. По окончании эксперимента образцы полиэтилена извлекали, отмывали от мицелия, высушивали и взвешивали на аналитических весах.

В результате проведенных исследований было установлено, что образцы полиэтилена (без наполнителя) и с добавлением 10 и 20%

крахмала после культивирования их на 2-х средах с плесневым грибом *Aspergillus niger* не теряли своей первоначальной массы (табл. 2 - 3).

В образцах полиэтилена с добавлением крахмала в концентрации от 30 до 50% происходила потеря массы от первоначальной на 26 – 41%. Лучшими были варианты опыта при культивировании на среде без глюкозы, где гриб использовал в качестве углевода крахмал.

Таблица 2

Потери массы образцов полиэтилена под влиянием *Aspergillus niger* при культивировании на жидкой питательной среде Чапека-Докса (с углеводами)

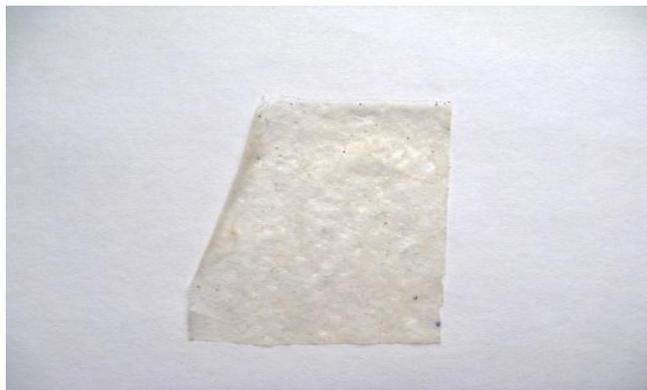
№ образцов	Наименование образцов	Масса образцов, г		% к исходному
		до эксперимента	после эксперимента	
1.	ПЭ (без наполнителя)	0,4845	0,4845	0
2.	ПЭ + 10% крахмала	0,5483	0,5483	0
3.	ПЭ + 20% крахмала	0,5410	0,5410	0
4.	ПЭ + 30% крахмала	0,4965	0,3663	26,2
5.	ПЭ + 40% крахмала	0,5203	0,3485	33,0
6.	ПЭ + 50% крахмала	0,5769	0,3641	37,0

Таблица 3

Потери массы образцов полиэтилена под влиянием *Aspergillus niger* при культивировании на жидкой питательной среде Чапека-Докса (без углеводов)

№ образцов	Наименование образцов	Масса образцов, г		% к исходному
		до эксперимента	после эксперимента	
1.	ПЭ (без наполнителя)	0,5190	0,5190	0
2.	ПЭ + 10% крахмала	0,5593	0,5593	0
3.	ПЭ + 20% крахмала	0,5126	0,5126	0
4.	ПЭ + 30% крахмала	0,5948	0,4245	28,6
5.	ПЭ + 40% крахмала	0,5372	0,3520	34,5
6.	ПЭ + 50% крахмала	0,5281	0,3080	41,7

а



б



Рис. 2. Изменение внешнего вида полиэтилена под влиянием *Aspergillus niger*, где: а) ПЭ (с крахмалом) до эксперимента; б) ПЭ (с крахмалом) после эксперимента

Образцы полиэтилена с добавлением крахмала на жидкой среде не только уменьшались в массе, но и становились более рыхлыми, приобретали нитчатую структуру (рис. 2).

Проведенные исследования установили, что добавление в состав полиэтилена термопластичного крахмала будет способствовать его быстрой утилизации грибами, что является очень актуальным в настоящее время.

Результаты проведенных исследований подтвердили, что полимеры на основе ПЭ с ор-

ганическими наполнителями можно рекомендовать для масштабного производства с целью дальнейшего использования их в пищевой, медицинской, агротехнической и других промышленных отраслях.

Работа выполнена в рамках международного договора о сотрудничестве Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова и Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коган И. Мусор – проблема физико-химическая / Иван Коган // Охрана природы. — 1999. — № 7. — С. 28-35.
2. Фомин В. А. Биоразлагаемые полимеры [Электронный ресурс] / В. А. Фомин, В. В. Гузев // Химия и жизнь. — 2005. — №7. — С. 8-11. — Режим доступа к журн. : <http://www.hlj.ru>.
3. Рубан Г.И. Микроскопические грибы, поражающие пластмассу / Г.И. Рубан, З.А. Ретутова // Микология и фитопатология. — 1996. — № 2 (10). — 190-195 с.
4. Дулина Л. Биополимеры — чистое решение грязных проблем [Электронный ресурс] / Л. Дулина // Полимеры-деньги. — 2005. — №2. — С. 25-46. — Режим доступа к журн. : <http://www.polymers-money.com>.
5. Пономарев А. Н. Нужны ли России биоразлагаемые полимерные материалы? / А. Н. Пономарев, С. Х. Баразов, И. Н. Гоготов // Экология и промышленность России. — 2007. — № 10. — С. 1—15.
6. Sula Victor. Bioplastics are new reality / Sula Victor // Applied Microbiological Biotechnology. — 2008. — Vol. 1. — P. 1—19.
7. Суворова А.И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А.И. Суворова, И.С. Тюкова, Е.И. Труфанова // Успехи химии. — 2000. — № 5 (69). — 498-503 с.
8. Ермолович О. А. Микробиологическая деструкция материалов на основе композитов крахмал-полиэтилен [Электронный ресурс] / О. А. Ермолович // Микология и альгология — 2004: материалы юбилейной конференции, посвященной 85-летию кафедры микологии и альгологии МГУ им. М. В. Ломоносова. — М. : Национальная академия микологии, 2004. — С. 56-57. — Режим доступа : <http://www.mycology.ru>.
9. Kolybaba M. Biodegradable polymers: past, present and future / Kolybaba M., L.G. Tabil, S. Panigrahi // Polymer plastics technology and engineering. — 2008. — Vol. 29(3). — P. 235—262.