

УДК 54-116

## Модификация природных полимеров для синтеза материалов, подвергающихся биодegradации

О. В. ВОРОБЬЕВА, С. Ф. АНДРУСЕНКО, Е. В. ВОЛОСОВА, С. С. АВАНЕСЯН, А. М. ИВАНОВА, А. А. КАДАНОВА

Ставропольский государственный университет,  
ул. Пушкина, 1, Ставрополь 355009 (Россия)

E-mail: [biochem@stavsu.ru](mailto:biochem@stavsu.ru)

(Поступила 04.03.10; после доработки 07.04.10)

### Аннотация

Разработаны способы получения биодegradируемых пленок на основе белково-углеводных компонентов путем варьирования их содержания и установления оптимальных физико-механических характеристик в зависимости от соотношения белковых компонентов. Полученные пленки обладают целостной структурой, прочностью и способностью к биоразложению в естественных условиях среды. Оригинальность полученных сополимерных пленок заключается в том, что в процессе деструкции образуются экологически чистые продукты, представляющие собой смесь углеводов и аминокислот.

**Ключевые слова:** биополимерные материалы, биодеструкция, сополимеры

### ВВЕДЕНИЕ

Постоянное увеличение объемов полимерных материалов, используемых в различных областях народного хозяйства, требует решения проблемы их дальнейшей утилизации. В некоторых случаях эксплуатации полимерных материалов и сжигания отходов выделяются токсичные соединения, опасные для здоровья человека [1]. В связи с этим наряду с решением проблемы увеличения срока службы полимерных материалов необходимо уделять внимание изучению процессов, происходящих при биоразложении, разрабатывать и выпускать специальные типы полимеров с регулируемым сроком службы, в том числе биоразлагаемые изделия для различных областей использования.

Изучение механизмов и оптимизация технологических процессов создания биодegradируемых материалов, индуцирующих фазовые переходы формирования и деструктуризации целостной структуры, могут способствовать созданию новых материалов с заранее заданными свойствами.

Цель данной работы состояла в разработке технологии получения биодegradируемых

полимеров с заданными свойствами на основе возобновляемого природного полисахарида – метилцеллюлозы (МЦ), которую можно рассматривать как общее понятие для смешанно-этерифицированных эфиров целлюлозы. Модификация МЦ молекулами желатина осуществляется путем ковалентного связывания боковых аминокислотных остатков полипептидных цепей последнего с функциональными группами МЦ. Это обеспечивает не только прочность и жесткость материала, но и его способность к биодеструкции в естественных условиях среды.

Разработана структурно-логическая модель синтеза биодegradируемых полимеров с заданными свойствами, исследованы их физико-химические и биохимические свойства, проведены биологические испытания полученных материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использована метилцеллюлоза марки МЦ-100 с молекулярной массой  $(162.14)_n$  (ТУ 2231-107-05742755-96, ООО “УсольеХимпром”, Россия). Для придания структуре пластичных свойств композиты модифицировали

глицерином (ГОСТ 6259–75, ООО “Глицерин.ру”, Россия), массовая доля которого коррелировалась с учетом его термодинамической совместимости с биоразлагаемым материалом. Прочность и жесткость материала обеспечивали введением природного белкового комплекса желатина (ГОСТ 11293–89, ООО “Минводский желатиновый завод”, Россия).

Пленки формовали из 3–5 % водного раствора МЦ методом свободного растекания на гладкую стеклянную поверхность заданной формы толщиной 3 мм с испарением растворителя в течение 2–3 сут при температуре 20–24 °С. При этом содержание метоксильных групп в МЦ составляло от 26 до 33 %. С повышением степени метилирования гигроскопичность МЦ возрастает и она хорошо растворяется в воде. Это объясняется тем, что в макромолекулах целлюлозы имеет место взаимонасыщение большинства гидроксильных групп с образованием водородных связей. При дальнейшем увеличении содержания метоксильных групп (до 38 % и выше) МЦ становится нерастворимой.

Для получения раствора МЦ ее добавляли в воду, нагретую до температуры 50–60 °С. Смесь выдерживали в течение 1.5–2 ч. Температурный режим обусловлен следующими ограничениями: при температуре ниже 50 и выше 60 °С процесс гелеобразования замедляется. Для исключения образования пузырьков воздуха в 5 % растворе МЦ полученный раствор необходимо выдерживать при температуре 8–10 °С в течение 12–15 ч.

Включение пластификатора глицерина, природного белкового комплекса желатина

в структуру пленок осуществляли путем эмульгирования их в растворе МЦ [2]. Последовательность операций, выбор факторов, диапазон и число уровней варьирования обоснованы по результатам предварительных исследований с учетом литературных данных.

Толщину полученных пленок измеряли с помощью микрометра Electro MC Digital Micrometer со шкалой деления 0.001 мм.

Анализ физических свойств полученных пленок включает исследование спектров поглощения в УФ-области, предела прочности и влагопоглощения. Данные характеристики могут позволить расширить область применения синтезированных образцов.

Спектры поглощения пленочных материалов снимали в диапазоне  $\lambda = 185–400$  нм. Размеры образцов составляли 10×17 мм, площадь поперечного сечения – 0.6–0.7 мм<sup>2</sup>. Измерения проводились на стационарном приборе – спектрофотометре СФ-26 (ГОСТ 15150–69).

Предел прочности по длине и по ширине биоразлагаемых пленок определяли в соответствии с ГОСТ 17035–86 с использованием разрывной и универсальной испытательной машины с электромеханическим приводом (ГОСТ 7855–84).

Влагопоглощение пленок оценивали по степени набухания в присутствии паров воды при температуре 18–25 °С в течение 48 ч в эксикаторе.

Способность пленки к биоразложению (кинетику биодеградации) оценивали по потере массы с учетом целлюлазной и протеолитической активности микроорганизмов, которые выделяли из почвенной среды и высаживали на фрагменты биоразлагаемой пленки с на-

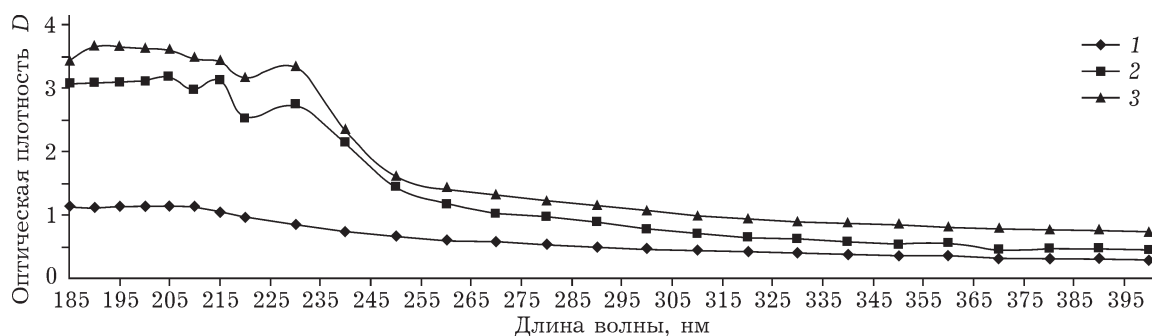


Рис. 1. Влияние содержания пластификатора на светопоглощающую способность биоразлагаемой пленки в УФ-области на основе МЦ (массовая доля белкового комплекса желатина 6 %). Массовая доля глицерина, %: 0 (1), 21.7 (2), 54.3 (3).

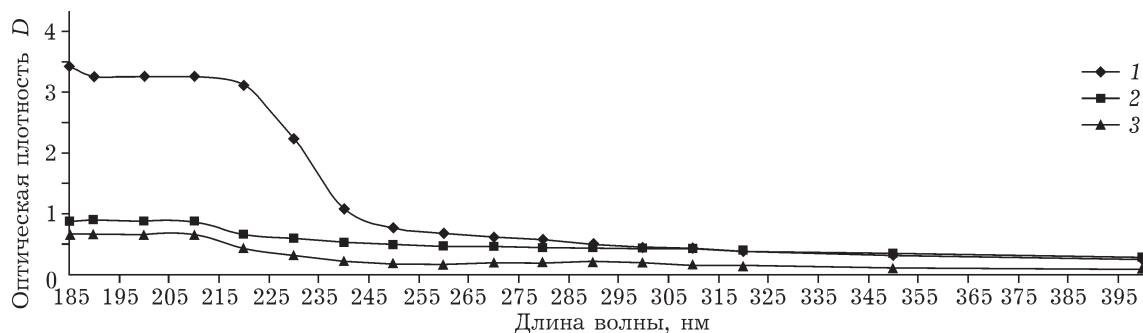


Рис. 2. Сравнительная характеристика спектров поглощения в УФ-области (массовая доля белкового комплекса желатина 6 %, глицерина – 21.7 %): 1 – полученная биоразлагаемая пленка, 2 – полиэтилен, 3 – целлофан.

ТАБЛИЦА 1

Сравнительная характеристика прочности биodeградируемых и полиэтиленовых пленок

Состав пленок, мас. %	Толщина $h$ , мм	Длина $l_0$ , мм	Площадь поперечного сечения $A_0$ , мм <sup>2</sup>	Прочность по ширине $\sigma_{ш}$ , МПа	Прочность по длине $\sigma_{д}$ , МПа
МЦ 70.67, желатин 6.0, глицерин 21.7, вода 1.63	0.059	15	0.878	14.2	14.8
МЦ 38.08, желатин 6.0, глицерин 54.3, вода 1.62	0.048	15	0.713	15.2	15.3
Полиэтилен	0.040	15	0.600	13.7	14.7

чальной массой 0.5–0.6 г, помещали в чашки Петри и инкубировали над водой в термостат при температуре 35 °С в течение 14 сут. Целлюлазную и протеолитическую активность определяли в соответствии с методиками, изложенными в работе [3].

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Повышение порога светопоглощения пленочного покрытия в УФ-области можно использовать для получения упаковочных материалов, обеспечивающих длительные сроки хранения. Данные по светопоглощению в УФ-области синтезированных биоразлагаемых пленок представлены на рис. 1 и 2.

Данные сравнительного анализа спектров поглощения в УФ-области разработанных и традиционных пленочных материалов свидетельствуют о повышении барьера поглощения, что может быть связано с повышением плотности упаковки в аморфных об-

ластях МЦ за счет модификации структуры молекулами глицерина и желатина. Модификация МЦ молекулами желатина может осуществляться путем ковалентного связывания боковых аминокислотных остатков полипептидных цепей последнего с функциональными группами МЦ.

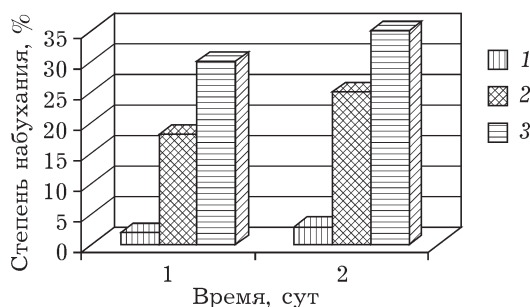


Рис. 3. Кинетика набухания биополимерных пленок состава МЦ – желатин – глицерин (массовая доля белкового комплекса желатина 6 %) через каждые 12 сут. Массовая доля глицерина, %: 0 (1), 21.7 (2), 54.3 (3).

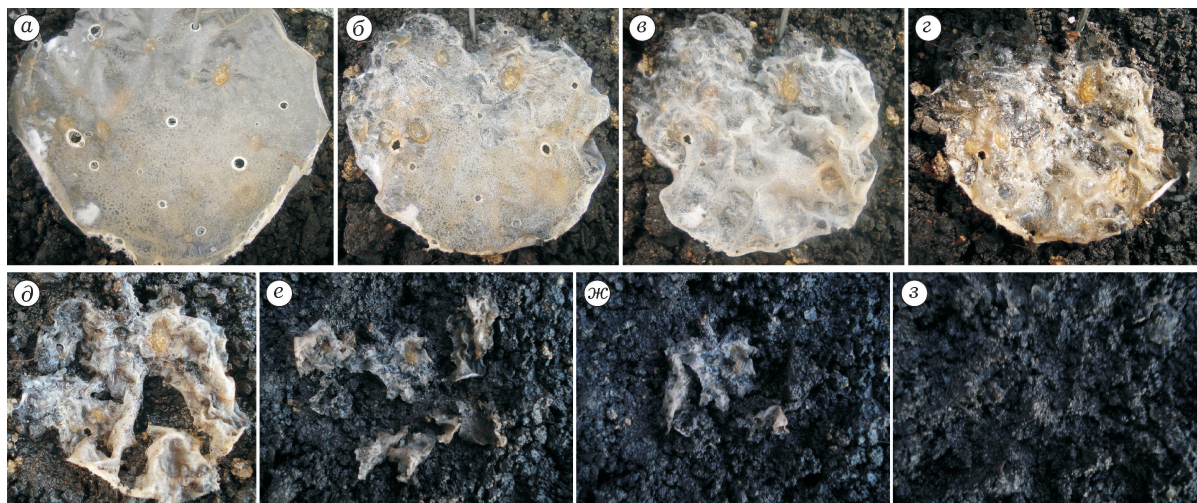


Рис. 4. Деструкция пленок на основе МЦ в естественных условиях при контакте с почвой во времени, сут: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 6 (д), 9 (е), 11 (ж), 14 (з).

Прочность структуры при разрывном напряжении определяет механические свойства полимерного материала. Согласно данным табл. 1, разработанные биоразлагаемые полимерные пленки не уступают по прочности традиционно используемому полиэтилену.

Формирование целостной структуры биоразлагаемых материалов и их способность поглощать влагу зависят не только от механизмов взаимодействия компонентов, составляющих основу пленок, но и от их количественного соотношения. Влагопоглощение оценивали по степени набухания исследуемых образцов (рис. 3).

Деструкция проводилась в естественных условиях среды при непосредственном контакте почвы с пленкой. Данные по деструкции пленок на основе МЦ представлены на рис. 4. Полное разложение пленок на основе МЦ в естественных условиях происходило за две недели.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Биодеградируемые пленки на основе белково-углеводных компонентов обладают целостной структурой, по прочности не уступающей полиэтиленовым пленкам, способны

к биоразложению в естественных условиях среды. Оригинальность полученных сополимерных пленок заключается в том, что в процессе их деструкции при контакте с почвой образуются экологически чистые продукты, способствующие ее обогащению питательными веществами.

Работа выполнена в рамках проведения поисковых научно-исследовательских работ по направлению "Коллоидная химия и поверхностные явления" мероприятия 1.3.2. Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы по теме "Разработка научных основ построения коллоидных ансамблей с заданными свойствами и функциями с учетом принципов самосборки и взаимной комплиментарности с целью использования их в качестве контейнеров для иммобилизации биологически активных субстанций" (Конкурс № НК-365П; тема 7310010; контракт П1754 от 29.09.2009).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Померанцев Э. Г. // Пласт. массы. 1995. № 2. С. 47.
- 2 Андрусенко С. Ф., Воробьева О. В., Филь А. А., Аванесян С. С., Волосова Е. В., Иванова А. М., Каданова А. А. // Экология и жизнь. 2009. № 10. С. 30–34.
- 3 Практикум по микробиологии / под ред. Н. С. Егорова. М.: Изд-во МГУ, 1976.