

УДК 579.66:[620.193.8+504.054]

ДЕСТРУКЦИЯ МИКРОМИЦЕТАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

**В. Ф. Смирнов, А. Е. Мочалова, О. Н. Смирнова,
Е. А. Захарова, Д. В. Кряжев, Л. А. Смирнова**

*Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского
Россия, 603950, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23
E-mail: fungo.cem@gmail.com*

Поступила в редакцию 12.10.09 г.

Деструкция микромицетами композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров. – Смирнов В. Ф., Мочалова А. Е., Смирнова О. Н., Захарова Е. А., Кряжев Д. В., Смирнова Л. А. – Исследовалась микробная стойкость (грибостойкость) различных новых полимерных композиций на основе природных и синтетических полимеров. Получено экспериментальное подтверждение предположения о том, что о грибостойкости полимерных композиций нельзя судить исходя из грибостойкости их составляющих. Авторами были разработаны новые полимерные композиции на основе синтетических и природных полимеров, различающиеся своей биостойкостью (грибостойкие и био-разлагаемые).

Ключевые слова: синтез полимеров, биоповреждения, микромицеты-деструкторы, микробиологическая стойкость.

Micromicetal destruction of composite materials on the basis of natural and synthetic polymers. – Smirnov V. Ph., Mochalova A. E., Smirnova O. N., Zaharova E. A., Kriazhev D. V., and Smirnova L. A. – The microbic resistance (mould resistance) of various new polymeric compositions on the basis of natural and synthetic polymers was studied. Experimental evidence of our assumption that the mould resistance of polymeric compositions cannot be judged on that of their components has been obtained. New polymeric compositions on the basis of synthetic and natural polymers with different the biostability (mould-resistant and biodecomposed ones) were developed.

Key words: synthesis of polymers, biodeterioration, micromycete destructors, microbiologic resistance.

Биостойкость и биоразлагаемость различных полимерных материалов является важной эколого-технологической проблемой (Легонькова, Сухарева, 2004). Существуют несколько аспектов этой проблемы. Один из них – устранение бытовых отходов и отходов промышленных производств (Пономарева и др., 2002). Известно, что важная роль в процессах деструкции материалов принадлежит микроорганизмам, а именно микроскопическим грибам. Мощность ферментных систем, их разнообразие и лабильность позволяют этой группе живых организмов использовать в качестве источников питания различные полимеры как природного, так и синтетического происхождения (Васнев, 1997). С другой стороны, двойное экологическое значение имеет биостойкость: сохранность материалов от негативных воздействий на них микроорганизмов (ресурсосбережение); улучшение качества

среды обитания человека, так как многие грибы – активные биодegradанты – являются условно-патогенными организмами, способными вызывать серьезные заболевания человека (Антонов, 2007).

Именно поэтому в последнее время большое внимание уделяется получению полимерных композиций на основе природных (хитин, хитозан, крахмал, целлюлоза) и синтетических полимеров. Особое значение при создании гибридных полимерных композиций приобретает совместимость компонентов и разработка технологических приемов синтеза (со)полимеров на основе природных полимеров и широкого спектра виниловых мономеров.

Преимуществом таких материалов является их регулируемая устойчивость к действию микроорганизмов, что позволяет получать композиции как биостойкие, так и, напротив, легко биоразлагаемые.

В связи с вышеизложенным целью настоящей работы являлось исследование микробной стойкости (грибостойкости) различных новых полимерных композиций на основе природных и синтетических полимеров.

В качестве объектов исследования были использованы следующие полимерные композиции и их отдельные компоненты.

Образец № 1. Привитой сополимер хитозана с метилакрилатом (Прив. сп. ХТЗ – МА). Образец № 2. Блок-сополимер хитозана с метилакрилатом (Блок-сп. ХТЗ – МА). Образец № 3. Привитой сополимер хитозана с акриламидом (Прив. сп. ХТЗ – АА). Образец № 4. Смесь привитого сополимера хитозан – акриламид с полиакриламидом (ПАА), взятых 1:1.7 по массе соответственно. Образец № 5. Привитой сополимер хитозана с акрилонитрилом (Прив. сп. ХТЗ – АН). Образец № 6. Блок-сополимер ацетата хитозана с метилакрилатом (Блок-сп. ХТЗ – МА солевая форма). Образец № 7. Композиция Поливинилхлорид : Хитозан (ПВХ : ХТЗ 1:0.1). Образец № 8. Композиция Поливинилхлорид : Хитозан (ПВХ:ХТЗ 1:0.2). Образец № 9. Композиция Поливинилхлорид : Крахмал (ПВХ:крахмал 1:0.5). Образец № 10. Композиция Поливинилхлорид : Опилки (ПВХ:опилки 1:0.2). Образец № 11. Композиция Поливинилхлорид : Опилки (ПВХ:опилки 1:0.5). Образец № 12. Композиция Поливинилхлорид : Этилметилцеллюлоза (ПВХ : этилметилцеллюлоза 1:0.2). Образец № 13. Композиция Поливинилхлорид : Оксиэтилцеллюлоза (ПВХ : оксиэтилцеллюлоза 1:0.2). Образец № 14. Смесь поливинилового спирта с крахмалом (ПВС-крахмал). Образец № 15. Хитозан. Образец № 16. Полиметилакрилат. Образец № 17. Полиамид. Образец № 18. Полиакрилонитрил. Образец № 19. Поливинилхлорид. Образец № 20. Крахмал. Образец № 21. Опилки (сосна). Образец № 22. Этилметилцеллюлоза. Образец № 23. Оксиэтилцеллюлоза. Образец № 24. Поливиниловый спирт.

Устойчивость к действию грибов определяли по ГОСТ 9.049-91, метод 1. Данный метод позволяет оценить природную грибостойкость материалов, т.е. возможность их использования микромицетами в качестве источников питания. Испытания проводили как к ассоциативной культуре грибов, так и к отдельным видам – активным деструкторам различных полимерных материалов. Сущность метода заключается в следующем: полимерную композицию помещали в чашки Петри и инокулировали суспензией спор грибов ($1 \cdot 10^6$ в мл), помещали в термостат и

ДЕСТРУКЦИЯ МИКРОМИЦЕТАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

выдерживали в течение 28 сут. при $28 \pm 2^\circ\text{C}$ и влажности $> 95\%$. Оценку грибостойкости производили в баллах (по шестибальной шкале) на основе визуальной оценки интенсивности роста грибов на испытуемых полимерах.

В табл. 1 представлены результаты испытаний по грибостойкости индивидуальных природных и синтетических полимеров, которые использовались нами в дальнейшем для получения различных композиционных материалов. Материал считается грибостойким, если степень роста на нем грибов не превышала 2 баллов. Анализ результатов показал, что полимеры обладали различной устойчивостью к действию

грибов. Наибольшей устойчивостью обладали полиметилакрилат и полиакрилонитрил. Легко утилизируемыми полимерами оказались хитозан, поливинилхлорид, поливиниловый спирт, крахмал, древесные опилки, этилцеллюлоза. Таким образом, среди исследованных материалов были как грибостойкие, так и негрибостойкие. Все это позволило нам предположить, что при использовании данных полимеров исходя из их естественной природной биостойкости можно получить как устойчивые, так и легко утилизируемые микроорганизмами полимерные композиции.

В табл. 2 представлены результаты исследований по устойчивости к действию микроорганизмов композиционных материалов на основе вышеуказанных природных и синтетических полимеров. В данной серии экспериментов оценка биостойкости полимеров осуществлялась не только к ассоциативной культуре микроорганизмов, но и к отдельным видам микроорганизмов – активных биодеградантов промышленных и строительных материалов.

В работе получено экспериментальное подтверждение предположения авторов (Соломатов и др., 2001) о том, что о грибостойкости полимерных композиций (сополимерных или механических) нельзя судить исходя из грибостойкости их составляющих. Анализ результатов данной серии (см. табл. 2) показывает, что в результате химических взаимодействий в композиционных материалах свойство грибостойкости может меняться в ту или другую сторону. В противоположность индивидуальным полимерам – ПВХ, этилметилцеллюлозе, хитозану, сосновым опилкам, крахмалу, оксиэтилцеллюлозе – все композиции на основе ПВХ, полученные по пластицольной технологии с включением других биодеградируемых компонентов, оказались плохим субстратом для грибов (см. табл. 2, образцы № 7 – 9 и № 11 – 14). Напротив, композиции на основе ХТЗ и МА (образцы № 1 и № 2) по отношению к большинству тест-культур являются легко биоутилизируемыми

Таблица 1
Устойчивость ряда полимеров к действию микроорганизмов
(ассоциативная культура)

Вид полимера	Оценка грибостойкости в баллах (метод 1)	Оценка грибостойкости по ГОСТ 9.049-91
Хитозан	5	Негрибостойкий
Полиметилакрилат	1	Грибостойкий
Полиамид	3	Негрибостойкий
Полиакрилонитрил	2	Грибостойкий
Поливинилхлорид	4	Негрибостойкий
Поливиниловый спирт	4	То же
Опилки (сосна)	5	«
Крахмал	5	«
Оксиэтилцеллюлоза	3	«
Этилметилцеллюлоза	4	«

(рост грибов оценивается в 3 – 5 баллов). В случае же блок-сополимера хитозана в солевой форме и метилакрилата (образец № 6) композиция проявляет хорошую устойчивость к действию микроскопических грибов. Легко утилизируемыми грибами композиции были: сополимер хитозана и акрилонитрила (образец № 5), смесь поливинилового спирта с крахмалом (образец № 10).

Таблица 2

Исследования устойчивости ряда полимерных композиций к действию микромицетов

№	Материал	Вид микромицета / Интенсивность развития плесневых грибов, балл										
		Метод 1 (ГОСТ 9.049-91)										
		<i>A. oryzae</i> ВКМ F-2096	<i>A. niger</i> ВКМ F-1119	<i>A. terreus</i> ВКМ F-1025	<i>Chaet. globosum</i> ВКМ F-109	<i>Paecil. variotii</i> ВКМ F-378	<i>Penic. funiculosum</i> ВКМ F-1115	<i>Penic. chrysogenum</i> ВКМ F-245	<i>Penic. cyclopium</i> F-245	<i>Trich. viride</i> F-1117	Ассоциация грибов	Активные биодegradанты
1	Прив. сп. ХТЗ – МА	3	5	3	4	4	4	4	5	2	4	<i>A. niger</i> , <i>P. cyclopium</i>
2	Блок-сп.ХТЗ – МА	3	3	5	5	3	4	4	5	4	4	<i>A. terreus</i> <i>Chaet. globosum</i> , <i>P. cyclopium</i>
3	Прив. сп. ХТЗ – АА	2	2	2	2	1	3	1	1	1	2	<i>P. funiculosum</i>
4	Смесь прив. соп. ХТЗ-АА+ПАА	1	2	2	3	1	1	1	1	1	1	<i>A. terreus</i> , <i>Chaet. globosum</i>
5	Прив. сп. ХТЗ-АН	3	3	4	4	4	4	4	5	5	4	<i>P. cyclopium</i> , <i>Tr. viride</i>
6	Блок-сп. ХТЗ-МА солевая форма	0	0	1	1	0	1	0	1	1	2	<i>A. terreus</i> , <i>P. cyclopium</i>
7	ПВХ:ХТЗ 1:0.1	1	0	1	2	1	0	2	1	1	1	<i>Chaet. globosum</i> , <i>P. chrysogenum</i>
8	ПВХ:ХТЗ 1:0.2	2	1	3	1	0	0	0	1	1	1	<i>A. terreus</i>
9	ПВХ:крахмал 1:0.5	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	<i>A. terreus</i> , <i>Chaet. globosum</i>
10	Смесь ПВС 3% и крахмала 3%	4	2	5	4	4	4	4	5	4	5	<i>P. cyclopium</i> , <i>P. chrysogenum</i>
11	ПВХ: опилки 1:0.2	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	<i>A. terreus</i> , <i>Tr. viride</i>
12	ПВХ: опилки 1:05	0	0	0	1	1	0	0	1	0	0	<i>A. terreus</i> , <i>Tr. viride</i>
13	ПВХ:этилметилцеллюлоза 1:02	0	0	0	0	0	1	0	2	0	0	<i>A. terreus</i>
14	ПВХ:оксигетилцеллюлоза 1:0.2	0	0	0	0	1	1	0	0	0	1	<i>A. terreus</i>

Результаты проведенных экспериментов позволили нам выявить наиболее активные биодegradанты исследуемых полимерных композиций: такими грибами оказались *Aspergillus niger* van Tieghen, 1867, *A. terreus* Thom, 1918, *Penicillium cyclopium* Weistling, 1911, *P. chrysogenum* Thom, 1910, *Trichoderma viride* Pers. ex Fr., 1832.

Таким образом, нами были разработаны новые полимерные композиции на основе синтетических и природных полимеров, различающиеся своей биостойко-

ДЕСТРУКЦИЯ МИКРОМИЦЕТАМИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

стью (грибостойкие и биоразлагаемые). Показано, что микробиологическая стойкость гибридных композиций не зависит от биостойкости их полимерных составляющих. Это позволяет предположить, что биостойкость есть результат взаимодействия всех компонентов полимерной композиции. Для всех испытуемых материалов были определены микромицеты – активные деструкторы. Полученные полимерные материалы с регулируемой биостойкостью могут найти применение в медицине, ветеринарии, агропромышленных производствах, в технической и бытовой химии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2010 годы)» (проект № 1056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Антонов В. Б. Влияние биоповреждений зданий на здоровье человека // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве : материалы Междунар. конф. СПб. : РИФ «Роза мира», 2007. С. 137 – 142.

Васнев В. А. Биоразлагаемые полимеры // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 1997. Т. 39, № 12. С. 2073 – 2086.

Легонькова О. А., Сухарева Л. А. Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых. М. : РадиоСофт, 2004. 272 с.

Пономарева В. Т., Лихачева Н. Н., Ткачик З. А. Использование пластмассовых отходов за рубежом // Пластические массы. 2002. № 5. С. 44 – 48.

Соломатов В. И., Ерофеев В. Т., Смирнов В. Ф., Семичева А. С., Морозов Е. А. Биологическое сопротивление материалов. Саранск : Изд-во Мордов. гос. ун-та, 2001. 195 с.