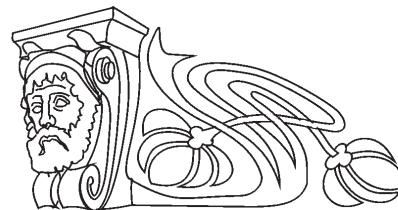




УДК 544:547.91+547.32.304.2

СВОЙСТВА, ДЕГРАДАЦИЯ В ПОЧВОГРУНТЕ И ФИТОТОКСИЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ КРАХМАЛА С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

В. Ю. Папкина, О. Н. Малинкина, А. Б. Шиповская,
Л. В. Гребенюк, М. В. Степанов



Папкина Виктория Юрьевна, магистрант Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Parkina.Vika@yandex.ru

Малинкина Ольга Николаевна, инженер отдела высокомолекулярных соединений, Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем; ассистент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Olga-Malinkina@yandex.ru

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии; начальник отдела высокомолекулярных соединений, Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, ShipovskayaAB@yandex.ru

Гребенюк Людмила Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Grebenuk2@yandex.ru

Степанов Михаил Владимирович, кандидат биологических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии; доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, StepanovMV_69@mail.ru

Получены композитные пленки из смеси крахмала с поливиниловым спиртом и пластифицирующей добавкой на основе аспарагиновой кислоты. Проведены оценки морфологии поверхности и структуры композитов, их поведения в политермическом режиме, сорбционных и физико-механических свойств. Исследована деградация пленок в лабораторных почвенных микросистемах с последующим биотестированием почвогрунтов на примере семян кресс-салата, пшеницы и редиса. Установлено, что время полного разрушения композитных пленок составляет 180–185 сут. Фитотоксичность почвогрунтов с продуктами разрушения композитов соответствует норме безопасности для растительных организмов.

Ключевые слова: крахмал, поливиниловый спирт, пленочный композит, свойства, деградация, почвогрунт, биотестирование, фитотоксичность.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35

Введение

Несмотря на активное исследование биоразлагаемых полигидроксиалканоев микробного и синтетического происхождения [1–3], а также мировое развитие рынка получаемых на их основе биопластиков (посуда однократного использования, упаковка, тара и т.п.) [4, 5], объемы производства и темп потребления аналогичных материалов из крупнотоннажных синтетических небiorазлагаемых полимеров продолжают возрастать. Это объясняется, прежде всего, низкой стоимостью исходного углеводородного сырья и технологичностью изготовления готового продукта, а также достаточно высокой механической прочностью полимерного материала, его легкостью и индифферентностью к большому числу пищевых продуктов. Однако в силу устойчивости химической структуры синтетических полимеров материалы на их основе деструктируют в природных условиях в течение длительного времени (на полигонах – десятки, даже сотни лет), а в случае частичного биологического разрушения нередко выделяют токсичные продукты распада. Как следствие, большое значение приобретают вопросы безопасной утилизации полимерных изделий после истечения срока их эксплуатации. Одним из наиболее приемлемых способов решения этих важных задач является создание биodeградируемых материалов, разлагаемых в компостируемой среде до нетоксичных низкомолекулярных веществ.

В последнее десятилетие активно развиваются различные направления по созданию биоразлагаемых полимерных композиций на основе смеси синтетических полимеров с природными полимерами или их производными [6–8] либо полимерсодержащими отходами растительного происхождения, например, лигно-целлюлозными наполнителями древесной муки, льняной костры, лузги подсолнечника и др. [8–10]. Одними из перспективных полимеров, обеспечивающих биodeградацию композитного материала, рассматриваются полисахариды крахмала – недорогое сырье многотоннажного отечественного производства [3, 11–13]. Композиции крахмала



с синтетическими полимерами известны еще с 1970–1980-х гг. Наиболее часто крахмалом модифицируют полиэтилен, сополимеры этилена с винилацетатом, полипропилен [11, 13–15]. Изделия из таких смесевых композитов лишь незначительно уступают по механическим характеристикам изделиям из индивидуального синтетического полимера, но разлагаются в окружающей среде в десятки раз быстрее. Однако крахмал в данных композитах обеспечивает, как правило, лишь частичную биodeградацию полимерного изделия после его использования.

Известны также компостируемые полимерные композиты на основе смеси крахмала с поливиниловым спиртом [16–18]. Их достоинством является относительная простота получения, невысокая стоимость, возможность применения крупнотоннажного дешевого сырья, быстрая биоразрушаемость в компостируемых условиях. Недостаток – снижение механических характеристик изделий, обусловленное в основном ограниченной совместимостью компонентов. Таким образом, проблема создания на основе данного полисахарида биodeградируемых систем с заданными свойствами и скоростью биodeструкции окончательно еще не решена и является актуальной. При этом приоритетными являются не только биоразлагаемость системы и приемлемая цена, но и удовлетворительные физико-механические свойства готового продукта. В этой связи разработка биоразлагаемых полимерных материалов на основе крахмала представляет важную задачу не только для биоэкологии, но и полимерного материаловедения. Кроме того, значительный интерес к созданию такого рода материалов в РФ обусловлен развитым производством крахмала.

Ранее в работах [19–21] нами показана возможность получения композитных пленок на основе крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты, выступающей в качестве пластификатора. В настоящей работе исследовали структурно-морфологические, физико-химические и физико-механические свойства данных композитов, а также кинетику их разрушения в почвенных микрoэкоcистемах с оценкой фитотоксичности почвогрунта после деградации в нем полимерного материала.

Экспериментальная часть

Исследовали образцы пленочных композитов на основе крахмала (Кр) и поливинилового спирта (ПВС). Композиты представляли собой полупрозрачные пленки толщиной 0.4 ± 0.05 мм. Для их получения использовали: Кр картофель-

ный со степенью кристалличности $\chi = 26.5 \pm 3.2\%$ производства ООО «Аллегро-Специи», РФ; ПВС низкомолекулярный с $\chi = 64.7 \pm 4.1\%$ Sigma-Aldrich; *L*-аспарагиновую кислоту (АспК) ЗАО «Биоамид», РФ; этиловый спирт-ректификат (C_2H_5OH) ЗАО «РФК», РФ; глицерин (Гл) ЗАО «Вектон», РФ; 36%-ную соляную кислоту (HCl) ООО «НПО «Завод химических реагентов», РФ; дистиллированную воду (H_2O). Растворы для формирования пленок получали посредством смешения заранее приготовленных растворов Кр (с концентрацией 0.9 и 1.8 мас. %), ПВС (1.8 мас. %) и АспК (0.3%) с добавкой модификаторов-пластификаторов (0.1% HCl, 1.5% C_2H_5OH , 3.5% Гл). Ранее показано [19, 20], что использование таких концентраций компонентов обеспечивает оптимальные условия получения и характеристики пленочных композитов. Растворы готовили растворением навески вещества в дистиллированной воде на водяной бане при $T = 85^\circ C$ с дальнейшим введением модифицирующих и пластифицирующих добавок.

Пленки получали поливом формовочного раствора на обезжиренную плоскую подложку с последующим удалением испаряющихся реагентов в условиях комнатной температуры ($20\text{--}25^\circ C$) и нормального атмосферного давления в течение 3–5 суток. В готовой пленке АспК находилась в солевой форме гидрохлорида (АспК·HCl). Массовый состав компонентов в полученных пленочных композитах приведен в табл. 1.

Толщину пленок определяли микрометром Electronic Digital Outside Micrometer CT 200-521 (Китай), цена деления 10 мкм. Влажность определяли на анализаторе влажности ANDMX-50 (Япония), точность взвешивания ± 0.0001 г. Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах «OHAUS» SC 2020 (США), точность взвешивания ± 0.001 г.

Сорбционные свойства пленочных композитов по отношению к парам воды оценивали в герметично закрытом эксикаторе, частично (на 1/10 часть) заполненном дистиллированной водой, при температуре $20 \pm 2^\circ C$ и атмосферном давлении. Количество сорбированных паров (C_C , мас. %) определяли гравиметрически и рассчитывали по соотношению $C_C = (m - m_0/m_0) \cdot 100$, где m и m_0 – масса исходного и набухшего образца (г).

Физико-механические свойства оценивали в условиях одноосного растяжения на разрывной машине Tinius Olsen Н1К-S (Германия) со скоростью растяжения 50 мм/мин, ячейка нагружения 100 Н. По полученным данным строили зависимость «нагрузка – удлинение». Разрывное напряжение (σ , МПа) и относительное удлинение



Таблица 1

Состав, физико-механические и физико-химические свойства исходных крахмалсодержащих пленочных композитов и после экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро» в течение 30 сут

№	Состав, мас.%					Время экспозиции t , сут	Степень сорбции паров H_2O C_C , мас.%	Физико-механические свойства			Степень кристалличности χ_c , %	
	Кр	ПВС	АспК·НСI	Гл	H_2O			σ , МПа	ϵ , %	E , МПа		
I	26.0	51.1	9.9	4.1	9.0	0	–	2.8±0.5	160.0±20.0	15.0±1.0	39.5±1.2	
							24.0±5.0	6.2±0.7	190.0±20.0	32.0±1.0	–	
						30	–	1.9±0.5	125.5±15.5	5.7±0.5	61.7±2.6	
II	40.0	40.0	7.9		4.1	8.0	0	–	2.9±0.3	90.0±10.0	20.0±1.0	–
								53.0±5.0	4.4±0.5	120.0±20.0	28.0±1.0	–
							30	–	1.7±0.5	65.5±15.5	9.0±0.8	–

при разрыве (ϵ , %) определяли с учетом площади поперечного сечения и первоначальной длины исходного образца. Модуль упругости (E , МПа) рассчитывали из угла наклона начального линейного участка (упругой деформации) зависимости «нагрузка – удлинение». Физико-механические свойства образцов определяли в сухом и влажном (после сорбции паров воды) состоянии.

Морфологию поверхности композитных пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Использовали электронный микроскоп MIRA/LMU (Tescan, Чехия), разрешающая способность 1 нм, чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10мм².

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-3 (РФ) с излучением $Cu-K_{\alpha}$ при $U = 22$ кВ и $J_a = 20$ мА. Степень кристалличности (χ_c , %) определяли как отношение суммарного рассеяния кристаллитов к общему рассеянию от аморфных и кристаллических областей.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе «Паулик-Эрден» (Венгрия) при скорости нагрева 10°C/мин. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на дериватографе TGA Q 500 (США) при скорости нагрева 15°C/мин в среде аргона со скоростью продувки 90 мл/мин. Спектроскопический анализ продуктов терморазложения композитов проводили на ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR (США) с точностью ± 0.1 см⁻¹.

Опыты по деградации композитов проводили в лабораторной почвенной микробиосистеме при естественном освещении и атмосферном давлении в течение ~190 сут согласно [22]. Из композитных пленок вырезали пластины размером 50×15 мм, взвешивали и помещали в полипропиленовый контейнер, наполненный образцами почвы, на глубину 2 см. Использовали

модельный почвогрунт «Селигер-Агро» (РФ) и образцы почвогрунта с Александровского и Гусельского полигонов (горизонт А и С) захоронения твердых бытовых отходов (ТБО) г. Саратова. В почвенной микробиосистеме поддерживали постоянную влажность (~25%) и температуру (20±2°C) в течение всего эксперимента. Через определенный промежуток времени выдерживания в почвенной среде из контейнера извлекали пленку, механически очищали от почвы, проводили визуальный осмотр и определяли убыль массы. Проводили 3 параллельных эксперимента. Основными определяемыми параметрами являлись динамика изменения во времени массы пленок (%) и скорость их разрушения (V , %/сут).

Для оценки фитотоксичности использовали исходные почвогрунты «Селигер-Агро», горизонт А полигонов ТБО и модифицированные продуктами деградации композитных пленок, а также полученные из них водные вытяжки. Контролем служила дистиллированная вода. Биотестирование проводили по методике [23]. В качестве тест-объектов использовали семена высших растений: пшеницы мягкой *Triticum aestivum*, кресс-салата *Lepidium sativum* и редиса *Raphanus sativus*. Выбор высших растений в качестве тест-объектов обусловлен их более высокой чувствительностью к антропогенному воздействию в сравнении с микроорганизмами и животными. Кроме того, известно, что для объективной оценки экологического состояния почвы рекомендуется использовать несколько тест-культур, поскольку уровень устойчивости к токсикантам разных видов растений сильно варьирует. Проращивание тест-семян проводили в стеклянных чашках Петри (с закрытыми крышками), заполненных влажным почвогрунтом или выстланных фильтровальной бумагой, увлажненной водными вытяжками почвогрунта. Контрольный опыт проводили в дистиллиро-



ванной воде. Проводили 3 параллельных опыта с использованием 50 шт. тест-семян в каждом. Результаты прорастания тест-семян фиксировали каждые 60 мин в течение 36 часов.

Фитотоксический показатель (ФТП, %) рассчитывали как $\text{ФТП} = (V_1 - V_2/V_1) \cdot 100$, где V_1 и V_2 – количество проросших тест-семян в контрольном опыте и в модифицированной среде (шт.) в одинаковый период времени. Уровень фитотоксичности почвогрунта оценивали по стандартной шкале показателей: фитотоксичность отсутствует, если разница между количеством проросших тест-семян в модифицированной среде и контроле не превышает 10%; слабая фитотоксичность, если разница составляет 10–30%; средняя фитотоксичность – всхожесть тест-семян снижается на 30–50%; высокая фитотоксичность – всхожесть тест-семян снижается более чем на 50%.

Результаты и их обсуждение

Свойства композитов крахмала с поливиниловым спиртом

Выбранные для исследования образцы пленочных композитов были визуально однородные и достаточно гибкие. Композиты отличаются составом (за исключением пластифицирующей компоненты $\text{АспК} \cdot \text{НСI} + \text{Гл} + \text{H}_2\text{O}$, содержание которой мало варьируется), физико-механическими и физико-химическими свойствами (см. табл. 1).

Содержание Кр в пленке состава I практически в два раза больше по сравнению с ПВС. Содержание Кр и ПВС в пленке состава II одинаковое, но количество Кр в 1.6 раз больше количества этого компонента в пленке состава I, а количество ПВС меньше в 1.3 раза. Пленочные образцы обоих составов характеризуются удовлетворительной сорбционной способностью к парам воды, однако наибольшей степенью сорбции обладают композитные пленки состава II с большим содержанием Кр. Воздушно-сухие и влажные (сорбировавшие пары воды) пленки показывают свойства вязкоупругих материалов: на зависимости $\sigma = f(\epsilon)$ при одноосном растяжении имеется участок упругой деформации, величина которой изменяется в диапазоне 10–15%, и пластического течения (рис. 1).

При этом воздушно-сухие образцы пленок составов I и II при близких значениях разрывной прочности (σ) отличаются относительным удлинением при разрыве и модулем Юнга: наибольшие значения ϵ зафиксированы для пленки состава I, а E – для пленки состава II [24]. Для сорбированных паров воды образцов отмечается повышение физико-механических свойств: зна-

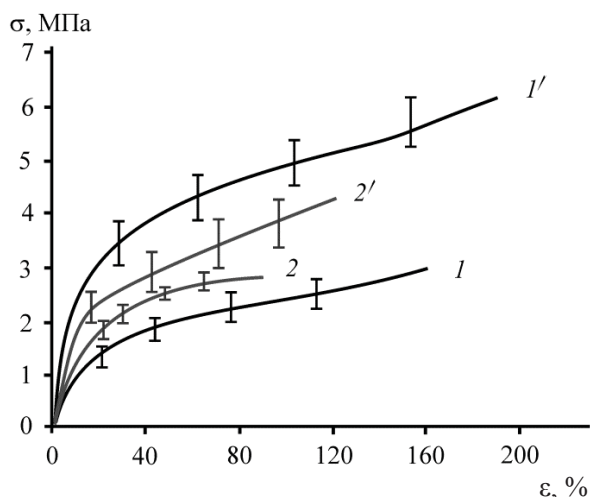


Рис. 1. Зависимость «нагрузка – удлинение» композитных пленок состава I (1, 1') и II (2, 2'): исходных воздушно-сухих (1, 2) и после сорбции паров воды (1', 2') (см. табл. 1)

чения σ для влажных пленок составов I и II повышаются на 120 и 52% по сравнению с исходными, ϵ – на 20 и 35%, E – на 110 и 40%. Наиболее выражено данная тенденция проявляется для пленок состава I при соотношении Кр : ПВС ~ 1 : 2. При этом упрочнение и повышение эластичности набухшего образца отчетливо фиксируется даже визуально. При отсутствии визуально видимых дефектов сканирующей электронной микроскопией выявлены неоднородности в поверхностном микрорельефе пленок обоих составов. На СЭМ-микрофотографиях отчетливо видна развитая мелкозернистая структура пленочных композитов с достаточно равномерным распределением «зерен», геометрия которых отдаленно напоминает сферическую, по поверхности образца (рис. 2 а, в). Однако видимые в электронный микроскоп границы «зерен» в большинстве случаев размыты, что указывает на частичную смешиваемость компонентов на межфазных границах. При этом морфоструктура композитов достаточно плотная, что подтверждается и результатами рентгеновской дифрактометрии, в частности достаточно высокой степенью кристалличности (см. табл. 1). Согласно [11] такая морфология свидетельствует о формировании двух фаз (аморфной, кристаллической) в структуре полимерного композита.

Поведение композитных пленок обоих составов в политермическом режиме мало отличается. По данным ДТА и ТГА в диапазоне температур до 100–120°C наблюдается дегидратация образцов. Убыль массы при этом составляет 8–10%, что согласуется с влажностью воздушно-сухих пленок (см. табл. 1). Эндотермический пик

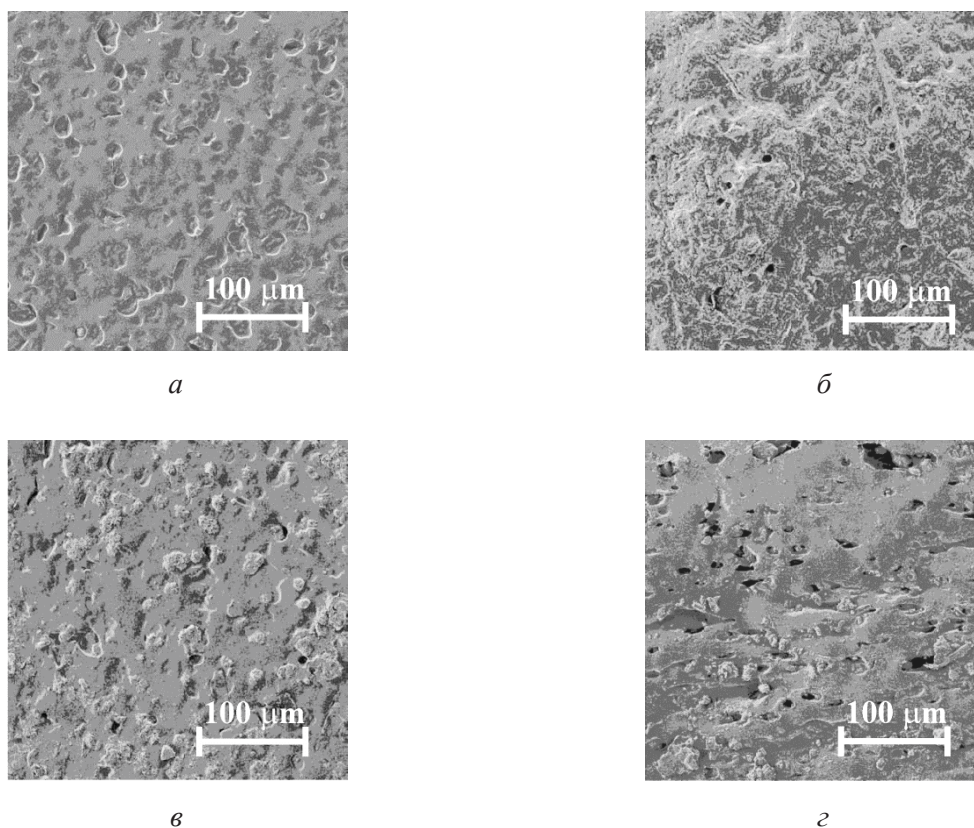


Рис. 2. СЭМ-фотографии морфологии поверхности композитных пленок состава I (а, б) и II (в, г): исходных (а, в) и после экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро» в течение 30 сут (б, г)

плавления на кривых ДТА реализуется в диапазоне 120–150°C. При дальнейшем повышении температуры на процесс плавления накладывается процесс термического разложения образца. При достижении 200°C масса композита уменьшается на ~30%. В интервале 200–400°C процесс термической деструкции продолжает развиваться и при достижении 400°C убыль массы составляет ~85 мас.%. Полное термическое разрушение образца реализуется в диапазоне 400–600°C. В ИК-спектрах газообразных веществ, образующихся при термической деструкции композитов, интенсивные полосы поглощения обнаруживаются в области волновых чисел 700 и 2400 см⁻¹, соответствующих волновым числам CO₂. Таким образом, при термическом разрушении исследуемых пленочных композитов выделяется только диоксид углерода.

Анализ основных нормативных показателей почвогрунта

Перед исследованием деградации пленочного композита проведены оценки основных нормативных показателей почвогрунта.

Для почвогрунта «Селигер-Агро» использовали характеристики производителя. Данный

модельный почвогрунт представляет собой смесь нейтрализованного известью верхового торфа с комплексным минеральным удобрением (100–180 мг/л N, 135–255 мг/л P₂O₅, 115–215 мг/л K₂O). Имеет близкое к нейтральному значению рН водной вытяжки (рН = 5.5±0.5).

Образцы почвогрунта Александровского и Гусельского полигонов были отобраны в непосредственной близости от захоронения ТБО (горизонт А) и с подстилающих горных пород со дна карьеров (горизонт С). Александровский полигон (южная часть г. Саратова) представляет собой территорию бывшего карьера по добыче кварцевого песка сеноманского возраста для производства силикатного кирпича. На Гусельском полигоне (Волжский район г. Саратова) отходы складировались в отработанной части карьера по добыче глин нижнемелового возраста. Почвенный покров территории, прилегающей к полигонам ТБО, представлен южными черноземами. Образцы почвы охарактеризованы по гранулометрическому составу, кислотности, содержанию гумуса, соединений хлора (СГ, ммоль/100 г) и подвижных соединений фосфора (Р, мг/1000 г) (табл. 2).



Таблица 2

Характеристика почвогрунта с полигонов захоронения ТБО г. Саратова и скорость деградации экспонированных в них композитных пленок

Наименование полигона	Почвенный горизонт	рН водной вытяжки	Содержание гумуса, %	СГ, ммоль/100 г	Р, мг/1000 г	Скорость деградации V, %/сут		ФТП, %			
						V _Н	V _К	Почво-грунт*		Водная вытяжка**	
								I _{пг}	M _{пг}	I _{вв}	M _{вв}
Гусельский	А	6.7	8.7	0.18	132	4.0	~0.13	5	13	5	8
Александровский		7.4	6.7	0.17	720	4.2		3	9	6	7
Гусельский	С	7.8	0–0.45	0.19	274	4.4		–	–	–	–
Александровский		7.8		0.18	658	4.4		–	–	–	–

Примечание. * I_{пг} – исходный почвогрунт; M_{пг} – почвогрунт, модифицированный продуктами деградации композитных пленок. ** I_{вв} – водная вытяжка из исходного почвогрунта; M_{вв} – водная вытяжка из модифицированного почвогрунта.

Гранулометрический анализ выполнен по классификации Н. А. Качинского. На основании полученных данных сделан вывод о том, что на территории Гусельского полигона почвы представляют собой средний суглинок крупнопылеватый и содержат большое количество глинистых частиц. Последнее может способствовать потенциальному накоплению в почвах загрязняющих веществ из-за повышенной сорбционной способности. Образцы с Александровского полигона представляют собой супесь (горизонт А) и рыхлый среднезернистый песок (горизонт С). Относительно небольшое содержание глины в этих пробах свидетельствует об их невысокой сорбционной способности.

Установлено, что рН водных вытяжек из отобранных образцов почвогрунта изменяется в небольшом интервале. Реакция среды водной вытяжки из верхней части гумусового горизонта близка к нейтральной (рН 6.7–7.4), из нижней – подщелачивается (рН 7.8).

Определение содержания гумуса в пробах проводилось согласно [25]. Содержание органического вещества в образцах почвогрунта горизонта А составляет 6.7–8.7% при значениях, характерных для южных черноземов восточной части Европы 4–7%. Это позволяет отнести данные образцы к среднегумусным. Наилучшей плодородностью обладает почвогрунт рядом с Гусельским полигоном (образец почвы отобран на сельскохозяйственном поле). В образцах, отобранных со дна карьеров, предназначенных для складирования отходов, гумуса практически не обнаружено (0–0.45%).

Количественное содержание различных соединений хлора во всех образцах почвогрунта практически одинаковое. Содержание подвижных соединений фосфора варьируется

в широком диапазоне, показывая относительно близкие значения данного показателя в пределах отдельного полигона ТБО.

Деградация пленочных композитов в почвогрунте

На первом этапе исследовали деградацию композитных пленок в модельной почвенной среде – почвогрунте «Селигер-Агро». Внешний вид пленок в ходе разрушения при экспозиции в почвогрунте показан на рис. 3, динамика уменьшения массы – на рис. 4, а. В процессе выдерживания в почвогрунте плёнки темнеют, приобретают дефекты в виде неровных краев и других деформаций, в конечном счете – теряют целостность и фрагментируются. Характер визуального разрушения и кривых уменьшения массы для обоих образцов композитов

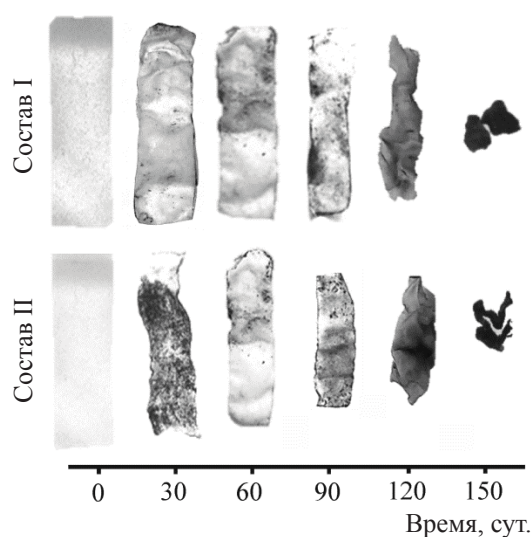


Рис. 3. Внешний вид исходных композитных пленок и в процессе экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро» при 20±2°C



практически идентичен, однако разрушение пленки состава II происходит более активно. Через 30 сут потеря массы пленки состава I составила всего лишь ~30%, а пленки состава II – ~45%, через 120 сут – ~70% и ~90% соответственно. Для проведения дальнейших экспериментов использовали композиты состава I – с меньшей скоростью разрушения в модельной почвенной среде.

Кинетика потери массы и внешний вид композитных пленок состава I в процессе их выдерживания в образцах почвогрунта с полигонов ТБО г. Саратова представлены на рис. 4, б и рис. 5. Как видно, характер зависимости уменьшения массы композитных пленок во всех образцах почвогрунта идентичен. Небольшие различия наблюдаются лишь в динамике убыли массы и, соответственно, в скорости деградации пленок в течение первых ~30 сут их выдерживания в почвенной среде.

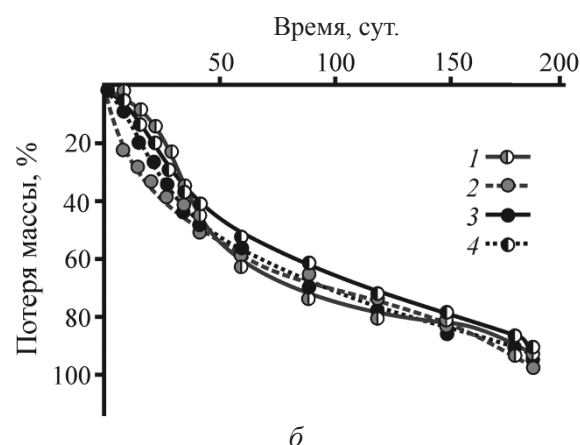
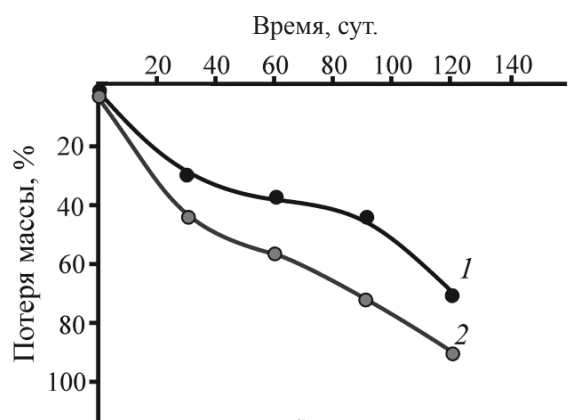


Рис. 4. Кинетика уменьшения массы: а – композитных пленок состава I (1) и II (2) при экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро»; б – композитных пленок состава I при экспозиции в образцах почвогрунта с Гусельского (1, 2) и Александровского полигона ТБО (3, 4), почвенный горизонт А (1, 3) и С (2, 4)

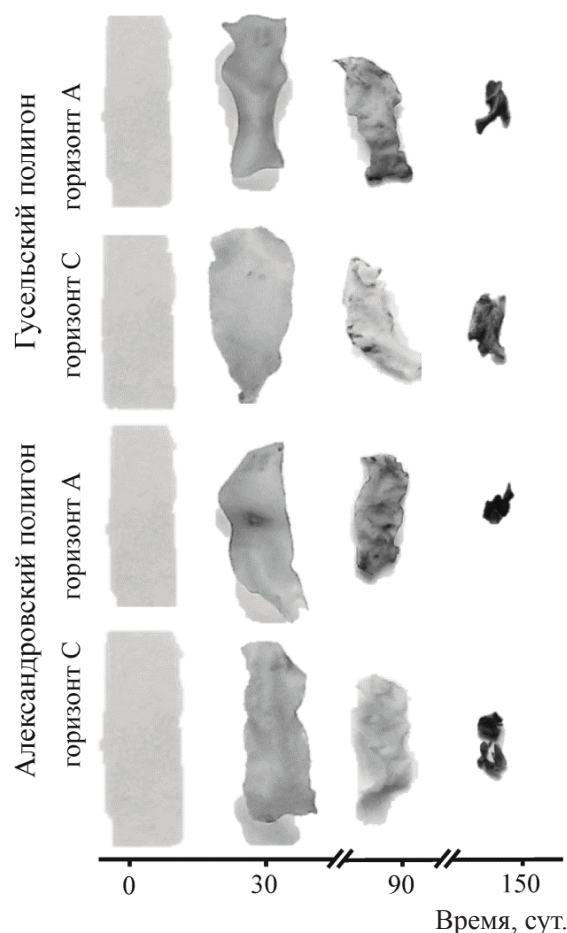


Рис. 5. Внешний вид исходных композитных пленок состава I в процессе экспозиции в образцах почвогрунта с полигонов ТБО г. Саратова при $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Наибольшая скорость ($V_H = 4.4 \text{ \%}/\text{сут}$) разрушения композитов на начальном этапе экспозиции зафиксирована в образцах почвогрунта, отобранных из горизонта С на Гусельском и Александровском полигонах (см. табл. 2, рис. 5). Для этих же образцов почвы характерно наибольшее значение рН водной вытяжки и меньшее содержание гумуса. Через 100–120 сут выдерживания скорость деградации пленочного материала во всех образцах почвогрунта приблизительно одинаковая ($V_K \sim 0.13 \text{ \%}/\text{сут}$). Практически такой же характер изменения скорости деградации композитов реализуется и в условиях экспозиции в модельном почвогрунте «Селигер-Агро».

Максимальная разрушаемость композитных пленок в почвогрунте с полигонов ТБО реализуется в течение первых 30 сут экспозиции. При этом потеря массы пленок составляет ~30–40% от исходной. Затем наблюдается менее интенсивная фаза деградации и скорость убыли массы пленок несколько снижается. На 100–120-е сут



эксперимента пленки разрушаются на ~70–80%. Полное (100%-ное) разрушение пленочных образцов наступает через ~180–185 сут инкубирования в почвенной среде, что соответствует стандарту EN13432 [22] для биodeградации пластика в стандартных компостных условиях. При просеивании почвогрунта через сито с диаметром отверстий ~0.5–1 мм фрагментированные участки пленки не обнаруживаются.

Для образцов пленочных композитов, подвергшихся деградации, наблюдается сглаживание поверхностного рельефа с появлением пор и пустот различного диаметра (рис. 2, б, в), существенное снижение физико-механических характеристик и повышение степени кристалличности (см. табл. 1). Например, через 30 сут экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро» степень кристалличности пленки состава I увеличилась в 1.6 раз по сравнению с исходной. На рентгеновских дифрактограммах исходного пленочного композита состава I на фоне аморфного гало обнаруживаются диффузные максимумы при углах $2\Theta = 11.0, 20.0, 20.4, 21.5$ град. На дифрактограмме частично деградировавшего образца рефлекс при $2\Theta = 11.0$ град смещается в область 12.3 град, рефлексы при углах $2\Theta = 20.0$ и 20.4 град объединяются в один при $2\Theta = 19.6$ град. Появляются также новые рефлексы при углах $2\Theta = 29.2$ и 35.0 град. Наблюдается и уменьшение межплоскостного расстояния. Таким образом, при экспозиции в почвогрунте кристаллическая и аморфная фазы полимерного композита разрушаются неравномерно, более активно разрушается аморфная фаза полимера.

Согласно [26–28] основные рефлексы на дифрактограммах, характерные для нативного картофельного Кр, реализуются при углах $2\Theta = 17.0–17.4$ град (наиболее выраженный), ~15.0, 19.5–20 и 22.1–22.4 град (менее выраженные слабые рефлексы). Для ПВС характерно наличие основного кристаллического пика при $2\Theta = 19.3–22.8$ град с орторомбической элементарной ячейкой и незначительного аморфного гало в районе $2\Theta \sim 11$ и 40 град [29–31]. Учитывая литературные данные, собственные эксперименты по оценке морфоструктурных особенностей деградируемых композитов и принимая во внимание более высокую степень кристалличности исходного образца ПВС по сравнению с Кр, а также более высокую способность к деградации аморфной фазы полимера, можно предположить следующее. Аморфная (неупорядоченная) фаза исследованного в работе пленочного композита представлена в большей степени крахмалсодержащей составляющей. Именно ее фрагменты и

подвергаются деградации на начальном этапе экспозиции пленки в почвенной среде. Как правило, наиболее обогащенными крахмалом являются поверхностные слои полимерной пленки [11]. В частично разрушенном образце преобладающая кристаллическая (упорядоченная) фаза представлена в основном фрагментами ПВС. Это приводит к замедлению скорости деградации композита на более поздних сроках (более 30 сут) его экспозиции в почвогрунте.

Биотестирование почвогрунта после экспозиции пленочных композитов

Существует большое количество методов определения степени загрязненности окружающей среды, среди которых наиболее распространено биотестирование анализируемого объекта. Метод биотестирования основан на ответной реакции живых организмов на негативное воздействие загрязняющих веществ и способен давать достоверную информацию о степени чистоты компонентов окружающей среды, в том числе о фитотоксичности почв. Поэтому на следующем этапе проведены оценки фитотоксичности почвогрунта после 100%-ной деградации в нем пленочного композита на основе Кр и ПВС на примере пленки состава I.

Биотестирование проб водных вытяжек из исходного модельного почвогрунта «Селигер-Агро» и модифицированного продуктами разрушения композитных пленок показало, что прорастание семян кресс-салата начинается через 12 ч от начала эксперимента (рис. 6, а), пшеницы и розового редиса – через 24 ч (рис. 6 б, в). В том же временном диапазоне начинается прорастание тест-семян в дистиллированной воде. Через ~34–35 ч экспозиции количество проросших семян во всех опытах (вытяжки из исходного и модифицированного почвогрунта, контроль) достигает максимального значения. Рассчитанный показатель фитотоксичности исходного и модифицированного почвогрунта составляет ФТП = 14 и 13%, контрольной среды – 10%. Это позволяет отнести модифицированный почвогрунт «Селигер-Агро» к почвенному субстрату со слабой фитотоксичностью.

Биотестирование исходных и модифицированных почвогрунтов с Гусельского и Александровского полигонов ТБО, а также их водных вытяжек проводили на примере розового редиса. Начальная фаза прорастания тест-семян в данных условиях наблюдается через ~13–15 ч инкубирования. Через ~22–24 ч количество проросших семян во всех системах достигает ~50%. Максимальное количество проросших семян наблюдается через 58–59 ч от начала

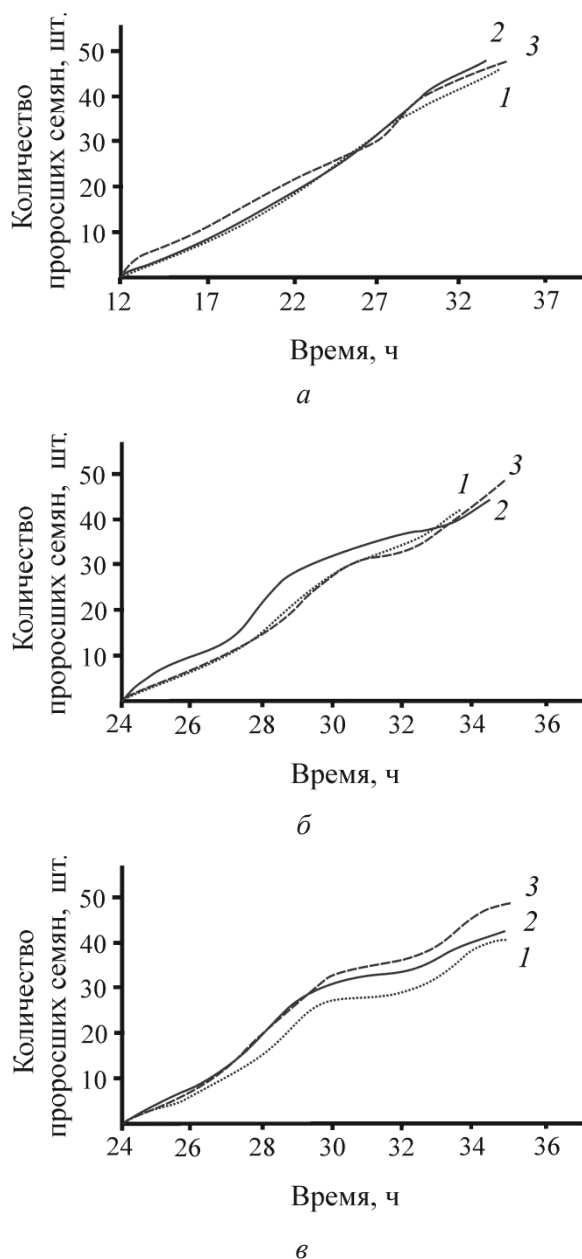


Рис. 6. Кинетика прорастания тест-семян кресс-салата *Lepidium sativum* (а), пшеницы *Triticum aestivum* (б) и розового редиса *Raphanus sativus* (в) в водных вытяжках из исходного почвогрунта «Селигер-Агро» (1), модифицированного продуктами деградации композиционных пленок состава I (2) и в дистиллированной воде (контроль) (3)

проведения эксперимента. Характер временной зависимости прорастания тест-семян розового редиса в данных почвогрунтах и их водных вытяжках аналогичен кинетике прорастания тест-семян в водных вытяжках из почвогрунта «Селигер-Агро». Значения ФТП представлены в табл. 2. Показатель ФТП модифицированного продуктами деградации почвогрунта Гусельского

полигона ТБО совпадает со значением ФТП модифицированного почвогрунта «Селигер-Агро». Фитотоксический эффект других исследуемых субстратов еще менее выражен. Полученные значения ФТП не показывают статистически значимых различий относительно этого показателя для контрольной среды. Таким образом, исходные почвогрунты с полигонов захоронения ТБО, модифицированный почвогрунт Александровского полигона, водные вытяжки из исходных и модифицированных почвогрунтов являются экологически чистыми. Обращает внимание, что значение ФТП исходных почвогрунтов ниже значения этого показателя для модельного почвогрунта «Селигер-Агро».

В целом полученные результаты позволяют констатировать, что фитотоксичность почвогрунта с продуктами деградации пленочного композита на основе Кр и ПВХ является незначительной, разница во всхожести тест-семян в модифицированных почвенных субстратах и их водных вытяжках в сравнении с контролем не существенная.

Заключение

Получены образцы композитных пленок на основе смеси Кр с ПВХ, проанализированы их сорбционные, физико-механические и термические свойства. Сравнительная оценка физико-механических свойств исходных и сорбирующих парь воды образцов показала, что во всех случаях термодформационные кривые являются типичными для псевдопластичных материалов. При этом прочность и эластичность набухших пленок существенно выше исходных. В целом воздушно-сухие пленки и сорбирующие пары воды характеризуются удовлетворительными физико-механическими свойствами и могут рассматриваться в качестве перспективных упаковочных материалов для пищевой промышленности. ИК-спектры газообразных веществ, образующихся при термическом разложении образца композита, свидетельствуют о выделении диоксида углерода.

Установлено, что композитные пленки активно разрушаются при экспозиции в лабораторной почвенной микросистеме. Время полной деградации пленок составляет ~180–185 сут и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к современным биоразлагаемым материалам. Экспозиция пленок в почвогрунте сопровождается снижением их физико-механических характеристик и повышением степени кристалличности, что свидетельствует о неравномерном разрушении аморфной и кристаллической фазы



полимерной системы. Методом СЭМ визуализированы образующиеся в процессе деградации дефекты в виде пор различного диаметра, вплоть до разрушения сплошности материала. Прямой связи между разрушаемостью композитных пленок и характеристиками образцов почвогрунта не выявлено.

Результаты биотестирования показали, что фитотоксичность почвогрунта с продуктами разрушения пленочного композита является незначительной: наибольшее значение ФТП составляет 13–14% и превышает контроль всего лишь на 3–4%. Таким образом, модифицированный почвогрунт соответствует норме безопасности для растительных организмов. Это свидетельствует о том, что утилизация данных композитных пленок в почвенной среде не будет вызывать антропогенного загрязнения окружающей природной среды.

Список литературы

1. Прудникова С. В., Виноградова О. Н., Трусова М. Ю. Особенности бактериальной биодеградации полигидроксиалканоатов разной химической структуры в почве // Докл. АН. 2017. Т. 473, № 2. С. 229–232.
2. Vinogradova O. N., Syrvacheva D. A. Laboratory research of degradation of polyhydroxyalkanoates of different chemical structure in soil // J. Siberian Federal University. Biology. 2015. Vol. 8, № 2. P. 210–219.
3. Билибин А. Ю., Зорин И. М. Деструкция полимеров, ее роль в природе и современных медицинских технологиях // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 2. С. 1515–165.
4. Kiselev E. G., Shishatsky O. N., Sinskey A. J. Technical and technological foundation of the production of degradable polyhydroxyalkanoates // J. Siberian Federal University. Biology. 2012. Vol. 5, № 3. P. 300–310.
5. Балов А. В., Аштина О. Мировой рынок биополимеров // The Chemical Journal. 2012. March. P. 48–53. URL: http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/12/2012_3_48-54_conjectura.pdf (дата обращения: 12.12.2017).
6. Суворова А. И., Тюкова И. С., Смирнова Е. А., Тымчишина Н. М. Реологические свойства смесей тройного сополиамида 6/66/610 с хитозаном // ЖПХ. 2005. Т. 78, вып. 6. С. 989–992.
7. Роговина С. З., Грачев А. В., Алексанян К. В., Прут Э. В. Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 45–50.
8. Смирнов В. Ф., Мочалова А. Е., Смирнова О. Н., Захарова Е. А., Кряжев Д. В., Смирнова Л. А. Деструкция микромицетами композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров // Поволж. экол. журн. 2011. № 4. С. 537–541.
9. Пантюхов П. В., Монахова Т. В., Попов А. А., Русанова С. Н. Композиционные материалы на основе полиэтилена и лигноцеллюлозных наполнителей. Структура и свойства // Вест. Казан. технол. ун-та. 2012. № 13. С. 177–182.
10. Тер-Акопов С. Г., Гусев А. А., Бальбин Д. В. Современное состояние, проблемы и тенденции развития отрасли производства биополимерных лигнинсодержащих материалов // Вест. Тамб. ун-та. Сер. Естественные и технические науки. 2013. Т. 18, вып. 5. С. 2940–2945.
11. Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 494–504.
12. Molavi H. A review on biodegradable starch based film // J. Microbiol., Biotechnol. Food Sci. 2015. Vol. 4, № 5. P. 456–459.
13. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / под ред. Ю. Лонг; пер. с англ. СПб.: Науч. основы и технол., 2013. 464 с.
14. Базунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестн. Башкир. ун-та. 2008. Т. 13, № 4. С. 875–885.
15. Park H. R. Properties of starch/PVA blend films containing citric acid as additive // J. Polym. Environ. 2005. Vol. 13, № 4. P. 375–382.
16. Tudorachi N. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials // Polym. Test. 2000. Vol. 19, № 7. P. 785–799.
17. Aydin A. A., Ilberg V. Effect of different polyol-based plasticizers on thermal properties of polyvinyl alcohol : starch blends // Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 136. P. 441–448.
18. Bel Sol González-Forte L., Pardini O.R., Amalvy J. I. Starch / polyvinyl alcohol blends containing polyurethane as plasticizer // J. Compos. Biodegrad. Polym. 2016. Vol. 4, № 1. P. 2–10.
19. Папкина В. Ю., Перепонова Е. А., Малинкина О. Н., Шиловская А. Б. О возможности получения биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала и L-аспарагиновой кислоты // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2015 : материалы Всерос. шк.-семинара. Саратов : Саратов. источник, 2015. С. 196–198.
20. Папкина В. Ю., Перепонова Е. А., Малинкина О. Н., Шиловская А. Б. О возможности получения биоразрушаемых упаковочных материалов на основе крахмала и L-аспарагиновой кислоты // Пищевые технологии и биотехнологии – 2016 : сб. науч. тр. XV Междунар. конф. молодых ученых. Казань : Бриг, 2015. С. 331–333.
21. Папкина В. Ю., Перепонова Е. А., Малинкина О. Н., Шиловская А. Б. Биоразлагаемая крахмалсодержащая ненаполненная матрица // Физикохимия процессов переработки полимеров : сб. науч. тр. VI Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Иваново : Иван. изд. дом, 2016. С. 144.
22. EN 13432: 2000 Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging [ГОСТ Р 54530-2011. Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения (введ. впервые с 01.01.2013)]. М. : Стандартинформ, 2014. 18 с.]



23. OECD, Test No 208:2006, IDT – Terrestrial Plant Test - Seedling Emergence and Seedling Growth Test [ГОСТ 33061-2014. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Наземные растения : тест на всхожесть семян и развитие проростков (введ. впервые с 01.08.2015). М. : Стандартинформ, 2015. 20 с.].
24. Папкина В. Ю., Малинкина О. Н., Шиповская А. Б. Физико-механические свойства пленок на основе крахмала *L*-аспарагиновой кислоты // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : междуз. сб. науч. тр. XI Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов : Саратов. источник, 2016. С. 88–90.
25. ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества. Взамен ГОСТ 26213-84с 01.07.1993. М. : Изд-во стандартов, 1993. 6 с.
26. Винокуров А. Ю., Коптелова Е. К., Лукин Н. Д., Канарский А. В., Водяшкин А. А., Заболотский А. И. Морфологические, структурные и реологические свойства катионированного в водной суспензии крахмала // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 19. С. 135–140.
27. Бутрим С. М., Бильдюкевич Т. Д., Бутрим Н. С., Юркинович Т. Л. Окисление картофельного крахмала в системе оксид азота (IV) – индифферентный растворитель // Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, вып. 2. С. 73–77.
28. Голуб Н. В., Костерова Р. И., Алиновская В. А., Беляев С. А., Юркинович Т. Л. Получение, структура и свойства гидрогелей фосфатов крахмала // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2008. № 3. С. 29–33.
29. Просанов И. Ю., Булина Н. В., Герасимов К. Б. Комплексы поливинилового спирта с нерастворимыми неорганическими соединениями // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, № 10. С. 2016–2019.
30. Мусская О. Н., Кулак А. И., Крутько В. К., Уласевич С. А., Лесникович Л. А., Суходуб Л. Ф. Пленочные композиционные материалы на основе гидроксипатита и поливинилового спирта // J. Nano-Electron. Phys. 2015. Vol. 7, № 1. P. 01022-1–01022-5.
31. Чихачева И. П., Зубов В. П., Кузьмичева Г. М., Кубракова И. В., Тороченова Е. С., Пуряева Т. П. Влияние микроволнового излучения на фазовое состояние и свойства поливинилового спирта // Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, вып. 3. С. 93–97.

Properties, Soil Degradation and Fitotoxicity of Starch Composites with Polyvinyl Alcohol

V. Yu. Papkina, O. N. Malinkina, A. B. Shipovskaya, L. V. Grebenyuk, M. V. Stepanov

Victoria Yu. Papkina, ORCID 0000-0002-4520-1733, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, Papkina.Vika@yandex.ru

Olga N. Malinkina, ORCID0000-0002-4912-1036, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, Olga-Malinkina@yandex.ru

Anna B. Shipovskaya, ORCID 0000-0003-1916-4067, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, ShipovskayaAB@yandex.ru

Lyudmila V. Grebenyuk, ORCID 0000-0003-3207-3127, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, Grebenuk2@yandex.ru

Michail V. Stepanov, ORCID 0000-0002-4930-625X, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, StepanovMV_69@mail.ru

Composite films were obtained from a mixture of starch, polyvinyl alcohol, and a plasticizing additive based on aspartic acid. The surface morphology, structural features of the composites, and their behavior in a polythermic mode were studied by scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, IR spectroscopy, differential thermal and thermogravimetric analysis. Only carbon dioxide was detected in the gaseous products of thermal decomposition of the samples. The sorption and physico-mechanical properties of our composite films were analyzed. Both air-dry and wet films show the properties of viscoelastic materials with satisfactory mechanical properties and can be considered as promising packaging materials. *In vitro* degradation of our composites was studied in microecosystems by using commercial Soiliger-Agro™ soils and the soil from the Saratov municipal rubbish landfills. It has revealed that the composite films were completely destroyed within 180–185 days of exposure, which meets modern requirements for biodegradable materials. No correlation between the destruction dynamics of our composites and the soil properties was found. The soils after composite degradation were biotested by using cress-salad, wheat and radish seeds. The phytotoxicity of the soils with the composite degradation products corresponded to the safety standard for plant organisms.

Key words: starch, polyvinyl alcohol, film composite, properties, degradation, soil, biotest, phytotoxicity.

Образец для цитирования:

Папкина В. Ю., Малинкина О. Н., Шиповская А. Б., Гребенюк Л. В., Степанов М. В. Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 25–35. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35.

Cite this article as:

Papkina V. Yu., Malinkina O. N., Shipovskaya A. B., Grebenyuk L. V., Stepanov M. V. Properties, Soil Degradation and Fitotoxicity of Starch Composites with Polyvinyl Alcohol. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 25–35 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35.