

**RECYCLING OF THE WASTE SYNTHETIC AND NATURAL
POLYMERS BY MICROMYCETES**

Ilya N. Kalashnikov¹, Vladimir F. Uryash², Nadezhda Yu. Kokurina², Larisa A. Smirnova²,
Alla E. Mochalova², Vasili F. Smirnov², Konstantin A. Zotov²

¹Nizhniy Novgorod State University, Gagarin Str., Build. 23, Block 1,
Nizhniy Novgorod 603950, Russia

²Research Institute of Chemistry, Nizhny Novgorod State University,
Gagarin Str., Build. 23, Block 5, Nizhniy Novgorod 603950, Russia

Abstract

*Biostability and biodegradability of different polymeric materials is an important ecological and technological problem. The leading role in the destruction of such waste belongs to microorganisms, namely, microscopic fungi. Therefore, recently much attention is paid to polymer compositions based on natural (chitin, chitosan, starch, cellulose) and synthetic polymers (acrylic) can be degraded by micromycetes. By the method of differential thermal analysis examined changes in physical-chemical properties polymethylmethacrylate, chitosan to block and graft copolymers by the action of *Aspergillus terreus* and *Penicillium cyclopium*.*

Key words: waste, synthetic polymers, natural polymers, recycling, micromycetes

1. ВВЕДЕНИЕ

Биостойкость и биоразлагаемость различных полимерных материалов является важной эколого-технологической проблемой (Легонькова, Сухарева, 2004). Существует несколько аспектов этой проблемы: во-первых, переработка отходов производства и ликвидация промышленных загрязнений (Пономарева и др., 2002), во-вторых, ресурсосбережение в результате разработки алгоритмов получения материалов, обладающих способностью к регулируемой биодegradации (Биоповреждения..., 2008). Известно, что важная роль в процессах деструкции материалов принадлежит микроорганизмам, а именно микроскопическим грибам (Васнев, 1997). Поэтому, в последнее время большое внимание уделяется получению полимерных композиций на основе природных (хитин, хитозан, крахмал, целлюлоза) и синтетических полимеров (акриловых), способных разлагаться под действием микромицетов. Для целенаправленного регулирования свойств таких гибридных полимерных композиций необходимо исследовать изменение их физико-химических свойств при биодеструкции. Нами методом дифференциального термического анализа (ДТА) изучено изменение физико-химических свойств полимериакрилата, хитозана их блок- и привитых сополимеров при действии *Aspergillus terreus* и *Penicillium cyclopium*.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы

Исследовали хитозан (ХТЗ) (β -D-1,4-N-глюкозамин, $(C_6H_{11}O_4N)_n$), выделенный из панцирей крабов производства компании «Shanghai AZ import & export Co., Ltd» (КНР). Молекулярная масса его $1 \cdot 10^5$, степень деацетилирования (СД) 78%, молярная масса повторяющегося звена ХТЗ 161 г/моль. СД определяли потенциометрическим титрованием в растворе HCl (0.1 н.) с NaOH (0.1 н.) в качестве титранта (Плиско, Нудьга, Данилов, 1977), а средневязкостную молекулярную массу – вискозиметрически при 21°C в смеси 0.33 н. CH_3COOH и 0.3 н. NaCl на вискозиметре Уббелоде. Расчет проводили по формуле $[\eta] = kM^\alpha$, где $k = 3.41 \cdot 10^{-3}$, $\alpha = 1.02$ (Погодина и др., 1986). Использовали разбавленные растворы ХТЗ в уксусной кислоте (УК) марки «хч» ГОСТ 61-75. Содержание основного вещества 99.5%, $\rho^{20} = 1.049$ г/см³.

Метилакрилат (МА) ($CH_2=CH-C(O)-O-CH_3$) перед использованием сушили CaH_2 и перегоняли на установке с головкой полной конденсации, собирая фракцию с $t_{кип} = 80.2^\circ C$ и $\rho^{25} = 0.950$ г/см³.

В качестве инициатора при растворной блок-сополимеризации ХТЗ с МА (БСХТЗ-МА) использовали окислительно-восстановительную систему на основе пероксида водорода ($\rho(25\%$ -го раствора) = 1.4 г/см³) и аскорбиновой кислоты (Смирнов и др., 2009). Концентрация раствора УК в воде составляла 6 мас.%, а ХТЗ в нем – 3 мас.%. Блок-сополимеризацию проводили при 18-23°C в течение 24 ч.

Привитые сополимеры ХТЗ с МА (ПСХТЗ-МА) получали в водноуксуснокислых растворах полисахарида с использованием в качестве инициатора привитой сополимеризации динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 60-80°C в течение 4 часов. В работе (Соломатов и др., 2001) было показано, что этот инициатор не вызывает деградацию цепей хитозана, что обуславливает получение привитых сополимеров с высокой молекулярной массой основной цепи. В работе (Смирнов и др., 2009) было показано, что эффективность прививки, т.е. отношение количества мономера, вошедшего в привитой сополимер, к количеству запполимеризовавшегося мономера, независимо от соотношения реагентов и глубины превращения составляет лишь ~50%. Методом проникающей гель-хроматографии была определена молекулярная масса цепей ПМА после обработки продукта синтеза раствором HCl-NaNO₂ для разложения цепей ХТЗ. Она оказалась равной $1.13 \cdot 10^6$ Da.

Пленки на основе блок-сополимера ХТЗ с МА и привитого сополимера ХТЗ с МА готовили методом полива из реакционных смесей на лавсановую подложку (Серенсон У., Кемпбел Т. 1963). С целью перевода солевой формы хитозана в протонированную, пленки обрабатывали 5% раствором NaOH (в течении 5 мин), с последующей промывкой дистиллированной водой до pH 7.

Смесь ХТЗ с полиметилакрилатом (ПМА) готовили осаждением этанолом из соответствующих растворов гомополимеров, и полученный осадок сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы.

2.2. Микромицеты

Биодеградацию проводили в присутствии штаммов грибов *Aspergillus terreus* (BKM F-1025) и *Penicillium cyclopium* (BKM F-245), которые по результатам предыдущих исследований показали наибольшую эффективность для указанных композиций (Смирнов и др., 2009). Исследования проводили в течении 20 недель. Микромицеты были предоставлены Всероссийской коллекцией микроорганизмов (г. Пущино Моск. обл.). Для выяснения влияния биодеструкции на физико-химические свойства полимерных композиций были поставлены три серии экспериментов для оценки вклада непосредственного действия микромицетов и

продуктов их жизнедеятельности по ГОСТ 9.049-91, метод 1 (ГОСТ, 1995). В первой серии пленки помещались под твердую полную агаризированную среду Чапека – Докса (поверхность среды засеивали грибом), во-второй – образцы помещались на двухнедельный газон гриба. Контролем служили образцы БСХТЗ-МА и ПСХТЗ-МА, выдерживаемые в течение 20 недель при 30°C и относительной влажности 95±5% и не подвергнутые воздействию грибов.

2.3. Методом дифференциального термического анализа

В качестве метода исследования физико-химических свойств полимерных композиций использовали ДТА в области –190-350°C. Конструкция прибора и методика эксперимента описаны в работах (Урьяш и др., 1978; Урьяш, 2005). Эталон служил кварц. Навески образца и эталона составляли 0.2-0.3 г. Температуру образца и разницу температур между образцом и эталоном измеряли хромель-копелевой термопарой с погрешностью 0.5 град. Термопару калибровали по эталонному платиновому термометру сопротивления и реперным веществам во всей области температуры. Эксперимент проводили в атмосфере гелия. Скорость нагрева в опытах была 5 град./мин. Отклонение от линейности не превышало 1%. Для каждого образца проводили по три цикла нагрева и охлаждения. После первого прогрева до 150°C из образца путем вакуумирования непосредственно в термической камере установки ДТА удаляли сорбированную воду и определяли методом взвешивания ее содержание. В последнем третьем прогреве проводили деструкцию образца.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Биодegradация блок-сополимера ХТЗ с МА

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис.1-5, а усредненные значения температур переходов – в табл.1. Проведенные исследования показали, что в исходных воздушно-сухих образцах содержится 4.4–8.9 мас.% адсорбционной воды, которая испаряется из них при 120-132°C (рис.1-5, кривые 1, табл.1).

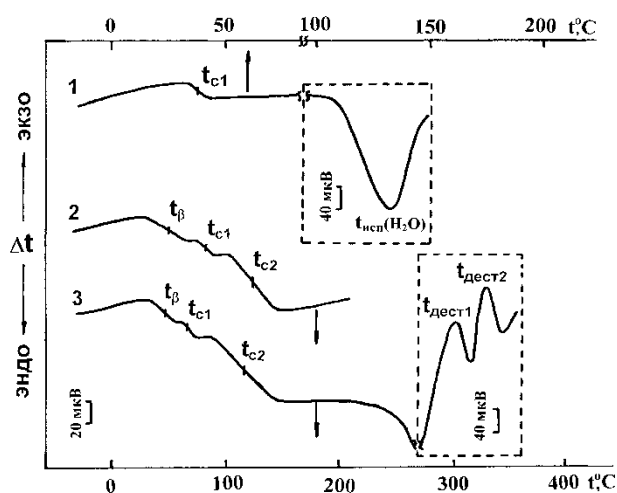


Рис.1. Термограммы крабового хитозана, полученные при трех последовательных прогревах:

1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

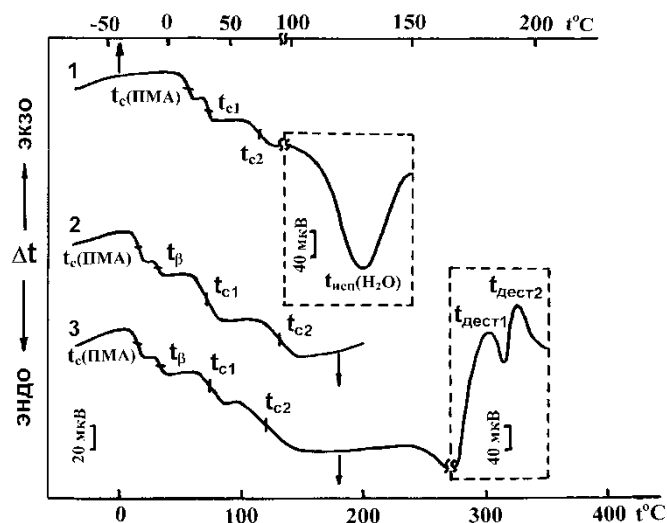


Рис.2. Термограммы блок-сополимера хитозана с метилакрилатом, полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

У обезвоженного ХТЗ проявилось несколько релаксационных переходов (β - и два расстеклования) (рис.1, кривые 2, 3). Это обусловлено сложной молекулярной и надмолекулярной структурой данного полисахарида. β -Переход в ХТЗ связан с колебаниями пиранозных колец вокруг глюкозидной связи. Аналогичным образом ведет себя хитин и другие изученные нами полисахариды (Uryash at all, 1985, 2010; Цветкова и др., 1993; Урьяш и др., 1994, 1998, 2001, 2002, 2004, 2005, 2010; Груздева и др., 2000). Отличительной особенностью хитозана независимо от источника получения исходного хитина (Урьяш, 2007) является его разложение, протекающее в две стадии с выделением энергии в форме теплоты ($t_{\text{дест1}}=302^\circ\text{C}$, $t_{\text{дест2}}=328^\circ\text{C}$) (рис.1, кривая 3). Потеря массы при этом составляет 41% (табл.1).

У ПМА проявилось расстеклование при $t_c=14.5^\circ\text{C}$ (рис.3, кривая 4, табл.1). В литературе (Химич. энциклопед., 1992; Липатов и др., 1971; Заботин и др., 1964) для ПМА приводятся $t_c=6-8^\circ\text{C}$. Однако по наиболее надежным калориметрическим данным Б.В. Лебедева (Лебедев, 1967) $t_c(\text{ПМА})=12^\circ\text{C}$. Более высокая t_c ПМА, определенная нами, по сравнению с величиной, полученной при измерении теплоемкости (Лебедев, 1967), объясняется, по-видимому, динамическим режимом нагрева образца в экспериментах ДТА (Дол, 1961).

Разлагается ПМА в две стадии с поглощением энергии в форме теплоты. Первый эндотермический пик наблюдается при $t_{\text{дест1}}=326^\circ\text{C}$, а второй – при $t_{\text{дест2}}=397^\circ\text{C}$ (рис.3, кривая 4). После деструкции потеря массы образца ПМА составила 87 мас.%. Аналогичные данные по разложению ПМА приводит С. Мадорский (Мадорский, 1967). При изучении продуктов пиролиза ПМА было получено, что заметное выделение летучих продуктов (9.8 мас.%) начинается при 292°C . В интервале $325-329^\circ\text{C}$ наблюдалось резкое увеличение количества газообразных веществ с 34.8 до 74.1 мас.%. При 399°C количество летучих веществ достигает 96.8 мас.%.

У блок-сополимера ХТЗ с МА проявляются переходы, характерные для обоих полимеров (рис.2, табл.1). На t_c ПМА хитозан не влияет. В свою очередь ПМА немного понижает t_β ХТЗ (до 31°C), не влияет на его t_{c1} (72°C) и повышает t_{c2} (125°C). На деструкцию хитозана ПМА также практически не влияет (рис.2, кривая 3). Уменьшается лишь потеря массы образца (в 2.5 раза по сравнению с индивидуальным хитозаном), т.к. доля полисахарида в сополимере составляет 25%.

Таблица 1. Усредненные температуры физических переходов в крабовом хитозане, блок-сополимере ХТЗ-МА и смеси ХТЗ с ПМА

до и после воздействия <i>Aspergillus terreus</i> *											
Образец	m, г	H ₂ O, мас. %	t _{жид} (H ₂ O), °C	t _{таер} , °C	t _с (ПМА), °C	t _г , °C	t _{с1} , °C	t _{с2} , °C	t _{дес1} , °C	t _{дес2} , °C	Убыль массы по отношению к сухому, мас. %
Хитозан крабовый исходный	0.2446	8.9	132	----	----	48	73.5	120.5	302↑	328↑	41
БСХТЗ-МА	0.5010	4.4	130	----	15	31	72	125	300↑	325↑	16
Смесь** ХТЗ-ПМА, (через раствор)	0.3247	6.7	130.5	----	-5.5 10.7 14.0	----	71.5	120	295↑	328↑	26
БСХТЗ-МА обработанный « <i>Aspergillus terreus</i> » на газоне гриба	0.3002	5.2	120.5	-19.5	13.5	25.5	61	102	323↓	342↓	47
БСХТЗ-МА, обработанный « <i>Aspergillus terreus</i> » под агаром	0.2705	6.8	124	-18	13	31	55	117	324↓	335.5↓	42

*) ↓ – эндотермический эффект; ↑ – экзотермический эффект

*) Наблюдается зависимость t_с(ПМА) от содержания сорбционной воды в образце, мас. %: 14.0 (0); 10.7 (1.4); -5.5 (5.3)

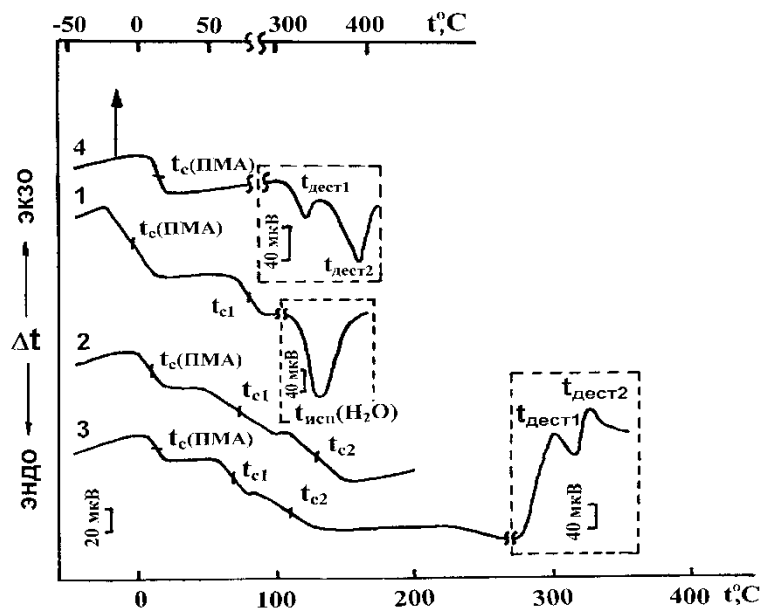


Рис.3. Термограммы ПМА (4) и его смеси с хитозаном (1-3), полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

В смеси гомополимеров не проявился β -переход ХТЗ и не изменились его температуры стеклования (рис.3, табл.1). Отличительной особенностью смеси явилось пластифицирующее действие сорбированной воды на ПМА (табл.1). Наблюдается пропорциональное понижение $t_c(\text{ПМА})$ при увеличении содержания H_2O в образце. Деструкция смеси протекала аналогично хитозану (рис.3, кривая 3), а потеря массы при этом занимает промежуточное положение между ХТЗ и блок-сополимером (табл.1).

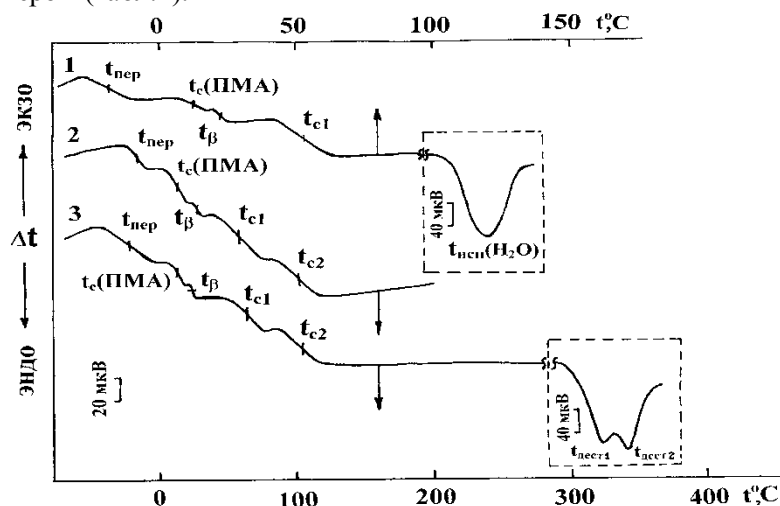


Рис.4. Термограммы образца блок-сополимера хитозана с МА после воздействия *Aspergillus terreus* на газоне гриба, полученные при трех последовательных прогревах:

1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

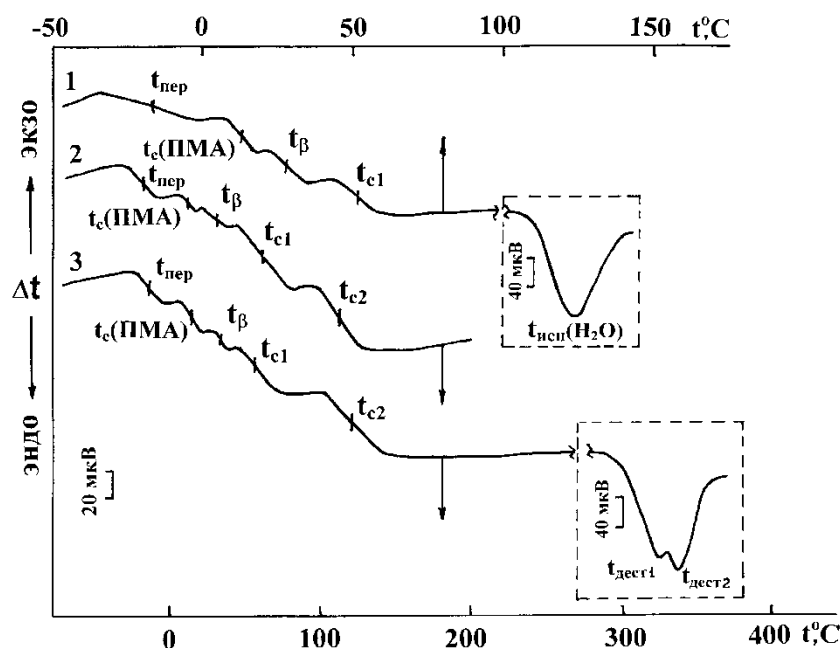


Рис.5. Термограммы образца блок-сополимера хитозана с МА после воздействия *Aspergillus terreus* под твердой агаризированной средой, полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

Нами выявлено изменение температур релаксационных переходов ХТЗ при воздействии *Aspergillus terreus* на блок-сополимер ХТЗ с МА. Изменения наблюдаются как при прямом воздействии микромицетов (эксперимент на газоне грибов) (рис.4), так и при опосредованном, учитывающем воздействие продуктов их жизнедеятельности (под агаризированной средой) (рис.5). После воздействия грибов у образцов блок-сополимера проявился релаксационный переход при $t < 0^{\circ}\text{C}$ (рис.4, 5). Он может быть связан с появлением в результате воздействия микромицетов небольших (олигомерных) остатков макромолекул ХТЗ. Воздействие грибов не сказывается на t_{β} хитозана в случае опосредованного воздействия продуктов их жизнедеятельности, тогда как при прямом воздействии грибов микромицетов t_{β} ХТЗ понижается на 5.5°C по сравнению с исходным сополимером. В обоих случаях наблюдается существенное понижение его t_{c1} и t_{c2} , причем расстеклование аморфных микрообластей хитозана происходит при более низкой температуре в случае расположения пленки под агаризированной средой, а высокоупорядоченных в случае расположения пленки на газоне грибов. Это может быть связано как с частичным разрушением высокоупорядоченных микрообластей ХТЗ, так и с пластифицирующим эффектом, который могут оказывать на ХТЗ низкомолекулярные продукты жизнедеятельности грибов. Температура стеклования ПМА при этом практически не изменяется (табл.1).

Наиболее сильно влияние грибов проявляется в деструкции сополимера. Процесс остается двухстадийным, но становится эндотермическим (рис.4 и 5, кривые 3), т.е. наблюдается изменение знака энергетического эффекта. Температура деструкции также повышается ($t_{\text{дест}1}$ на 23 и 24°C ; $t_{\text{дест}2}$ на 17 и 10.5°C). Это вряд ли может быть связано с появлением белковой составляющей продуктов жизнедеятельности грибов, т.к., например, сывороточные белки

крови человека, по нашим данным (Урьяш, 2005; Урьяш и др., 1991, 1996), разлагаются при более низкой температуре (155-263°C). Полученные температуры деструкции образцов сополимера, обработанных микромицетами, ближе к температурам разложения ПМА (рис.4, 5; табл.1). Это не удивительно, т.к. в первую очередь происходит биодеструкция блоков природного полимера. Причем $t_{дест1}$ практически совпадают, а $t_{дест2}$ ПМА понижается на 55°C (на газоне грибов) и 61.5°C (под агаризированной средой). Изменение $t_{дест}$ ПМА в составе блок-сополимера может свидетельствовать о частичном разрушении и его синтетических фрагментов.

3.2. Биодegradация привитого сополимера ХТЗ с МА

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис.6-9 и в табл.2. Термический анализ показали, что в исходных воздушно-сухих образцах содержится 3.4–4.0 мас.% адсорбционной воды (табл.2), которая испаряется из них при 124-143°C (рис.6-9, кривые 1).

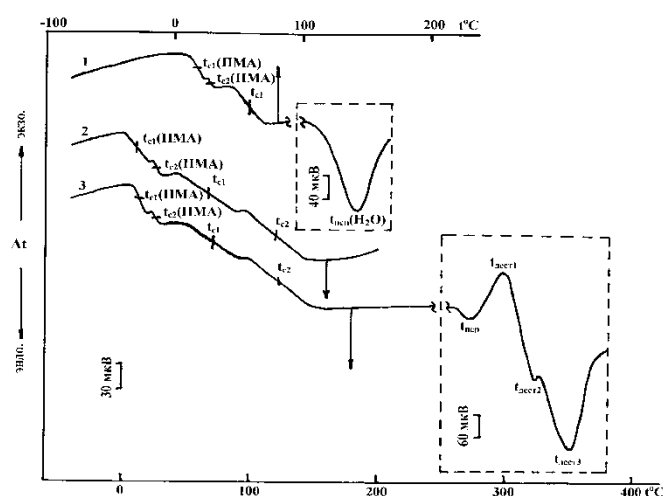


Рис.6. Термограммы образца исходного привитого сополимера ХТЗ – МА, полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

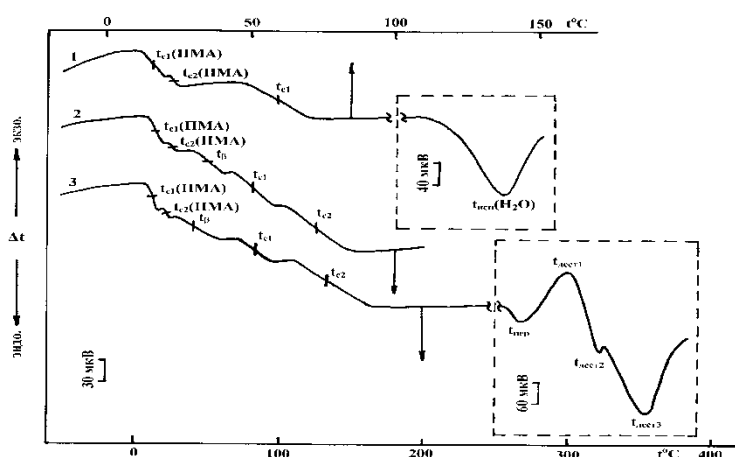


Рис.7. Термограммы образца привитого сополимера ХТЗ – МА (контроль), полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

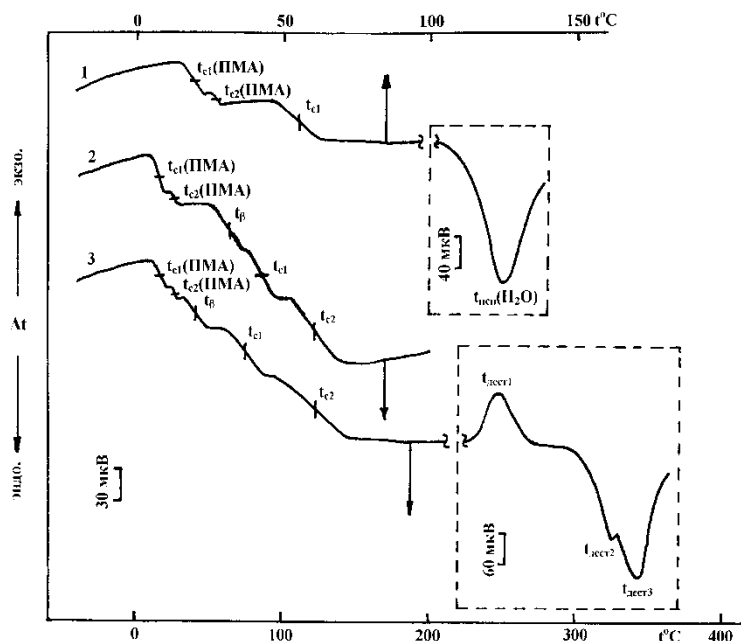


Рис.8. Термограммы образца привитого сополимера ХТЗ – МА после воздействия *Penicillium cyclospium* под твердой агаризированной средой, полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

У всех изученных образцов проявилось два температурных интервала расстеклования ПМА (рис.6-9). Проведенные нами исследования гомополимера ПМА показали, что он расстекловывается при $t_c=14.5^{\circ}\text{C}$. Эта величина близка к $t_c(\text{ПМА})=12^{\circ}\text{C}$, определенной прецизионным калориметрическим методом (Лебедев, 1967). Для ПСХТЗ-МА одна из температур стеклования ($t_{c1}(\text{ПМА})=13.5^{\circ}\text{C}$) соответствует t_c гомополимера, а вторая ($t_{c2}(\text{ПМА})=26.5^{\circ}\text{C}$) принадлежит привитым участкам ПМА в сополимере. Это согласуется с данными об образовании гомополимера ПМА совместно с ПСХТЗ-МА (Смирнов и др., 2009).

При воздействии микромицетов температуры стеклования гомополимера ПМА и его привитых участков в сополимере практически не изменяются: $t_{c1}(\text{ПМА})=15$ и 17°C , а $t_{c2}(\text{ПМА})=24$ и 26°C , соответственно, в случае расположения пленок композитов на газоне гриба и под твердой агаризированной средой. В отличие от изученных ранее полисахаридов (Uryash, 2010) у привитого сополимера ХТЗ-МА не проявился β -переход и понизилась температура стеклования аморфных микрообластей ХТЗ (t_{c1}) (рис.6, табл.2). Это связано, по-видимому, с влиянием привитых боковых цепей ПМА, которые ограничивают колебания пиранозных колец ХТЗ вокруг глюкозидной связи и ослабляют межмолекулярные связи в аморфных микрообластях полисахарида. У контрольного образца сополимера ПСХТЗ-МА температуры всех переходов близки таковым в исходном сополимере. Отличие состоит в появлении у контроля β -перехода. По-видимому, в случае контрольного образца сказалось его инкубирование во влажной атмосфере. После воздействия *Penicillium cyclopium* β -переход проявляется (рис.7, 8), т.к. происходит биodeградация ХТЗ. Необычным является повышение t_{c1} ХТЗ после воздействия микромицетов на 5.5 и 8°C в случае расположения сополимера под агаризированной средой и на газоне, соответственно. Вероятно, при биodeградации происходит сшивка макромолекул в аморфных микрообластях сополимера.

Таблица 2. Температуры физических переходов в привитом сополимере ХТЗ с МА исходном и обработанном *Pinicilinium susclorim**

Образец	m, г	H ₂ O, мас. %	t _{ден} (H ₂ O), °C	t _{el} (ПМА), °C	t _{c2} (ПМА), °C	t _g , °C	t _{el} , °C	t _{c2} , °C	t _{лпв} , °C	t _{дестр1} , °C	t _{дестр2} , °C	t _{дестр3} , °C	Убыль массы по отношению к сухому, мас. %
ПСХТЗ-МА (исходный)	0.4473	3.4	143	13	26.5	---	69	123	269↓	297↑	324↓	351↓	47
ПСХТЗ-МА (контроль)	0.4546	4.0	138	14	23	45	71	125	266↓	298↑	323.5↓	355↓	47.5
ПСХТЗ-МА, обработанный « <i>Pinicilinium susclorim</i> »	0.4163	3.7	140	15	24	50	77	124.5	---	293↑	322↓	332↓	49
ПСХТЗ-МА, обработанный « <i>Pinicilinium susclorim</i> »	0.3281	4.0	124	17	26	51	74.5	122	---	245↑	325↓	344↓	48

*) ↓ – эндотермический эффект; ↑ – экзотермический эффект

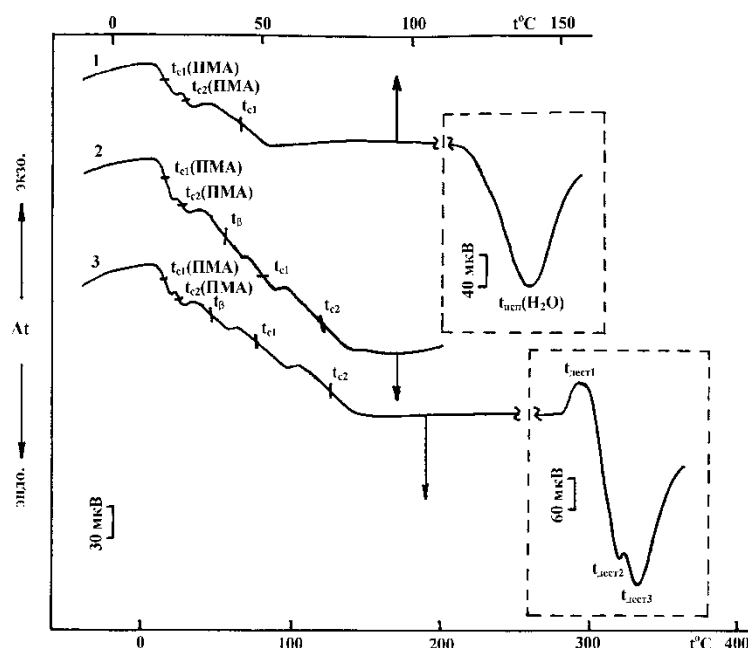


Рис.9. Термограммы образца привитого сополимера XT3 – МА после воздействия *Penicillium cyclopium* на газоне гриба, полученные при трех последовательных прогревах:

1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

Влияние микромицетов проявляется также в изменении картины термической деструкции привитого сополимера XT3-МА (рис.6-9, кривые 3). Во-первых, исчезает эндотермический эффект, относящийся к XT3, при $t_{пер}=269^{\circ}\text{C}$, предшествующий экзотермическому разложению полисахаридной части ($t_{дест1}$) привитого сополимера. Кроме того $t_{дест1}$ снижается под действием *Penicillium cyclopium*, причем в большей степени в случае расположения пленки сополимера под агаризированной средой. Два эндотермических пика ($t_{дест2}$ и $t_{дест3}$) относятся к деструкции ПМА (рис.6, кривая 3). Гомополимер ПМА разлагается в две стадии с поглощением энергии в форме теплоты. Первый эндотермический пик наблюдается при 326°C , а второй – при 397°C . При этом температура деструкции звеньев ПМА в привитом сополимере на второй стадии на 46°C ниже, чем в индивидуальном гомополимере ПМА (табл.2). В этом проявляется воздействие хитозановой части на акрилатную. После воздействия микромицетов $t_{дест3}$ понижается по сравнению с исходным сополимером. На 7°C в случае расположения его под агаризированной средой и на 19°C – на газоне. Т.е. при опосредованном воздействии продуктов жизнедеятельности *Penicillium cyclopium* (под агаризированной средой) они более интенсивно разлагают хитозановую часть привитого сополимера, а при прямом воздействии микромицетов (эксперимент на газоне грибов) биодеструктирует его синтетическая часть.

ВЫВОДЫ

Сопоставление физико-химических свойств хитозана, его блок-сополимера с метилакрилатом и смесевой композиции ХТЗ с ПМА показало, что полисахарид практически не влияет на синтетический компонент, тогда как ПМА изменяет температуры релаксационных переходов хитозана. В БСХТЗ-МА блоки МА понижают температуру β -перехода и повышает температуру стеклования упорядоченных микрообластей ХТЗ. В смеси ПМА блокирует колебания пиранозных колец ХТЗ и, таким образом, подавляет β -переход последнего.

Проведенные методом ДТА исследования показали, что наблюдается изменение физико-химических свойств БСХТЗ с МА при воздействии на него *Aspergillus terreus*. При этом микромицеты перерабатывают в первую очередь хитозан, т.к. именно температуры его релаксационных переходов изменяются в наибольшей степени. Воздействие *Aspergillus terreus* проявляется также в появлении нового релаксационного перехода при $t < 0^\circ\text{C}$. Следует также отметить, что воздействие микромицетов на БСХТЗ и МА приводит к более существенному изменению его физико-химических свойств больше при прямом воздействии микромицетов (эксперимент на газоне грибов), т.к. в этом случае в сополимер проникают и гифы грибов и продукты их жизнедеятельности. Важным показателем воздействия микромицетов именно на ХТЗ является исчезновение на термограммах экзотермических пиков его деструкции и появление на них эндотермических пиков разложения ПМА. Понижение на $60\text{--}65^\circ\text{C}$ температуры второго эндотермического пика разложения ПМА после воздействия *Aspergillus terreus* на блок-сополимер позволяет предположить, что ПМА также подвержен биодеструкции.

В результате проведенных исследований физико-химических свойств ПСХТЗ-МА до и после воздействия *Penicillium cyclopium* получено, что на их термограммах проявляются два температурных интервала расстеклования ПМА. Одна температура стеклования (14.5°C) соответствует гомополимеру ПМА, образующемуся в результате сополимеризации ХТЗ и МА параллельно с сополимером. Вторая (26.5°C) – соответствует привитым участкам ПМА в БСХТЗ-МА.

У ПСХТЗ-МА не проявился β -переход и понизилась температура стеклования аморфных микрообластей ХТЗ (t_{c1}). Это связано, по-видимому, с влиянием привитых боковых цепей ПМА, которые ограничивают колебания пиранозных колец ХТЗ вокруг глюкозидной связи и ослабляют межмолекулярные связи в аморфных микрообластях полисахарида.

Наблюдается необычное повышение t_{c1} ХТЗ после воздействия микромицетов на 5.5 и 8°C в случае расположения сополимера под агаризированной средой и на газоне, соответственно. Вероятно, при биodeградации происходит сшивка макромолекул в аморфных микрообластях сополимера.

Влияние микромицетов проявляется также в изменении картины термической деструкции ПСХТЗ-МА. Во-первых, исчезает эндотермический эффект, относящийся к ХТЗ, при $t_{\text{пер}} = 269^\circ\text{C}$, предшествующий экзотермическому разложению полисахаридной части ($t_{\text{дест1}}$) привитого сополимера. Кроме того $t_{\text{дест1}}$ снижается под действием *Penicillium cyclopium*, причем в большей степени в случае расположения пленки сополимера под агаризированной средой. После воздействия микромицетов $t_{\text{дест3}}$ (ПМА) понижается по сравнению с исходным сополимером. На 7°C в случае расположения его под агаризированной средой и на 19°C – на газоне. Т.е. при опосредованном воздействии продуктов жизнедеятельности *Penicillium cyclopium* (под агаризированной средой) они более интенсивно разлагают хитозановую часть привитого сополимера, а при прямом воздействии микромицетов (эксперимент на газоне грибов) биодеструктирует его синтетическая часть.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство образования и науки РФ в рамках Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)», (проект рег. №2.1.2/1056) и Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы У.М.Н.И.К. (проект № 14186, договор № 136-У от 30.06.2011).

REFERENCES

Биоповреждения больничных зданий и их влияние на здоровье человека. (2008) Ред. А.П. Щербо, В.Б. Антонова. С.-Пб., Изд-во С.-Пб., Мед. акад. послевуз. Образов, 232 с.

Васнев В.А. (1997) Биоразлагаемые полимеры Высокомолек. соедин. том Б39, №12, с. 2073 – 2086.

ГОСТ 9.049-91. ЕСЗКС. (1995) Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов, М., Изд-во стандартов, 14 с.

Груздева А.Е., В.Ф. Урьяш, Н.В. Карякин, Н.Ю. Кокурина и Н.В. Гришатова, (2000) Теплостойкость и физико-химический анализ агара и агарозы Вестник Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Серия химия, Н. Новгород, Изд-во ННГУ № 1. с. 139 – 145.

Дол М. (1962) Калориметрическое изучение состояний и переходов в твердых полимерах В кн. Химия и технология полимеров. Сб. переводов из иностр. периодич. литературы. Ред. З.А. Роговина, М., Изд-во Иностран. литерат. № 1, с. 3 – 49.

Заботин К.П., Г.В. Кошелева, (1964) Молекулярный вес и свойства латексного полиметилакрилата Тр. по химии и хим. технол. Межвуз.сб., Горький, Изд-во Горьк. гос. ун-та, выпуск 3, с. 509 – 514.

Лебедев Б.В. (1967) Термодинамика мономеров и полимеров винилового ряда Дис. ... канд. хим. наук, Горький, 226 с.

Легонькова О.А., Л.А. Сухарева, (2004) Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых, М., Изд-во РадиоСофт, 272 с.

Липатов Ю.С., А.Б. Нестеров и Т.М. Гриценко, Р.А. Веселовский, (1971) Справочник по химии полимеров, Киев, Изд-во Наукова думка, 218 с.

Мадорский С. (1967) Термическое разложение органических полимеров, М., Мир, 328 с.

Плиско Е.А., Л.А. Нудьга и С.Н. Данилов, (1977) Хитин и его химические превращения Успехи химии том 46, № 8, с. 1470 – 1487.

Погодина Н.В., Г.М. Павлов, С.В. Бушин, А.Б. Мельников, Е.Б. Лысенко, Л.А. Нудьга, В.Н. Маршева, Г.Н. Марченко и В.Н. Цветков, (1986) Конформационные характеристики молекул хитозана по данным диффузионно-седиментационного анализа и вискозиметрии Высокомолек. соедин. том А28, № 2, с.232 – 239.

Пономарева В.Т., Н.Н. Лихачева и З.А. Ткачик, (2002) Использование пластмассовых отходов за рубежом Пластические массы №5, с. 44 – 48.

Серенсон У., Т. Кемпбел, (1963) Препаративные методы химии полимеров, М., Изд-во Иностран. литерат., 399 с.

- Смирнов В.Ф., А.Е. Мочалова, И.В. Бельшева, А.В. Маркин, М.А. Батенькин и Л.А. Смирнова, (2009) Получение биodeградируемых материалов на основе блок- и привитых сополимеров хитозана и метилакрилата Вестник Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Изд-во ННГУ № 5, с. 95 – 102.
- Соломатов В.И., В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов, А.С. Семичева и Е.А. Морозов, (2001) Биологическое сопротивление материалов, Саранск, Изд-во Мордовского ун-та, 195 с.
- Урьяш В.Ф. (2002) Термодинамика хитина и хитозана, В кн. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение, Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова, М., Наука, с. 119 – 129.
- Урьяш В.Ф. (2005) Химическая термодинамика биологически активных веществ и процессов с их участием Дис. ... докт. химич. наук, Н.Новгород, 390 с.
- Урьяш В.Ф., А.Е. Груздева, Н.Ю. Кокурина, Н.В. Гришатова и В.Н. Ларина, (2004) Термодинамические характеристики амилозы, амилопектина и крахмала Журн. физ. химии том 78, № 5, с. 796 – 804.
- Урьяш В.Ф., А.Е. Груздева, Н.Ю. Кокурина, Н.В. Гришатова и В.Н. Ларина (2005) Термодинамические характеристики пектина различной степени этерификации в области 6-330 К Журн. физ. химии том 79, №8, с. 1383 – 1389.
- Урьяш В.Ф., Н.В. Карякин и А.Е. Груздева, (2001) Оптимизация процесса получения биологически активных веществ на основании калориметрических данных Перспективные материалы № 6, с. 61 – 69.
- Урьяш В.Ф., Н.Ю. Кокурина, В.Н. Ларина, В.П. Варламов, А.В. Ильина, Н.В. Гришатова и А.Е. Груздева, (2007) Влияние кислотного гидролиза на теплоемкость и физические переходы хитина и хитозана Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Изд-во ННГУ № 3, с. 98 – 104.
- Урьяш В.Ф., Н.Ю. Кокурина, В.А. Маслова, В.Н. Ларина и И.Н. Иосилевич, (1998) Калориметрическое исследование хитина из грибов и его смесей с водой Вестник Нижегород. ун-та им.Н.И.Лобачевского, Серия химия, Н. Новгород, Изд-во ННГУ, выпуск 1, с. 165 – 170.
- Урьяш В.Ф., В.Н. Ларина, Н.Ю. Кокурина и Н.В. Новоселова, (2010) Термохимические характеристики целлюлозы и ее смесей с водой Журн. физ. химии том 84, № 6, с.1023 – 1029.
- Урьяш В.Ф., В.А. Маслова и Н.Ю. Кокурина, (1996) Низкотемпературная теплоемкость нативного и денатурированного иммуноглобулина Журн. физич. химии том 70, № 10, с. 1899 – 1902.
- Урьяш В.Ф., В.А. Маслова, И.Б. Рабинович, Э.В. Молодовская и Э.Л. Каныгина, (1991) Теплоемкость и физико-химический анализ альбумина и плазминогена Журн. прикл. химии том 64, № 7, с. 1498 – 1503.
- Урьяш В.Ф., В.А. Маслова и В.А. Чижикова, (1994) Термический анализ агара и его смесей с водой - полимерного носителя лекарственных препаратов Биосовместимость том 2, № 2, с. 77 – 84.
- Урьяш В.Ф., А.Н. Мочалов и В.А. Покровский, (1978) Установка для дифференциального термического анализа Термодинамика органич. соедин., Межвуз. сб., Горький, Изд-во Горьк. гос. ун-та выпуск 7, с. 88 – 92.

Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3

Химическая энциклопедия, (1992) Ред. И. Л. Кнунянца, М., Изд-во Большая Рос. энциклопед. том 3, 639 с.

Цветкова Л.Я., Н.В. Новоселова, В.П. Голицин, А.В. Иванов, Т.Б. Хлюстова и В.Ф. Урьяш, (1993) Термодинамические характеристики хитина и хитозана Журн. химич. термодинамики и термохимии том 2, № 1, с. 88 – 93.

Uryash V.F., I.B. Rabinovich, A.N. Mochalov and T.B. Khlyustova, (1985) Thermal and calorimetric analysis of cellulose, its derivatives and mixtures with plasticizers Thermochim. Acta vol. 93, pp. 409 – 412.

Uryash V.F., A.V. Uryash, A.E. Gruzdeva, N.Yu. Kokurina, V.N. Larina, L.A. Faminskaya and I.N. Kalashnikov, (2010) Physical–chemical properties of natural polymers – potential carriers and delivery systems of biologically active substances for human applications, In. Physical Organic Chemistry: New Developments, Ed. Karl T. Burley, NY, Nova Science Publishers, Inc., pp. 183-265.