

УДК 632.125

DOI: 10.15372/ChUR2023504

EDN: RDEIJU

Получение и свойства биоразлагаемых криогелей на основе поливинилового спирта и картофельного крахмала для борьбы с эрозией почв

М. С. ФУФАЕВА, Е. КИМ, В. С. ОВСЯННИКОВА, В. Н. МАНЖАЙ, Л. К. АЛТУНИНА

Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Аннотация

Предложены составы для формирования трехкомпонентных упругих криогелей на основе водных растворов поливинилового спирта (ПВС) и картофельного крахмала. Показано, что вязкость водных растворов зависит как от вида полимера, так и от суммарного содержания полимеров в системе. Модуль упругости трехкомпонентных криогелей зависит от концентрации в них крахмала и повышается от 5 до 15 кПа при добавлении 1–5 мас. % последнего. При введении в матрицу двух- и трехкомпонентных криогелей дисперсного материала (почвы), вследствие высокой адгезии полимера к наполнителю, получили наполненные криогели, модуль упругости которых в 16 раз больше, чем у криогелей без наполнителя. Введение 5 мас. % картофельного крахмала в состав криогеля ПВС увеличило время его полного высыхания на воздухе на одни сутки, а при хранении в воде – повысило его деструкцию на 5 % за неделю. Поведение двухкомпонентных криогелей при их хранении в воде резко различалось: криогель ПВС не менял массу, потеря массы для криогеля картофельного крахмала составила 11 % за неделю. В почвенном тесте под действием аборигенной почвенной микрофлоры показано снижение массы трехкомпонентных криогелей на 75–89 % за счет потери влаги и деструкции. Потеря массы двухкомпонентного криогеля на основе ПВС составила порядка 60 %. Тестирование почв на фитотоксичность после деструкции трехкомпонентных криогелей выявило снижение всхожести белой горчицы (*Sinapis alba* L.) на 2–10 % относительно контрольного опыта, в зависимости от содержания крахмала, а контрольного двухкомпонентного криогеля ПВС – на 18 %. Криоструктурирование верхнего почвенного слоя криогелем ПВС привело к повышению сухой надземной массы растений на 3.2 % по сравнению с контролем, криогелем картофельного крахмала – на 7.1 %, криогелем на основе ПВС и картофельного крахмала – на 9.4 %.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, картофельный крахмал, криогель, упругость, биодеструкция, экология

ВВЕДЕНИЕ

Специфической особенностью некоторых полимеров после цикла замораживания–оттаивания их водных растворов является переход из вязкотекучего состояния в упругое полимерное тело – криогель. К таким полимерам относятся синтетический поливиниловый спирт (ПВС) и природные полисахариды (крахмал, хитозан и др.) [1–3]. Криогели, сформированные в условиях кристаллизации растворителя (<0 °С), термообратимы, но пла-

вятся при температуре ~70 °С, которая на несколько десятков градусов выше температуры структурирования водных растворов соответствующих полимеров. Криогели нетоксичны, экологически чисты, применяются в медицине, биотехнологии и пищевой промышленности [4–6].

Одним из перспективных направлений является использование криогелей на основе ПВС для предотвращения эрозии почв, закрепления техногенных грунтов, отвалов, откосов инженерных сооружений [7]. Раствор ПВС наносят

на верхний слой дисперсного грунта с одновременным высевом семян травянистых многолетних культур. Закрепление верхнего слоя происходит после цикла замораживания–оттаивания при суточных колебаниях температур от отрицательных до положительных. Полимерная матрица криогеля, наполненная частицами грунта с семенами многолетних трав, нерастворима в воде и достаточно прочна, чтобы выдерживать воздействие внешних эрозионных процессов (ветер, ливневые стоки и т. д.), но в ряде случаев недостаточно эластична, чтобы не препятствовать росту растений. Разработка новых составов криогелей для закрепления подвижных грунтов является актуальной технологической и экологической задачей. Для предотвращения деградации почвы и восстановления на ней растительности могут быть использованы биоразлагаемые полимеры природного происхождения, например крахмал картофеля (КК), макромолекулы которого в своей структуре содержат гидроксильные группы (–ОН), вследствие этого их водные растворы после цикла замораживания–оттаивания также образуют криогели [1, 2]. Сочетая хорошие физико-механические свойства криогелей из синтетических полимеров и биоразлагаемость природных полимеров, можно достичь синергии и получить полимерные материалы с улучшенными упругими и биологическими свойствами [3].

Цель работы – получение криогелей из смесей водных растворов ПВС и КК для последующего закрепления мелкодисперсных частиц почвы, исследование их реологических и физико-химических свойств, а также проверка способности полимеров к биоразложению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения экспериментальных образцов криогелей использовали водный раствор ПВС с молекулярной массой $\sim 60 \cdot 10^3$, который содержит в полимерной цепи не более 1 % остаточных ацетатных групп, и водные растворы КК, макромолекулы которого имеют более высокую молекулярную массу ($>100 \cdot 10^3$) [8].

Динамическую вязкость водных растворов полимеров измеряли на ротационном вискозиметре “Reotest-2” (Германия) в широком диапазоне скоростей сдвига (3–1300 с^{-1}).

Для формирования криогелей водные растворы ПВС и КК заливали в цилиндрические ячейки, замораживали при температуре $-20\text{ }^\circ\text{C}$, а затем размораживали при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$

и получали упругие (каучукоподобные) образцы. Криогели, наполненные почвой, формировали после смешивания частиц почвы и вязкого раствора полимера и проведения цикла замораживания–оттаивания полученной суспензии.

Сформированным эластичным образцам криогелей на лабораторной установке, теоретической основой конструкции которой является реологическая модель Максвелла [9, 10], быстро задавали деформацию сжатия (γ) и измеряли упругое напряжение (σ), возникающее в материале. Далее по формуле Гука ($E = \sigma/\gamma$) рассчитывали мгновенный модуль упругости (E , кПа).

Температуру плавления ($T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$) криогелей определяли методом “падающего шарика”, описанным в работе [11]. Для этого образец криогеля помещали в цилиндрический сосуд, на дне которого находился шарик из нержавеющей стали. Стекланный сосуд с криогелем запаивали, ставили в сушильный шкаф при начальной температуре $50\text{ }^\circ\text{C}$ и увеличивали температуру с шагом $1\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы выдерживали при каждой температуре не менее 15 мин. За точку плавления принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося геля, падал на дно сосуда.

Изменение массы криогелей в течение нескольких суток при хранении их на воздухе или в воде определяли гравиметрическим методом при $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Биоразложение образцов криогелей, приготовленных при разных соотношениях ПВС и КК, исследовали в условиях лабораторного почвенного теста [12]. Почву – верхний слой черноземов Хакасии (содержание гумуса по Тюрину 3,5–4,5 %, песка 65 %) – гомогенизировали, просеивали и увлажняли до 20 %, затем раскладывали по 60 г в чашки Петри. Предварительно взвешенный образец криогеля помещали в чашку, равномерно закрывая его слоем почвы. Инкубировали при $30\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 14 сут под крышками. На 3-и, 7-е и 14-е сутки опыта определяли потерю массы образцов и влажность почвы. Образец отмывали от почвы, подсушивали на фильтровальной бумаге и взвешивали. Навеску почвы сушили до постоянного веса при $85\text{ }^\circ\text{C}$ и также взвешивали.

После эксперимента определяли фитотоксичность почв. Для этого почву каждого варианта отдельно гомогенизировали, увлажняли до равной влажности и закладывали опыт с равным числом семян (50 шт.) белой горчицы *Sinapis alba* L. Через трое суток подсчитывали число проростков и вычисляли процент всхожести [13].

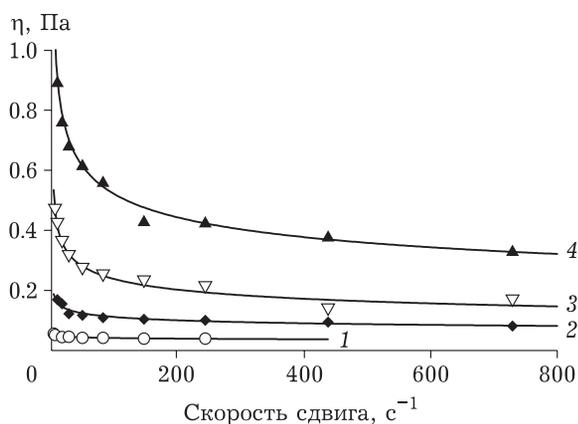


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости растворов (η) от скорости сдвига при 20 °С: 1 – двухкомпонентный раствор (ПВС 5 мас. %, вода 95 мас. %); 2 – двухкомпонентный раствор (КК 5 мас. %, вода 95 мас. %); 3 – трехкомпонентный раствор (ПВС 5 мас. %, КК 3 мас. %, вода 92 мас. %); 4 – трехкомпонентный раствор (ПВС 5 мас. %, КК 5 мас. %, вода 90 мас. %). Здесь и на рис. 2–5: ПВС – поливиниловый спирт; КК – картофельный крахмал.

Дополнительно определяли влияние криоструктурирования почвы двух- и трехкомпонентными криогелями ПВС и КК на ее фитопродуктивность. В контейнеры с почвой площадью 0.02 м² засевали по 2 г семян *Sinapis alba* L., наносили раствор полимера из расчета 3.75 л/м² (по 75 мл на контейнер). В контрольный вариант вносили соответствующий объем дистиллированной воды. Опыт закладывали в трех повторностях в четырех вариантах: контроль, 5 % раствор ПВС, 5 % раствор КК, смесь растворов 5 % ПВС и 5 % КК. Контейнеры с почвой замораживали при –6 °С, затем размораживали и инкубировали при комнатной температуре и постоянной влажности. Через 10 сут от начала опыта надземную массу полностью срезали, высушивали при 85 °С и взвешивали, рассчитывая средние значения. На их основе вычисляли продуктивность биоценоза на квадратный метр и прирост (%) относительно контрольного опыта (почва без криогеля) [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации оптимального способа получения криогелей необходима информация об особенностях реологического поведения исходных водных растворов полимеров (ПВС и КК), которые оказывают существенное влияние на свойства конечных продуктов криоструктурирования растворов (рис. 1). Водные растворы полимеров ПВС и КК проявляют ярко выражен-

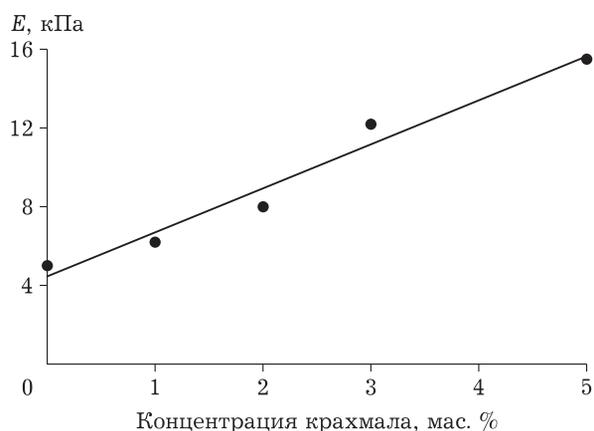


Рис. 2. Зависимость модуля упругости (E) криогелей на основе ПВС (5 мас. %) и КК от концентрации введенного крахмала. Обозн. см. рис. 1.

ные неньютоновские свойства, которые являются следствием синергии между их макромолекулами. Макромолекулы ПВС и КК содержат в своей структуре гидроксильные группы, усиливающие межмолекулярные взаимодействия, что повышает вязкость системы.

При введении в двухкомпонентную систему “ПВС – вода” картофельного крахмала и выполнении цикла замораживания-оттаивания получили криогели, упругость которых возрастала с увеличением концентрации крахмала (рис. 2). Ранее были изучены упругие свойства криогелей ПВС с включенными в их матрицу дисперсными материалами [15]. В данной работе исследовано изменение модуля упругости (E) и температуры плавления криогелей на основе ПВС и КК при наполнении их почвой (табл. 1).

Модули упругости двухкомпонентных криогелей, полученных из растворов полимеров разной химической природы, но одинаковой концентрации, имеют близкие значения. Введение почвы повышает значение E примерно на порядок. Упругие свойства криогелей и хорошая адгезия полимеров (ПВС и КК) к почве делают их перспективным материалом для борьбы с эрозией почв. Температура плавления незначительно зависит от вида полимера.

Изменение массы криогелей при их высушивании на открытом воздухе и хранении в воде при 20 °С в течение нескольких суток представлено на рис. 3.

Двухкомпонентный криогель на основе ПВС теряет всю воду уже на третьи сутки, а при-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические свойства криогелей

Состав криогеля, мас. %		E , кПа	$T_{пл}$, °С
ПВС	5.0	5.0	70
Вода	95.0		
КК	5.0	4.0	60
Вода	95.0		
ПВС	5.0	80	70
Почва	66.0		
Вода	29.0		
КК	5.0	65	60
Почва	66.0		
Вода	29.0		
ПВС	2.5	70	65
КК	2.5		
Почва	66.0		
Вода	29.0		

Примечание. Здесь и в табл. 2–4: ПВС – поливиниловый спирт; КК – картофельный крахмал; E – модуль упругости криогеля; $T_{пл}$ – температура плавления криогеля.

сутствие КК задерживает высыхание еще на одни сутки. После высыхания двух- и трехкомпонентные криогели из эластичных становятся жесткими, а в сухом остатке остаются нелетучий ПВС и/или КК.

При хранении в воде масса двухкомпонентного криогеля на основе ПВС остается постоянной (см. рис. 3, б). Это свидетельствует о нерастворимости криогелей, пространственный каркас которых состоит из синтетического полимера ПВС. Масса двухкомпонентного криогеля, полученного только из водного раствора КК, за неделю уменьшается примерно на 10 %, а в даль-

нейшем происходит его полное разрушение. Уменьшение массы криогелей (см. рис. 3, б, кривые 2 и 3) при хранении в воде обусловлено деструкцией полимерных цепей крахмала до низкомолекулярных продуктов за счет деятельности микроорганизмов (эксперимент проводился в нестерильных условиях). Вымывание из структуры трехкомпонентного криогеля водорастворимых низкомолекулярных продуктов деструкции КК позволяет получить пористый нерастворимый полимерный материал на основе ПВС. Сформированная таким образом структура с крупными порами облегчает прорастание растений через криогелевый слой.

Из протестированных частично биоразлагаемых составов на основе ПВС и КК к формированию криогелей были способны три варианта при массовых соотношениях ПВС/КК, равных 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 2. Изменение массы и внешнего вида образцов в ходе деструкции в почве приведено для трех вариантов трехкомпонентного криогеля и двухкомпонентного криогеля на основе ПВС (табл. 2 и рис. 4).

Снижение массы образцов криогелей в ходе опыта было связано как с потерей влаги при первом контакте с почвой, так и с деструкцией полимерного вещества и последующим вымыванием низкомолекулярных продуктов их распада. Суммарная потеря массы к концу опыта достигла 58 % для двухкомпонентного криогеля и 75–89 % для трехкомпонентных систем в зависимости от содержания в них крахмала.

Динамика изменения влажности почвы представлена в табл. 3. В контрольном опыте (без

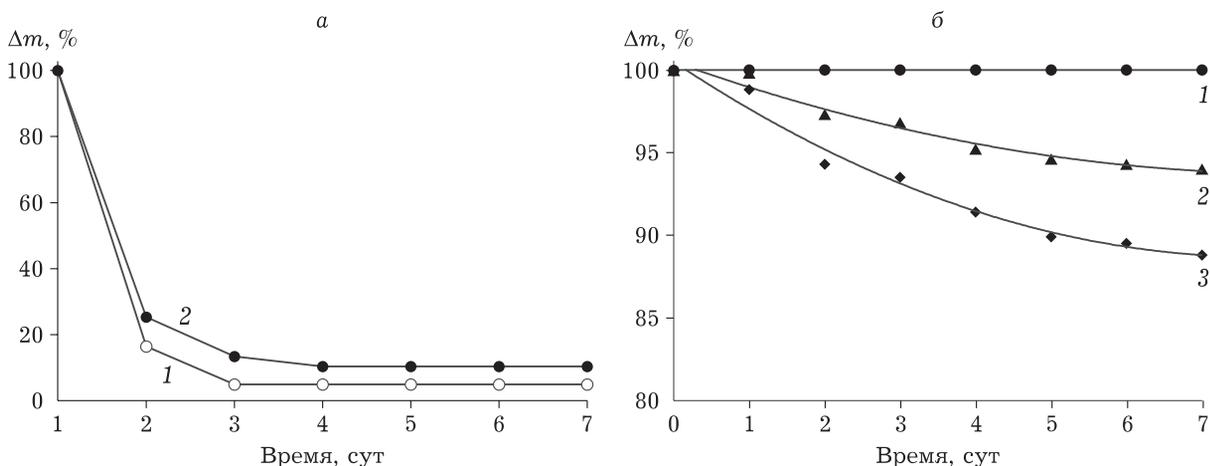


Рис. 3. Изменение массы криогелей при хранении при 20 °С: а – на воздухе (ПВС 5 % (1); ПВС 5 %, КК 5 % (2)); б – в воде (ПВС 5.0 % (1); ПВС 5 %, КК 5 % (2); КК 5.0 % (3)). Обозн. см. рис. 1.

ТАБЛИЦА 2

Динамика изменения массы образцов криогелей на основе ПВС и КК при биоразложении в почве

Вариант	Время, сут			
	0	3	7	14
	Масса образца, % от исходной			
Криогель ПВС	100	43	42	42
ПВС/КК = 3 : 1	100	42	27	25
ПВС/КК = 1 : 1	100	29	19	13
ПВС/КК = 1 : 2	100	14	11	11

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

криогеля) влажность почвы немного уменьшилась вследствие частичного испарения, а в присутствии криогелей повысилась до 26–30 % за счет деградации образцов и перехода воды из них в почву.

Внешние признаки биоразложения образцов трехкомпонентных криогелей были заметны уже на третьи сутки, а концу опыта усилились (см. рис. 4). Двухкомпонентный криогель на основе ПВС внешне практически не изменился.

Продукты биоразложения трехкомпонентных криогелей в лабораторном тесте снизили всхожесть семян белой горчицы на 2–10 % относительно контрольного опыта (почва без криогеля), а контрольного двухкомпонентного криогеля – на 18 % (табл. 4).

ТАБЛИЦА 3

Динамика изменения влажности почвы при биоразложении криогелей на основе ПВС и КК

Вариант	Время, сут			
	0	3	7	14
	Влажность, мас. %			
Контрольный опыт (почва без криогеля)	21.0	20.0	19.4	19.8
Криогель ПВС	21.0	29.2	30.9	30.2
ПВС/КК = 3 : 1	21.0	27.1	26.3	26.2
ПВС/КК = 1 : 1	21.0	27.7	27.8	28.8
ПВС/КК = 1 : 2	21.0	27.8	28.4	28.8

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

Криоструктурирование верхнего слоя почвы двух- и трехкомпонентными криогелями ПВС и КК привело к повышению фитопродуктивности: на десятые сутки роста сухая надземная масса белой горчицы в присутствии криогеля ПВС превысила контрольный вариант на 3.2 %, в присутствии криогеля КК – на 7.1 %, а под влиянием трехкомпонентного криогеля – на 9.4 % (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что криогели, сформированные на основе смеси водных растворов ПВС и КК, способны к биоразложе-

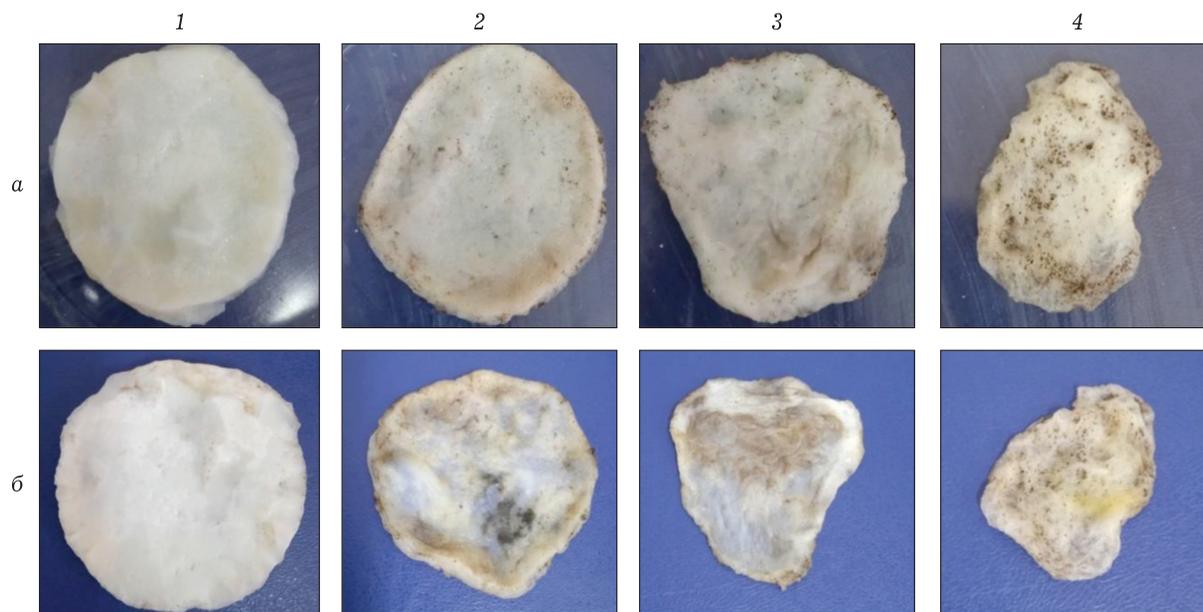


Рис. 4. Изменение внешнего вида образцов криогелей на основе ПВС и КК после процесса биоразложения в почве на 3-и (а) и 14-е сутки (б): 1 – криогель ПВС 5 %; 2 – ПВС/КК = 3 : 1; 3 – ПВС/КК = 1 : 1; 4 – ПВС/КК = 1 : 2. Обозн. см. рис. 1.

ТАБЛИЦА 4

Всхожесть семян белой горчицы (*Sinapis alba* L.) в почве после биоразложения криогелей на основе ПВС и КК

Вариант	Число проростков, шт.	Всхожесть, %
Контрольный опыт	50	100
Криогель ПВС	41	82
ПВС/КК = 3 : 1	45	90
ПВС/КК = 1 : 1	45	90
ПВС/КК = 1 : 2	47	94
ПВС/КК = 1 : 3	49	98

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

нию под действием естественной микрофлоры почвы. Продукты их деструкции имеют низкую фитотоксичность, кроме того, криоструктурирование почвы повышает сухую надземную массу растений на 3–9 % на 10 суток. Криогелевый поверхностный слой не только связывает мелкодисперсные частицы, но и замедляет испарение влаги из почв, улучшая условия роста растений при недостатке воды, поэтому криогели являются эффективным средством для продления вегетационного периода растений. Комплексный подход, сочетающий решение двух задач – технологическую (структурирование почвы) и биологическую (создание прочного дернового слоя), – делает перспективными биоразлагаемые криогели, которые могут применяться для борьбы с опустыниванием, для закрепления откосов и рекультивации техногенных грунтов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министер-

ством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Лозинский В. И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 6. С. 559–585.
- 2 Averous L., Fringant C., Moro L. Starch-based biodegradable materials suitable for thermoforming packaging // Starch. 2001. Vol. 53, No. 8. P. 368–371.
- 3 Гражулевичене В., Аугулис Л., Гражулевичюс Ю. В., Капитановас П., Ведегите Ю. Биодegradирующие композиты из крахмала, поливинилового спирта и торфа для сельскохозяйственных нужд // Журн. приклад. химии. 2007. Т. 80, № 11. С. 1904–1907.
- 4 Лозинский В. И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 7. С. 641–655.
- 5 Lozinsky V. I. Cryostructuring of polymeric systems. 55. Retrospective view on the more than 40 years of studies performed in the A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds with respect of the cryostructuring processes in polymeric systems // Gels. 2020. Vol. 6, No. 3. Art. 29.
- 6 Ушаков С. Н. Поливиниловый спирт и его производные. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 868 с.
- 7 Филатов Д. А., Фуфаева М. С., Овсянникова В. С., Алтунина Л. К., Копысов С. Г. Влияние криогеля на растения и физические свойства почвы в условиях полевого эксперимента // Криосфера Земли. 2016. Т. 20, № 3. С. 79–85.
- 8 Химия и технология крахмала / под ред. Р. Л. Уистлера, Э. Ф. Пашаля; пер. с англ. под ред. Н. Н. Трегубова. М.: Пищ. пром-сть, 1975. 360 с.
- 9 Малкин А. Я. Основы реологии. СПб.: Изд-во “Профессия”, 2018. 336 с.
- 10 Manzhai V. N., Fufaeva M. S., Kashlach E. S. Relaxation of mechanical stress in poly(vinyl alcohol) cryogels of different compositions // Chin. J. Polym. Sci. 2023. Vol. 41. P. 442–447.

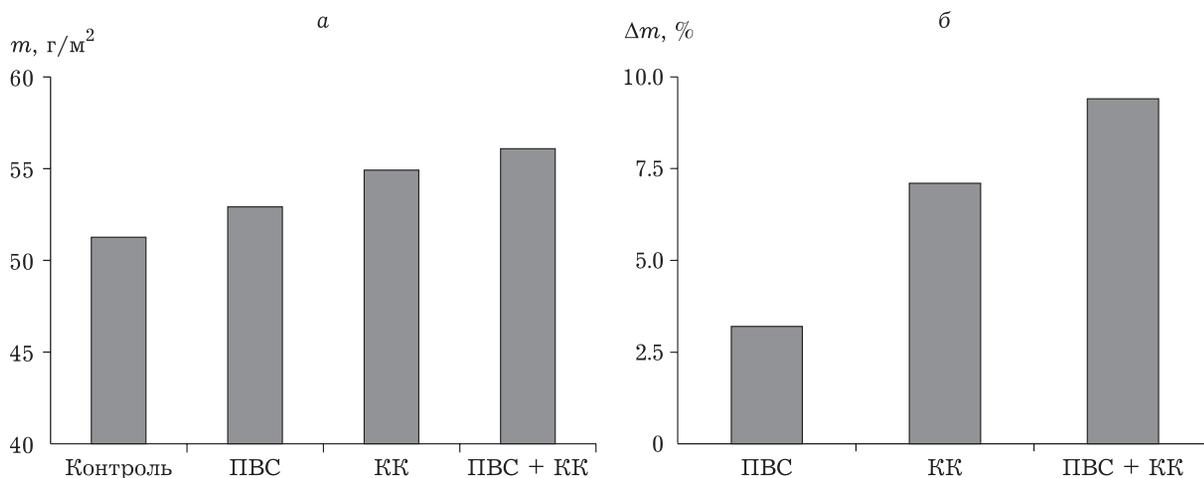


Рис. 5. Влияние криоструктурирования почвы двух- и трехкомпонентными криогелями ПВС и КК на ее фитопродуктивность на примере белой горчицы (*Sinapis alba* L.): а – сухая надземная масса растений; б – прирост сухой надземной массы относительно контрольного опыта. Обозн. см. рис. 1.

- 11 Лозинский В. И., Дамшкалн Л. Г., Шаскольский Б. Л., Бабушкина Т. А., Курочкин И. Н., Курочкин И. И. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 27. Физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта и особенности их макропористой морфологии // Коллоид. журн. 2007. Т. 69, № 6. С. 798–816.
- 12 Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р., Глоба А. И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов: учеб.-метод. пособие. Минск: БГТУ, 2014. 105 с.
- 13 Гончарова В. Г., Грудинина В. В., Чудинова О. Н., Чередова Т. В. Определение фитотоксичности почв на несанкционированных свалках г. Улан-Удэ // Науч. труды КубГТУ. 2019. № 3. С. 794–802.
- 14 Тишин А. С., Тишина Ю. Р. Методы и способы фитотестирования почв: обзор // Междунар. науч.-исслед. журн. 2021. № 11-2 (113). С. 93–99.
- 15 Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Фуфаева М. С. Криогели для решения экологических проблем на нарушенных территориях горнодобывающих карьеров // Химия уст. разв. 2022. Т. 30, № 5. С. 460–464.