

Е. Л. Приходько

СТАБИЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА ЭКСТРАКТОМ БЕРЕСТЫ

Статья посвящена изучению возможности стабилизации полиэтилена экстрактом бересты. Экспериментально проведена экстракция биологических соединений бересты, осуществлен структурно-групповой анализ ИК-спектра экстракта. Проведены термические испытания полиэтиленовых пленок, содержащих экстракт бересты.

В последние годы возрастает интерес к возможности практического применения природных антиоксидантов для стабилизации синтетических высокомолекулярных соединений. В отличие от промышленных ингибиторов окисления, синтез которых достаточно сложный и энергозатратный, природные антиоксиданты экологически чистые и доступные, что позволяет их использование во многих полимерных изделиях. Проведен ряд исследований, по применению природных антиоксидантов для защиты полимеров от старения [1, 2], но только некоторые из них нашли свое практическое применение [3].

Известно, что береста содержит до 50 % извлекаемых или экстрактивных веществ, поэтому она представляет большой потенциальный интерес в качестве материала для получения новых биологически активных веществ. Экстракцию можно успешно проводить при использовании целого ряда органических растворителей: алифатические углеводороды и их хлорпроизводные, бензол, спирты C_1 – C_4 , ацетон.

В экстрактивных веществах внешней коры березы большинства видов преобладают пентациклические тритерпеноиды, которые различаются лишь скелетом кольца E.

Основной компонент экстрактивных веществ – пентациклический тритерпеноид бетулинол, $C_{30}H_{50}O_2$, производный лупана; концентрация его в экстрактивных веществах не менее 60 %. В литературе встречаются и другие названия этого соединения: луп-20(29)-ен-3 β ,28-диол, бетулин.

Основным представителем тритерпеноидов ряда лупана является бетулинол (рисунок 1), обуславливающий белый цвет коры. Наиболее богата экстрактивными веществами внешняя часть коры. Массовая доля бетулинола в бересте колеблется в очень широких пределах (10–35 %) в зависимости от вида березы, места и условий произрастания, возраста дерева и др. факторов [4, 5, 6].

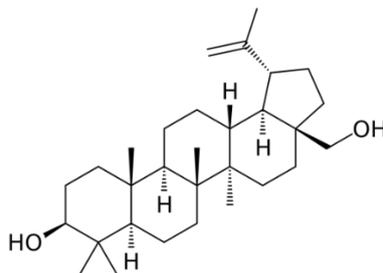


Рисунок 1 – Структурная формула бетулинола

Кроме бетулинола в экстрактах коры березы обнаружены его окисленные производные: бетулиновая и бетулоновая кислоты, бетулиновый и бетулоновый альдегиды, метиловый эфир бетулиновой кислоты и др. [7]. В большом количестве в бересте содержится лупеол (рисунок 2) и его производные.

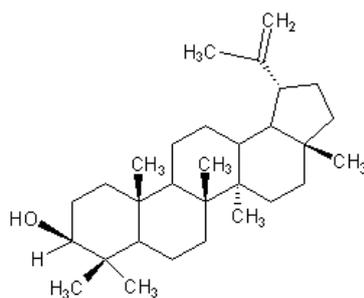


Рисунок 2 – Структурная формула лупеола

Известно, что циклические спирты сильно подвержены процессам окисления, но в случае бересты природные фенольные соединения не дают спиртам окислиться быстро.

Целью данной работы является изучение влияния экстракта бересты на термоокислительную стойкость полиэтилена.

В данной работе основным объектом исследования являлся порошкообразный нестабилизированный полиэтилен низкого давления ГОСТ 16338–85. Для приготовления экстракта, использовали бересту березы повислой (*Betula pendula* Roth), которую высушивали в термошкафах при температуре 30°C, затем измельчали до 5–8 мм. В качестве экстрагента использовали ацетон. Время экстракции 24 ч. Полученный экстракт фильтровали и смешивали с порошком полиэтилена (экстракт, полученный с 1 г бересты, добавлен к 0,5 г порошка полиэтилена). Затем полученные композиции высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Образцы пленок полиэтилена толщиной 100 мкм получали путем термического прессования порошковых композиций (температура 150 °С, время выдержки в прессе 30–90 секунд). Окисление пленок осуществляли в термошкафах при свободном доступе кислорода при температуре 150 °С на инертных подложках – кристаллах KBr. После окисления в термошкафах образцы охлаждали до комнатной температуры, степень окисления определяли методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры снимали на Фурье-спектрофотометре Vertex 70 (фирма «Brüker», Германия). Степень окисления образцов определяли, используя оптическую плотность полосы 1715 см⁻¹, относящуюся к валентным колебаниям карбонильных групп. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения 1465 см⁻¹, относящуюся к деформационным колебаниям СН₃-групп.

Результаты исследований и их обсуждение

Полученный экстракт бересты наносили на кристаллы KBr, после испарения ацетона получали ИК-спектр сухого остатка экстракта бересты *Betula pendula*, спектр приведен на рисунке 3. На спектре отчетливо выделяется широкая полоса в области 3300-3400 см⁻¹, что указывает на наличие спиртовых групп (связь О-Н) связанных водородной связью, колебания связи С-О находится полоса поглощения 1029 см⁻¹.

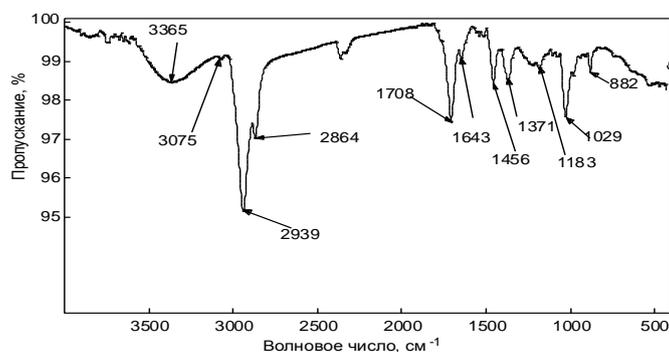
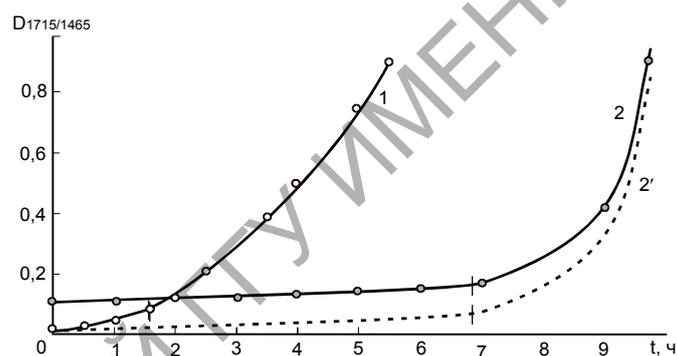


Рисунок 3 – ИК-спектр сухого остатка экстракта бересты *Betula pendula*

Дуплет в области $3000\text{--}2840\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие алкильных групп. Поглощение в областях 1375 см^{-1} , 1450 см^{-1} указывает на наличие не только метиленовых, но и метильных групп. Поглощение в области 1375 см^{-1} относят к симметричным деформационным колебаниям (δ_s) CH_3 - групп, а в области 1450 см^{-1} – к антисимметричным деформационным колебаниям (δ_{as}) CH_3 - групп. В спектре есть пик поглощения с частотой выше 3000 см^{-1} , а именно 3075 см^{-1} , который относится к валентным колебаниям связи $\text{Csp}^2\text{--H}$ или Csp--H , то есть он указывает на наличие кратных связей, это подтверждает полоса поглощения валентных колебаний связей C=C в области $1650\pm 20\text{ см}^{-1}$ (1643 см^{-1} в изучаемом спектре) и деформационных колебаний связи $=\text{CH}_2$ (882 см^{-1}).

Рассмотрим поглощение валентных колебаний карбонильной группы в области $1740\text{--}1720\text{ см}^{-1}$. Локализация пика в области 1708 см^{-1} в изучаемом спектре указывает на то, что в анализируемой пробе содержатся соединения с кето-группой, а также на участие карбонильной группы в образовании водородных связей.

На рисунке 4 представлены данные в виде графиков по накоплению продуктов окисления полиэтилена в полимерных пленках. Термоиспытания проводили для двух видов образцов: чистые полиэтиленовые пленки и пленки, содержащие экстракт бересты. На рисунке 4 видно, что накопление карбонильных групп в чистой пленке начинается через 1,5 часа после начала термовоздействия (оптическая плотность полосы 1720 см^{-1} превысила значение $0,3\text{--}0,4$ ед.). Значит, индукционный период окисления (ИПО) контрольных пленок составил 1,5 часа.



кривая 1 – чистая полимерная плёнка;
 кривая 2 – плёнка содержит экстракт бересты *Betula pendula*;
 кривая 2' – см. пояснения в тексте

Рисунок 4 – Изменение относительной оптической плотности полосы поглощения 1715 см^{-1} ($D_{1715/1465}$) в ИК-спектрах полиэтиленовых пленок от времени термоокисления при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ на кристаллах KBr (окончание ИПО отмечено отсечками на кривых)

ИК-спектры пленок, содержащие экстракт бересты, перед началом термоиспытаний уже имели небольшое поглощение в области 1720 см^{-1} (рисунок 2, кривая 2, начальный участок) вследствие наличия экстрактивных веществ бересты, поэтому окончание ИПО фиксировался при относительном увеличении значений оптической плотности полосы поглощения 1720 см^{-1} на $0,3\text{--}0,4$ ед. Окисление экспериментальной пленки можно проследить по кривой 2', так как данные этой кривой представляют собой разницу между текущими и исходными значениями полосы 1720 см^{-1} . Положение кривой 2' пленки показывает, что продолжительность ИПО экспериментальных пленок составила около 7 часов. То есть экстракт бересты увеличил ИПО пленки в 4,5 раза. Таким образом, экспериментально установлено, что экстракт бересты обладает антиокислительной способностью и увеличивает термоокислительную стойкость полиэтилена.

Литература

- 1 Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films / P. Cerruti [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – Vol. 94, № 26. – P. 2095–2100.
- 2 The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene / M. D. Samper [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 129, № 4. – P. 1707–1716.
- 3 Al-Malaika, S. The nature of transformation products of alpha-tocopherol formed during melt processing of LDPE / S. Al-Malaika, H. Ashley, S. Issenhuth // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1994. – Vol. 145, № 48. – P. 25–40.
- 4 Браунинг, Б. Л. Химия древесины / Б. Л. Браунинг. – М.: Лесная промышленность, 1967. – 360 с.
- 5 Похило, Н. Д. Изопреноиды различных видов рода *Betula* // Н. Д. Похило, Н. И. Уварова // *Химия природных соединений*. – 1988. – №3. – С. 325–341.
- 6 A bicentennial of betulin / E. W. Hayek [et al.] // *Phytochem.* – 1989. – Vol. 28, № 9. – P. 2229–2242.
- 7 Pisha, E. Discovery of betulinic acid as a selective inhibitor of human melanoma that functions by induction of apoptosis / E. Pisha, H. Chai, I. Lee // *Nat. Med.* – 1995. – Vol. 5, № 10. – P. 1046–1051.

УДК 630*28:582.28

В. В. Савченко

КУЛЬТИВИРОВАНИЕ СЪЕДОБНОГО ГРИБА ВЕШЕНКИ ОБЫКНОВЕННОЙ НА ДРЕВЕСИНЕ

Урожай вешенки обыкновенной был более высокий на древесных отрубках, расположенных на открытом месте, чем на отрубках, расположенных под кронами деревьев. Средний урожай плодовых тел грибов в тени составил 170–270 грамм с 1 отрубка, на открытом месте 560–788 грамм с 1 отрубка. Показано, что в первый год плодоношения более высокий урожай формируется при использовании грунтового способа инокуляции.

Во многих странах мира производство съедобных грибов является эффективной быстроразвивающейся отраслью сельского хозяйства. Культивируемые грибы служат для человека не только источником получения ценных продуктов питания, но и являются также первичными деструкторами накапливающихся отходов сельского и лесного хозяйства [1]. Технологии выращивания грибов экстенсивным методом не требуют больших финансовых затрат, так как в качестве субстрата используют низкотоварную древесину, а культивирование происходит в условиях открытого грунта [2]. Перспективным объектом для культивирования грибов на древесине является вешенка обыкновенная *Pleurotus ostreatus* (Fr.) Kumm. Данный гриб стабильно плодоносит, имеет хорошие вкусовые качества и питательные свойства, для его выращивания могут быть использована мягколиственная древесина [3]. Целью наших исследований являлось изучение особенностей плодоношения вешенки обыкновенной на древесных отрубках в зависимости от условий освещения и способа инокуляции древесины мицелием гриба.

При проведении экспериментов использовали несколько способов инокуляции древесины посевным мицелием: грунтовый [4] и разработанный нами грунтово-дисковый. При *грунтовом способе инокуляции* заготовленную древесину распиливали на отрубки длиной 20 см, средний диаметр древесины составлял 28–34 см. Считается, что чем меньше диаметр (но не менее 14 см), тем быстрее происходит процесс колонизации древесины