

УДК 678.5:631.811:664-4

Методы синтеза и исследование свойств акриловых композитов на основе белкового наполнителя «Биостим»**М.В. Байдакова**, mvBaidakova@yandex.ruканд. хим. наук **В.Е. Ситникова**д-р техн. наук **М.В. Успенская**канд. техн. наук **М.И. Кременевская****О.А. Соснина, Т.В. Лебедева***Университет ИТМО**191002, Россия, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9*

Разрабатывали методы синтеза композитных материалов, наполненных белковыми веществами, полученными способом глубокой переработки побочных продуктов крупного рогатого скота и обладающими свойствами стимуляторов роста и развития растений. Проанализированы методы получения гидрогелевых композитов, наполненных активным веществом. Методом свободно радикальной полимеризации были получены акриловые композитные материалы с концентрацией белкового наполнителя «Биостим» 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 5,0 масс. % со скоростью перемешивания 1200 и 6000 об/мин. Установлены зависимости влияния скорости перемешивания и концентрации наполнителя на свойства конечного продукта. Экспериментально выявлено, что с увеличением концентрации наполнителя материалы, синтезированные при скорости перемешивания 1200 об/мин увеличивали свои сорбционные свойства. Наилучшими набухающими свойствами в дистиллированной воде (до 700 г/г) обладал образец с концентрацией наполнителя 5 масс. %, синтезированный со скоростью перемешивания 1200 об/мин, по сравнению с образцами, синтезированными при больших скоростях перемешивания. Методом ИК спектроскопии исследована химическая структура таких наполненных композитных гидрогелей. Доказано, что применение полимерных белково-акриловых композитов с концентрацией активного вещества 5 масс. % позволит не только улучшить физико-химические свойства почвы, но и получить продукцию заданного состава.

Ключевые слова: высокомолекулярные соединения; питание растений; акриловый композит; белковый гидролизат; методы синтеза; пищевые продукты.

DOI: 10.17586/2310-1164-2017-10-4-13-18

Synthesis and properties of Biostim protein filler based acrylic composites**Marina V. Baidakova**, mvBaidakova@yandex.ruPh.D. **Vera E. Sitnicova**D.Sc. **Maya V. Uspenskaya**Ph.D. **Marianna I. Kremenevskaya****Olga A. Sosnina, Tatyana V. Lebedeva***ITMO University**9, Lomonosova str., St. Petersburg, 191002, Russia*

The purpose of the study was to develop methods for the synthesis of composite materials filled with protein substances, obtained by deep processing by-products of cattle and having the properties of growth promoters and development of plants. The methods of preparation of the hydrogel composites filled with active material are analyzed. Acrylic composite materials with different concentrations of Biostim protein filler (0.5; 1.0; 1.5; 2, and 5 wt.%) were obtained by the method of free radical polymerization in aqueous medium with different stirring speed (1200 rpm and 6000 rpm). The dependence of the influence of stirring speed and concentration of filler on the properties of the final product is determined. It is revealed experimentally that with increasing concentration of filler materials synthesized at the stirring speed of 1200 rpm increased their sorption properties. The sample with filler concentration of 5 wt. % synthesized with the stirring speed of 1200 rpm is shown to have the best swelling properties in distilled water (up to 700 g/g) compared with the samples synthesized at higher mixing speeds. The method of IR spectroscopy was used to analyze the chemical structure of the hydrogels filled with the composite. The use of polymeric protein-acrylic composites with concentration of active substance in the amount of 5 wt.% is proved not only to improve physicochemical properties of soil, but also to obtain substances with pre-specified composition.

Keywords: high-molecular compounds; plant nutrition; acrylic composite; protein hydrolysate; methods of synthesis; foodstuff.

Введение

Повышение продуктивности урожая сельскохозяйственных культур и снижение уровня загрязнения окружающей среды непосредственно связаны с улучшением физико-химических характеристик почв [1]. Широко известно, что основным источником питания растений являются органические вещества, содержащие азот, фосфор, калий. В процессе вегетации растений, главным образом, используется азот, являющийся составной частью растительных протеинов, хлорофилла, ДНК и многих других компонентов, необходимых для роста растений. Однако потери азота из почв, происходящие в процессе вымывания (выщелачивания), денитрификации или улетучивания, весьма существенны, что сказывается, с одной стороны, на экологию почв и грунтовых вод, с другой – на дефицит макроэлемента в системе [2]. Эти процессы зависят от многих параметров и условий окружающей среды, в частности, температуры, влажности, микробного числа, текстуры почвы, возделываемой культуры и т. д. [3]. Именно поэтому для фермеров и крупных компаний АПК одним из требований к используемым азотным удобрениям является пролонгированное действие веществ, сохранение влаги, регулируемая иммобилизация и доступность азота. Одним из путей решения поставленных задач является создание почвенного кондиционера, содержащего азотсодержащее органическое удобрение [4].

В последнее десятилетие уделяется большое внимание созданию полимерных акриловых композитных материалов на основе регуляторов роста и развития растений путем перевода их в формы с контролируемым выделением активного вещества, в частности азота. Ранее исследовались способы получения роста регулирующей композиции для растений на основе биodeградируемых полимеров – полимолочной кислоты, полигликолевой кислоты, поликапролактона, полибутиленсукцината, полиэтиленсукцината, полиэфирамидов, полигидроксibuтиратвалерата и т.д. [5]. При получении таких композиций активное вещество химически не связывается с полимерным носителем, а выделяется за счет диффузионных факторов либо биodeградации носителя. После нанесения таких композиций в виде покрытия на листья и другие поверхности растения, происходило выделение активного вещества за счет диффузии или деградации полимерной системы. Недостаток использования данных систем заключался в невозможности равномерного распределения по значительному числу растительных объектов.

В научных работах изучались методы получения суперabsorbентных гидрогелей путем сополимеризации привитых мономеров акриловой кислоты и их производных в полисахариды (крахмал, целлюлоза, хитозан, альгинат, коллаген, каррагинин и др.), которые играют важную роль в таких биологических процессах, как антимикробная стимуляция роста растений. Методом свободно-радикальной привитой сополимеризацией альгината натрия на мономеры акриловой, акриламида и итаконовой кислот, были получены и исследованы характеристики суперabsorbентных гидрогелей [6].

В настоящее время особый интерес на мировом рынке представляют сшитые гидрофильные сильно набухающие полимерные гидрогели, относящиеся к классу влагопоглотителей (суперabsorbентов), которые могут улучшать рост растений путем предоставления заключенных в матрицу гидрогеля питательных веществ, выпускающихся к растению по мере необходимости [7]. Эти материалы состоят из таких натуральных или синтетических полимеров, как белки, полиакрилаты, полиакриламиды и полисахариды. Значительная влагопоглощающая способность (до 1000 гH₂O/г сухого полимера) дает им возможность являться эффективными средствами регуляции водоудерживающей способности, особенно для широко распространенных почв легкого гранулометрического состава [8]. В работе [9] было показано положительное влияния акриловых фосфорсодержащих гидрогелей на сорбционные характеристики в водных растворах питательных веществ и микроэлементов регуляторов роста растений. Полученные методом свободно-радикальной полимеризации полиакриламидные гидрогели могут служить дополнительным источником азота для почвенных бактерий и таким образом оказывать выраженное положительное влияние на рост и выживание растений [10].

Увеличение урожая и улучшение химического состава кормовых угодий с помощью белковых стимуляторов было рассмотрено ранее в работе [11]. Цель данной работы – рассмотреть метод свободно-радикальной полимеризации в водной среде для получения почвенного кондиционера на основе белкового гидролизата «Биостим», способного снизить питательные потери из почв, улучшить рост растений за счет предоставления заключенных в матрицу гидрогеля питательных веществ, которые выпускаются к растению по мере необходимости.

Объекты и методы исследования

Методики синтеза наполненных акриловых композитных материалов. Экспериментально были синтезированы акриловые материалы с концентрацией белкового наполнителя «Биостим» 0,5; 1; 1,5; 2,0; 5,0 масс. % и скоростью перемешивания 1200 и 6000 об/мин. Мономеры акриловой кислоты и белковый наполнитель полимеризовались и сшивались с помощью метилен-бис-акриламида (МБА) свободно-радикальной полимеризацией в водном растворе. В качестве окислительно-восстановительной системы были выбраны персульфат аммония (ПСА) и тетраметилэтилендиамин (ТМЭД). Для сравнения испытуемых образцов был синтезирован контрольный образец без внесения наполнителя.

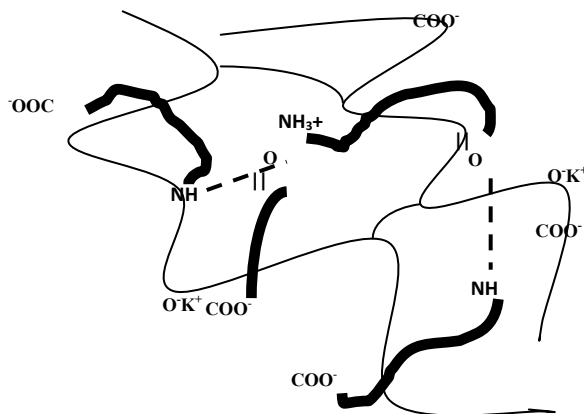


Рисунок 1 – Схема акриловых композитных гидрогелей на основе белкового гидролизата «Биостим», синтезированного со скоростью перемешивания 1200 об/мин

Fig. 1 – Scheme of Biostim protein hydrolysate based acrylic composite hydrogels synthesized with stirring speed of 1200 rev/min

В ходе работы были рассмотрены две методики приготовления полимерных композитов:

На первой стадии готовились водные суспензии белкового гидролизата концентрацией 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 5,0 масс. % путем перемешивания на магнитной мешалке при скорости 1200 об/мин в течение 40 мин. На второй стадии в водный раствор акрилата калия (степень нейтрализации 0,9) добавляли сшивающий агент (МБА), окислительно-восстановительную систему (ПСА+ТМЭД) и суспензию «Биостим» заданной концентрации. Полученную реакционную смесь перемешивали еще в течение 40 мин при той же скорости вращения и температуре 35°C.

По второй методике реакционная смесь дополнительно была подвержена перемешиванию на диспергаторе IKAT25 digital VITRATURRAX со скоростью перемешивания 6000 об/мин в течение 15 мин. Логарифм активности ионов водорода образцов (рН) составлял 5,8. Готовые образцы термостатировали при температуре 35°C в течение 24 часов.

Результаты и их обсуждение

Исследование акриловых композитных гидрогелей с помощью ИК спектров. Для определения структурных особенностей полимерных композитов на основе полиакриловой кислоты, наполненной белковым гидролизатом «Биостим», образцы были исследованы с помощью метода ИК спектроскопии. На рисунке 2 представлены ИК спектры белкового гидролизата «Биостим», полиакрилового гидрогеля и композиционного материала, полученные на ИК спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker с помощью приставки НПВО (со скоростью перемешивания 1200 об/мин).

Широкая полоса поглощения в области 3360 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям свободных и связанных гидроксильных ОН-групп. На рисунках 2 и 3(а) четко видно смещение максимума полосы поглощения с 3343 на 3280 см⁻¹, свидетельствующее о наличии полос поглощения белков (или аминокислотных остатков), в частности, валентные колебания групп N-H [12]. Можно утверждать, что смещение также связано с формированием водородных связей между амидными группами наполнителя и карбоксильными остатками полимерной цепи в процессе полимеризации [13]. На всех спектрах в диапазоне 2950–2850 см⁻¹ отмечены полосы поглощения, соответствующие колебаниям C-H в группах CH₃ и CH₂. Рост интенсивности полосы 1635 см⁻¹ и ее смещение относительно ненаполненного гидрогеля (1650 см⁻¹) показаны на рисунке 2. Этот рост и смещение происходит из-за наличия в композите белкового наполнителя, так как здесь в одну результирующую полосу сливаются и колебания -C=O остаточных

карбоксильных групп гидрогеля (вследствие неполной нейтрализации) и колебания, характерные для белкового гидролизата – полос амид I (колебания $-C=O$ в аминокислотах или белках проявляются в диапазоне $1645-1635\text{ см}^{-1}$). Деформационные колебания N-H группы белков и аминокислот проявляются также в диапазоне $1640-1560\text{ см}^{-1}$ (полоса амида II). Кроме того, в спектре композитов наблюдается полоса 1240 см^{-1} , которая также может быть отнесена к полосам колебания белкового наполнителя – валентные колебания группы C-N (амид III) [14]. Смещение полосы 1550 на 1543 см^{-1} может свидетельствовать о слабом электростатическом взаимодействии с участием амидных групп наполнителя (NH_2 групп) и кислотных групп (COO^-) полиакрилата калия. На рисунке 3(б) представлены ИК спектры образцов, полученных со скоростью перемешивания 6000 об/мин . Из рисунка можно видеть, что при введении в полимерную матрицу наполнителя не наблюдается существенного изменения в спектре, а значит не происходит взаимодействие между пептидом и полимерной матрицей.

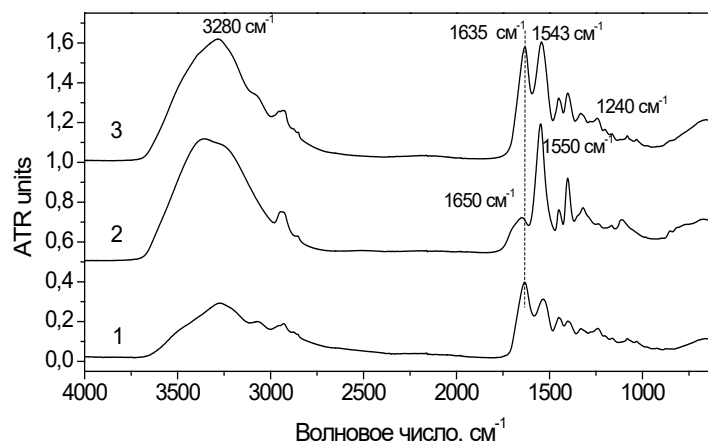


Рисунок 2 – ИК спектры белкового гидролизата (1); гидрогеля на основе акрилата калия (2); акрилового композитного гидрогеля с 5% наполнением «Биостим» (3)

Fig. 2 – IR specters of protein hydrolysate (1); potassium acrylate based hydrogel (2); acrylic composite hydrogel with 5% of Biostim filler (3)

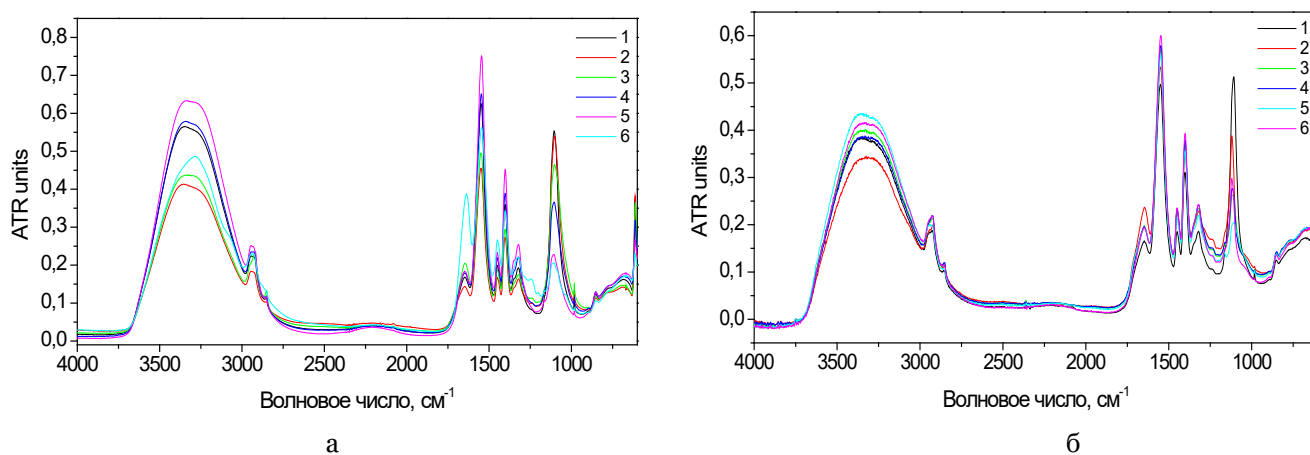


Рисунок 3 – ИК спектры акриловых композитных гидрогелей с концентрацией наполнителя «Биостим»: 1 – 0%; 2 – 0,5%; 3 – 1%; 4 – 1,5%; 5 – 2%; 6 – 5%

а – синтезированные со скоростью перемешивания 1200 об/мин ; б – синтезированные со скоростью перемешивания 6000 об/мин

Fig. 3 – IR specters of acrylic composite hydrogels with the following concentrarions of Biostim filler:

1 – 0%; 2 – 0.5%; 3 – 1%; 4 – 1.5%; 5 – 2%; 6 – 5%

а – synthetized with stirring speed of 1200 rev/min ; б – synthetized with stirring speed of 6000 rev/min

Применение белоксодержащих гидрогелей в активной почвенной среде при выращивании пищевой продукции в условиях рискованного земледелия, особенно в период неблагоприятных погодных условий, представляет как научный, так и практический интерес. Обработка композитом с концентрацией наполнителя «Биостим» 5 масс. % почвенной поверхности, например многолетних кустарниковых ягодных культур, позволила получить продукцию с улучшенными органолептическими и биохимическими показателями. По отношению к контрольным образцам, отмечено увеличение содержания сухих веществ на 19%, моносахаридов – 16%, флавонолов – 36% и антоцианов на 307%. Данные результаты

свидетельствуют о положительном влиянии композитов на ягодную продукцию, однако проверка выявленных тенденций требует дополнительных исследований.

Исследование сорбционных свойств акриловых композитных гидрогелей. Одно из важных свойств гидрогеля состоит в его набухании, когда он поглощает и удерживает много воды. В ходе работы были исследованы сорбционные характеристики акриловых композитных материалов с концентрацией белковых наполнителей 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 5,0 масс. %, синтезированные при разных скоростях перемешивания в дистиллированной воде при температуре 25°C.

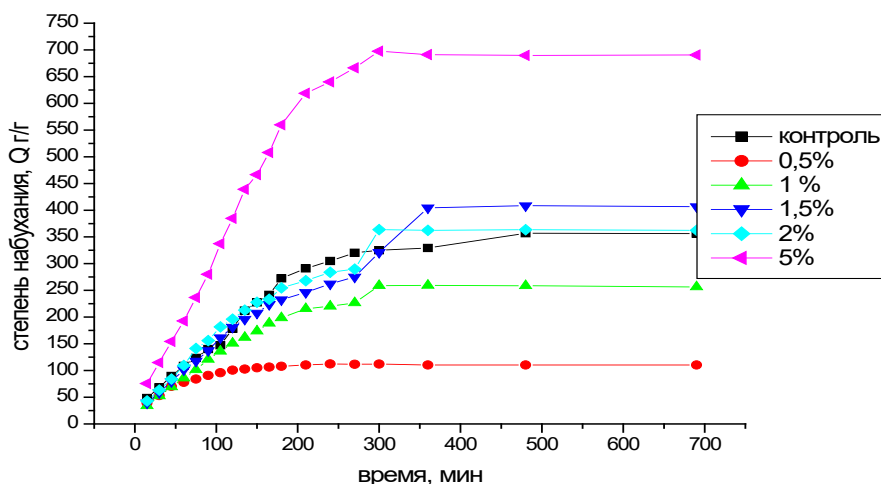


Рисунок 4 – Зависимость максимальной степени набухания акриловых композитных материалов от времени в дистиллированной воде при $t = 25^{\circ}\text{C}$, синтезированных со скоростью перемешивания 1200 об/мин

Fig. 4 – The dependence of maximum swelling of acrylic composite materials on time in distilled water at $t = 25^{\circ}\text{C}$, synthesized with stirring speed of 1200 rev/min

Как видно из рисунка 4, с увеличением концентрации наполнителя в полимерной матрице повышается степень набухания. Этот факт можно объяснить возрастанием количества хаотично расположенных функциональных групп (аминогрупп и карбоксильных групп) белковых цепочек, как внутри сетки, так и на ее поверхности, и появлением сильных межмолекулярных взаимодействий между функциональными группами наполнителя и полимерной матрицей, а также более однородным распределением наполнителя в полимерной сетке [15].

Таблица – Кинетические параметры акриловых композиций с белковым наполнителем «Биостим» в дистиллированной воде при $t = 25^{\circ}\text{C}$, синтезированные при разных скоростях перемешивания

Table – Kinetic parameters of acrylic compounds with Biostim protein filler in distilled water at $t = 25^{\circ}\text{C}$, synthesized with different stirring speeds

Концентрация наполнителя, масс. %	Влагосодержание, %		Максимальная степень набухания в дистиллированной воде при $t = 25^{\circ}\text{C}$, Q_{max} г/г	
	1200 об/мин	6000 об/мин	1200 об/мин	6000 об/мин
0	33,43	22,41	356,2	172,16
0,5	30,42	21,83	110,31	179,59
1,0	31,89	21,27	256,4	144,90
1,5	32,74	22,09	406,60	234,50
2,0	31,85	29,40	362,90	237,90
5,0	33,72	23,90	690,41	113,61

Как видно из таблицы, наполненные материалы с концентрацией белкового гидролизата 1,5; 2,0 и 5,0 масс. % показали наибольшую набухающую способность по сравнению с ненаполненным образцом. Образец с 5%-ным содержанием белкового наполнителя увеличивал сорбционные свойства

почти в два раза, по сравнению с контрольным образцом (без наполнителя), и достигал максимум поглощения – до 700 г/г. При введении же в полимерную матрицу наименьших концентраций наполнителя (0,5 и 1,0 масс. %) образцы показали наименьшую равновесную степень набухания.

При синтезе композитных материалов с высокими скоростями перемешивания (6000 об/мин) возможно предположить, что белковый наполнитель создает дополнительные поперечные сшивки, что в свою очередь препятствует повышению водопоглощения в материале.

Таким образом, наилучшими сорбционными характеристиками обладали материалы при синтезе с меньшими скоростями перемешивания (1200 об/мин), по сравнению с материалами, синтезированные при скорости перемешивания 6000 об/мин.

Заключение

В ходе работы были синтезированы акриловые композитные гидрогели методом свободно-радикальной полимеризации в водном растворе с различной концентрацией белкового наполнителя «Биостим» (0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 5,0) масс. %. Исследование образцов методом ИК спектроскопии на присутствие амидных и появление новых полос подтверждает наличие белковых структур в полимерных материалах. Показано, что максимальными сорбционными характеристиками обладал образец с концентрацией наполнителя 5 масс. % (до 700 г/г), синтезированный со скоростью перемешивания 1200 об/мин, что является важным свойством в водоудерживающей способности материалов в активных почвенных средах.

Данное исследование о получении акриловых композитов на основе белкового гидролизата «Биостим» является актуальным в области сельского хозяйства, которое позволит улучшить как физико-химические свойства почвы, так и свойства пищевых продуктов растительного происхождения. Чтобы говорить о систематике улучшения физико-химических свойств и биохимического состава пищевых продуктов, полученных с применением акриловых композитных гидрогелей, необходимы дальнейшие исследования, позволяющие определить наилучшую концентрацию белкового наполнителя в гидрогеле, определить режимные параметры обработки готовой продукции в условиях нестационарных и стационарных процессов.

Литература / References

1. Diacono M., Montemurro F. Long-term effects of organic amendments on soil fertility. A review. *Agronomy for Sustainable Development*. 2010, V. 30, no. 2, pp. 401–422.
2. Subbarao G.V., Arangob J., Masahiroc K., Hooper A.M., Yoshihashi T., Andoa Y., Nakaharaa K., Deshpandee S., Ortiz-Monasterioc I., Ishitani M., Peters M., Chirindab. N., Wollenbergf L., Latag J.C., Gerardc B., Tobitaa S., Raob. I.M., Braunc H.J., Kommerell V., Tohmeb J., Iwanagaa M. Genetic mitigation strategies to tackle agricultural GHG emissions: The case for biological nitrification inhibition technology. *Plant Science*. 2017, V. 262, pp. 165–168.
3. Masunga R.H., Uzokwe V.N., Mlaya P., Odehc D.I., Singhd A., Buchane D., Neve S.De. Nitrogen mineralization dynamics of different valuable organic amendments commonly used in agriculture. *Applied Soil Ecology*. 2016, V.101, pp. 185–193.
4. Kottegod N., Sandaruwan C., Priyadarshana G., Siriwardhana A., Rathnayake U.A., Berugoda Arachchige D.M., Kumarasinghe A. R., Dahanayake D., Karunaratne V., Amaratunga Gehan A. J. Urea-hydroxyapatite nanohybrids for slow release of nitrogen. *ACS Nano*. 2017, V. 11, no. 2, pp. 1214–1221.
5. Shtil'man M.I., Shashkova I.M., Dobrynin A.A., Tsatsakis Aristidis. *Polimernyi material dlya regulirovaniya rosta i razvitiya rastenii* [Polymer material for regulating the growth and development of plants]. Patent RF 2515886. 2012. (In Russian)
6. Ning P.Y. Synthesis and characterisation of biodegradable superabsorbent polymer derived from sodium alginate. *Ph.D. thesis*. 2011.
7. Ekebafel O., Ogbefun D.E., Okieimen F.E. Polymer Applications in Agriculture. *Biokemistri*. 2011, V. 23, no. 2, pp. 81–89.
8. Sadovnikova N.B. Vliyanie sil'no nabukhayushchikh polimernykh gidrogelei na fizicheskoe sostoyanie pochv legkogo granulometricheskogo sostava [Influence of strongly bulking up polymeric hydrogels on a physical condition of soils of light particle size distribution]. *Extended abstract of candidate's thesis*. Moscow, 2008. (In Russian)
9. Olekhnovich R.O., Baidakova M.V., Uspenskii A.B., Slobodov A.A., Uspenskaya M.V. Phosphorus-containing hydrogel for use in agriculture. *Proceeding 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM*. Bulgaria. 2016, pp. 249–256.
10. Entrya J.A., Sojkaa R.E., Watwoodb M., Rossc C. Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants. *Environmental Pollution*. 2002, V. 120, pp. 191–200.
11. Kutsakova V.E., Kremenevskaya M.I., Dobryagin R.V., Kalinina O.A., Pavlova A.I. Ispol'zovanie belkovykh stimulyatorov

- iz pobochnykh produktov myasopererabotki dlya nuzhd estestvennykh kormovykh ugodii [Use of proteinaceous stimulators from meat processing by-products for needs of natural fodder grounds]. *Processes and Food Production Equipment*. 2014, no. 4, pp. 107–112. (In Russian)
12. Denavi G.A., Pérez-Mateos M., Añón M.C., Montero P., Mauri A.N., Gómez-Guillén M.C. Structural and functional properties of soy protein isolate and cod gelatin blend films. *Food Hydrocolloids*. 2009, no. 23, pp. 2094–2101.
 13. Ciannamea E.M., Stefani P.M., Ruseckaite R.A. Physical and mechanical properties of compression molded and solution casting soybean protein concentrate based films. *Food Hydrocolloids*. 2014, no. 38, pp. 193–204.
 14. Xua F., Donga Y., Zhanga W., Zhanga S., Li L., Li G. Preparation of cross-linked soy protein isolate-based environmentally-friendly films enhanced by PTGE and PAM. *Industrial Crops and Products*. 2015, no. 67, pp. 373–380.
 15. Wisniewska S.J., Kuderko G., Bajek A., Maj M., Sionkowska A., Borowska M.Z. Collagen/elastin hydrogels cross-linked by squaric acid. *Materials Science and Engineering*. 2016, no. 60, pp. 100–108.

Статья поступила в редакцию 28.08.2017